

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Cynthia D'Avila Carvalho Erbeta

**CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DE
ENVELHECIMENTO DE ISOLADOR
TIPO PINO EM PEAD UTILIZADO
NO SETOR ELÉTRICO**

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Geraldo de Sousa

Belo Horizonte, Fevereiro de 2015.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

CYNTHIA D'AVILA CARVALHO ERBETTA

CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DE ENVELHECIMENTO DE ISOLADOR TIPO PINO EM PEAD UTILIZADO NO SETOR ELÉTRICO

Defesa de tese apresentada ao
Programa de Pós-graduação em
Engenharia Química – UFMG
como requisito para obtenção do
grau de doutor em Engenharia
Química.

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Geraldo de Sousa

Belo Horizonte – MG, 11 de Fevereiro de 2015

AGRADECIMENTOS

Agradeço em especial ao meu orientador, prof. Ricardo Geraldo de Sousa, pela confiança, incentivo, dedicação e parceria. Você esteve sempre presente nos momentos em que mais precisei.

Ao prof. José Osvaldo Saldanha Paulino (DEE-UFMG), que tive a grata satisfação de conhecer e que muito admiro, por todo apoio, incentivo e pelos conhecimentos compartilhados. Ao prof. Wallace do Couto Boaventura (DEE-UFMG), pela parceria e ainda ao José Luis e ao Sérgio, ambos do LEAT, pela ajuda e amizade. A participação de vocês foi fundamental nesse projeto. Obrigada também ao André e Sr Hudson (DEE) pelo auxílio nas montagens.

Ao meu marido, Julio Erbeta Neto e nossa filha, Gabriela, pelo apoio, incentivo constante, compreensão e amor incondicional.

Aos meus pais que sempre incentivaram e valorizaram a formação de seus filhos.

Agradeço também aos alunos de iniciação científica que participaram ativamente na instalação e operação dos equipamentos utilizados nesse estudo, Bruno, Caio, Marcos Felipe e Marco Túlio.

Aos professores do grupo de géis e polímeros do DEQ-UFMG, prof^a. Maria Elisa Scarpelli e prof. Roberto Freitas, pelo incentivo, confiança e apoio.

O meu muito obrigada aos amigos do Laboratório de Ciência e Tecnologia de Polímeros (LCTP) pelo carinho, amizade, companheirismo, ajuda e incentivo. Obrigada Adriana, Anamaria, Emilene, Getúlio, Karen, Layla, Mariana, Raquel e todos aqueles que compartilharam comigo esses quatro anos de trabalho.

Agradeço a Deus por ter colocado todas essas pessoas no meu caminho.

A PLP pela gentileza em fornecer as amostras de isoladores e a PPL pela instalação do sistema de combate a incêndio, em especial ao Pedro Lacerda.

Ao pessoal da CEMIG que colaborou com o projeto, direta ou indiretamente, em especial ao Alexandre F. M. Bueno, Anderson N. Cortez, Fernando A. M. Silva, Jaelton A. Fernandino e William A. Souza.

A CEMIG e TAESA (Convênio Nº4020000609 - CEMIG D-447), a CEMIG e FAPEMIG (TEC-APQ-03259-11 – CEMIG D-530) e PETROBRAS pelo apoio financeiro à pesquisa.

Ao Lactec pelos serviços prestados. Ao Alberto Avelar (CDTN) pelos dados meteorológicos.

A CAPES pela bolsa de doutorado e pelo apoio financeiro à pesquisa.

RESUMO

O estudo do comportamento do material polimérico utilizado na composição dos isoladores de rede elétrica é de fundamental importância para avaliar a vida útil dos mesmos, como também seu desempenho em diferentes condições ambientais. O estudo em questão avaliou o comportamento de isoladores poliméricos tipo pino (15kV) em poli(etileno) de alta densidade (PEAD), sob condições de envelhecimento acelerado. Foram utilizadas três câmaras de envelhecimento, sendo duas de intemperismo artificial (radiação, temperatura e umidade) e uma de estresse elétrico (tensão e umidade), onde essa última constitui um produto desse trabalho. Para uma das câmaras de intemperismo, utilizou-se como referência a norma ASTM G155 e, para a outra, foram estabelecidos parâmetros os mais próximos possíveis da condição de envelhecimento natural na região metropolitana de Belo Horizonte (ciclos de verão e inverno). A fim de avaliar o efeito do formato da amostra sobre o envelhecimento acelerado, utilizou-se corpos de prova no formato gravata borboleta, placas e o próprio isolador (tal qual usado em serviço). As amostras foram envelhecidas por 200, 1.000 e 2.000h. O escopo do trabalho incluiu o projeto, instalação e operação da câmara de estresse elétrico. As amostras antes e após envelhecimento acelerado foram caracterizadas pelas seguintes técnicas: inspeção visual, medida de hidrofobicidade, medida de corrente de fuga, reometria, espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia por dispersão de energia de raios-x (EDS), termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), ensaio mecânico de tração e determinação da rigidez dielétrica. Os resultados indicaram comportamento diferenciado das amostras envelhecidas em função do método de envelhecimento aplicado e do formato das amostras. O estresse elétrico aplicado na câmara projetada para tal finalidade mostrou-se efetivo. Há fortes indícios que durante o envelhecimento acelerado, em todos os métodos aplicados, houve migração de aditivos para a superfície das amostras. Observou-se perda mais acentuada de hidrofobicidade nos isoladores a partir de 1.000h de envelhecimento e perda total da mesma em 2.000h. Por reometria obteve-se indícios da intensidade da degradação apontada por FTIR e, ainda, verificou-se mudança de comportamento reológico de amostras submetidas ao envelhecimento a partir de 1.000h. As análises por MEV/EDS identificaram os elementos químicos presentes na superfície das amostras e as alterações em sua topografia em função do tempo de envelhecimento. Por TG foi possível estimar o tempo de vida útil das amostras, considerando apenas o efeito da temperatura e atmosfera inerte de nitrogênio. A análise de OOT (temperatura *onset* de oxidação) por DSC indicou diferença na estabilidade oxidativa entre as amostras. Quanto à cristalinidade, dentro do intervalo de tempo avaliado, apresentou-se pouco significativa na avaliação do envelhecimento acelerado. Com relação ao ensaio de tração e de rigidez dielétrica, esses não pareceram indicados para avaliar amostras cuja degradação ainda esteja ao nível superficial. Dentre as técnicas aplicadas, identificou-se aquelas com potencial para aplicação no estudo da correlação entre envelhecimento natural e acelerado, são elas: medida de hidrofobicidade, OOT, índice de carbonila e medida de massa molar média. Esse trabalho traz como resultado inédito o projeto, a construção e operação de uma câmara de estresse elétrico para isoladores tipo pino ou pilar, executando e caracterizando amostras sob envelhecimento acelerado em diferentes formatos, incluindo o isolador

como aplicado em serviço. Além disso, pela primeira vez, foram estabelecidos ciclos de intemperismo (verão e inverno) a fim de obter uma boa correlação entre as condições do ambiente externo e o artificial, com base em dados meteorológicos da região metropolitana de Belo Horizonte.

Palavras-chave: isolador polimérico, PEAD, envelhecimento acelerado, caracterização físico-química, elétrica e mecânica.

ABSTRACT

The study of polymeric material behavior used in the composition of insulators of the electrical system has a fundamental importance in evaluating their lifetime, as well as their performance in different environmental conditions. The effect of polymeric insulators pin-shaped (15kV) of high density polyethylene (HDPE) under accelerated aging. Three aging chambers were used, two chambers of artificial weathering were used (radiation, temperature and humidity) and one of electric stress (voltage and humidity), where the last was projected and constructed in this work. The ASTM G155 was used as reference for one of the weathering chambers, and other parameters to natural aging conditions were established considering the metropolitan area of Belo Horizonte (summer and winter cycles). In order to evaluate the effect of accelerated aging on the sample-shaped were used in the tests sample bowtie-shaped, plates and insulator (as is used in service). The samples were aged at 200, 1,000 and 2,000h. The scope of work included the design, installation and operation of electrical stress chamber. The samples before and after accelerated aging, were characterized by the following techniques: visual inspection, hydrophobicity, leakage current measurement, rheometry, Fourier transform infrared spectrometry (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive spectroscopy (EDS), thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC), mechanical tests and determination of dielectric strength. The results showed different behavior of the aged samples, due to the aging method applied and the sample shape. The electric stress applied to the chamber constructed was effective. There is strong evidence that during accelerated aging for all the methods applied, there was migration of additives to the surface of the samples. The loss of hydrophobicity in insulators with 1.000h of aging was more expressive and with 2.000h was total. Despite the leakage current measurement not shown significant results until 1.000h of accelerated aging, it is possible that it can contribute significantly in the evaluation from 2.000h, due to the loss of hydrophobicity. By rheometry was obtained evidence of degradation intensity, too indicated by FTIR. This technique showed that rheological behavior of samples subjected to aging with 1.000hs was altered. Analysis by SEM / EDS to evaluate the effect of aging on the topography of the sample, and to identify the chemical elements present on the sample surface. TG was used to estimate the lifetime of the samples, considering only the effect of temperature and nitrogen atmosphere. The OOT analysis (oxidation onset temperature) by DSC indicated a difference between the oxidative stability of the samples. The crystallinity, within the estimated time interval, showed insignificant in the evaluation of accelerated aging. The mechanical and electrical tests were not appropriated to evaluate samples with degradation still in superficial level. Among the techniques applied, those identified with potential for application in the study of the correlation between aging natural and accelerated are: measure hydrophobicity, OOT, carbonyl index and measure of average molar mass. This work has as unprecedented result: project, construction and operation of an electric stress chamber for insulating type pin or pillar, implementation and characterization of samples under accelerated aging in different shapes, including the insulator as applied in service. In addition, by first time, weathering cycles were established (summer and winter) in order to get a good correlation between the

conditions of the natural and the artificial environment, based on meteorological data in the metropolitan region of Belo Horizonte.

Keywords: polymeric insulator, HDPE, accelerated aging, physical-chemical, electrical and mechanical characterization.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	OBJETIVOS	4
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1.	POLI(ETILENO)	5
3.1.1.	HISTÓRICO	5
3.1.2.	PROPRIEDADES MOLECULARES	7
3.1.3.	PROPRIEDADES FÍSICAS	7
3.1.4.	PROPRIEDADES TÉRMICAS	10
3.1.5.	PROPRIEDADES ELÉTRICAS	11
3.1.6.	TIPOS DE POLI(ETILENO)S	12
3.1.7.	MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO	13
3.1.7.1.	CLASSIFICAÇÃO QUANTO AO TIPO DE REAÇÃO	15
3.1.7.1.1.	CISÃO DA CADEIA E RETICULAÇÃO	16
3.1.7.1.2.	AUTO-OXIDAÇÃO	18
3.1.7.2.	CLASSIFICAÇÃO QUANTO AO PROCESSO DE INICIAÇÃO	21
3.1.7.2.1.	TÉRMICA	21
3.1.7.2.2.	FOTOQUÍMICA	23
3.1.7.2.3.	MECÂNICA	25
3.1.7.2.4.	QUÍMICA	27
3.1.8.	ESTABILIZAÇÃO DO POLI(ETILENO)	28
3.1.8.1.	ANTIOXIDANTES	31
3.1.8.2.	COLORANTES	32
3.1.8.3.	FOTOESTABILIZANTES	34
3.1.8.4.	DESATIVADORES DE METAIS	36
3.1.8.5.	RETARDANTES DE CHAMA	36
3.2.	SISTEMA DE DISTRIBUIÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA	38
3.3.	ISOLADORES POLIMÉRICOS	41
3.3.1.	HISTÓRICO	41
3.3.2.	CARACTERÍSTICAS DOS ISOLADORES	44
3.3.3.	TIPOS DE ISOLADORES	45
3.3.4.	ACESSÓRIOS POLIMÉRICOS	49
3.4.	ENVELHECIMENTO DOS ISOLADORES POLIMÉRICOS	51
3.4.2.	FATORES AMBIENTAIS	54
3.4.2.1.	VARIAÇÃO DE TEMPERATURA	54
3.4.2.2.	UMIDADE	55

3.4.2.3.	RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA.....	56
3.4.2.4.	CONTAMINANTES	56
3.4.3.	FATORES ELÉTRICOS	58
3.4.3.1.	TRILHAMENTO ELÉTRICO.....	58
3.4.3.2.	CORRENTE DE FUGA	59
3.4.3.3.	DESCARGAS PARCIAIS	60
3.4.3.4.	ARBORESCÊNCIA	62
3.4.4.	FATORES MECÂNICOS.....	64
3.5.	MÉTODOS DE ENVELHECIMENTO DE ISOLADORES POLIMÉRICOS	65
3.6.	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS ISOLADORES POLIMÉRICOS	74
3.6.1.	RIGIDEZ DIELÉTRICA.....	74
3.6.2.	MEDIDA DA CORRENTE DE FUGA.....	75
3.6.3.	MEDIDA DA HIDROFOBICIDADE	76
3.6.4.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	77
3.6.6.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	79
3.6.7.	ANÁLISE TÉRMICA	80
3.6.7.1.	TERMOGRAVIMETRIA (TG)	81
3.6.7.2.	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	84
3.6.8.	ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO	85
4.	METODOLOGIA	87
4.1.	SELEÇÃO DA AMOSTRA.....	87
4.2.	AMOSTRAGEM	88
4.3.	IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS	90
4.4.	ENSAIO DE ENVELHECIMENTO ACELERADO	91
4.4.1.	CONDIÇÕES DO ENSAIO DE ENVELHECIMENTO ACELERADO	93
4.4.1.1.	ETAPA 1	93
4.4.1.2.	ETAPA 2	95
4.4.1.3.	ETAPA 3	95
4.5.	ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO	95
4.5.1.	INSPEÇÃO VISUAL.....	97
4.5.2.	MEDIDA DA HIDROFOBICIDADE	97
4.5.3.	MEDIDA DA CORRENTE DE FUGA.....	97
4.5.4.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	98
4.5.5.	REOMETRIA.....	99

4.5.6.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	99
4.5.7.	ANÁLISES TÉRMICAS (TG e DSC).....	99
4.5.7.1.	TERMOGRAVIMETRIA (TG)	99
4.5.7.2.	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	100
4.5.8.	ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO.....	101
4.5.9.	RIGIDEZ DIELÉTRICA.....	101
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	103
5.1.	INSPEÇÃO VISUAL.....	104
5.2.	MEDIDA DA HIDROFOBICIDADE	106
5.3.	MEDIDA DA CORRENTE DE FUGA.....	107
5.4.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	109
5.5.	REOMETRIA.....	114
5.6.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	117
5.7.	ANÁLISE TÉRMICA	121
5.7.1.	TERMOGRAVIMETRIA (TG)	121
5.7.2.	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC).....	130
5.8.	ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO.....	135
5.9.	RIGIDEZ DIELÉTRICA.....	142
6.	CONCLUSÕES.....	144
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	148
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	149
	ANEXO I	164
	ANEXO II	166
	ANEXO III	167
	ANEXO IV	171
	ANEXO V	180
	ANEXO VI	188
	ANEXO VII	191
	ANEXO VIII	193
	ANEXO IX	196
	ANEXO X	206
	ANEXO XI	216
	ANEXO XII	232
	ANEXO XIII	242
	ANEXO XIV	271
	ANEXO XV	280

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Demanda brasileira por tipo de resina em 2010.	6
Figura 2: Estrutura química do poli(etileno).....	7
Figura 3: Ilustração do esferulito e lamelas.	8
Figura 4: Representação esquemática das reações de cisão de ligação C-C na cadeia principal e em grupos laterais. (R = H, CH ₃ , C ₆ H ₅ , ramificações de cadeia ou outros substituintes).	17
Figura 5: Representação esquemática da reação de reticulação e de ciclização (R pode ser H, ramificação ou um substituinte).....	17
Figura 6: Mecanismo de quebra homolítica da ligação C-H em poli(propileno). As flechas são apenas ilustrativas e representam a transferência de um elétron da ligação para os átomos em uma cisão homolítica de ligação C-H.....	18
Figura 7: Mecanismo de reticulação e de cisão-β em cadeias poliméricas substituídas (carbono secundário R=H e carbono terciário R = CH ₃ , C ₆ H ₅ ou cadeia alquílica).....	18
Figura 8: Reação de oxigênio com macrorradicais alquila, formando radicais peroxila na extremidade ou no meio da cadeia polimérica.....	19
Figura 9: Reação do macrorradical peroxila com uma cadeia polimérica, formando um novo macrorradical alquila e um hidroperóxido. R' representa aqui uma macromolécula.....	19
Figura 10: Representação esquemática da etapa de terminação.....	20
Figura 11: Ciclo autocatalítico representando o processo de auto-oxidação de poliolefinas, onde PH representa uma poliolefina e P•, um macrorradical alquila.....	20
Figura 12: Formação de radicais livres em polímeros insaturados e sua reação com oxigênio formando radical peroxila.....	21
Figura 13: Comparação do espectro de absorção de alguns polímeros com o espectro da luz solar na superfície da Terra, linha tracejada.....	24
Figura 14: Representação esquemática da variação do efeito do estabilizante em função da sua concentração.....	29
Figura 15: Método usual de fabricação de materiais poliméricos.....	30
Figura 16: Representação geral do mecanismo de atuação de antioxidantes primários.....	31
Figura 17: Esquema do mecanismo de atuação dos antioxidantes secundários.....	32

Figura 18: Representação esquemática da decomposição de peróxidos pela presença de metais	36
Figura 19: Diagrama genérico de um sistema de geração, transmissão e distribuição de energia elétrica	39
Figura 20: Fotografia de estrutura aérea convencional	40
Figura 21: Vista da montagem de uma rede compacta	40
Figura 22: Exemplos de isoladores de linha de distribuição de energia (a: pino monocrpo, b: pino vice-top, c: roldana, d, e: suspensão, f: pilar).	45
Figura 23: Exemplos de isoladores aplicados em linha de transmissão de energia (a e c: suspensão, b: pilar).	46
Figura 24: Exemplos de isoladores empregados em subestações de energia (a, c: suspensão, b, d: pedestal, e: pilar).	47
Figura 25: Isoladores de pino: (a) monocrpo e (b) multicorpo	47
Figura 26: Isoladores de suspensão	48
Figura 27: Isoladores de suspensão (disco ou campânula), com diferenciação apenas no tipo de engate.	48
Figura 28: Isoladores tipo pilar	48
Figura 29: Passa muro e bucha de transformador (bucha de passagem)	49
Figura 30: Espaçador losangular e separador vertical	49
Figura 31: Anel de amarração.....	50
Figura 32: Braço antibalanço	50
Figura 33: Espaçador para rede secundária	50
Figura 34: Cobertura protetora polimérica.....	51
Figura 35: Processo de envelhecimento em isoladores poliméricos	52
Figura 36: Fotografia do efeito corona	61
Figura 37: Representação de arborescências.....	62
Figura 38: Arborescência em água (a) tipo gravata borboleta e (b) tipo canal.....	63
Figura 39: Arborescência elétrica proveniente de uma arborescência em água.....	64
Figura 40: Distribuição dos espectros da luz solar e das lâmpadas fluorescentes UVA-340 e UVA-313, na região do UV (a) e na região do UV + Vis (b)	70
Figura 41: Distribuição dos espectros da luz solar e da lâmpada de xenônio (Xenochrome 300), na região do UV+Vis (a) e na região do UV (b)	70
Figura 42: Distribuição dos espectros da luz solar (ref. CIE) e da lâmpada de haleto metálico (MHG), na região de 280 a 2500nm	71
Figura 43: Modelo de um esquema de montagem para medida de corrente de fuga ...	76
Figura 44: Exemplos típicos de superfícies com HC de 1 a 6.....	77

Figura 45: Representação das faixas de energia, associadas aos grupos orgânicos ativos no infravermelho	78
Figura 46: Curvas de G' e G'' para um dado polímero indicando como o ponto de cruzamento se desloca com a variação de massa molar e distribuição de massa molar.....	79
Figura 47: Curvas TG's para: poli(propileno) (PP), poli(cloreto de vinila) (PVC), poli(etileno) (PE), poli(tetrafluoretileno) (PTFE)	82
Figura 48: Curva TG (linha cheia) e primeira derivada (linha tracejada) para o poli(acetato de vinila), medida feita sob nitrogênio e com taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	82
Figura 49: Curva genérica para um experimento DSC. I) mudança de linha de base sem pico; II e III) picos endotérmicos; IV) pico exotérmico	85
Figura 50: Imagem do Isolador tipo pino empregado no estudo. À direita, imagem do isolador com os acessórios utilizados na sua instalação em serviço. ..	88
Figura 51: Fotografia da distribuição das amostras dentro da câmara da Etapa 1.	91
Figura 52: Fotografias da montagem do sistema de medida de corrente de fuga.	98
Figura 53: Fotografias indicando detalhes do centro do topo do isolador antes (esquerda) e após (direita) envelhecimento da amostra A5E1.	106
Figura 54: Fotografias da amostra A5E1 antes (esquerda) e após (direita) envelhecimento realizado na Etapa 1.....	107
Figura 55: Curvas da corrente de fuga em função do tempo de envelhecimento (amostras A2E2, A4E2 e A1EE).....	108
Figura 56: Índice de carbonila em função do tempo de envelhecimento (ref. P1).	110
Figura 57: Índice de carbonila em função do tempo de envelhecimento (ref. P2).	110
Figura 58: Comparação entre os espectros FTIR das amostras envelhecidas na Etapa 1 (ref. P2) e a amostra não envelhecida.....	111
Figura 59: Comparação entre os espectros FTIR das amostras envelhecidas na Etapa 3 e a amostra não envelhecida.	112
Figura 60: Comparação entre os espectros FTIR de amostras envelhecidas na Etapa 1 (ref. P2) e a amostra não envelhecida.....	113
Figura 61: Massa molar média em função do tempo de envelhecimento (ref. P1).	114
Figura 62: Massa molar média em função do tempo de envelhecimento (ref. P1).	115
Figura 63: Curvas do ensaio de <i>frequency sweep</i> para as amostras da Etapa 1 (ref. P2) e não envelhecida. Em detalhe, ampliação do início das curvas / legenda.	115
Figura 64: Curvas de G_c em função de w_c para amostras com 2.000hs de envelhecimento.	116

Figura 65: Micrografias da superfície das amostras: não envelhecida (esquerda) e após 200hs de envelhecimento A1E1P2 (direita).	117
Figura 66: Micrografias da superfície das amostras: não envelhecida (esquerda) e após 2.000hs de envelhecimento A5E1P2 (direita).	117
Figura 67: Micrografias da superfície das amostras: não envelhecida no formato gravata (esquerda) e após 2.000hs de envelhecimento na Etapa 3 (direita).	118
Figura 68: Micrografia da amostra A5E1P1 (em detalhe o microvazio).	118
Figura 69: Comportamento da temperatura de degradação máxima em função do tempo de envelhecimento (ref.P1).	121
Figura 70: Comportamento da temperatura de degradação máxima em função do tempo de envelhecimento (ref. P1).	122
Figura 71: Curvas da T_{onset} em função do tempo de envelhecimento (ref. P1).	122
Figura 72: Curvas da T_{onset} em função do tempo de envelhecimento (ref. P2).	123
Figura 73: Perda de massa em função do tempo de envelhecimento (ref. ponto 1)...	123
Figura 74: Perda de massa em função do tempo de envelhecimento (ref. ponto 2)...	124
Figura 75: Variação do teor de NF em função do tempo de envelhecimento (ref. ponto 1).	124
Figura 76: Variação do teor de NF em função do tempo de envelhecimento (ref. ponto 2).	125
Figura 77: Teor de resíduo em função do tempo de envelhecimento (ref. ponto 1)...	125
Figura 78: Teor de resíduo em função do tempo de envelhecimento (ref. ponto 2)...	126
Figura 79: Tempo de vida útil em função da temperatura (ref. ponto 1).	127
Figura 80: Tempo de vida útil em função da temperatura (ref. P2).	127
Figura 81: Tempo de vida útil em função da temperatura para as amostras envelhecidas na Etapa 3.	128
Figura 82: Tempo de vida útil em função do tempo de envelhecimento a 25°C (Etapas 1, 2 e 3).	129
Figura 83: Curvas DSC para amostras não envelhecida e envelhecidas em diferentes tempos (Etapa 1, ponto 2).	130
Figura 84: Curvas de OOT em função do tempo de envelhecimento (ref. ponto 1). ...	131
Figura 85: Curvas de OOT em função do tempo de envelhecimento (ref. ponto 2). ...	132
Figura 86: Variação da cristalinidade em função do tempo de envelhecimento (ref. P 1 – 1ª corrida).	133
Figura 87: Variação da cristalinidade em função do tempo de envelhecimento (ref. P2 – 1ª corrida).	133

Figura 88: Variação da cristalinidade em função do tempo de envelhecimento na 2ª corrida, com ref. P1 (a) e P2 (b).	134
Figura 89: Curvas de tensão em função da deformação para os corpos de prova da amostra não envelhecida.	135
Figura 90: Curvas de tensão em função da deformação para os corpos de prova da amostra A1E1.....	136
Figura 91: Curvas de tensão em função da deformação para os corpos de prova da amostra G3E3.	136
Figura 92: Curvas de tensão em função da deformação para os corpos de prova da amostra A5E1.....	137
Figura 93: Módulo de Young em função do tempo de envelhecimento.	138
Figura 94: Indicação dos efeitos de alguns tipos de aditivos sobre o módulo de elasticidade e outras propriedades de polímeros termoplásticos.	139
Figura 95: Tensão de escoamento em função do tempo de envelhecimento.	140
Figura 96: Tensão na ruptura em função do tempo de envelhecimento.	140
Figura 97: Deformação na ruptura em função do tempo de envelhecimento.....	141
Figura 98: Curvas de rigidez dielétrica em função do tempo de envelhecimento.	142

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação do poli(etileno) em função da densidade, segundo ASTM D1248.....	12
Tabela 2: Principais propriedades dos diferentes tipos de poli(etileno)	13
Tabela 3: Temperatura de ignição de vários polímeros.....	38
Tabela 4: Levantamento das condições de envelhecimento acelerado utilizadas por alguns pesquisadores.....	73
Tabela 5: Técnicas de análise térmica e as propriedades avaliadas pela respectiva técnica.....	81
Tabela 6: Distribuição das amostras utilizadas nos ensaios das Etapas 1 e 2.	88
Tabela 7: Distribuição das amostras utilizadas no ensaio de envelhecimento acelerado da etapa 3.	89
Tabela 8: Distribuição geral das amostras em relação ao tempo e ensaio de envelhecimento acelerado.....	91
Tabela 9: Aplicação das técnicas de caracterização por amostra.	96
Tabela 10: Registro dos parâmetros de controle da câmara de intemperismo (Etapa 1).....	103
Tabela 11: Registro da pesagem das amostras antes e após envelhecimento.	104
Tabela 12: Descrição do aspecto visual antes e após ensaio de envelhecimento.....	105
Tabela 13: Classificação da hidrofobicidade para as amostras antes e após envelhecimento.	106
Tabela 14: Resultados da medida de corrente de fuga.	108
Tabela 15: Resultados das análises por MEV / EDS.....	119

NOTAÇÃO

α	Coeficiente de dilatação térmica linear
λ	Comprimento de onda
AC	Corrente alternada
Al	Alumínio
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
AT	Alta tensão de distribuição
ATH	Alumina tri-hidratada
ATR	Refletância atenuada total
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
Ba	Bário
BT	Baixa tensão de distribuição
CA	Corrente alternada
CaCO ₃	Carbonato de cálcio
CC	Corrente contínua
CEMIG	Companhia Energética de Minas Gerais
COPASA	Companhia de Saneamento de Minas Gerais
COPEL	Companhia Paranaense de Energia
CP	Corpo de prova
Crist.	Cristalinidade
DEC	Duração equivalente de interrupção por unidade consumidora
DMA	Análise dinâmico-mecânica
DMM	Distribuição de massa molar
DP	Descargas parciais
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTA	Análise térmica diferencial
DrTG/DrTGA	Derivada da curva termogravimétrica
E _a	Energia de ativação
EE	Estresse elétrico
EDS	Espectroscopia por dispersão de energia de raios-x
EVA	Poli(etileno-acetato de vinila)
Fe	Ferro
FEC	Frequência equivalente de interrupção por unidade consumidora
FTIR	Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier
G'	Módulo elástico
G''	Módulo viscoso
HALS	<i>Hindered amine ligth stabilizer</i>
HDPE	Poli(etileno) de alta densidade
HNO ₃	Ácido nítrico
ΔH_m	Entalpia de fusão
HPLC	Cromatografia líquida de alto desempenho
IEC	<i>International Electrotechnical Commission</i>
IEEE	<i>Institute of electrical and electronics engineers</i>
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>

K	Potássio
LCTP	Laboratório de Ciência e Tecnologia de Polímeros
LDPE	Poli(etileno) de baixa densidade
LEAT	Laboratório de Extra Alta Tensão
LLDPE	Poli(etileno) de baixa densidade linear
MDPE	Poli(etileno) de média densidade
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
Mg	Magnésio
Mw	Massa molar ponderal média
MT	Média tensão de distribuição
NaCl	Cloreto de sódio
NBR	Norma brasileira
NF	Negro de fumo
Ni	Níquel
NO ₂	Dióxido de nitrogênio
O ₂	Oxigênio
OIT	Tempo de indução oxidativa
OOT	Temperatura <i>onset</i> de oxidação
PA	Poli(amida)
PE	Poli(etileno)
PEAD	Poli(etileno) de alta densidade
PEBD	Poli(etileno) de baixa densidade
PEBDL	Poli(etileno) de baixa densidade linear
PEMD	Poli(etileno) de média densidade
PEUAD	Poli(etileno) de ultra-alta densidade
PEUAPM	Poli(etileno) de ultra-alto peso molecular
PES	Poli(étersulfona)
PD	Descarga parcial
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PP	Poli(propileno)
PS	Poli(estireno)
PTFE	Poli(tetrafluoretileno)
PVA	Poli(acetato de vinila)
PVC	Poli(cloreto de vinila)
QUV	Câmara de envelhecimento com radiação ultravioleta
R	Constante universal dos gases
RD	Rigidez dielétrica
RMS	<i>Root means square</i>
RPM	Rotações por minuto
S	Enxofre
SiO	Silicato
SO ₂	Dióxido de enxofre
STIR	<i>Sweden Transmission Institute Research</i>
t	Unidade de tempo
T	Temperatura
T _C	Temperatura de cristalização
T _{deg.max.}	Temperatura na curva TG onde a degradação é máxima
T _{endset}	Temperatura de final da variação de massa na termogravimetria

TG/TGA	Termogravimetria
T_m	Temperatura de fusão
TMA	Análise termomecânica
T_{onset}	Temperatura de início de variação de massa na termogravimetria
Un	Unidade
UV	Ultravioleta
UV/vis	Ultravioleta visível
VHDPE	Poli(etileno) de altíssima densidade
VLDPE	Poli(etileno) de baixíssima densidade
w	Frequência angular
WOM	Câmara de envelhecimento Weather-Ometer
XLPE	Poli(etileno) reticulado
Zn	Zinco

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, os polímeros revolucionaram as nossas vidas. A diversidade e a versatilidade dos polímeros facilitam a produção de uma enorme variedade de produtos que proporcionam avanços tecnológicos, conforto, economia e diversos outros benefícios para a sociedade.

Hoje em dia, os materiais poliméricos são essenciais para a manutenção da nossa qualidade de vida. Os polímeros são usados para confeccionar artefatos plásticos, elastoméricos ou compostos, no vestuário, embalagens de alimentos, em meios de transporte, de comunicação, etc. [De Paoli, 2008; Kriston, 2010]. É difícil imaginar uma atividade humana que não envolva o uso de polímeros. No entanto, esses materiais têm uma durabilidade limitada, que é definida pelo seu processo de degradação, muitas vezes mais curta ou mais longa do que o desejado [De Paoli, 2008].

O poli(etileno), com sua ampla faixa de propriedades físicas, encontra aplicações em uma extensa gama de produtos manufaturados. A chave dessa capacidade de adaptação reside em sua morfologia semicristalina ajustável, a qual pode ser controlada pela manipulação de variáveis moleculares e de processamento. Resistência mecânica, dureza, transparência e outras propriedades físicas podem ser reguladas por meio da alteração da massa molar média, tipo e teor de comonômero, etc. Sob o ponto de vista econômico, o baixo custo dessas resinas proporciona uma vantagem em relação a outros materiais poliméricos e não poliméricos, que também se ajustam ao mesmo tipo de aplicação [Endres, 2004].

Dentre os vários tipos de dielétricos poliméricos, o poli(etileno) de alta densidade (PEAD) destaca-se como matéria-prima para produção de isoladores, espaçadores e recobrimento de cabos condutores utilizados em redes de transmissão e distribuição de energia elétrica [Ueki & Zanin, 1997].

Os materiais dielétricos são definidos e conhecidos por possuírem a propriedade fundamental de se polarizarem quando sujeitos a um campo elétrico, ao passo que os materiais são ditos isolantes por apresentarem uma condutividade suficientemente pequena, para serem empregados na separação de partes condutoras submetidas a uma diferença de potencial elétrico. Esses dois termos, dielétrico e isolante, são muitas vezes empregados como sinônimos, apesar do termo dielétrico ser mais abrangente [Pinheiro, 2008; Fagundes, 2008].

A isolação elétrica é uma das mais importantes partes dos componentes de um sistema elétrico e sua qualidade determina a confiabilidade dos diversos equipamentos elétricos utilizados na geração, transmissão e distribuição de energia elétrica, tais como cabos, capacitores, isoladores, transformadores, geradores e motores. Todo sistema de isolação elétrica é projetado para suportar diversos estresses, aos quais fica submetido durante sua vida útil. Esses estresses são normalmente classificados em quatro tipos, a saber: elétrico (tensão, frequência de operação e sobretensões), térmico (temperatura de operação e gradientes de temperatura), mecânico (vibração e torção) e ambiental (contaminação, corrosão), e

INTRODUÇÃO

podem agir sobre o sistema de isolamento de forma individual ou combinada [Silva, 2005; Dávi, 2008].

Isoladores tradicionais de vidro e porcelana (isoladores cerâmicos) utilizados na transmissão de energia e sistemas de distribuição dominou o mercado até a introdução de isoladores poliméricos [Amin, 2007]. Os primeiros polímeros utilizados como isoladores elétricos foram as resinas epóxi bisfenol e cicloalifáticas. Essas foram introduzidas comercialmente em meados dos anos 1940 [Sharma, 2001].

Os isoladores poliméricos apresentam crescente aplicação em ambiente externo, sendo aplicado tanto no nível de transmissão quanto de distribuição [Ehsani, 2004].

A crescente utilização de materiais poliméricos isolantes em equipamentos e acessórios para o setor elétrico, incluindo isoladores de linhas, para-raios, cruzetas e ferramentas para manutenção em linha viva, dentre outros, se justifica em virtude de um conjunto de propriedades que os polímeros apresentam, particularmente mecânicas, elétricas e químicas. Resistência à tração e ao impacto, alongamento na ruptura, permissividade elétrica, resistividade elétrica, rigidez dielétrica, permeação de água e estabilidade química estão entre as diversas propriedades responsáveis pela adequação dos materiais poliméricos à sua utilização no setor elétrico. Adicionalmente, os polímeros apresentam, em geral, baixa densidade, baixo peso, facilidade de fabricação e de processamento, podendo ser produzidos com propriedades ajustadas a aplicações específicas (customização).

Diante da crescente demanda no consumo de energia elétrica, se faz necessária a ampliação do sistema de geração, transmissão e distribuição de energia elétrica mundial. Em função do maior número de linhas de fornecimento, a possibilidade da interrupção se torna cada vez maior, o que faz com que as companhias de energia elétrica busquem medidas para reduzir essas inconveniências. Um dos fatores que contribuem para a interrupção no fornecimento é a falha no isolamento [Tomazini, 2009].

O estudo do comportamento do material polimérico utilizado na composição dos isoladores de rede elétrica é de fundamental importância para avaliar a vida útil desses produtos, como também seu desempenho em diferentes condições ambientais [Peacock, 2000].

Os isoladores elétricos estão diretamente ligados à continuidade do fornecimento de energia elétrica, pois são de fundamental importância tanto para a confiabilidade quanto para a qualidade do serviço e segurança do sistema elétrico. A falha de uma unidade de isoladores pode acarretar substanciais consequências técnicas, econômicas e sociais, apesar de representarem uma pequena porcentagem do custo das linhas e subestações. Um exemplo de caso extremo das consequências de falha em isoladores é a possibilidade de que uma falha na cadeia de isoladores de transmissão provoque eventos em cascata, ou seja, a retirada de operação da linha na qual ocorreu a falha exige que outras linhas assumam o fluxo da que saiu do sistema, o que pode sobrecarregar uma delas e tirá-la também de operação,

INTRODUÇÃO

devido a atuação dos mecanismos de proteção. Esses eventos em cascata podem levar ao blecaute uma região ou todo o sistema [Godoy, 2007].

Diversas técnicas de laboratório têm sido desenvolvidas para avaliar o envelhecimento dos isoladores poliméricos, mas nenhum método disponível até o momento foi capaz de prever com precisão a vida útil desses isoladores em serviço [Habiballah, 2010].

Para fins de aplicação no sistema elétrico é fundamental que o material polimérico não apenas apresente propriedades adequadas ao uso proposto, como também preserve tais propriedades sob as diversas condições de estresse, por um longo período de tempo, correspondente à expectativa de seu tempo de vida útil no sistema.

A seguir são apresentados os objetivos, geral e específicos e na sequência, a revisão bibliográfica da literatura referente ao presente tema, seguida pela metodologia empregada nesse estudo, os resultados e discussões, finalizando com as conclusões.

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS

O estudo em questão visa o entendimento do comportamento do isolador de PEAD do tipo pino frente às condições de envelhecimento acelerado propostas neste trabalho. E ainda, identificar as propriedades do material que apresentem potencialidade para correlação entre envelhecimento acelerado e natural.

Os objetivos específicos desse trabalho são:

- ✓ Caracterizar e identificar os isoladores de PEAD, tipo pino, pelas seguintes técnicas: determinação da rigidez dielétrica, medida da corrente de fuga, medida da hidrofobicidade, espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), reometria, microscopia eletrônica de varredura (MEV), termogravimetria (TG ou TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e ensaio mecânico de tração.
- ✓ Projetar, construir e colocar em operação câmara de estresse elétrico;
- ✓ Avaliar o comportamento do isolador polimérico antes e após envelhecimento acelerado sob condições de estresses ambiental e elétrico em três câmaras de intemperismo, em condições de operação diferentes;
- ✓ Investigar o impacto do envelhecimento acelerado sob amostras em formatos diferentes, ou seja, no isolador de PEAD como aplicado em ambiente externo e no formato de corpo de prova (gravata borboleta);
- ✓ Estudar como se comporta o isolador polimérico antes e após envelhecimento acelerado sob condições de estresse ambiental seguido de estresse elétrico;
- ✓ Comparar o efeito do envelhecimento acelerado proposto neste estudo e aquele realizado segundo norma ASTM G155;
- ✓ Obter curvas da variação das propriedades físico-químicas e elétricas das amostras em função do tempo de envelhecimento. Determinar aquelas que melhor representem o efeito do envelhecimento acelerado, para futura aplicação em modelo preditivo de correlação entre envelhecimento acelerado e natural.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados conceitos importantes para o desenvolvimento do tema proposto, tais como: tipos e características dos isoladores poliméricos, principais fatores responsáveis pelo envelhecimento natural dos isoladores em serviço, métodos de envelhecimento artificial, técnicas de caracterização dos isoladores e meios de determinação da expectativa de vida útil dos isoladores em sistemas elétricos. Para sustentar o estudo, será feita uma breve revisão sobre o poli(etileno), tratando do seu histórico, propriedades moleculares, físicas, térmicas e elétricas, além da apresentação dos diversos tipos de poli(etileno) e alguns de seus aditivos mais comuns. Atenção especial será dada aos mecanismos de degradação do poli(etileno).

3.1. POLI(ETILENO)

O poli(etileno) é um polímero largamente utilizado devido às suas características estruturais e suas propriedades [Coutinho *et al.*, 2003]. Os custos de material e processamento colocam o poli(etileno) como uma alternativa economicamente competitiva, quando comparado a outros materiais poliméricos [Munaro, 2000].

3.1.1. HISTÓRICO

Há mais de um século, em 1898, o poli(etileno) foi obtido acidentalmente pela primeira vez em laboratório por Von Pechmann. Entretanto, essa descoberta não teve valor comercial e o mundo precisou esperar até 1933 pela segunda descoberta da história do poli(etileno). Naquele ano Fawcet e Gibson descobriram que, em alta pressão (1.700bar) e temperatura (170°C), o etileno polimeriza espontaneamente por meio do mecanismo via radical livre, iniciado pelo oxigênio do ar, formando uma estrutura ramificada chamada de poli(etileno) de baixa densidade (PEBD) [Endres, 2004]. O poli(etileno) de baixa densidade foi o primeiro polímero de eteno a ser desenvolvido e comercializado em escala industrial na década de 50, por empresas como a BASF, ICI e a Union Carbide [Lage, 2007].

Aproximadamente vinte anos após a descoberta do PEBD, o próximo capítulo na história do poli(etileno) foi a descoberta de que o etileno também poderia ser polimerizado em baixas pressões e temperaturas por meio do uso de catalisadores de coordenação. Os produtos obtidos eram polímeros de cadeias lineares com alta densidade. Desconhecendo os trabalhos uns dos outros e dentro de um espaço de poucos anos, pesquisadores em três diferentes laboratórios independentes, Standard Oil of Indiana (abril de 1951 – Zletz), Phillips Petroleum (janeiro de 1953 – Hogan e Banks) e Max Planck Institut for Kohlenforschung (novembro de 1953 – Ziegler, Breil, Martin e Holzkamp), descobriram diferentes catalisadores efetivos na polimerização do etileno. A importância comercial do processo Standard Oil sempre foi limitada, mas os processos de baixa pressão nos quais Phillips e Ziegler basearam-se foram e continuam sendo licenciados em todo o mundo [Endres, 2004].

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Outros tipos de poli(etileno)s foram sendo desenvolvidos desde então, sempre na busca de melhores propriedades de acordo com demandas específicas. Dentre esses podemos citar o poli(etileno) de ultra-alto peso molecular (PEUAPM), normalmente denominado pela sigla em inglês UHMWPE, também conhecido como poli(etileno) de alto desempenho, é um termoplástico que começou a ser produzido em escala industrial na década de 50. Esse possui cadeias extremamente longas, com massa molecular geralmente entre 2 e 6 milhões. É um material com baixíssima absorção de umidade e possui coeficiente de fricção muito baixo, sendo também altamente resistente à abrasão (10 vezes mais resistente à abrasão do que o aço carbono). Desde a década de 60, esse material vem sendo utilizado para implantes ortopédicos [Lage, 2007].

A reticulação do poli(etileno) também foi promovida na tentativa de se alterar as propriedades do material original. O poli(etileno) reticulado foi desenvolvido ainda na década de 30, utilizando-se feixes de elétrons de alta energia que liberam radicais e causam a reação de reticulação. Entretanto, esse processo era muito caro para a época e só se tornou viável somente na década de 70. As ligações cruzadas foram introduzidas irradiando um tubo extrudado. Na década de 60, Engel reticulou o poli(etileno) misturando peróxido com poli(etileno) de alta densidade (PEAD) antes da extrusão. As ligações cruzadas foram formadas durante a passagem do polímero fundido pela máquina [Lage, 2007].

Vários fatores levaram ao sucesso e à utilização generalizada do poli(etileno). Em primeiro lugar, é um polímero de custo baixo e produzido em grandes quantidades. Apresenta facilidade de processamento e alta produtividade, pode ser processado em praticamente todas as tecnologias de processamento de termoplásticos, incluindo a extrusão, moldagem por injeção, moldagem por sopro, moldagem rotativa, etc., sendo a extrusão a mais aplicada [Kriston, 2010].

Analisando por tipo de resina, atualmente a demanda brasileira segue os padrões europeu e americano, sendo o poli(etileno) o mais consumido (2,3 milhões de toneladas), seguido pelo poli(propileno) (1,48 milhões de toneladas) e depois pelo poli(cloreto de vinila) (PVC) (1,12 milhões de toneladas), conforme apresentado na Figura 1 [Abiplast, 2011].

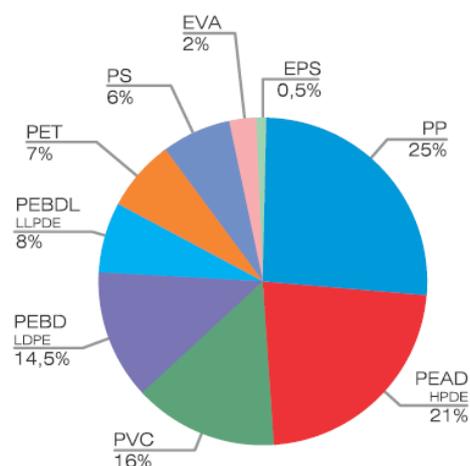


Figura 1: Demanda brasileira por tipo de resina em 2010 [Abiplast, 2011].

3.1.2. PROPRIEDADES MOLECULARES

O poli(etileno) é membro de uma série de compostos químicos chamados poliolefinas, sua estrutura molecular é constituída pela repetição do mero – (CH₂)_n – e finalizado com grupos CH₃ [Leguenza, 2003]. A estrutura química do poli(etileno) é apresentada na Figura 2.

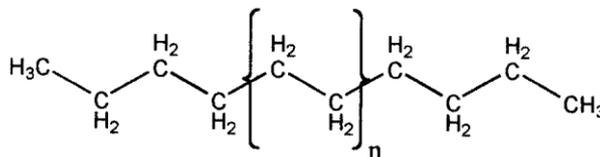


Figura 2: Estrutura química do poli(etileno) [Peacock, 2000].

De acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) (2002), os polímeros são designados pelo prefixo “poli” seguido do nome da unidade repetitiva colocado entre parêntesis. No caso do poli(etileno), de acordo com a IUPAC esse deve ser designado como poli(metileno). No entanto, a IUPAC reconhece que um grande número de polímeros possui nomes comuns que se encontram fortemente enraizados na linguagem. No presente trabalho adotou-se a nomenclatura poli(etileno), da mesma forma que na grande maioria das publicações na área.

As resinas de poli(etileno) podem ser descritas por três características básicas que influenciam enormemente a sua processabilidade e seu uso final: densidade, massa molar e distribuição da massa molar. As propriedades físicas e características de processamento de qualquer resina de poli(etileno) requerem uma compreensão das funções desempenhadas por esses três parâmetros [Chong, 2006].

O poli(etileno) é um material termoplástico, pois funde por aquecimento e solidifica por resfriamento em um processo reversível (os polímeros de estrutura linear ou ramificada pertencem a esse grupo) [Lage, 2007].

As características moleculares da resina de poli(etileno) controlam suas propriedades reológicas no estado fundido. Essas características incluem a distribuição da massa molar e o número e tipo de ramificação (se houver) [Peacock, 2000]. O poli(etileno) é ainda classificado como um material viscoelástico, com propriedades tanto de um sólido puro quanto de um líquido puro. Com alterações na temperatura, o comportamento mecânico do poli(etileno) sofre alteração devido ao movimento das cadeias [Cheng, 2008, Erbetta *et al.*, 2014].

3.1.3. PROPRIEDADES FÍSICAS

As propriedades físicas do poli(etileno) sólido são determinadas pela sua natureza semicristalina [Peacock, 2000]. A relação estequiométrica entre elas é chamada de grau de cristalinidade, que é expresso em porcentagem [De Paoli, 2008].

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A parte cristalina do poli(etileno) é constituída por moléculas regularmente organizadas dentro de lamelas, que são interconectadas por moléculas de interligação, as quais formam pontes interlamelares que constituem as regiões amorfas e a estrutura formada cresce em direção radial e em forma de esferulitos [Wolski, 2012] (Figura 3).

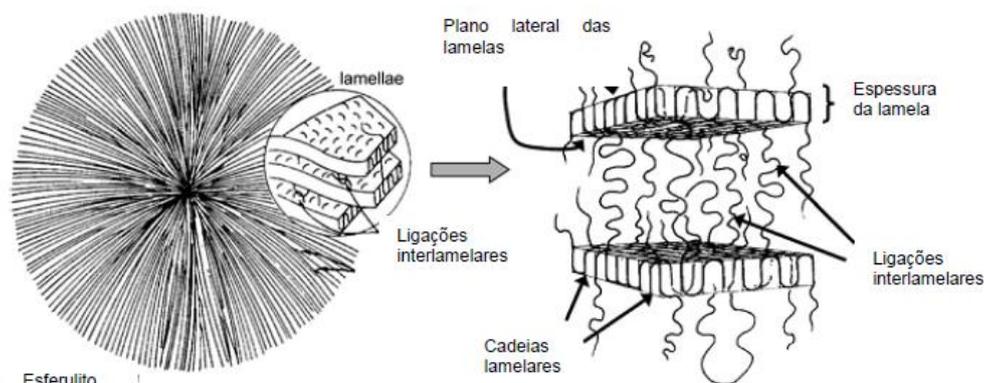


Figura 3: Ilustração do esferulito e lamelas [Wolski, 2012].

O poli(etileno) é um polímero quimicamente simples, semicristalino, onde a fase cristalina oferece integridade estrutural ao poli(etileno), enquanto a fase amorfa confere propriedades elásticas. A natureza semicristalina do poli(etileno) lhe permitiu tornar-se um dos polímeros mais utilizados no mundo [Cheng, 2008].

O grau de cristalinidade do polímero depende da estrutura química, massa molecular e do tratamento físico, incluindo temperatura e tempo de cristalização e pode ser alterado pelas forças às quais o material venha a ser submetido no processamento e/ou ao longo de sua vida útil na forma de produto. É importante ter controle sobre o grau de cristalinidade do polímero, pois quanto mais cristalino ele se torna, maior o seu ponto de fusão e sua resistência mecânica e menor a sua ductilidade [Lage, 2007].

Os fatores que governam a densidade de uma amostra de poli(etileno) são aqueles que influenciam seu grau de cristalinidade. Então a densidade é uma função das características de massa molar, conteúdo de ramificação e condições de preparo. Quando todos os outros fatores permanecem constantes, a densidade de uma amostra irá aumentar à medida que o conteúdo de ramificações, massa molar ou taxa de cristalização diminuirão [Peacock, 2000].

A linearidade das cadeias e, conseqüentemente, a maior densidade do PEAD fazem com que a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias sejam mais eficientes; as forças intermoleculares (Van der Waals) passam a agir mais intensamente e, como conseqüência, a cristalinidade é maior que no caso do PEBD [Coutinho, 2003].

As propriedades mecânicas do poli(etileno) são controladas pela sua história de processamento dentro dos limites impostos pelas suas características moleculares [Peacock, 2000]. As propriedades mecânicas mostram uma forte dependência com a temperatura. Dependendo da temperatura e das condições de equilíbrio termodinâmico, o polímero pode apresentar os comportamentos típicos de líquido viscoso, material elástico ou vítreo. O comportamento viscoelástico está associado a processos

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

termicamente ativados. Em temperaturas muito baixas, próximas à temperatura do zero absoluto, a energia térmica do polímero é minimizada. À medida que a temperatura aumenta, a energia térmica é partilhada por todos os modos possíveis de movimentos moleculares. As propriedades mecânicas são determinadas principalmente pelas regiões amorfas, nas quais ocorrem interações intermoleculares do tipo Van der Waals. Os valores da temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão da fase cristalina (T_m) determinam o comportamento mecânico do poli(etileno) em função da temperatura. Abaixo da T_g o poli(etileno) se comporta como vidro, acima da T_g existe um considerável aumento da flexibilidade das cadeias e acima da T_m o poli(etileno) funde [Leguenza, 2003].

O grau de cristalinidade é afetado pela história térmica do polímero. De fato, um poli(etileno) resfriado lentamente do estado líquido até o estado sólido será mais cristalino que o mesmo poli(etileno) resfriado rapidamente (têmpera térmica). Esse fenômeno pode ser explicado pelo fato de que, em geral, a cristalização dos polímeros é um fenômeno cinético: no estado fundido todas as cadeias poliméricas estão desordenadas (amorfas) e necessitam de tempo para se organizar em regiões ordenadas (cristalinas). Por outro lado, o grau de cristalinidade do poli(etileno) também pode ser afetado por processos mecânicos. Por exemplo, um estiramento mecânico permitirá alinhar as cadeias poliméricas e assim aumentar o grau de cristalinidade. Ela poderá ser afetada também pelo reprocessamento, reciclagem, exposição à luz ultravioleta (exposição ao sol), aquecimento (tanto no uso quanto na estocagem), durante a fabricação da peça, etc. [Torres, 2007; Lage, 2007].

A difusão de líquidos para o interior de um polímero depende da natureza química do líquido e do polímero e da existência de volume livre na massa polimérica. O volume livre também depende do grau de cristalinidade. Assim, o grau de cristalinidade vai afetar a adsorção de líquidos pelo polímero e as formas de degradação que dependem desse processo [De Paoli, 2008]. As zonas cristalinas apresentam um espaço intermolecular (volume livre) menor que o das zonas amorfas. Então, a difusão de um líquido será mais difícil nas regiões organizadas. Assim, o efeito produzido pelas forças intermoleculares fará com que o poli(etileno) de alta cristalinidade tenha uma menor sensibilidade aos solventes [Torres, 2007].

As reações de oxidação são causadas por reação com oxigênio. Elas ocorrem preferencialmente na superfície do polímero e em menor escala em seu interior. Para que ocorra oxidação em camadas mais internas tem-se que ter difusão do oxigênio para dentro da massa polimérica, até chegar aos sítios mais reativos. O coeficiente de difusão de gases geralmente é maior na fase amorfa dos materiais poliméricos do que na fase cristalina. Dessa maneira, é fácil entender que polímeros com baixo grau de cristalinidade serão mais susceptíveis a oxidação do que polímeros com alto grau de cristalinidade. Esses últimos tenderão a se oxidar somente na superfície. Aditivos também têm certo grau de difusibilidade dentro da massa polimérica. O coeficiente de difusão aumenta proporcionalmente com a temperatura, mas é maior na fase amorfa do que na fase cristalina da resina polimérica. Assim, a migração dos aditivos para as regiões do material onde ocorrem as reações de degradação vai ocorrer mais facilmente em materiais amorfos [De Paoli, 2008].

Alguns processos de degradação são favorecidos nas regiões mais próximas da superfície do polímero. Quando o polímero é formulado, espera-se que os aditivos estabilizantes estejam uniformemente distribuídos e dispersos na massa polimérica. Dessa forma, um processo de degradação superficial causará um consumo maior de aditivos nessa região. Se a migração de aditivos para a superfície da massa polimérica for inibida por um maior grau de cristalinidade o efeito estabilizante será amenizado. A maior mobilidade das cadeias poliméricas na fase amorfa (acima da T_g) também favorecerá as reações radicalares, acelerando os processos de degradação. Portanto, pode-se ver que, apesar do grau de cristalinidade não estar diretamente ligado aos processos degradativos, ele afetará de forma indireta as reações que ocorrem durante o processo de degradação de um polímero [De Paoli, 2008].

Tão importante quanto o grau de cristalinidade são o tamanho e a distribuição de tamanho das regiões cristalinas. Embora a informação nessa área seja ainda limitada, sabe-se que mudanças no tamanho e dimensão da distribuição de regiões cristalinas no poli(etileno) afetará sua resistência à ruptura sob tensão, fragilidade e outras propriedades [Chong, 2006].

3.1.4. PROPRIEDADES TÉRMICAS

Além das propriedades térmicas que caracterizam os polímeros como termoplásticos ou termofixos e das transições térmicas dos polímeros, entre os pontos importantíssimos na escolha dos materiais adequados para sua aplicação, destacam-se a baixa condutividade térmica e altos coeficientes de dilatação térmica linear (α). Essa última propriedade (α), quando comparada à de materiais não poliméricos, é de quatro a cinco vezes maior, da ordem de $0,2$ a $2,3 \times 10^{-4} \text{C}^{-1}$ [Mano, 2000].

A condutividade térmica para a maioria dos polímeros é da ordem de $0,3 \text{W} \cdot (\text{mK})^{-1}$. Para os metais essa encontra-se entre 20 e $400 \text{W} \cdot (\text{mK})^{-1}$ e para os materiais cerâmicos de 2 a $50 \text{W} \cdot (\text{mK})^{-1}$. Para os polímeros, a transferência de energia é realizada por meio da vibração e da rotação das moléculas da cadeia. A magnitude da condutividade térmica depende do grau de cristalinidade; um polímero com estrutura altamente cristalina possuirá maior condutividade que o material amorfo equivalente. Isso se deve à vibração coordenada mais efetiva das cadeias no estado cristalino [Callister, 2003].

O poli(etileno), como outros materiais apolares, não possui elétrons livres que podem facilmente conduzir energia térmica. Por isso, o poli(etileno) conduz calor somente pela transmissão de energia vibracional ou rotacional entre os segmentos da cadeia, ou inter ou intramolecularmente. A transmissão de energia térmica é mais eficiente na fase cristalina, onde há maior proximidade entre as cadeias, ao contrário do que ocorre na fase amorfa. Dessa forma, o poli(etileno) de alta densidade conduz melhor o calor do que o poli(etileno) de baixa densidade [Peacock, 2000].

Uma das características mais importantes dos polímeros, que depende da composição química e da estrutura molecular e varia de acordo com essas, é a das transições térmicas. Os polímeros semicristalinos apresentam duas transições fundamentais

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

quando aquecidos: temperatura de transição vítrea (T_g), característica da fase amorfa e temperatura de fusão cristalina (T_m), característica da fase cristalina [Lodi, 2003].

A temperatura de fusão cristalina é a média da faixa de temperatura em que durante o aquecimento desaparecem as regiões cristalinas com a fusão dos cristalitos. As forças intermoleculares secundárias entre as cadeias da fase cristalina são vencidas pela energia do sistema, destruindo, dessa forma, a estrutura regular do empacotamento e atingindo o estado fundido (viscoso) [Lodi, 2003]. Sua fusão ocorre em temperaturas relativamente baixas, em comparação com outras poliolefinas comerciais e muito mais baixas do que os termoplásticos de engenharia. A vantagem disso é que o poli(etileno) pode, normalmente, ser processado a temperaturas mais baixas que os outros termoplásticos [Peacock, 2000].

A temperatura de transição vítrea (T_g) é um dos mais importantes parâmetros usados no planejamento de processos e produtos poliméricos. Ela permite prever o comportamento de um determinado material em uma temperatura, assim como designa indiretamente certas propriedades do material como propriedades mecânicas, resistência à temperatura, etc. [Oréfica *et al.*, 2006]. A T_g pode ser definida, em termos de comportamento molecular, como a temperatura acima da qual o polímero adquire energia térmica suficiente para movimentos rotacionais isoméricos ou para oscilações tensionais significativas, que ocorrem na maior parte das ligações da cadeia polimérica principal [Perry, 1984]. Em termoplásticos amorfos a T_g geralmente está associada à temperatura limite de trabalho desses materiais e é muito importante, pois diversas propriedades físicas e mecânicas apresentam grande redução antes de atingir seu valor máximo [Dalfré, 2007]. O poli(etileno) tem elevada resistência ao impacto, inclusive a temperaturas muito baixas, pelo fato da temperatura de transição vítrea estar em torno de -120°C [Torres, 2007].

3.1.5. PROPRIEDADES ELÉTRICAS

O poli(etileno) é um excelente isolante elétrico com pequena condutividade elétrica, a qual pode ser causada por impurezas introduzidas durante o processo de polimerização. Tais impurezas promovem a mobilidade de íons que pode dar origem à pequena condução iônica. Se o poli(etileno) está sob a ação de um intenso campo elétrico, elétrons poderão migrar do eletrodo para dentro do polímero, estabelecendo, portanto, uma condução eletrônica. O poli(etileno) é um material apolar e a polarização eletrônica induzida é um processo dominante sob a ação de campo elétrico moderado, que leva a uma constante dielétrica relativamente pequena e quase independente da frequência do campo elétrico e da temperatura. O fator de dissipação é muito pequeno (da ordem de 10^{-3}) caracterizando o poli(etileno) como um excelente isolante elétrico. O poli(etileno) suporta um elevado campo elétrico e sua rigidez dielétrica pode atingir valores da ordem de 100MVm^{-1} [Leguenza, 2003; Fragoso, 2011].

A rigidez dielétrica é definida como a relação entre a tensão de ruptura e a espessura do material e representa a máxima intensidade de campo elétrico que o material pode suportar por um dado período [Ueki & Zanin, 1997]. A rigidez dielétrica dos isolantes

depende fundamentalmente da pureza do material, do tempo e método de aplicação da tensão e do tipo de sollicitação ao qual o sistema dielétrico é submetido. Outros fatores ambientais e experimentais podem também influenciar esse valor [Peacock, 2000].

As propriedades elétricas do poli(etileno) são pouco afetadas pela variação na massa molar, distribuição da massa molar e ramificações, ao contrário das propriedades mecânicas e térmicas [Chong, 2006].

As propriedades elétricas do poli(etileno) puro são regidas pela insignificante componente polar das ligações carbono-carbono e carbono-hidrogênio que ligam seus átomos, tornando-o assim essencialmente inerte em campos elétricos. Essa desejável combinação de propriedades elétricas fazem do poli(etileno) um excelente material para uma ampla variedade de aplicações, nas quais a resistência elétrica e a inércia são requeridas. As principais características elétricas do poli(etileno) podem ser definidas em termos de sua resistividade, permissividade, fator de dissipação, rigidez dielétrica e resistência ao arco. As três primeiras características são importantes na presença de baixo estresse elétrico, enquanto as duas últimas são mais importantes em alto estresse elétrico [Peacock, 2000].

3.1.6. TIPOS DE POLI(ETILENO)S

As principais propriedades que diferenciam os vários tipos de poli(etileno)s são: massa molar, distribuição de massa molar, densidade, porcentagem de cristalinidade e grau de ramificação de cadeias curtas e cadeias longas [Cheng, 2008].

O poli(etileno) é classificado, em função da densidade, de acordo com a norma ASTM D1248, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1: Classificação do poli(etileno) em função da densidade, segundo ASTM D1248 [Adapatdo de Yamane, 2010].

NOMECLATURA	DENSIDADE (g.cm ⁻³)	SIGLA	
Poli(etileno) de baixíssima densidade	< 0,910	VLDPE	PEUBD
Poli(etileno) de baixa densidade	0,910 – 0,925	LDPE / LLDPE	PEBD / PEBDL
Poli(etileno) de média densidade	0,926 – 0,940	MDPE	PEMD
Poli(etileno) de alta densidade	0,941 – 0,959	HDPE	PEAD
Poli(etileno) de altíssima densidade	> 0,960	VHDPE	PEUAD

A diversidade dos poli(etileno)s, em grande parte, se deve à utilização de diferentes sistemas catalíticos. Os catalisadores empregados nos sistemas do tipo Philips e Ziegler-Natta são heterogêneos e, para esses, poucas são as formas de se analisar detalhadamente os comportamentos químico e físico do sistema. Além disso, os catalisadores possuem sítios ativos diferentes, com diferentes estruturas e reatividades que não são completamente caracterizados [Coutinho, 2003].

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As principais características dos diferentes tipos de poli(etileno) mais utilizados são [Mesquita, 2010]:

- PEBD: tem fácil processamento devido a sua flexibilidade, elevada resistência química e boas propriedades isolantes, é muito utilizado para extrusão de filmes, fio e cabos, além de sua utilização para moldagem por sopro e moldagem por injeção;

- PEBDL (poli(etileno) de baixa densidade linear): possui elevada resistência de solda a quente, sendo utilizado principalmente na produção de filmes para embalagens, sacaria industrial e filme esticável (*stretch*);

- PEAD: apresenta elevada rigidez, resistência à fluência, à abrasão, ao impacto, ao tensofissuramento sob tensão ambiental e química. Por tudo isso, esse material encontra aplicações em diferentes segmentos da indústria de transformação de plásticos, abrangendo os processos de extrusão, moldagem por sopro e por injeção.

Existe ainda um tipo especial de poli(etileno), geralmente obtido por reticulação a partir do poli(etileno) de baixa densidade, que é o poli(etileno) entrecruzado ou reticulado (conhecido como XLPE, sigla em inglês). O fato desse tipo de poli(etileno) possuir uma estrutura entrecruzada transforma-o em um material termofixo [Silva, 2005].

A ramificação nas cadeias do poli(etileno) afeta a densidade do material e outras propriedades (por exemplo: propriedades reológicas). Existem dois tipos de ramificação: ramificação de cadeia curta, principalmente devido à introdução de comonômero, e ramificação de cadeia longa, formada por reações secundárias durante a polimerização [Cheng, 2008].

A Tabela 2 apresenta algumas propriedades dos principais tipos de poli(etileno).

Tabela 2: Principais propriedades dos diferentes tipos de poli(etileno) [adaptado de Peacock, 2000].

PROPRIEDADE	PEAD	PEBD	PEBDL
Densidade ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	0,94 - 0,97	0,91 - 0,94	0,90 - 0,94
Grau de cristalinidade (%) (por densidade)	62 - 82	42 - 62	34 - 62
Grau de cristalinidade (%) (por calorimetria)	55 - 77	30 - 54	22 - 55
Temperatura de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	125 - 132	98 - 115	100 - 125
Calor de fusão ($\text{cal}\cdot\text{g}^{-1}$)	38 - 53	21 - 37	15 - 43

3.1.7. MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO

Os polímeros sofrem degradação em vários ambientes e condições de serviço, tendo vida útil limitada dependendo da agressão sofrida. Muitos polímeros são susceptíveis à degradação proveniente da ação de intempéries, em que reações fotoquímicas envolvendo a radiação solar e o oxigênio atmosférico resulta em quebra de ligações químicas do material polimérico. Essas reações podem ser aceleradas por temperaturas

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

elevadas causadas pelo calor proveniente do sol, pela presença de tensões aplicadas externamente ou tensões residuais do processamento ou até mesmo por gradientes de temperatura [Ribeiro, 2004; Torres, 2007].

O tipo de polímero e a polimerização, irão influenciar a estabilidade do material e a sua suscetibilidade a determinados tipos de reações de degradação. Na polimerização, o tipo de grupo químico ou resíduo que permanece na cadeia polimérica poderá atuar como ligação fraca, facilitando a degradação térmica, ou como absorvedor de luz (cromóforo), facilitando a degradação fotoquímica. No primeiro caso, o efeito vai se manifestar de forma acentuada se houver a formação de peróxidos. No segundo caso, se houver a formação de grupos cetonas. Com relação ao processamento, pode-se dizer que, em todos os diferentes tipos de processamento os materiais poliméricos estarão sujeitos a diferentes esforços que poderão causar a degradação ou gerar os grupos químicos que irão iniciar ou acelerar os processos de degradação. Essa etapa da “vida” de um artefato polimérico também precisa ser bem controlada e, muitas vezes, necessita de aditivos específicos [De Paoli, 2008].

O poli(etileno), tal como os outros termoplásticos, é constituído por estruturas macromoleculares que podem sofrer reações de degradação em maior ou menor extensão, resultantes de processos mecânicos, químicos, térmicos, radioativos, elétricos ou da combinação entre eles. Esses processos poderão vir a afetar as propriedades físicas, químicas, reológicas, mecânicas e térmicas do material, bem como a sua aparência exterior [Mendes, 2006].

Os mecanismos de degradação causam uma modificação irreversível nas propriedades do poli(etileno), sendo evidenciada pela deterioração progressiva do aspecto visual do polímero, e até mesmo pela perda da função do produto polimérico quando o conceito de degradação abrange efeitos físicos [Ribeiro, 2004].

Existem várias formas de abordar a degradação de polímeros, nesse estudo abordar-se-á duas delas:

- Pelos tipos de reações químicas que ocorrem no início e durante a degradação: cisão (ou quebra) de ligações na cadeia principal ou em grupos laterais, reticulação, eliminação ou substituição de cadeias laterais, reações intramoleculares, auto-oxidação e despolimerização [De Paoli, 2008];

- Pelo processo de iniciação destas reações: térmica, fotoquímica, mecânica, radiação de alta energia, química ou *stress-cracking* [De Paoli, 2008]. O termo *stress cracking* (que não existe uma tradução apropriada para o português) é em geral utilizado para descrever o fenômeno de fissuramento do produto decorrente do contato com determinados tipos de fluidos. É um fenômeno ainda não entendido completamente, mas que acontece quando se tem a ação simultânea de um agente químico (líquido ou vapor) e tensão mecânica (externa ou interna), levando ao fissuramento no material [Teófilo *et al.*, 2009].

Qualquer que seja a forma de degradação ou o tipo de classificação, a primeira etapa da degradação, ou seja, a iniciação, sempre está relacionada ao rompimento de uma

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

ligação química covalente, seja ela na cadeia principal ou em cadeia lateral. Esse rompimento vai gerar espécies reativas que serão responsáveis pela propagação do processo. Essas espécies reativas são, na maioria dos casos, radicais livres. A geração dessas espécies pode ser causada por calor, luz, radiação de alta energia, tensão mecânica, ataque químico ou biológico, etc. Todas essas formas de iniciação implicam em fornecer energia para o rompimento de uma ou mais ligações químicas. [De Paoli, 2008].

Muitos fatores podem ser responsáveis pela redução da energia das ligações na cadeia do polímero. Estes podem ser: presença de comonômeros, ramificações, presença de outros polímeros (blendas), taticidade ou estereoregularidade, morfologia e grau de cristalinidade, difusividade de gases e aditivos, tensões mecânicas (aplicadas durante o uso ou residuais causadas pela forma de processamento), presença de contaminantes, etc. A tendência à degradação dependerá também das condições específicas de uso de cada artefato polimérico [De Paoli, 2008].

A presença de elementos introduzidos no polímero durante a polimerização, processamento ou estocagem, tais como: resíduos de catalisadores dos processos de síntese, grupos carbonila, hidroperóxidos e peróxidos, traços de metais dos equipamentos de processamento, também aceleram a degradação. Pequenas quantidades de íons metálicos provocam grandes efeitos de degradação oxidativa, pois não são consumidos no processo [Ribeiro, 2004; Coaquira, 2008].

Durante a sua produção, processamento e uso, os materiais poliméricos são expostos a diversos tipos de intemperismo ou solicitações que iniciam as reações de degradação discutidas anteriormente. Na maioria das vezes, o material é exposto simultaneamente a diferentes formas de iniciação, de forma mais drástica ou mais branda, dependendo de cada situação. Cada uma dessas formas de iniciação vai representar uma maneira diferente de fornecer energia para o sistema, de modo a quebrar ligações químicas, superando a barreira de potencial para que ocorram reações de degradação e gerando diferentes produtos [De Paoli, 2008; Coaquira, 2008].

As formas de iniciação térmica, fotoquímica e por radiação de alta energia podem ocorrer de forma independente, já as formas de iniciação mecânica e termo-mecânica, química e *stress-cracking* sempre ocorrem de modo associado [De Paoli, 2008].

No caso do ataque químico, o processo de iniciação vai depender mais da cinética das reações do que da termodinâmica. Quando o ataque ocorre por agentes externos, ele é localizado na superfície do material polimérico. Quando é causado por impurezas intrínsecas ao material ele poderá se propagar de dentro para fora [De Paoli, 2008].

3.1.7.1. CLASSIFICAÇÃO QUANTO AO TIPO DE REAÇÃO

As principais reações envolvidas no processo de degradação do poli(etileno) são discutidas a seguir.

3.1.7.1.1. CISÃO DA CADEIA E RETICULAÇÃO

A cisão de cadeias ou o rompimento de uma ligação química ocorrerá quando a energia localizada na ligação química for superior à energia da ligação. Essa energia pode ser fornecida de diferentes formas: luz (fotólise), radiação gama (radiólise), calor (termólise) ou cisalhamento (rompimento mecânico). Abaixo são discutidos brevemente cada um desses processos [De Paoli, 2008].

- A fotólise é o rompimento de ligação química por reação fotoquímica causada por absorção de luz de energia correspondente a uma transição eletrônica ou por transferência de energia de um sensibilizador em seu estado excitado;

- A radiólise ocorre por rompimento de ligações químicas com radiação de alta energia. Não é específica e ocorre de forma totalmente aleatória;

- A termólise consiste no rompimento de ligação química por efeito térmico. A energia da ligação dependerá, por exemplo, do número de ramificações do polímero, do tipo de substituintes ao longo da cadeia polimérica, da estereoregularidade, da existência ou não de defeitos originados da polimerização, etc. Depende também da forma como essa energia se propaga ao longo da cadeia polimérica, podendo ocorrer mesmo à temperatura ambiente;

- A cisão mecânica de ligações químicas pode ocorrer em polímeros, quando esses são submetidos a um esforço de cisalhamento.

No caso de poliolefinas, que são obtidas por processos de polimerização por reações de adição, a quebra de ligação química na cadeia principal corresponderá à quebra de uma ligação carbono-carbono simples, reduzindo a massa molar da cadeia polimérica [De Paoli, 2008].

Tomando-se como base uma poliolefina, pode-se ter dois tipos de rompimento homolítico de ligação química C-C, na cadeia principal ou com grupos laterais, Figura 4. Quando a ligação C-C da cadeia principal se rompe são formados dois macrorradicais alquila, que poderão se recombinar ou se difundir na massa polimérica, dependendo da temperatura a que o material está submetido, do seu estado físico e da morfologia (i.e., do grau de cristalinidade). Nesse caso haverá uma redução acentuada da massa molar média do polímero. No caso do rompimento de uma ligação C-C com uma cadeia lateral (ramificação ou enxertia) ou um substituinte, se formará um macrorradical alquila localizado em um carbono secundário. Esse macrorradical corresponderá ao remanescente da macromolécula original. Também se formará um radical de baixa massa molar que se difundirá na massa polimérica com maior facilidade. Nesse caso, a recombinação dos radicais dificilmente ocorrerá e a propagação da reação é favorecida [De Paoli, 2008].

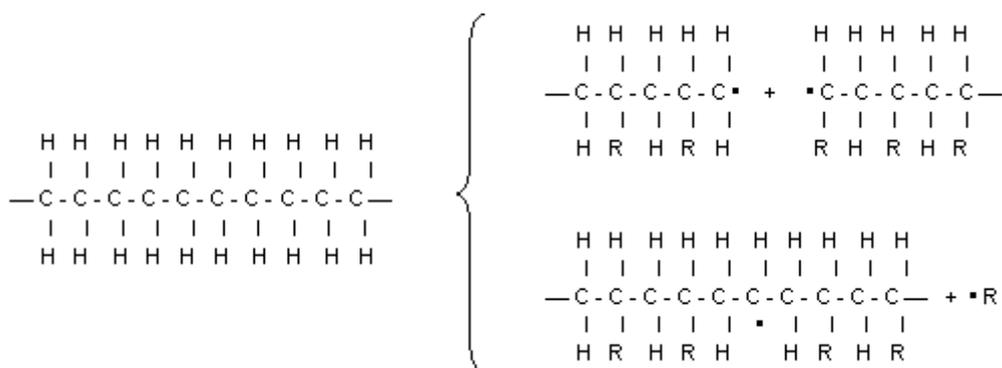


Figura 4: Representação esquemática das reações de cisão de ligação C-C na cadeia principal e em grupos laterais. (R = H, CH₃, C₆H₅, ramificações de cadeia ou outros substituintes) [De Paoli, 2008].

Após a formação dos radicais livres, a reação radicalar pode se propagar ou pode haver recombinação intra ou intermolecular dos radicais livres. No caso da recombinação intramolecular ocorrerá a ciclização da cadeia polimérica e na recombinação intermolecular tem-se a reticulação, Figura 5. O processo de reticulação é mais comumente observado do que a ciclização e provocará um aumento da massa molar média. A propagação da reação radicalar sem reticulação ou ciclização provocará a redução da massa molar média do polímero [De Paoli, 2008].

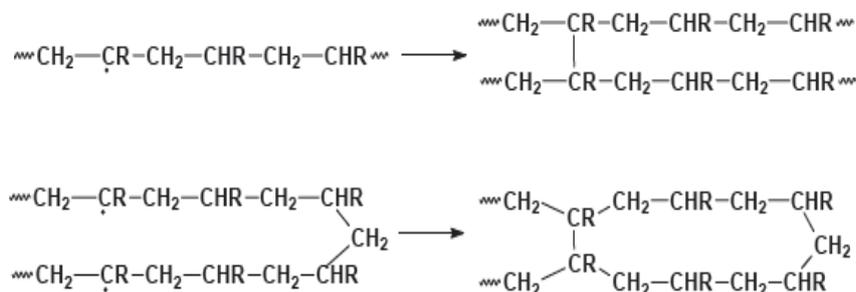


Figura 5: Representação esquemática da reação de reticulação e de ciclização (R pode ser H, ramificação ou um substituinte) [De Paoli, 2008].

A presença de átomos de carbono terciários na cadeia polimérica implica na existência de ligações C-H com energia de ligação mais baixa do que nos átomos de carbono secundários. Esses átomos de carbono terciários vão ocorrer nos pontos onde há ramificação da cadeia ou substituintes, como no caso do poli(etileno) de baixa densidade e do poli(propileno). A ordem de estabilidade segue a seguinte sequência: poli(etileno) de alta densidade > poli(etileno) de baixa densidade linear > poli(etileno) de baixa densidade > poli(propileno). Nesses casos ocorrerá a cisão da ligação C-H, como exemplificado na Figura 6 [De Paoli, 2008].

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

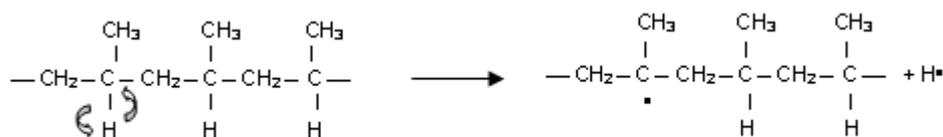


Figura 6: Mecanismo de quebra homolítica da ligação C-H em poli(propileno). As flechas são apenas ilustrativas e representam a transferência de um elétron da ligação para os átomos em uma cisão homolítica de ligação C-H [De Paoli, 2008].

Uma vez formados os radicais livres, localizados nos carbonos terciários (ou mesmo nos secundários), pode-se ter, dependendo do polímero, dois mecanismos de propagação, a reticulação (já mencionada) e a cisão- β , Figura 7. No caso do poli(etileno), na ausência de oxigênio, predomina a reticulação com um aumento da massa molar em função da degradação [De Paoli, 2008].

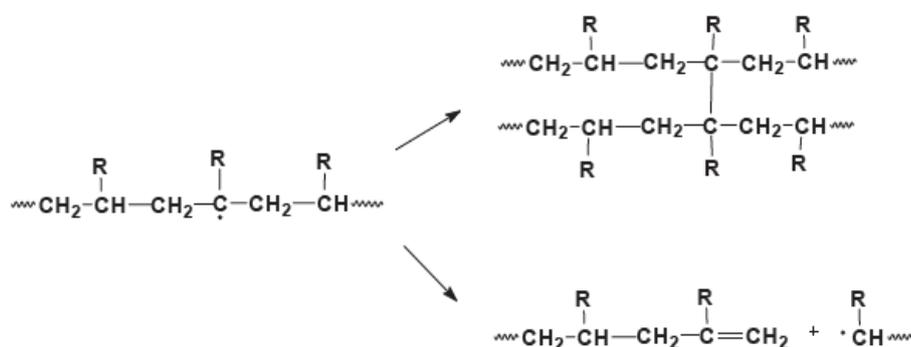


Figura 7: Mecanismo de reticulação e de cisão- β em cadeias poliméricas substituídas (carbono secundário R=H e carbono terciário R = CH₃, C₆H₅ ou cadeia alquílica) [De Paoli, 2008].

A cisão β ocorre em radicais alquila secundários e terciários, produzindo respectivamente grupos vinílicos e vinílicos além de novos grupos alquila [Mesquita, 2010].

No mecanismo de degradação oxidativa observa-se um fenômeno competitivo entre a reticulação e a cisão das cadeias poliméricas, ou seja, ocorrência de aumento ou diminuição de massa molar, respectivamente [Ribeiro, 2004]. A direção do processo de degradação depende muito da quantidade de oxigênio presente. Numerosos modelos foram propostos no passado para descrever esse processo. Tais modelos podem ser válidos durante a aplicação do polímero, quando quantidade ilimitada de oxigênio está presente, mas falha em ambiente de processamento escasso em oxigênio [Epacher *et al.*, 2000].

3.1.7.1.2. AUTO-OXIDAÇÃO

A molécula de oxigênio é uma espécie química altamente reativa. Segundo o modelo de orbitais moleculares, ela possui dois elétrons desemparelhados em um orbital de sua camada mais externa, chamado de orbital antiligante. Dessa maneira, do ponto de vista de reatividade química, o oxigênio se comporta como um dirradical. Tendo dois elétrons não compartilhados, pode-se esperar que o oxigênio reaja espontaneamente e muito

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

rapidamente com qualquer radical livre que houver no meio, formando um radical peroxila [De Paoli, 2008].

A auto-oxidação de polímeros é um processo autocatalítico. Como outros processos autocatalíticos, ele ocorre em três etapas: iniciação, propagação e terminação. A iniciação pode ocorrer a partir de defeitos na cadeia polimérica ou contaminações geradas no processo de polimerização. Obviamente só ocorre na presença de O_2 . Iniciará a partir da reação de um radical alquila com o O_2 , formando o primeiro radical peroxila. É necessário que ocorra uma cisão homolítica de uma ligação química na cadeia polimérica ou em um grupo lateral para que se forme este primeiro macrorradical alquila. O radical peroxila poderá se formar tanto na extremidade da cadeia como no meio da macromolécula, Figura 8. A presença de carbonos terciários levará a uma maior formação de radicais peroxila no meio da cadeia polimérica [Ribeiro, 2004; De Paoli, 2008].

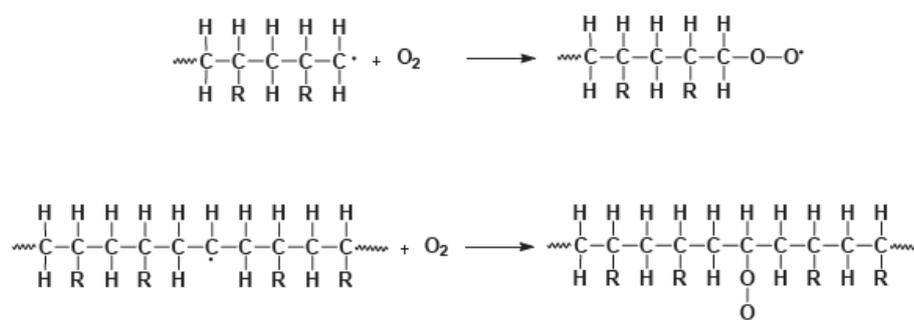


Figura 8: Reação de oxigênio com macrorradicais alquila, formando radicais peroxila na extremidade ou no meio da cadeia polimérica [De Paoli, 2008].

Na etapa de propagação, o macrorradical peroxila (representado por $R'OO\cdot$) reagirá com outra cadeia ou outro segmento da mesma cadeia polimérica, abstraindo um hidrogênio, formando um hidroperóxido e um novo macrorradical alquila, Figura 9 [De Paoli, 2008].

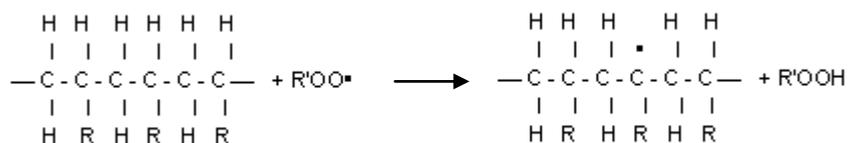


Figura 9: Reação do macrorradical peroxila com uma cadeia polimérica, formando um novo macrorradical alquila e um hidroperóxido. R' representa aqui uma macromolécula [De Paoli, 2008].

A energia da ligação O-O do hidroperóxido é muito baixa e os hidroperóxidos podem se decompor à temperatura ambiente. O rompimento dessa ligação por termólise à temperatura ambiente também é homolítica, formando dois radicais, um alcóxila e uma hidroxila ($R'OOH \rightarrow R'O\cdot + \cdot OH$). O radical alcóxila poderá abstrair um hidrogênio de outra cadeia polimérica gerando outro macrorradical alquila e um grupo álcool. O radical hidroxila poderá também reagir com outra cadeia polimérica gerando água e um outro macrorradical alquila [De Paoli, 2008].

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A terminação ou interrupção do ciclo autocatalítico poderá ocorrer pela recombinação de dois radicais livres. Também pode ocorrer terminação pela reação de dois radicais peroxila com uma molécula de água formando um grupo álcool terminal e um hidroperóxido. As reações são esquematizadas na Figura 10, onde P representa a cadeia polimérica e P• o macrorradical alquílico [De Paoli, 2008].

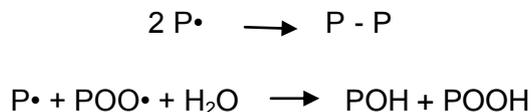


Figura 10: Representação esquemática da etapa de terminação [De Paoli, 2008].

O ciclo completo de reações do processo de auto-oxidação está esquematizado na Figura 11, com a mesma simbologia das reações acima [De Paoli, 2008].

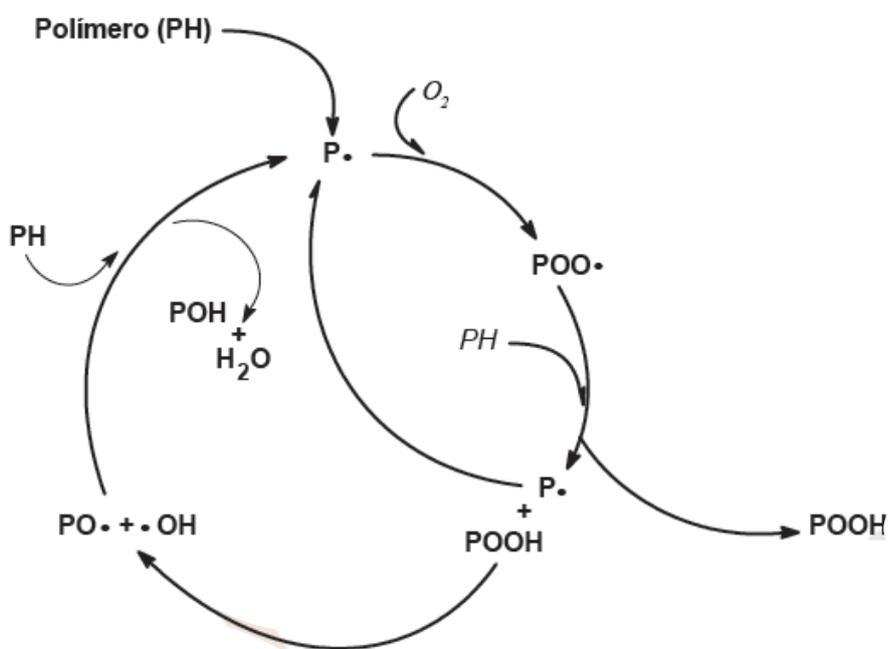


Figura 11: Ciclo autocatalítico representando o processo de auto-oxidação de poliolefinas, onde PH representa uma poliolefina e P•, um macrorradical alquílica [Ribeiro, 2004; De Paoli, 2008].

Os polímeros com ligações duplas C=C ao longo da cadeia principal (também chamadas de insaturações), podem reagir com o oxigênio à temperatura ambiente iniciando o processo de auto-oxidação. A presença da ligação dupla C=C irá reduzir a energia da ligação C-H adjacente, como no caso dos defeitos presentes nas cadeias das poliolefinas. As ligações duplas C=C estão presentes em poliolefinas em consequência do tipo de processo de polimerização ou de catalisador usado. De um modo geral, essas insaturações estão localizadas na extremidade da cadeia principal e das ramificações. Embora essas ligações duplas estejam em muito baixa concentração (difícil de detectar por métodos analíticos diretos), elas também sofrerão o mesmo tipo de reação. No caso de haver contaminação com oligômeros, o efeito será muito mais pronunciado, pois a concentração relativa de duplas ligações será muito mais alta. A

reação de formação dos radicais livres e sua reação com oxigênio são mostradas na Figura 12 [Ribeiro, 2044; De Paoli, 2008].

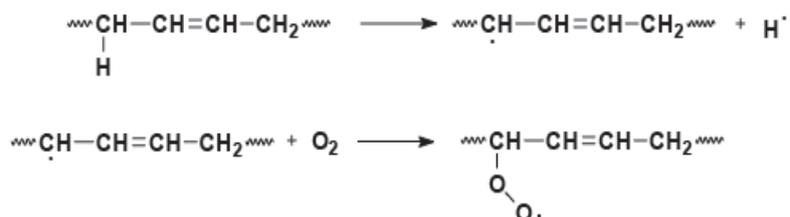


Figura 12: Formação de radicais livres em polímeros insaturados e sua reação com oxigênio formando radical peroxila [De Paoli, 2008].

A estrutura química do polímero e/ou a presença de defeitos na cadeia, mesmo na extremidade, são fatores determinantes do tipo de reação de degradação e das condições nas quais as reações de degradação começarão. Por outro lado, uma vez iniciada a degradação com a formação de um macrorradical livre, na presença de oxigênio, sempre se iniciará também o processo autocatalítico de oxidação [De Paoli, 2008].

A auto-oxidação das cadeias também é dependente de fatores físicos como a cristalinidade. No caso do poli(etileno), sua estrutura cristalina compacta dificulta o acesso do oxigênio para o interior dos cristalitos. Logo, a oxidação ocorre preferencialmente nas regiões não cristalinas da cadeia polimérica. Além disso, a quantidade de oxigênio absorvido é proporcional à região amorfa de cada polímero [Dalmolin, 2007].

3.1.7.2. CLASSIFICAÇÃO QUANTO AO PROCESSO DE INICIAÇÃO

As principais formas de iniciação envolvidas na degradação do poli(etileno), matéria-prima base na produção de isoladores poliméricos elétricos, são discutidas a seguir.

3.1.7.2.1. TÉRMICA

A degradação térmica tida como pura (sem a ação de outros fatores de degradação) ocorre quando um polímero é exposto a altas temperaturas em uma atmosfera inerte. A temperatura de degradação térmica depende da energia das ligações químicas que constituem os polímeros. Essa energia de ligação é influenciada por alguns fatores, como: substituintes ao longo da cadeia, número de ramificações da cadeia do polímero e pela presença e tipo de comonômeros [Mesquita, 2010].

A sensibilidade térmica dos polímeros provém do fato de que esses são formados por átomos ligados por ligações covalentes, cujas energias de dissociação estão na faixa de $300 - 850 \text{kJ.mol}^{-1}$. Essas ligações poderão ser quebradas se uma energia igual ou superior for fornecida ao polímero na forma de aquecimento em um período de tempo curto ou longo. As interações inter e intramoleculares também irão afetar fortemente a temperatura de início de decomposição térmica de um polímero. Isso está relacionado à forma como o calor é transportado pela massa polimérica, ou seja, a sua condutividade

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

térmica. O transporte de calor mais eficiente favorecerá a degradação térmica, o inverso causará uma degradação superficial. A mobilidade das macromoléculas a uma determinada temperatura também afetará a sua estabilidade térmica naquela temperatura. Ou seja, também é necessário levar em consideração as temperaturas de transição de fases de primeira e segunda ordem do polímero. A mobilidade das macromoléculas será afetada pelo grau de cristalinidade e pela forma como a fase cristalina se localiza no material polimérico depois de processado [Ribeiro, 2004; De Paoli, 2008].

Outro fator que afeta a dissipação de energia térmica é o grau de entrelaçamento das cadeias poliméricas ou enovelamento. Espera-se que um polímero com baixo grau de cristalinidade tenha um maior grau de enovelamento com o aumento da massa molar ou com o aumento do número de ramificações na cadeia. Maior enovelamento levará a uma maior restrição aos movimentos macromoleculares e uma menor dissipação da energia térmica.

Como os polímeros em geral são bons isolantes térmicos (ou seja, tem baixa condutividade térmica), o tempo de exposição a uma determinada temperatura e a velocidade de aquecimento também exercerão um efeito marcante na sua estabilidade térmica. Assim, por exemplo, a exposição de filmes de poli(etileno) a 50°C, durante períodos da ordem de minutos, não causará nenhuma reação química de degradação, porém se eles forem expostos a essa temperatura durante horas se observará um amarelecimento típico de processos de termo-oxidação. Quando o polímero estiver no estado fundido, durante o processamento, o tempo de residência será uma variável importante para definir se haverá ou não degradação térmica durante o processamento [De Paoli, 2008].

Temperaturas acima do ponto de fusão são inevitavelmente encontradas durante o processamento, mas tal exposição é geralmente de curta duração e com a aplicação de aditivos que conferem maior estabilidade ao polímero, em geral, poucos são os danos às propriedades físicas do mesmo. As propriedades elétricas, que são sensíveis a pequenas concentrações de contaminantes, podem ser adversamente afetadas pela exposição, mesmo de curta duração, na temperatura de moldagem na presença de oxigênio [Ribeiro, 2004; Peacock, 2000].

Segundo Ribeiro (2004), González e Veleza verificaram que a temperatura e a umidade relativa modificam a velocidade da degradação, sendo a temperatura o agente principal de impacto na velocidade de degradação.

Segundo Kriston (2010), Henry e colaboradores observaram que a degradação termo-oxidativa do PEBDL em elevadas temperaturas (75 – 92°C) é mais rápida em ambiente aquoso (água, solução de sais de sódio, tampão básico de pH 10 contendo hidróxido de sódio e bicarbonato de sódio) do que no ar, mas em tampão ácido de pH 3 (preparado a partir de ácido clorídrico e hidrogenoftalato de potássio) retarda a oxidação. A aceleração da oxidação é inicialmente um fenômeno de superfície. O PEAD apresenta comportamento similar ao PEBDL, mas a magnitude do efeito do meio aquoso é menor. O efeito da solução aquosa é discutida em termos de ataque nucleofílico por ânions peróxi em hidroperóxidos.

3.1.7.2.2. FOTOQUÍMICA

Reações fotoquímicas são aquelas que ocorrem com a participação de uma molécula ou espécie química em um estado eletrônico excitado. Esses estados excitados podem ser gerados pela absorção de luz nas faixas de comprimento de onda que vão do ultravioleta (200 a 370nm) ao visível (370 a 700nm) ou pela energia liberada em reações químicas. Quando a molécula está no estado excitado ela pode decair para o seu estado fundamental dissipando energia, com ou sem emissão de luz, ou pode sofrer reações químicas. Para que ocorra uma reação fotoquímica tem-se que ter a geração de um estado excitado, que pode ocorrer por incidência de luz sobre o polímero. A fonte de luz mais importante é a luz solar. A luz do sol, após ser filtrada pela atmosfera (camada de ozônio mais camada de ar úmido mais os gases que estão presentes na atmosfera terrestre), chega à superfície do planeta Terra com uma faixa de comprimento de onda que vai do infravermelho ($\lambda \geq 700\text{nm}$) passando pelo espectro do visível ($400 \leq \lambda \leq 700\text{nm}$) até o ultravioleta ($\lambda \leq 400\text{nm}$), com menor quantidade de radiação com λ abaixo de 300nm [Ribeiro, 2004; De Paoli, 2008].

A radiação solar que alcança as primeiras camadas de ar da Terra apresenta um contínuo espectro de energia, cujo comprimento de onda está entre 0,7 e aproximadamente 3.000nm. A radiação com comprimento de onda inferior a 175nm é absorvida pelo oxigênio contido nas camadas acima de 100Km, enquanto a radiação entre 175 e 295nm é absorvida pela camada de ozônio da estratosfera. Dessa forma, somente os comprimentos acima de 295nm conseguem alcançar a atmosfera terrestre. Ressaltando que em adição à absorção parcial da radiação UV pelo ozônio, deve ser considerada a difusão da luz em interação com o ar e partículas (gotas de água e poeira) na atmosfera. Portanto a radiação responsável pelo envelhecimento (degradação) dos polímeros é composta por luz solar direta e difusa [Ribeiro, 2004].

No caso específico da degradação fotoquímica tem-se que levar em consideração que “somente a luz que é absorvida pelo sistema pode resultar em um efeito fotoquímico”. Assim, a energia fornecida ao sistema que não for absorvida na forma de uma excitação eletrônica não causará um efeito fotoquímico. O grupo químico responsável pela absorção de luz é denominado de cromóforo [De Paoli, 2008].

Considerando especificamente os polímeros, também tem-se que distinguir entre dois tipos diferentes de sistemas que absorvem luz, ou dois tipos de cromóforos: intrínsecos e extrínsecos. Os intrínsecos são os cromóforos presentes na cadeia da macromolécula, ou seja, são intrínsecos ao polímero. Em outras palavras, o polímero possui em sua estrutura grupos químicos que sofrem transições eletrônicas ao absorver luz nas faixas de comprimento de onda abrangidas pelo espectro solar ou pelo espectro das lâmpadas usadas em iluminação artificial. Por exemplo, o poli(tereftalato de etileno) absorve luz abaixo de 340nm, ou seja, absorve luz na faixa do ultravioleta do espectro solar e está sujeito à fotodegradação. Já o poli(etileno) não absorve luz na região do espectro solar e deveria ser fotoestável. O segundo tipo de cromóforos que absorvem luz (os extrínsecos), são causadores dos processos de iniciação fotoquímica que ocorrerão em polímeros, são contaminações ou defeitos na cadeia que absorvem luz na região do espectro solar. Por exemplo, sabe-se que o poli(etileno) sofre

fotodegradação, mas só tem ligações C-C e C-H que não produzem nenhuma transição eletrônica na região do espectro solar (ver Figura 13). Certamente a degradação fotoquímica nesse caso é causada por cromóforos extrínsecos. De um modo geral, essas contaminações estão em concentrações tão baixas que não podem ser detectadas pelos métodos analíticos convencionais. Algumas vezes podem ser detectadas indiretamente pelo seu espectro de emissão [De Paoli, 2008; Passador *et al.*, 2013].

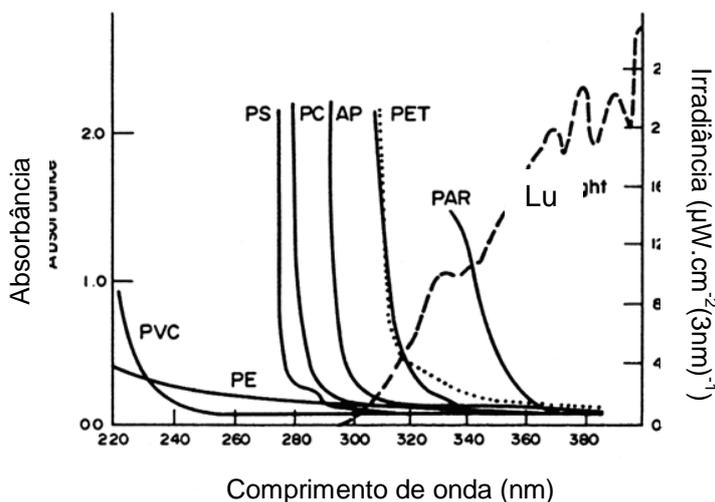


Figura 13: Comparação do espectro de absorção de alguns polímeros com o espectro da luz solar na superfície da Terra, linha tracejada [De Paoli, 2008].

Os principais grupos cromóforos são os hidroperóxidos, os peróxidos, as carbonilas, os resíduos de catalisador e as insaturações conjugadas que normalmente são introduzidas no material durante a síntese, processamento ou envelhecimento natural durante o armazenamento. A quantidade e a natureza desses grupos absorvedores de luz em um material polimérico são fatores importantes no processo de fotodegradação [Sarti, 1999; Ribeiro, 2004].

A presença de grupos carbonila em um material degradado indica que a oxidação ocorreu e que o material é vulnerável a deteriorações futuras, ou seja, uma vez que os grupos carbonila tenham se formado ou desde que já existam na estrutura do polímero, eles rapidamente absorvem a luz UV [Ribeiro, 2004]. Devido ao processo de fotodegradação, o polímero geralmente apresenta alterações em sua aparência (brilho superficial, cor), seguidas por alteração nas suas propriedades mecânicas (resistência, tensão, flexibilidade) [Tocháček *et al.*, 2014].

Um aspecto importante da degradação fotoquímica é que, a não ser em filmes finos e transparentes, é um processo localizado na superfície do polímero. A profundidade de penetração da luz dependerá do seu comprimento de onda, mas sempre será limitada a uma camada de alguns micrômetros de espessura. Além da baixa penetração da luz, durante a exposição à luz solar ou artificial, grande parte dela será refletida ou espalhada antes de penetrar no polímero. Pelo fato dos processos estarem localizados na superfície, eles serão também mais afetados pela presença de oxigênio. Sempre que houver a formação de radicais livres na superfície de um polímero em uma atmosfera

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

contendo oxigênio, ocorrerá o processo autocatalítico de oxidação [Ribeiro, 2004; De Paoli, 2008].

A umidade, na forma de água de chuva ou orvalho, tem importância fundamental sobre a sequência da reação fotoquímica, pois ela fornece oxigênio para a oxidação das moléculas. Quando a água da chuva ou o orvalho se depositam sobre a superfície do polímero exposto às intempéries, que poderá conter poluentes atmosféricos, forma-se sobre a área exposta um condensado contendo vapor d'água e ar, que produz oxigênio dissolvido e acelera a oxidação do polímero [Ribeiro, 2004].

No caso da fotodegradação na ausência de O₂, predomina a reticulação. A fotodegradação também causa alteração na T_g do material. De um modo geral, os mecanismos são pouco conhecidos porque os polímeros normalmente contêm impurezas que absorvem luz de forma mais eficiente que o próprio polímero e agem com aceptores de energia ou doadores dando uma fotoquímica diferente daquela esperada para o polímero puro. Resumindo, a fotólise gera radicais livres que irão deflagrar o processo autocatalítico de degradação, seja por radicais livres, seja por oxidação. Uma característica especial é que cromóforos adicionais (compostos contendo grupos carbonila) são criados durante a etapa de propagação produzindo novas reações em cadeia e acelerando ainda mais a degradação [De Paoli, 2008].

Nas reações por iniciação térmica é necessário somente sobrepujar a energia da ligação química mais fraca existente na cadeia polimérica para que se inicie a reação em cadeia da degradação. No caso da fotoquímica tem-se que irradiar o polímero com luz de energia correspondente à transição eletrônica do cromóforo existente no polímero, como parte da cadeia ou como contaminante [De Paoli, 2008].

Qualquer aumento na quantidade de radiação ultravioleta absorvida a partir do espectro solar, por exemplo, por falha na camada de ozônio, terá um impacto na vida útil do material exposto as condições ambientais. O risco para um polímero sob exposição de radiação UV é geralmente dependente da intensidade dessa radiação [Ribeiro, 2004].

Segundo Ribeiro (2004), Torik e colaboradores investigaram em testes laboratoriais a fotodegradação de quatro tipos de poli(etileno)s comerciais. Eles concluíram que a densidade, cristalinidade e tamanho dos cristais dos poli(etileno)s têm influência no mecanismo de fotodegradação. Foram encontradas na literatura a fotodegradação do poli(etileno) dentro do intervalo entre 290 e 410nm.

3.1.7.2.3. MECÂNICA

A degradação mecânica compreende todos os fenômenos de fratura ou modificação química, induzidas pela tensão mecânica ou cisalhamento, tanto em temperatura ambiente como no processamento. De um modo geral, existem três deformações que podem ser aplicadas: cisalhamento simples (mudança de forma sem alterar o volume), compressão ou dilatação (mudança de volume sem alterar a forma) e a combinação dos efeitos anteriores (alteração de volume e forma) [Mesquita, 2010].

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Quando se aplica esforço a um polímero com fases amorfa e cristalina e se a força mecânica é aplicada gradualmente, os rompimentos iniciais ocorrerão exclusivamente na interface amorfa que liga as regiões cristalinas. Experimentos com PEBD mostraram que a concentração de radicais livres aumenta com o aumento da tensão. Ao aumentar o grau de cristalinidade, antes da aplicação do esforço mecânico, não se observa mais a formação de radicais livres para a mesma tensão aplicada [De Paoli, 2008].

A degradação mecânica do poli(etileno) aumenta com o aumento da tensão / carga aplicada. Geralmente, a degradação mecânica tem início pelo mecanismo de ruptura da cadeia polimérica pelos radicais livres, mas em muitos casos há uma preferência pela ruptura no meio da cadeia, o que gera mudança na massa molar do material [Ribeiro, 2004].

A estabilidade da cadeia aumenta com a diminuição do comprimento da cadeia, isto é, o controle da degradação mecânica pode ser conseguido pelo controle do grau de polimerização do poli(etileno) [Ribeiro, 2004].

O efeito inicial da degradação mecânica é a geração de macrorradicais livres. Como nos outros casos, pode ocorrer reação dos macrorradicais com O_2 produzindo radicais peroxila e iniciando o processo de auto-oxidação, pode ocorrer cisão- β ou pode haver recombinação dos macrorradicais causando reticulação. De qualquer maneira, a aplicação de esforço mecânico acima de um determinado valor limite sempre causará uma modificação química característica dos processos de degradação [De Paoli, 2008].

O pré-requisito para o rompimento das ligações químicas é a capacidade da macromolécula de absorver e armazenar a energia mecânica por um tempo suficientemente longo, para que ocorra a quebra de uma ligação química e, ao mesmo tempo, suficientemente curto, para que a energia não seja dissipada por algum processo de relaxação [De Paoli, 2008].

Toda vez que houver fratura de um polímero em temperaturas abaixo da temperatura de amolecimento ou de fusão, haverá inicialmente a formação de radicais livres no interior da massa polimérica e na superfície da fratura, depois do rompimento total macroscópico. Se o material estiver exposto ao ambiente, depois de certo tempo, ocorrerão as reações de oxidação, tanto no interior da massa como na superfície da fratura, e o polímero ficará quimicamente modificado. Essa modificação química poderá agir como um gatilho disparando outros processos degradativos. O outro aspecto da degradação mecânica que é muito importante é a degradação que ocorre durante o processamento, ou seja, com o polímero amolecido (com maior fluidez) ou acima de sua T_m . Nesse caso, tem-se um efeito mecânico associado à temperatura e pode-se chamá-lo de termomecânico. Do mesmo modo, a presença ou não de oxigênio afetará de forma marcante a degradação. Por exemplo, quando o processamento é feito em extrusora existe uma limitação para a difusão de oxigênio e os processos oxidativos não competem com a quebra de ligações e reticulação. No entanto, nos casos onde há alta disponibilidade de oxigênio, como no processamento em moinho aberto de rolos ou em misturador interno, favorece os processos oxidativos que competirão com a formação de ligações vinílicas e a reticulação [De Paoli, 2008].

3.1.7.2.4. QUÍMICA

A degradação química ocorre somente quando o polímero é exposto a algum agente químico muito agressivo, mas pode ocorrer também devido a contaminações durante o processo industrial (como resíduos de catalisador ou de iniciador, impurezas de monômeros, aditivos, etc.), ou mesmo por agentes externos de ataque químico (óleos lubrificantes, combustíveis, fluidos hidráulicos, contato com óxidos metálicos ou peças metálicas, ataque por poluentes atmosféricos, soluções de lavagem e de esterilização, etc.) [Mesquita, 2010].

A degradação iniciada por agentes químicos aparentemente só poderia ocorrer em situações muito pontuais onde o polímero estivesse exposto a um agente químico agressivo específico. No entanto, isso não corresponde à realidade porque todo e qualquer tipo de polímero produzido em escala industrial possui algum tipo de contaminante que pode iniciar a degradação por ataque químico. Esses contaminantes podem ser resíduos de catalisador ou de iniciador, impurezas do monômero, aditivos, etc. Alguns desses contaminantes não são reativos em atmosfera inerte e no escuro, mas quando expostos à luz e na presença de oxigênio se tornam eficientes pró-degradantes. Em outros casos o material polimérico é usado em contato com outros materiais, metais, por exemplo, que aparentemente são inertes, mas que podem ser quimicamente ativados por aquecimento. Dessa forma, a degradação química também precisa ser inicialmente classificada em duas maneiras: agentes externos de ataque químico e agentes químicos internos ao polímero. Como ressaltado acima, muito desses contaminantes serão ativados na presença de luz e/ou de calor, por isso utiliza-se os termos “fotoquímica” e “termoquímica” [De Paoli, 2008; Mesquita, 2010].

Muitas peças confeccionadas com materiais poliméricos ficam em contato direto com metais por meio de fixações (parafusos), buchas (insertos) ou como parte de uma peça mais complexa. Em fios e cabos elétricos ocorre o contato com o metal condutor ou com os conectores. Praticamente todos os metais formam camadas de óxidos em suas superfícies e muitos desses óxidos são catalisadores de processos de oxidação. Como a reação de oxidação é muito localizada na superfície em contato com o metal, é difícil detectar diretamente os produtos da oxidação. Outro tipo de ataque é causado por poluentes na forma gasosa (SO_2 e NO_2) ou em solução. Nesse caso também é difícil individualizar as reações químicas devido à complexidade de misturas que há na atmosfera em locais poluídos [De Paoli, 2008].

O uso de polímeros sempre implica na combinação de um grande número de compostos químicos, tais como: aditivos, cargas, adesivos, tintas, etc. Esses materiais serão expostos a uma grande diversidade de ambientes agressivos, como, por exemplo: poluentes atmosféricos, líquidos envasados, etc. Dessa forma, cada associação de efeitos tenderá a produzir um processo degradativo diferente [De Paoli, 2008].

3.1.8. ESTABILIZAÇÃO DO POLI(ETILENO)

Sabe-se que os materiais poliméricos estão sujeitos à degradação em vários estágios de sua vida útil, ou seja, durante a produção, o armazenamento, o processamento e o uso final. Basicamente, o envelhecimento de materiais poliméricos pode ser inibido ou retardado de duas formas [Sarti, 1999]:

- Modificação do material polimérico (exemplo: copolimerização com comonômeros estabilizadores);
- Adição de estabilizantes como componentes da formulação (aditivos).

Essa última forma de prevenir a degradação é a mais comumente utilizada devido, entre outros motivos, à flexibilidade do procedimento [Sarti, 1999; Feresin, 2005].

O tempo de vida útil de um material polimérico pode ser prolongado pela utilização de estabilizantes em sua formulação. No entanto, é necessário que se tenha conhecimento dos mecanismos de degradação do material e dos efeitos do estabilizante no material polimérico para que ele seja adequadamente formulado. Os estabilizantes devem ser eles próprios, estáveis à luz, ao calor, umidade, oxigênio, etc. Também é usual serem inodoros, não voláteis e sem gosto. Um bom estabilizante não deve migrar através da matriz polimérica e deve ser compatível com os materiais poliméricos e com outros aditivos da formulação [Sarti, 1999].

Na indústria de polímeros, uma ampla gama de aditivos é usada em todo o mundo. Os aditivos são aplicados para agregar valor aos materiais, melhorando sua processabilidade, desempenho e aspecto durante a produção e uso. Por exemplo, o retardante de chama é adicionado ao PEBDL, PEAD e PVC para oferecer características apropriadas para isolamento de fios, evitando a propagação do fogo. Devido ao alto coeficiente de fricção, filmes de poliolefinas tendem a aderirem uns aos outros durante o processamento e a aplicação de aditivos de deslizamento modifica as propriedades superficiais do filme e permite, assim, maior velocidade em linha de produção [Fuzail, 2008].

Alguns exemplos de aditivos: antioxidantes, agentes antiestático, agentes antiembaçantes, agentes emulsificantes, cargas, modificadores de impacto, lubrificantes, plastificantes, agentes de liberação, solventes, estabilizantes, espessantes e absorvedores de UV. Os aditivos podem ser orgânicos (exemplos: alquil fenóis, hidroxibenzofenonas), inorgânicos (exemplos: óxidos, sais, agentes de enchimento) ou organometálicos (exemplos: metalocarboxilatos, complexos de Ni, aceleradores de Zn) [Bart, 2005].

O termo estabilizante é usado para descrever uma ampla gama de compostos químicos que inibem processos degradativos em polímeros, causados por qualquer tipo de processo de iniciação. O termo antioxidante é usado para descrever os compostos químicos que inibem especificamente as reações de oxidação. O processo de estabilização, causado pela adição de estabilizantes, deve estar presente em todas as

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

etapas da vida de um material polimérico, desde a armazenagem do monômero, produção da resina, processamento, produção do artefato final e até o seu uso final e reciclagem. Os estabilizantes poderão atuar desativando os produtos reativos da degradação ou consumindo os produtos da reação de iniciação, impedindo a sua propagação. Em qualquer um dos casos, o aditivo age retardando o processo de degradação e não o eliminando. Procura-se classificar esses aditivos em função da reação que eles evitam ou retardam ou em função da etapa do processo onde eles atuam. A estabilização só pode ser evidenciada por meio de ensaios específicos que demonstram que o material polimérico aumentou o tempo no qual uma determinada propriedade de interesse permanece inalterada [De Paoli, 2008].

Uma questão importante que deve ser considerada *a priori* é, “qual é a concentração de estabilizantes que deve ser usada para obter o efeito desejado por um determinado tempo?”. Cada estabilizante tem um mecanismo de reação específico para inibir um processo de degradação, assim a concentração ideal vai depender do polímero, do modo de processamento, da aplicação, do estabilizante e do efeito desejado. De um modo geral, depois do aditivo sofrer as mudanças químicas inerentes ao processo de estabilização e ser consumido, ele vai se transformar em outro composto químico. Na maioria das vezes esse produto pode atuar como um pró-degradante. Em outros casos, uma alta concentração de estabilizante pode levar a formação de produtos que também atuam como pró-degradantes. Invariavelmente, há uma concentração limiar, acima da qual o efeito é constante ou será revertido, ou seja, o estabilizante passará a atuar como pró-degradante, como exemplificado na Figura 14. Essa concentração limiar varia de aditivo para aditivo, mas sempre ocorrerá [De Paoli, 2008].

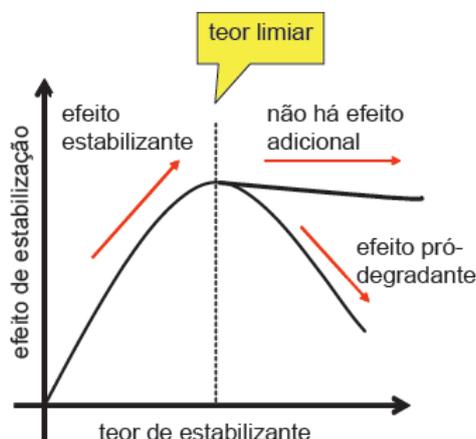


Figura 14: Representação esquemática da variação do efeito do estabilizante em função da sua concentração [De Paoli, 2008].

As propriedades mecânicas dos polímeros podem ser alteradas pela adição de cargas como fibra de vidro, pó de quartzo e outros. Plastificantes são usados em alguns tipos de polímeros para facilitar o processamento, reduzir a temperatura de transição vítrea, alterar a flexibilidade e a dureza [Munaro, 2000].

A Figura 15 apresenta, de forma esquemática, o processamento de materiais poliméricos (método usual) [Bart, 2005].

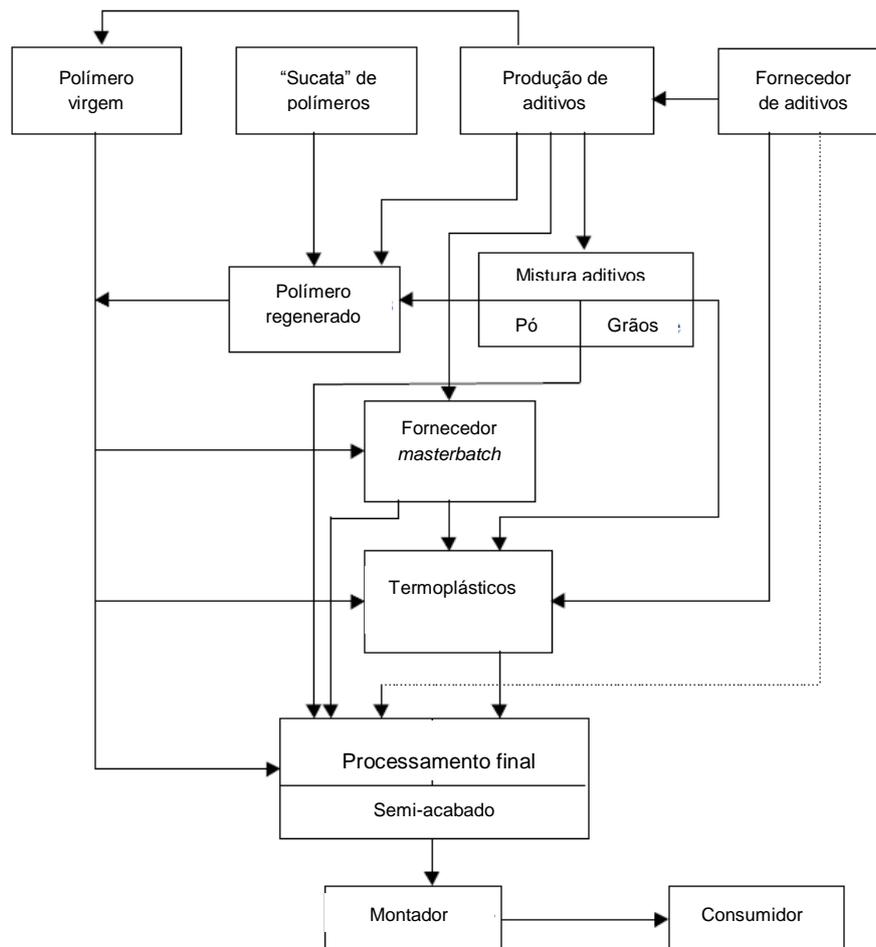


Figura 15: Método usual de fabricação de materiais poliméricos [Bart, 2005].

Quando dois ou mais estabilizantes são incorporados a um polímero, podem ocorrer diferentes interações, dependendo da estrutura e da reatividade das espécies formadas [Volponi, 2002]:

- Efeito aditivo: quando a estabilização alcançada pelo sistema polimérico é a soma da estabilização oferecida pelos estabilizantes separadamente;
- Efeito antagônico: quando a estabilização alcançada pelo sistema polimérico é menor que a soma da estabilização oferecida pelos estabilizantes separadamente;
- Efeito sinérgico: quando a proteção oferecida ao sistema polimérico é superior à soma da estabilização dada pelos estabilizantes separadamente.

Como exemplo, os estabilizantes derivados de aminas estericamente impedidas (HALS – *Hindered Amine Ligth Stabilizer*) têm mostrado interações negativas com antioxidantes primários fenólicos e, conseqüentemente, efeitos antagônicos têm sido considerados [Volponi, 2002].

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Três aspectos importantes devem ser levados em consideração na escolha de um estabilizante: a sua solubilidade na matriz polimérica, o seu coeficiente de difusão na massa polimérica e a sua estabilidade frente aos produtos da degradação do polímero ou ao meio ao qual o polímero está exposto. As questões da estabilidade e da solubilidade dos aditivos estabilizantes (e dos aditivos em geral) devem ser consideradas tanto quando o polímero está no estado fundido, durante o processamento, como quando o polímero está na sua temperatura de uso, no caso de polímeros semicristalinos abaixo da temperatura de fusão ou elastômeros acima de sua temperatura de transição vítrea [De Paoli, 2008].

A escolha do aditivo estabilizante mais adequado sempre corresponde a um compromisso de propriedades. Assim, é necessário usar uma mistura de aditivos que preencham todos os requisitos para uma maior durabilidade do efeito estabilizante e do polímero. Naturalmente que a combinação ideal de aditivos para uma peça de baixa espessura será muito diferente da combinação a ser usada em uma peça espessa. Ou seja, os mecanismos de perda de aditivo serão muito dependentes da geometria da peça; a volatilização será muito mais favorecida em filmes do que em placas. O mesmo é válido para a espécie química que fica em contato com o polímero; uma tubulação para o transporte de um fluido polar ou um apolar. Assim, a combinação de estabilizantes a ser usada tem que ser avaliada em termos do mecanismo de degradação do polímero que está sendo estabilizado, da sua forma de processamento, das dimensões da peça e das suas condições de uso [De Paoli, 2008].

A escolha do melhor sistema de estabilização, para um determinado polímero e sua aplicação, é uma tarefa árdua e que vem exigindo intensos estudos dos pesquisadores, principalmente no desenvolvimento e aperfeiçoamento de métodos de ensaio que possam dar respostas rápidas e seguras quanto à expectativa de vida do polímero [Volponi, 2002].

A seguir são apresentados alguns dos aditivos mais aplicados em poli(etileno), mais especificamente em isoladores poliméricos, objeto deste estudo.

3.1.8.1. ANTIOXIDANTES

Os antioxidantes são classificados em função da sua forma de atuação, como segue abaixo [Munaro, 2000]:

- Antioxidantes primários ou terminadores de cadeia: inibem a oxidação interceptando os radicais hidroperóxidos livres (Figura 16) que propagam as reações de degradação do polímero. Como exemplo tem-se fenóis estericamente impedidos e aminas aromáticas secundárias;

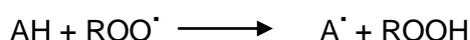


Figura 16: Representação geral do mecanismo de atuação de antioxidantes primários [Munaro, 2000].

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

- Antioxidantes secundários ou decompositores de peróxido: decompõem as moléculas de peróxido em não-radicaais, ou seja, em produtos estáveis (Figura 17). Exemplos desse tipo de aditivos são os fosfitos e tioésteres.

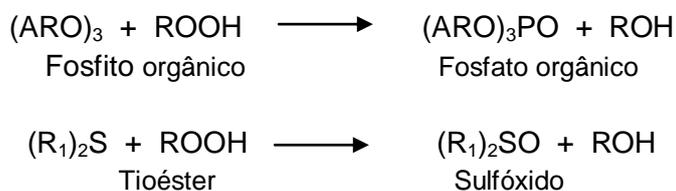


Figura 17: Esquema do mecanismo de atuação dos antioxidantes secundários [Munaro, 2000].

O aditivo antioxidante ideal deveria ser altamente solúvel no polímero, ter um alto coeficiente de difusão, ser quimicamente estável e totalmente resistente a perdas por evaporação, lixiviação ou solubilização na superfície do polímero. Obviamente que esse aditivo ideal não existe, porque uma molécula com alta mobilidade (alto coeficiente de difusão) seria perdida por evaporação ou lixiviação mais facilmente [De Paoli, 2008].

Nas poliolefinas, os antioxidantes são consumidos muito mais rapidamente na foto-oxidação do que na termo-oxidação [Ribeiro, 2004].

3.1.8.2. COLORANTES

Os aditivos utilizados para conferir cor são denominados colorantes, podendo ser classificados como pigmentos e corantes. Existe uma confusão quanto ao uso desses termos, sendo que em muitas situações são considerados sinônimos. A diferença básica entre pigmentos e corantes está no tamanho de partícula e na solubilidade no meio em que é inserido. Os pigmentos possuem, em geral, tamanho de partícula maior e são insolúveis no polímero, enquanto que corantes são moléculas solúveis no polímero. A solubilidade de um determinado colorante pode ser determinada pela presença de certos grupos químicos na estrutura do composto, os quais podem ocasionar as diferenciações entre pigmentos e corantes. Em muitos casos, um colorante pode atuar como pigmento para um determinado polímero e como corante para outro. Isto ocorre porque a solubilidade depende diretamente da interação existente entre as moléculas do colorante e do polímero [Saron & Felisberti, 2006].

Os agentes de cor ou colorantes são aditivos introduzidos no polímero com o fim específico de promover a absorção de luz, promovendo o efeito da cor. Nesse caso, a absorção de luz está localizada no aditivo e a faixa de energia a ser absorvida é determinada pela sua cor, ou seja, isso significa que ele absorve todos os outros comprimentos de onda na faixa do visível e reflete ou transmite o comprimento de onda que se vê. Por exemplo, um pigmento ou corante que produz a cor azul absorve toda a faixa de comprimentos de onda do visível, exceto a luz azul. O agente de cor pode evitar a degradação fotoquímica agindo como um filtro ou formando estados excitados, que serão desativados de forma inofensiva ao polímero. O agente de cor também poderá induzir a fotodegradação atuando como iniciador ou sensibilizador e provocando reações fotoquímicas [De Paoli, 2008].

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No sentido da aplicação, ambos, pigmentos e corantes apresentam vantagens e desvantagens. Os corantes não são abrasivos, mostram alta capacidade de absorção luminosa e permitem que polímeros transparentes não percam essa propriedade. Porém, a mesma solubilidade confere aos corantes a capacidade de migrar para a superfície do material, causando mudanças na coloração do produto e, ainda, podendo sublimar e manifestar toxicidade. O preço dos corantes normalmente é mais alto que os dos pigmentos. Já os pigmentos não migram, não sublimam, tem custo mais baixo e apresentam baixa toxicidade, porém são geralmente abrasivos, difíceis de dispersar e quando incorporados, tornam o material opaco. Outra classificação dos colorantes pode ser feita com relação a estrutura química. Nesse caso, os colorantes são subdivididos em orgânicos e inorgânicos [Saron & Felisberti, 2006].

Para que um composto orgânico apresente cor é preciso que sua estrutura química possibilite ressonâncias eletrônicas, sendo capaz de absorver radiações eletromagnéticas na região do espectro visível. Para o composto orgânico colorido ser utilizado como colorante para polímeros, deve apresentar características como estabilidades térmica, química e mecânica. Enfim, deve ser estável nas condições normalmente empregadas no processamento do polímero. Duas estruturas básicas definem os principais grupos de colorantes orgânicos: os do tipo azo e os policíclicos [Saron & Felisberti, 2006].

Os colorantes inorgânicos possuem uma aplicação muito extensa e frequentemente são combinados com colorantes orgânicos. A alta estabilidade química e o alto poder de tingimento são propriedades comuns entre os colorantes inorgânicos. As características reológicas do polímero normalmente são pouco afetadas por um colorante inorgânico, sendo uma vantagem em relação à maioria dos colorantes orgânicos nas mesmas condições de processamento. Uma das desvantagens dos colorantes inorgânicos é a limitação de tonalidades. A gama de cores conseguida apenas com colorantes inorgânicos é muito limitada. Os colorantes inorgânicos são representados principalmente por complexos de metais de transição. Apesar de quase todos os metais de transição serem capazes de formar substâncias coloridas, nem todas podem ser utilizadas como colorantes. Mesmo os tradicionalmente utilizados podem apresentar problemas de aplicação em determinadas situações. Como representantes dos pigmentos coloridos podemos citar os compostos contendo molibdênio, cádmio, ferro, cromo, cobalto e níquel [Saron & Felisberti, 2006].

Os pigmentos que atuam na estabilização de polímeros também são conhecidos como agentes de ocultação. O mecanismo de ação desses pigmentos depende de suas características espectrais. Os pigmentos escuros atuam como um corpo negro, absorvendo radiações energéticas (UV) que provocam a degradação do material, emitindo radiações menos energéticas e não alterando a estrutura do polímero. Pigmentos brancos refletem a luz incidente no polímero, a qual é capaz de provocar degradação e, por isso, também podem atuar como agentes de ocultação. Frequentemente os pigmentos de cores escuras são mais eficazes para a estabilização de polímeros que os de cores claras. Dentre os pigmentos inorgânicos não coloridos mais utilizados destacam-se o dióxido de titânio (branco) e o negro de fumo (preto). O negro de fumo é um dos aditivos mais usados em polímeros. Formado da combustão incompleta de uma variedade de substâncias orgânicas, normalmente gás ou óleo, o

negro de fumo encontra-se no mercado em diferentes granulometrias. Esse pigmento é considerado um material policristalino e sua interação com a matriz do polímero depende muito da natureza dos grupos de superfície, tais como quinonas, fenóis, carboxifenóis, lactonas, etc. [Saron & Felisberti, 2006].

Além de atuar como pigmento preto, o negro de fumo é conhecido pela sua excelente ação na estabilização foto-oxidativa de termoplásticos e borrachas. Sua eficiência na estabilização aumenta com o aumento da concentração (até o teor limiar) e diminui com o tamanho de partícula de pigmento. Sua atividade é considerada multifuncional, como, por exemplo, atua como eficiente absorvedor de luz UV/Vis, opera como doador ou receptor de espécies químicas em processos de rompimento de cadeias, desativa espécies químicas em estados excitados de energia e decompõe hidroperóxidos [Saron & Felisberti, 2006; Salem, 2001].

Quando o negro de fumo é adicionado ao poli(etileno), o compósito resultante pode se tornar um semiconductor ou manter as propriedades de isolamento elétrico da matriz, dependendo somente da quantidade adicionada. Se a adição for da ordem de 3% (m/m), a resistividade elétrica do poli(etileno) não será alterada, porém, concentrações superiores a esse valor poderão aumentar a condutividade elétrica do material. A adição de concentrações até 3% (m/m) de negro de fumo dá ao material final uma proteção contra a degradação causada pela ação da radiação ultravioleta e a degradação térmica. A interação entre as partículas do negro de fumo (NF) e a matriz polimérica limita-se fundamentalmente a interações superficiais, logo, quanto maior a área superficial do NF, maior será o número de interações entre a matriz e o particulado [Kowalski *et al.*, 2009].

3.1.8.3. FOTOESTABILIZANTES

Sabe-se que o poli(etileno) não absorve radiação UV em valores superiores a 250nm, aproximadamente. Como a radiação solar que alcança a superfície terrestre possui comprimentos de onda superiores a 290nm, a iniciação da fotodegradação desses polímeros é atribuída à absorção de radiação UV por impurezas cromóforas, como resíduos de catalisador e hidroperóxidos gerados durante o processamento. A absorção da radiação UV por esses cromóforos inicia uma série de reações químicas foto-oxidativas, que geram grupos químicos como carbonila e hidroperóxidos e provocam reações de cisão de cadeia e/ou de reticulação [Fechine *et al.*, 2006].

Para tornar os polímeros resistentes a exposições prolongadas à radiação luminosa, em comprimentos de onda superiores a 250nm (ou a 330nm no caso da radiação solar), é necessário usar aditivos fotoestabilizantes. Esses aditivos são divididos em quatro categorias, segundo o seu modo de ação [De Paoli, 2008]:

- Absorvedores de UV: atuam absorvendo a energia luminosa na região do ultravioleta e a dissipando em forma de energia térmica, por meio de reações químicas, a partir do estado excitado, que regeneram o estado fundamental da molécula do absorvedor;
- Filtros: filtram a luz de comprimento de onda que possa provocar reações fotoquímicas na superfície do polímero;

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

- Supressores de estados excitados (*quenchers*): possuem estados excitados de energia mais baixa que os estados excitados localizados nos polímeros responsáveis pelos processos degradativos. Ocorre transferência de energia entre esses estados excitados;

- Estabilizantes contra luz tipo aminas com impedimento estérico (HALS): são aminas com impedimento estérico cuja ação estabilizante é ativada por uma reação fotoquímica. O mecanismo de estabilização é autorregenerativo.

A molécula base para a maioria dos absorvedores de UV é a 2-hidroxibenzofenona. Outras moléculas que atuam como absorvedor de UV com um mecanismo semelhante à hidroxibenzofenona são os derivados do hidroxifenilbenzotriazol e aqueles baseados em 2-hidroxifeniltriazinas. Todas essas moléculas que atuam como absorvedoras de ultravioleta possuem uma forte absorção na região de comprimentos de onda entre 230 e 330nm [De Paoli, 2008; Feresin, 2005].

Os filtros têm uma forma de ação diferente dos absorvedores, pois impedem que a radiação atinja o polímero, evitando assim que sejam iniciadas as reações de formação de radicais livres. O filtro mais comum é o dióxido de titânio na forma cristalina rutilo com tamanho de partícula menor que 100nm, ou seja, com distribuição de tamanho de partícula abaixo da usada para pigmentação. Outro aditivo que atua como filtro é o negro de fumo, igualmente com tamanho de partícula abaixo de 100nm. Como o negro de fumo é preto, ele absorve luz em toda a faixa espectral do visível e impede que essa luz atinja o polímero iniciando o processo de degradação [De Paoli, 2008].

Supressores de estado excitado ou *quencher* têm um modo de ação passivo, pois não sofrem reações químicas. A estabilização nesse caso é um processo fotofísico e não fotoquímico. A vantagem dos *quenchers* é que a sua ação independe da espessura da amostra. Assim, eles podem ser usados em filmes finos e fibras [De Paoli, 2008].

Estabilizantes contra luz tipo HALS representam o maior avanço na área de estabilização de polímeros contra os efeitos da irradiação UV. Esses estabilizantes começaram a ser estudados por volta de 1985 e passaram a ser largamente usados. Praticamente todos os HALS disponíveis no mercado de estabilizantes são moléculas de alta massa molar, ou seja, com baixo coeficiente de difusão na massa polimérica. Existe uma vasta literatura a respeito do uso dos HALS nos diversos tipos de polímeros e nas mais diversas aplicações. De um modo geral, essas moléculas de HALS de alta massa molar são mais indicadas para peças de baixa espessura [De Paoli, 2008]. As HALS atuam como eficiente estabilizante à luz UV, como também antioxidante térmico [Feresin, 2005].

Muitos fotoestabilizantes são multifuncionais com relação ao seu modo de operação e sua utilização depende de: compatibilidade com o polímero, formação de cor, difusão do estabilizante na matriz, fotodecomposição ou fotoestabilidade do estabilizante e absorção ou não do estabilizante pelas cargas contidas no polímero. No caso dos fotoestabilizantes a questão do coeficiente de difusão ainda é mais crítica do que nos antioxidantes. A fotodegradação é um fenômeno superficial e o fotoestabilizante tem

que se localizar próximo à superfície da peça para ter eficiência, porém não deve ser perdido por evaporação ou lixiviação [De Paoli, 2008].

3.1.8.4. DESATIVADORES DE METAIS

Os metais podem acelerar de forma considerável os processos de degradação de poliolefinas. Isso tanto é válido para resíduos de metais dos catalisadores usados na polimerização quanto para o contato com metais depois da peça processada. Os metais que possuem diferentes estados de oxidação com relativa estabilidade são catalisadores muito ativos para a reação de decomposição de peróxidos, acelerando o processo degradativo, de acordo com as reações abaixo (Figura 18) [De Paoli, 2008]:



Figura 18: Representação esquemática da decomposição de peróxidos pela presença de metais [De Paoli, 2008].

A presença de íons de ferro, cobalto, manganês, cobre, titânio, cério ou outros metais de transição, aumenta a velocidade de decomposição dos hidroperóxidos, aumentando a velocidade de oxidação dos polímeros. Para desativar os metais é necessário reagí-los com moléculas que formem complexos estáveis, particularmente no caso dos íons de cobre. A característica do desativador de metais é a presença de molécula de fenol impedido ou de anel aromático e de sítios básicos de Lewis para a coordenação ao metal [De Paoli, 2008; Dalmolin, 2007].

3.1.8.5. RETARDANTES DE CHAMA

A combustibilidade do poli(etileno) é corrente, incendiando-se sob a ação do fogo, continuando a arder com chama pouco brilhante, inclusive depois de retirado da fonte de calor, e soltando gotas de material inflamado [Torres, 2007].

Segundo a ASTM E176-12, o termo retardante de chama é aplicado a aditivos ou revestimentos que, quando adicionados a materiais combustíveis, retardam a ignição, a combustão e a propagação de chama do mesmo quando exposto ao fogo.

A maior aplicação para o retardante de chama em poli(etileno)s concentra-se em aplicações elétricas e eletrônicas, bem como filmes para embalagem e construção. Os retardantes de chama são usados em materiais poliméricos porque eles aumentam a resistência do material à ignição e uma vez ocorrida a ignição, a propagação das chamas é abrandada. Um material plástico combustível torna-se inflamável pela incorporação de tal aditivo. Logo, esse material resiste às chamas por um longo período de tempo, leva mais tempo para queimar e gera menos calor em comparação com o mesmo material não aditivado. Isto permite um tempo maior de reação para conter e extinguir um incêndio [Papazoglou, 2004].

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O uso dos chamados aditivos retardantes de chama consiste na incorporação física de determinadas substâncias, durante a etapa de processamento dos polímeros. Essa técnica tem a vantagem de não ser diretamente ligada ao processo de manufatura dos polímeros, fator que aumenta consideravelmente o leque de possibilidades na busca de novos materiais. Um retardante de chama deve inibir ou suprimir o processo de combustão. Dependendo de sua natureza, um retardante de chama pode atuar fisicamente, quimicamente ou de ambas as formas nas fases sólida, líquida ou gasosa; interferindo com uma etapa particular do processo de queima [Gallo & Agnelli, 1998].

Tradicionalmente, tanto compostos halogenados com trióxido de antimônio como agente sinérgico, quanto compostos de fósforo têm sido usados como aditivos para termoplásticos. Compostos inorgânicos com elevado teor de água, tal como o hidróxido de magnésio e alumina tri-hidratada (ATH), também são utilizados. A adição de compostos de baixa massa molar que atuam como agentes de enchimento ou plastificante ao polímero prejudicam as propriedades mecânicas e aparência do mesmo. O processamento pode tornar-se mais complicado, especialmente na produção de peças complexas ou muito finas. O sucesso da aplicação de retardantes de chama em termoplásticos depende de um bom balanceamento em sua formulação [Papazoglou, 2004].

Aditivos inorgânicos como a ATH e sílica também são amplamente utilizados para aumentar a resistência do polímero ao trilhamento elétrico e a erosão. Entretanto, não é bem conhecida a quantidade de aditivo necessária para uma operação satisfatória, a qual depende da formulação (polímero base, tratamento dos aditivos, etc.). Além disso, aditivos inorgânicos contendo água de hidratação oferecem maior resistência ao *tracking* e erosão, quando comparados aos aditivos não hidratados. No caso da ATH, ela se decompõe em alumina e água a 220°C, onde a água produzida ajuda no arrefecimento da superfície do isolador o que pode eliminar o arco elétrico, evitando assim a degradação da superfície. O tamanho da partícula do aditivo tem influência sobre a corrente de fuga no isolador, um tamanho ótimo de partícula fornece um baixo nível de corrente de fuga. Uma corrente de fuga menor permite uma recuperação mais rápida da hidrofobicidade. Após o envelhecimento, alguns isoladores apresentam-se com uma aparência branca “gizada” causada pela difusão da ATH do seio do material para a superfície, ocorrendo geralmente no lado de maior incidência solar [Spellman *et al.*, 1999; Amin *et al.*, 2007a ; Bashir & Ahmad, 2008; Amin, 2007; Queirós, 2013].

A Tabela 3 apresenta a temperatura de ignição para vários polímeros, incluindo o poli(etileno).

Tabela 3: Temperatura de ignição de vários polímeros [adaptado de Papazoglou, 2004].

Polímero	Temperatura de ignição (°C)
PE	349
PVC	454
PS*	488 a 496
PMMA*	450 a 462
PA*	424
PES*	560
PTFE*	530

* PS: Poli(estireno); PMMA: Poli(metacrilato de metila); PA: Poli(amida); PES: Poli(éter sulfona); PTFE: poli(tetrafluoretileno).

3.2. SISTEMA DE DISTRIBUIÇÃO DE ENERGIA ELÉTRICA

Um sistema de energia elétrica pode ser dividido basicamente em três níveis [Coelho, 2010]:

- Geração;
- Transmissão;
- Distribuição.

A energia é gerada em usinas hidrelétricas, térmicas, nucleares, etc. e transmitidas aos centros de carga através das linhas de transmissão e/ou sub-transmissão, dependendo do tamanho do sistema. As linhas de transmissão operam em níveis de tensão superiores a 138kV e as linhas de sub-transmissão entre 34,5 e 138kV. A partir de subestações abaixadoras, denominadas subestações de distribuição, a energia elétrica é entregue aos consumidores finais de pequeno e médio porte, através das redes de distribuição que operam em níveis de tensão entre 13,8 e 34,5kV (entre fases), nos circuitos primários e entre 110 e 220V (fase/neutro) nos circuitos secundários. Conseqüentemente, as redes de distribuição são mais numerosas e possuem estrutura bastante complexa se comparadas às linhas anteriormente mencionadas [Coelho, 2010].

A Figura 19 apresenta um diagrama genérico de um sistema de geração, transmissão e distribuição de energia elétrica.

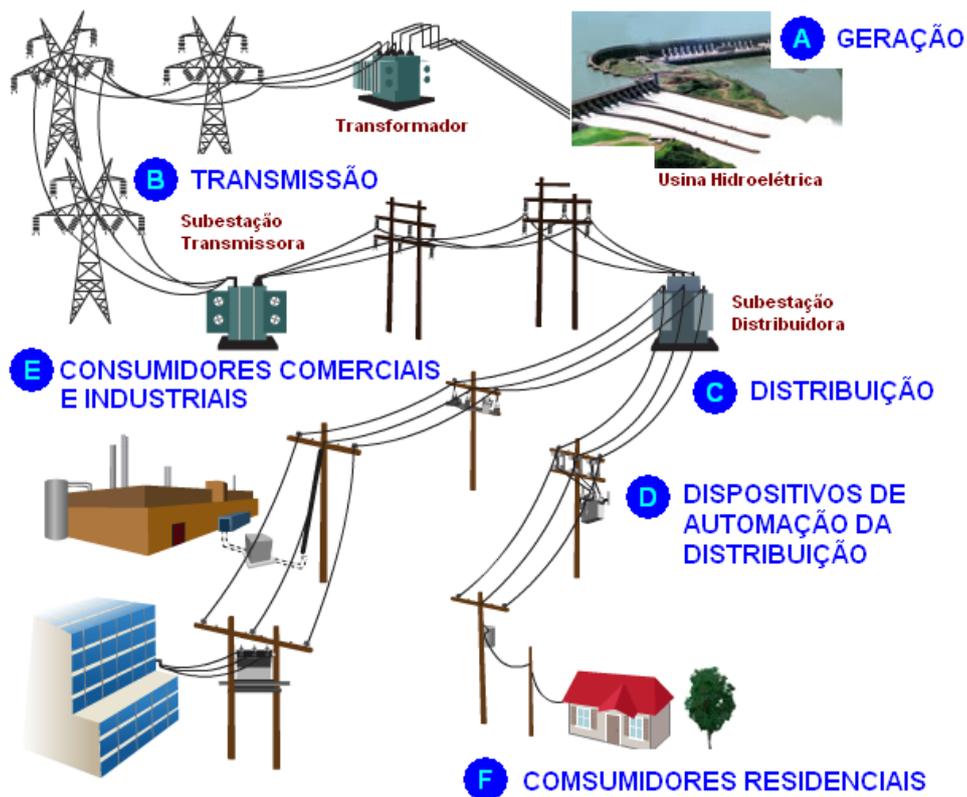


Figura 19: Diagrama genérico de um sistema de geração, transmissão e distribuição de energia elétrica [Leão, 2009].

Segundo a Resolução nº 505 de 26 de novembro de 2001 da Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), os níveis de tensão de distribuição são classificados da seguinte forma:

- Alta tensão de distribuição (AT): tensão nominal* igual ou superior a 69kV
- Média tensão de distribuição (MT): tensão nominal* superior a 1kV e inferior a 69kV
- Baixa tensão de distribuição (BT): tensão nominal* igual ou inferior a 1kV

(*Tensão Nominal: valor eficaz de tensão pelo qual o sistema é projetado, expresso em volts ou quilo volts).

O objetivo de um sistema de distribuição é fornecer energia elétrica aos consumidores de uma determinada região, com qualidade. Segundo a ANEEL, o termo qualidade está relacionado com qualquer desvio que possa ocorrer na magnitude, forma de onda ou frequência da tensão e/ou corrente elétrica e com as interrupções de natureza permanente ou transitória que afetam o desempenho da transmissão, distribuição e utilização da energia elétrica [Coelho, 2010].

No Brasil a maior parte da energia elétrica é distribuída por meio de redes aéreas. Existem dois tipos de redes aéreas primárias utilizadas: a convencional e a compacta protegida (Figuras 20 e 21). A rede aérea convencional utiliza condutores nus apoiados

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

sobre isoladores em cruzetas de diversos materiais. A rede compacta protegida é uma rede aérea de distribuição de energia elétrica instalada em postes nas vias públicas e composta basicamente de três condutores cobertos com uma camada de material isolante polimérico, sustentados por um cabo de aço e separados por meio de espaçadores, também de material polimérico [Fagundes, 2008].

Um terceiro tipo de rede aérea é chamado de rede aérea isolada, onde são utilizados três condutores isolados, blindados, trançados e reunidos em torno de um cabo mensageiro de sustentação [Velasco, 2003].

As primeiras experiências com cabos cobertos em redes aéreas (rede compacta protegida), realizadas no Brasil no final da década de 80, foram das concessionárias CEMIG, COPEL e Eletropaulo na classe de tensão de 13,8kV [Roncolato, 2010].



Figura 20: Fotografia de estrutura aérea convencional [Azevedo, 2010].

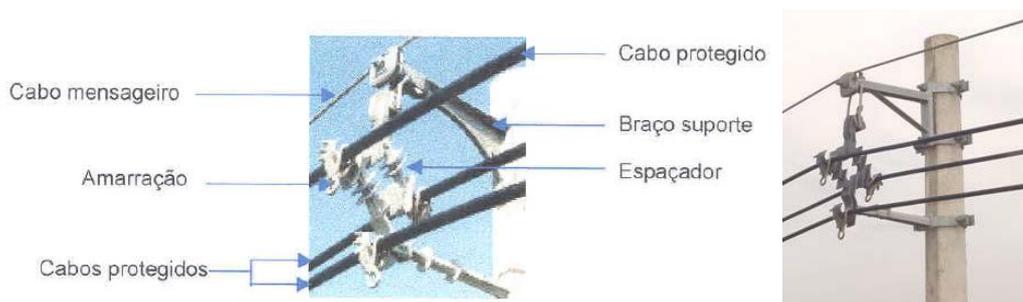


Figura 21: Vistas da montagem de uma rede compacta [Munaro, 2000; Roncolato, 2010].

As linhas aéreas de transmissão de energia elétrica consistem, fundamentalmente, de duas partes distintas: uma parte ativa, composta pelos cabos condutores e uma parte passiva, constituída pelos isoladores, ferragens e estruturas, que asseguram o afastamento dos condutores do solo e entre si [Godoy, 2007].

As estruturas suporte das redes aéreas compõem-se basicamente de postes, cruzetas e ferragens e apresentam diferentes configurações em função do tipo de rede, se urbana ou rural, ou de aspectos técnico-econômicos. Os tipos mais comuns de postes utilizados

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

são os de concreto e de madeira (eucalipto preservado). Os comprimentos variam de 9 metros, para redes secundárias (baixa tensão) até 20 metros, para casos especiais como travessias de rodovias. Porém os comprimentos mais comuns encontrados em redes aéreas de distribuição são 10 e 11 metros, redes urbanas mistas (baixa e média tensão) e 12 metros em redes rurais e circuitos duplos [Coelho, 2010].

Em 2020, estima-se que o consumo de eletricidade será 61% superior ao ano de 2010, atingindo 730tWh. A extensão do sistema de transmissão interligado, da ordem de 100.000km em 2010, irá evoluir para cerca de 142.000Km em 2020. Ou seja, o equivalente a quase a metade do sistema hoje existente será construído nos próximos anos [Tolmasquim, 2012].

3.3. ISOLADORES POLIMÉRICOS

Os isoladores poliméricos apresentam crescente aplicação em ambiente externo, sendo aplicado tanto no nível de transmissão quanto de distribuição [Ehsani, 2004].

Os sistemas de isolamento, presentes na geração, transmissão e distribuição de energia elétrica devem, idealmente, impedir a circulação de corrente entre áreas vizinhas submetidas a diferentes potenciais [Germano, 2010].

Nesse item são abordados alguns tópicos relacionados aos isoladores poliméricos, como histórico, principais características, apresentação de alguns tipos de isoladores e acessórios mais utilizados no sistema elétrico.

3.3.1. HISTÓRICO

Os primeiros isoladores a serem produzidos foram os cerâmicos, fabricados no Reino Unido a partir de 1840 por Stiff Doulton. Com a invenção de suspensão para isoladores, logo foi possível a transmissão de energia em alta tensão, com o aumento mais expresso da utilização de isoladores e uma variedade cada vez mais crescente de materiais e formas para os mesmos [Protzek, 2010].

Os primeiros polímeros utilizados como isoladores elétricos foram as resinas epóxi bisfenol e cicloalifáticas. Essas foram introduzidas comercialmente em meados dos anos 1940 [Sharma, 2001].

A primeira aplicação prática do poli(etileno) como material isolante foi como isolador de cabos de comunicação em submarinos e cabos de radares, oferecendo grande vantagem tecnológica durante a II guerra mundial. Nessa aplicação, sua alta rigidez dielétrica e o baixo fator de perda provaram ser inestimáveis [Peacock, 2000].

Entre 1960 e 1970, pesquisadores tiveram dificuldade de introduzir no mercado os isoladores poliméricos por serem mais caros e por se tratar de uma tecnologia relativamente nova. Em contrapartida, os isoladores de porcelana e de vidro, já tinham um histórico de vida útil no campo bem conhecida [Coser, 2009]. As primeiras gerações

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

de isoladores poliméricos comercialmente disponíveis, para uso em linhas de transmissão de energia elétrica, datam de 1975 [Noronha, 2010].

A substituição dos isoladores de porcelana e vidro pelos poliméricos deu-se a partir do momento em que os isoladores não cerâmicos passaram a ter menor custo, menor peso e melhor desempenho em ambientes com grande concentração de contaminação [Pinheiro, 2008].

Uma das maiores vantagens dos isoladores poliméricos, em relação aos cerâmicos, é a capacidade de manter a sua hidrofobicidade, mesmo em ambientes poluídos. Hidrofobicidade é a propriedade que permite a superfície do material repelir a água, evitando a formação de uma película de água, assim, ela reduz as correntes de fuga [Neri, 2005]. A hidrofobicidade confere ao isolador a capacidade de, quando em contato com a umidade, dificultar a formação de uma camada uniforme de água sobre sua superfície, limitando a passagem da corrente de fuga [Souza & Lopes, 2008].

Abaixo são apresentadas mais algumas vantagens dos isoladores poliméricos comparados aos cerâmicos [Bezerra *et al.*, 2010a; Pinheiro, 2008].

- Menor peso (facilidade de manuseio e transporte);
- Reduzida área exposta ao vento e contaminação;
- Resistência à fadiga causada pelas vibrações eólicas;
- Melhor desempenho em áreas de vandalismo;
- Melhor desempenho em áreas sob poluição industrial e marinha;
- Boa distribuição do potencial elétrico, por não possuírem componentes condutivos intermediários;
- Menor custo de instalação;
- Aplicação em compactação;
- Aplicações especiais.

A maior leveza dos isoladores poliméricos nos sistemas de transmissão permite a utilização de torres menos robustas e, portanto, de custo mais baixo ou um aumento na tensão de transmissão sem necessidade de troca das torres já existentes. Permite, também, um aumento na distância entre as fases ou entre fases e o solo; evita-se o uso de guindastes muito grandes para sua manipulação e reduz os custos de manutenção como, por exemplo, a lavagem dos isoladores, requeridas por isoladores cerâmicos, sujeitos a condições de severa poluição [Pinheiro, 2008].

A seguir algumas desvantagens em relação aos isoladores cerâmicos [Bezerra *et al.*, 2010a; Pinheiro, 2008]:

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

- Envelhecimento;
- Tempo de vida útil de difícil determinação;
- Experiência relativamente limitada;
- Dificuldade de monitoramento e diagnóstico;
- Mais suscetível a danos decorrentes de atividades elétricas (corona, descargas parciais e arcos de potência);
- Menor resistência aos raios ultravioleta.

Diferentemente dos isoladores de vidro temperado, que se estilhaçam quando quebrados, os isoladores poliméricos muitas vezes não apresentam, aparentemente, indícios de que houve uma falha interna. Assim, uma inspeção feita do solo pode não detectar problemas no isolador. É difícil avaliar a expectativa de vida do isolador e seu comportamento em longo prazo é desconhecido. Eles estão sujeitos a alterações químicas em seu revestimento devido às condições ambientais ou à formação de arcos elétricos em sua superfície [Neri, 2005]. Deseja-se que a expectativa de vida útil dos isoladores poliméricos atinja os mesmos níveis dos isoladores cerâmicos.

Nos últimos 15 anos mais de 27 países têm utilizado os isoladores poliméricos, sendo a maior utilização na América do Norte, Europa e China. Os isoladores poliméricos estão sendo amplamente adaptados ao sistema de energia elétrica. Na Irlanda, os isoladores poliméricos estão substituindo os isoladores de vidro em 75% de todas as aplicações em linhas de 20KV rms (rms – valor eficaz). No Brasil, a substituição de isoladores cerâmicos pelos poliméricos começou em 1987. Eles têm evitado graves falhas nas redes elétricas, o que ocorria com mais frequência quando eram utilizados os isoladores de porcelana ou de vidro, ocasionando, assim, uma redução de custo na manutenção nas linhas de transmissão [Coser, 2009; Pinheiro, 2008; Noronha, 2010].

A busca por um sistema de transmissão compacto e eficiente aumentou nos últimos anos. O aumento do uso de isoladores poliméricos é uma realidade que tem se intensificado nas últimas décadas em todo o mundo. Esse aumento é devido às suas vantagens quando comparado com os isoladores cerâmicos. Apesar dessas características, existem algumas preocupações relacionadas aos isoladores poliméricos, por exemplo, a diversidade de formas e materiais utilizados na fabricação desses, tornando-os difíceis de padronizar, também as incertezas relacionadas com a sua vida útil, a necessidade de técnicas mais adequadas de teste, etc. Assim, é importante encontrar maneiras de avaliar as condições de isoladores, por meio de ensaios em laboratório, simulações computacionais ou utilizando equipamentos adequados [Habiballah, 2010].

3.3.2. CARACTERÍSTICAS DOS ISOLADORES

Isoladores ou dielétricos são materiais com alta capacidade de resistir ao fluxo de corrente elétrica. Esses materiais têm os elétrons fortemente ligados aos núcleos dos seus átomos, sendo necessária uma grande energia para retirar e movimentar os elétrons em materiais isolantes. Os isoladores, em geral, são aplicados a sistemas elétricos com a função de manter a distância de isolamento entre duas estruturas com potenciais elétricos diferentes, impedindo uma circulação indesejável de corrente, além de ajudar na sustentação mecânica dos cabos entre duas estruturas. Os tipos mais usados de isoladores são os cerâmicos e poliméricos. Esses isoladores têm ligação direta com os índices de segurança nas redes de transmissão elétrica, podendo influenciar diretamente nesses índices: Duração Equivalente de Interrupção por Unidade Consumidora (DEC) e Frequência Equivalente de Interrupção por Unidade Consumidora (FEC), usados pelas companhias elétricas para medir o índice de qualidade [Protzek, 2010; Rocha Barros *et al.*, 2013].

O isolador polimérico deve apresentar ótimas características mecânicas, tendo em vista a natureza severa do trabalho que irá realizar suportando alta, média ou baixa tensão. Para tanto, ele deve ser rígido e apresentar a superfície lisa. Seu desenho deve ser tal que minimize o acúmulo de linhas de água na superfície, o que não permitirá a corrente de fuga na superfície do isolador. Seu desempenho eletromecânico deve-se manter estável em quaisquer condições de umidade, temperatura, chuva, poeira, gases, etc. [Coser, 2009].

O desempenho dos isoladores em campo mostra-se dependente da combinação de vários fatores, dentre os quais, pode-se incluir os aspectos ambientais, o tipo de material que constitui o isolador e as condições de operação da rede elétrica [Noronha, 2010]. A seleção do polímero mais adequado para a aplicação pretendida depende dos requisitos e condições de operação do sistema [Du & Liu, 2010].

No caso de isolamento elétrico é desejável que a constante dielétrica e o fator de perda sejam tão baixos quanto possível, e que o material apresente ainda alta resistividade, boa resistência dielétrica e resistência à formação do arco elétrico. O poli(etileno) atende a esses requisitos e à um custo muito razoável, portanto, é amplamente utilizado em aplicações elétricas [Peacock, 2000].

A resistividade pode ser definida pelo grau de oposição que o material oferece à passagem de corrente elétrica, enquanto rigidez dielétrica, segundo Saraiva (1988), é a propriedade do material de se opor à descarga elétrica através de sua estrutura. A diferença entre resistividade e rigidez dielétrica é que na primeira o material permanece intacto, pois há apenas uma simples passagem de uma corrente elétrica, enquanto na segunda há uma descarga elétrica que prejudica a integridade da peça [Sousa *et al.*, 2004].

O isolamento elétrico é assegurado por sua resistividade superficial e rigidez dielétrica, externa e interna. Quando ocorre o rompimento dielétrico do ar que envolve o isolador, há uma descarga de contorno, ou seja, uma descarga de ruptura externa ao isolador, entre partes que são, normalmente, submetidas a tensão de serviço, caracterizando

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

uma falha externa. Uma descarga de ruptura dielétrica através do material isolante pode causar a perda permanente de sua rigidez dielétrica, com risco de perfuração, o que caracteriza uma falha interna [Godoy, 2007].

3.3.3. TIPOS DE ISOLADORES

Em linhas de distribuição de energia são encontrados os seguintes tipos de isoladores, em geral [Vasudev, 2010; Schwalm, 2010]:

- Isoladores do tipo pino: fabricados principalmente de porcelana e de material polimérico (PEAD), com uso limitado do vidro;
- Isolador do tipo pilar (*line post insulators*): fabricados em porcelana e material polimérico;
- Isolador de suspensão (*dead end insulators*): tanto de polímero quanto de porcelana e vidro;
- Isolador roldana (*spool insulators*): de porcelana e polímero;
- Isolador castanha (*strain insulators*): poliméricos e de porcelana.

A Figura 22 apresenta alguns modelos de isoladores empregados em linhas de distribuição [Schwalm, 2010].

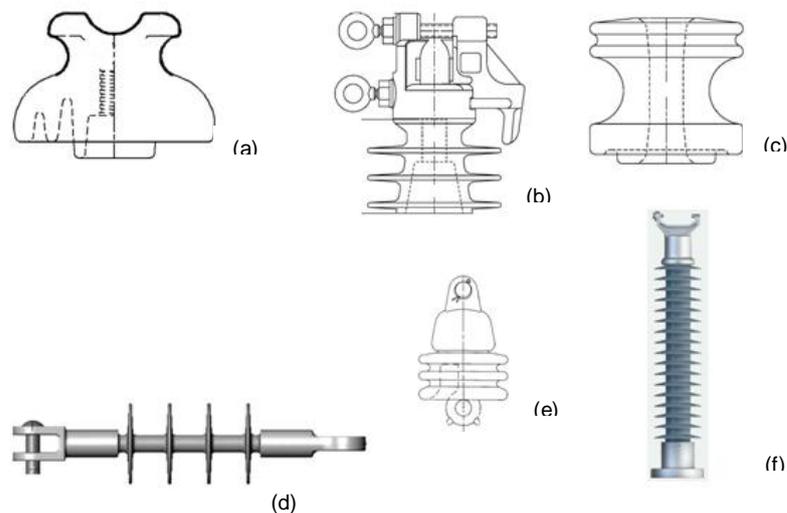


Figura 22: Exemplos de isoladores de linha de distribuição de energia (a: pino monocorpo, b: pino vice-top, c: roldana, d, e: suspensão, f: pilar) [Schwalm, 2010].

Em linhas de transmissão geralmente encontra-se [Vasudev, 2010; Schwalm, 2010]:

- Isoladores de suspensão (*dead end insulators*): em novas instalações são mais utilizados os poliméricos, seguidos pelos de porcelana e menos frequentemente pelos de vidro;

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

- Isolador pilar (*line post insulators*): principalmente poliméricos para novas linhas e instalações, com uso bem menos frequente para os de porcelana.

A Figura 23 apresenta alguns modelos de isoladores empregados em linhas de transmissão [Schwalm, 2010].

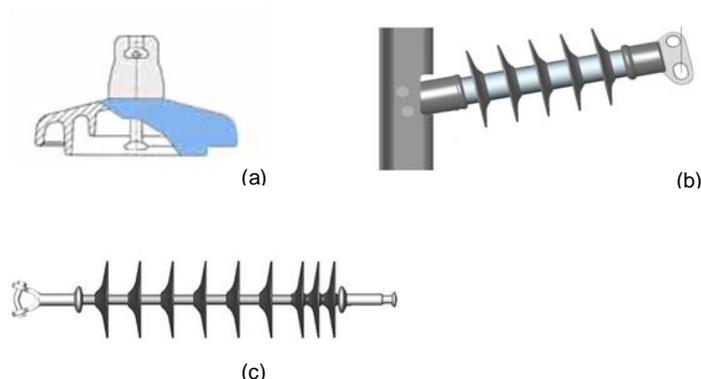


Figura 23: Exemplos de isoladores aplicados em linha de transmissão de energia (a e c: suspensão, b: pilar) [Schwalm, 2010].

Em subestações de energia são empregados os seguintes isoladores, em geral [Vasudev, 2010; Schwalm, 2010]:

- Isolador pilar (*line post insulators*): principalmente de porcelana, com uso crescente dos poliméricos em baixa tensão;
- Isoladores de suspensão (*dead end insulators*): poliméricos (principalmente) e cerâmicos;
- Isolador pedestal (*cap and pin insulators*): cerâmicos, de porcelana e poliméricos.

A Figura 24 apresenta alguns modelos de isoladores empregados em subestações [Schwalm, 2010].

A principal diferença entre os isoladores está no formato, os mais comuns são os do tipo pino, pilar e suspensão [Janssen, 2005]. A seguir detalhes de cada um deles.

Os isoladores de pino são fixados à estrutura por um pino de aço forjado que possui uma cabeça com rosca na qual é atarraxado o isolador, ver Figura 29. Os isoladores de pino permitem uma construção simples e econômica e são utilizados em linhas de distribuição e transmissão de energia elétrica de até 69kV. Esse tipo de isolador pode ser constituído por uma única peça, nesse caso é denominado monocorpo, ou constituído por duas ou mais peças, nesse caso denominado multicorpo [Janssen, 2005].

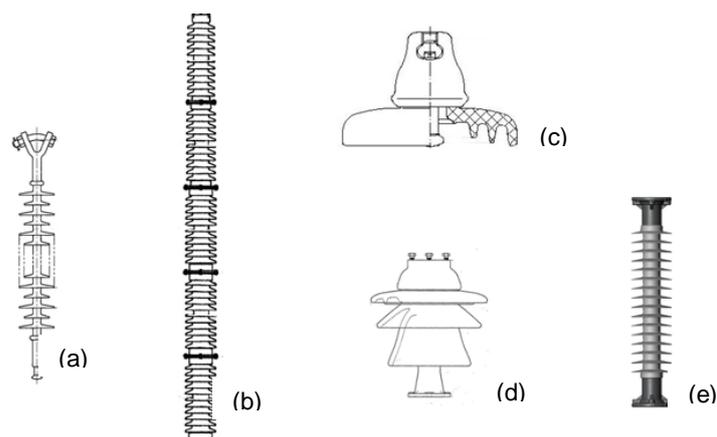


Figura 24: Exemplos de isoladores empregados em subestações de energia (a, c: suspensão, b, d: pedestal, e: pilar) [Schwalm, 2010].

O isolador na Figura 25 (a) é um exemplo típico de isolador de pino monocorpo e o isolador (b), na mesma figura, é um isolador multicorpo.

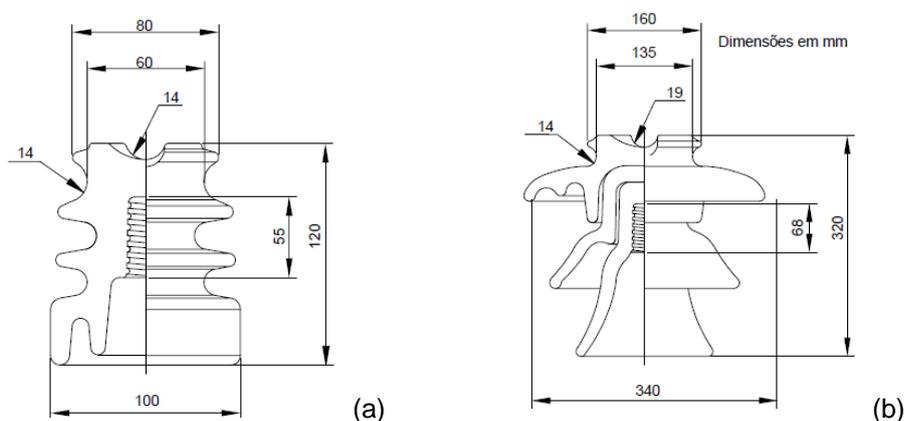


Figura 25: Isoladores de pino: (a) monocorpo e (b) multicorpo [Janssen, 2005; <http://www.appinsulators.com/home.asp>].

Os isoladores de suspensão (ou disco) constituem-se em um dos modelos mais versáteis para utilização em linhas de transmissão e distribuição, cada unidade é projetada para aplicação em 11kV. Composto cadeias, eles podem ser utilizados em qualquer tensão, dependendo apenas do número de isoladores em série. Além das variedades de tipos e classes mecânicas disponíveis, também é possível a montagem de duas ou mais cadeias em paralelo, para esforços mecânicos especialmente altos, grandes vãos ou cabos muito pesados. Há também tipos especiais para locais sujeitos a poluição muito severa [Maran, 2010]. Os isoladores de suspensão podem ser fabricados em uma única peça ou monocorpo, sendo então denominados isoladores bastão, Figura 26, ou na forma de discos (Fig. 27) que podem ser empilhados formando uma cadeia de isoladores. O primeiro é de montagem mais simples enquanto o segundo é mais robusto, mas mais propenso à ocorrência de efeito corona. [Janssen, 2005].



Figura 26: Isoladores de suspensão [<http://www.appinsulators.com/home.asp>].

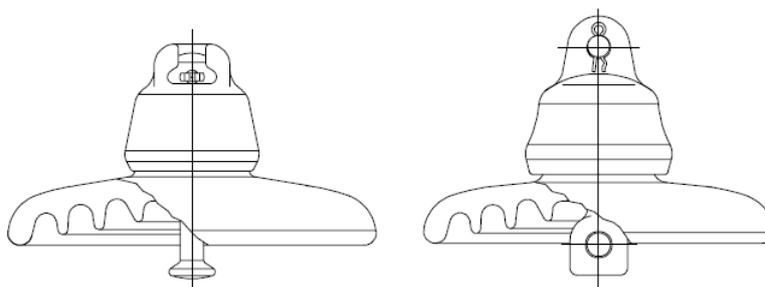


Figura 27: Isoladores de suspensão (disco ou campânula), com diferenciação apenas no tipo de engate [Janssen, 2005].

Os isoladores do tipo pilar são semelhantes aos isoladores de pino, porém são fixados diretamente ao poste ou estrutura de sustentação. Possuem maior resistência à perfuração elétrica e à compressão, mas sem o pino de aço para oferecer flexibilidade, são susceptíveis a esforços impulsivos de tração na linha. Também por isso somente são produzidos pilares monocorpo, utilizados geralmente em linhas de 13,8 ou 69kV. A Figura 28 mostra exemplos de isoladores tipo pilar [Janssen, 2005].

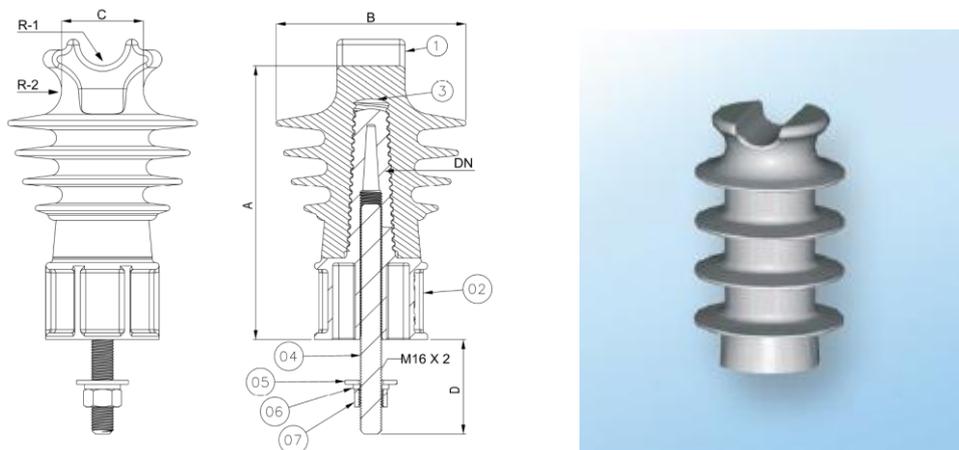


Figura 28: Isoladores tipo pilar [CEB distribuição, ET 2012; <http://www.appinsulators.com/home.asp>].

Existem ainda isoladores utilizados em subestações e em equipamentos. Transformadores e reatores, por exemplo, possuem isoladores por dentro dos quais passam as conexões de alta tensão. Esses isoladores e seus condutores internos são denominados buchas. Dispositivos semelhantes são empregados quando a linha de transmissão deve atravessar uma parede, nesse caso os dispositivos são denominados

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

passa muro. A Figura 29 mostra um passa muro e uma bucha de transformador [Janssen, 2005].



Figura 29: Passa muro e bucha de transformador (bucha de passagem) [Janssen, 2005].

As formas características dos isoladores se devem à necessidade de assegurar uma distribuição balanceada de potenciais e, conseqüentemente, dos gradientes no ar, de maneira que se assegurem tensões de descargas apropriadas [Godoy, 2007].

3.3.4. ACESSÓRIOS POLIMÉRICOS

Os espaçadores e os separadores são acessórios de material polimérico, de formato losangular (espaçador) e vertical (separador), cuja função é a separação entre os cabos. Esses acessórios são constituídos em uma peça monobloco moldada com PEAD ou outro material polimérico que atenda aos requisitos normalizados, resistente ao trilhamento elétrico, às intempéries e aos raios ultravioletas. São apresentadas na Figura 30 detalhes do espaçador e do separador [Pinheiro, 2008]. São utilizados também anéis de amarração de material polimérico para a fixação de cabo condutor no isolador tipo pino, espaçador losangular e/ou separador de fase (Figura 31) [Segatto, 2008].



Figura 30: Espaçador losangular e separador vertical [Pinheiro, 2008].



Figura 31: Anel de amarração [<http://www.appinsulators.com/home.asp>].

Existem ainda outros tipos de acessórios, como o braço antibalanço, também constituído de material polimérico, que tem como princípio, diminuir o balanço da rede aérea e manter a distância do espaçador e cabos em relação ao poste, quando da rede em pequenos ângulos (Figura 32) [<http://www.appinsulators.com/home.asp>].

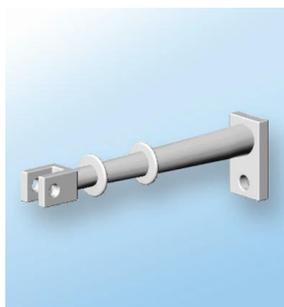


Figura 32: Braço antibalanço [<http://www.appinsulators.com/home.asp>].

Já o espaçador para rede secundária é utilizado para manter o espaçamento entre os cabos da rede secundária de distribuição, evitando os constantes desligamentos em dias de chuvas e vendavais (Figura 33) [<http://www.appinsulators.com/home.asp>]



Figura 33: Espaçador para rede secundária [<http://www.appinsulators.com/home.asp>].

A cobertura protetora polimérica é aplicada na proteção do estribo com conector derivação de linha viva (grampo de linha viva), instalado nas redes de distribuição protegidas (Figura 34) [APP do Brasil]. Possui a função de prevenir a ocorrência de desligamento provocado por contato acidental, sendo aplicado sobre o conector estribo

e grampo de linha viva [<http://www.aswbrasil.com.br/conector-estribo-e-grampo-de-linha-viva.php>].



Figura 34: Cobertura protetora polimérica [<http://www.appinsulators.com/home.asp>].

Os acessórios são submetidos a esforços mecânicos constantes, principalmente os acessórios que fazem a fixação do cabo ao espaçador e ao isolador, que devem manter as propriedades mecânicas ao longo do tempo de utilização, para garantir o bom desempenho da rede. Além da solicitação mecânica, esses equipamentos também estão submetidos a estresses elétrico e químico (radiação solar, poluição e umidade) [Hartmann *et al*, 2008a].

3.4. ENVELHECIMENTO DOS ISOLADORES POLIMÉRICOS

Em todo o mundo, uma grande variedade de trabalhos experimentais tem sido desenvolvida a fim de melhor caracterizar o comportamento físico dos isoladores submetidos as mais diversas solicitações elétricas e ambientais, para o estabelecimento de modelos teóricos que melhor represente o seu desempenho [Pinheiro, 2008].

O envelhecimento de um dielétrico é a variação do comportamento de suas propriedades ao longo do tempo, por meio da mudança irreversível no desempenho dos sistemas de isolamento e por um índice de falha que aumenta com o tempo. Entre os fatores principais reconhecidos como causadores do envelhecimento e deterioração de um dielétrico pode-se citar as solicitações de natureza térmica, elétrica e condições ambientais, como umidade, e a presença de contaminantes ou vazios (espaços não preenchidos pelo material isolante ou contaminantes) [Carvalho, 2005].

O envelhecimento refere-se à redução no desempenho e está relacionado à exposição a diversos tipos de estresse. O intemperismo (UV na luz solar, umidade, temperatura, etc.), cargas mecânicas e descargas elétricas na forma de corona ou de faíscas na superfície / formação de arco, estão entre as formas de estresses mais importantes, responsáveis pelo envelhecimento. Esses estresses têm também um efeito sinérgico que pode acelerar a degradação [Amin *et al.*, 2007b].

As mais importantes propriedades dos polímeros resultam da sua alta massa molar. Sua resistência é resultado do emaranhamento das cadeias poliméricas. A degradação dos polímeros é decorrente da quebra das macromoléculas, causando a redução na massa molar. Essa quebra pode ser causada por fatores ambientais, tais como, calor,

luz e umidade. Umidade em suas várias formas, radiação UV e oxigênio são os principais contribuintes para a degradação da superfície do polímero. Na ausência de luz, muitos polímeros são estáveis por longos períodos em temperatura ambiente. As propriedades elétricas, físicas e químicas da superfície do isolador polimérico são críticas para o bom desempenho dos isoladores poliméricos ao longo de sua vida útil. Exposições em longo prazo da superfície do polímero a estresse ambiental e operacional causam severas mudanças na composição e morfologia superficial, e reduz sua repulsão à água [Amin, 2007].

A Figura 35 resume os principais fatores que afetam os isoladores poliméricos.

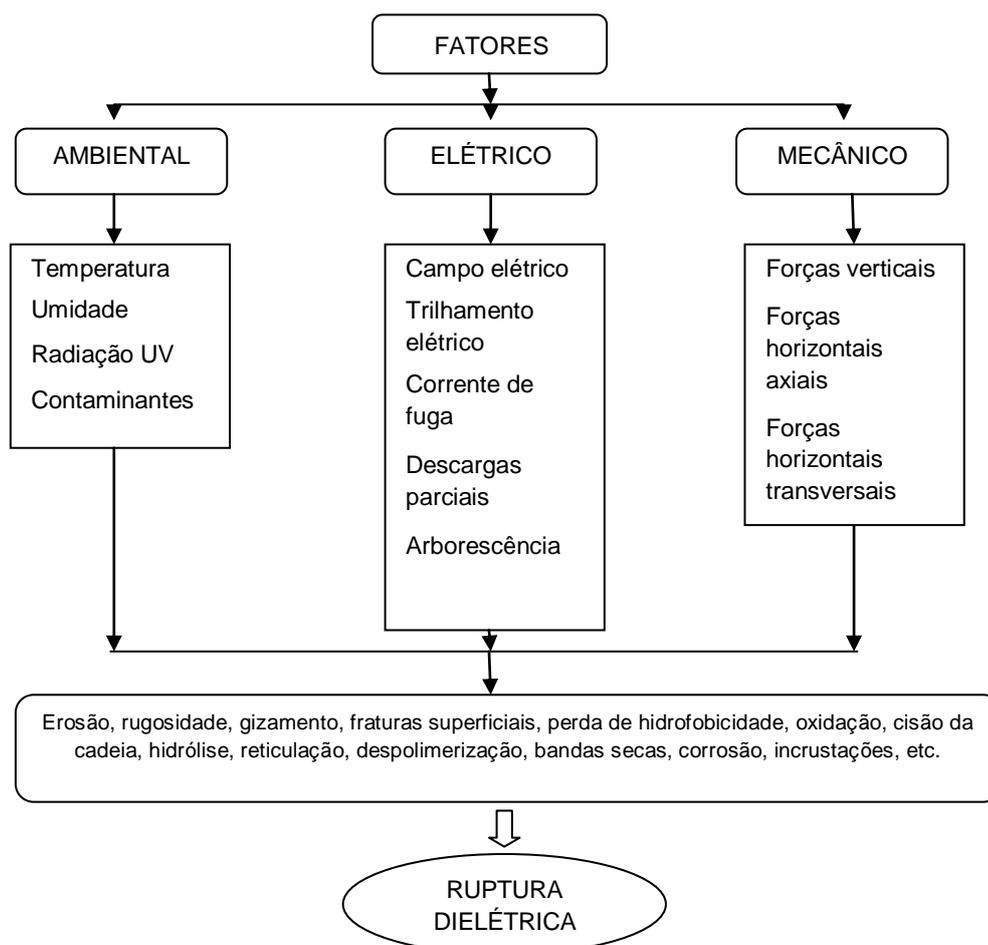


Figura 35: Processo de envelhecimento em isoladores poliméricos [Carvalho, 2005; Bezerra *et al.*, 2010a].

O envelhecimento físico é usualmente descrito em termos de aumento no volume livre. O volume livre é a diferença entre o volume livre específico do material e o volume obtido do empacotamento das cadeias em determinada temperatura. O volume livre aumenta proporcionalmente com a temperatura, em função do aumento da amplitude das oscilações não harmônicas dos átomos e moléculas do sistema, com a formação de microvazios. A ruptura dielétrica pode ser influenciada pelo movimento de portadores de carga nos vazios do material, oriundos do volume livre [Carvalho, 2005].

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A formação de vazios na estrutura de materiais poliméricos pode ser devida a causas distintas, dependendo da natureza do material e do processo de fabricação. No caso de materiais termoplásticos como, por exemplo, o poli(etileno), a falha pode ocorrer durante o processo de injeção do polímero devido à infiltração do ar atmosférico (formação de bolhas internas ao material). Além dos fatores relativos ao processo de fabricação, os diversos estresses a que a isolação é submetida, ao longo de sua vida, também podem causar o aparecimento de vazios [Silva, 2005]. Essas microcavidades também podem ser geradas em situações nas quais os isolantes são expostos a uma elevação de temperatura com a conseqüente fusão de pequenas e imperfeitas lamelas cristalinas seguidas de resfriamento posterior, possibilitando o aparecimento de processos de recristalização e a redução nas dimensões das lamelas. No caso do poli(etileno), temperaturas da ordem de 90°C podem acelerar a produção dessas microcavidades [Carvalho, 2005; Fagundes, 2008].

A ruptura dielétrica em materiais dielétricos é sempre irreversível, resultando na carbonização do dielétrico [Ribeiro Junior, 2008].

O envelhecimento químico usualmente é o resultado da formação de radicais livres. Tais radicais são quimicamente reativos e levam à propagação da quebra das cadeias, bem como da reticulação. O início do processo de envelhecimento químico pode ter origem térmica, oxidativa, pela absorção de radiação ultravioleta ou ionizante, bem como de natureza mecânica. A hidrólise, na qual ocorre a geração de íons hidrogênio ou hidroxilas, produzidos pela dissociação da água, também se apresenta como outro tipo de causa do envelhecimento químico [Carvalho, 2005].

O envelhecimento gerado por origem mecânica tem como causa o processamento, pela contínua quebra de cadeias do polímero. Esse mecanismo representa um importante fator no qual a geração de volumes livres e quebra de cadeia, podem ser interligados para contribuir com a degradação polimérica [Carvalho, 2005].

Reações de origem térmica são geradas pela dissipação do calor através da passagem da corrente elétrica pelo condutor, pelo efeito Joule. A oxidação pode ocorrer pela reação de subprodutos do processo de polimerização, como catalisadores e íons metálicos [Carvalho, 2005].

A foto-oxidação leva à cisão da cadeia dos grupos hidrofóbicos metila, gerando aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos ao longo ou no final da cadeia do polímero. A quebra pode ser mais branda, afetando somente grupos laterais, ou pode ser mais severa, causando a redução no tamanho das macromoléculas [Amin *et al.*, 2007b]. Reações de foto-oxidação ocorrem em maior intensidade pela ação da radiação ultravioleta sobre as cadeias poliméricas expostas à luz solar [Carvalho, 2005].

Nos isoladores poliméricos podem ainda aparecer trincas ocasionadas pela fadiga devido aos estresses mecânicos e térmicos causados durante a operação ou pela má colocação de massa de fixação no isolador. O campo elétrico aplicado e a existência de condições adequadas, como a pressão do gás no interior do vazio, propiciam a ocorrência de descargas parciais dentro do defeito. A ocorrência contínua de descargas parciais no interior desses defeitos forma caminhos condutores no polímero conhecidos

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

como arborescência elétrica, os quais levarão o material à ruptura elétrica [Fagundes, 2008].

Apesar das degradações física e química ocorrerem na ausência de campo elétrico, essas podem ser aceleradas sob seu efeito. As formas mais severas de degradação são de origem elétrica, dentre as quais se destacam as descargas parciais e as arborescências [Carvalho, 2005].

Várias técnicas foram desenvolvidas com o objetivo de estudar o comportamento dos isoladores poliméricos em serviço, determinar onde se encontram os defeitos e prever possíveis falhas. Tais técnicas empregam ferramentas de diagnóstico como a radiografia, a termografia, a detecção de radiação ultravioleta, ultrassom, o mapeamento do campo elétrico, medição da corrente de fuga, técnicas sonoras, dentre outras [Vilar *et al.*, 2010; Bezerra *et al.*, 2010a; Borges, 2011]. Não existem técnicas ou equipamentos tecnicamente consolidados que permitam a identificação preventiva ou corretiva dos isoladores que apresentam problemas. Tem-se investido no desenvolvimento de equipamentos específicos para o setor elétrico e, principalmente, em pesquisas correlacionadas ao desenvolvimento de metodologias para a utilização desses equipamentos em redes de distribuição [Alessi & Ogawa, 2010].

O estudo do envelhecimento é de grande importância para o desenvolvimento de materiais mais resistentes e de aditivos que forneçam maior vida útil aos polímeros [Gulmine, 2004].

A seguir são apresentados com mais detalhes os efeitos dos principais fatores responsáveis pelo envelhecimento dos isoladores poliméricos.

3.4.2. FATORES AMBIENTAIS

O envelhecimento de isoladores poliméricos depende não só da composição do material (a qual pode variar de um fabricante para outro), como do ambiente a que está exposto [Amin, 2007]. Uma questão crítica a ser considerada em isoladores externos é a interface entre o corpo do isolador sólido e o ar circundante. O problema aparece na interface, pois esse é o ponto de interferência do ar sobre o isolador [Amin *et al.*, 2007a]. Os fatores ambientais compreendem: variação de temperatura, umidade, radiação UV, contaminantes, etc. Dependendo da localização onde forem instalados, um ou mais desses fatores podem atuar em conjunto levando ao envelhecimento do material. O calor e a luz produzem fraturas superficiais e erosão. A umidade penetra nessas fissuras e pode causar falha na haste do isolador [Amin, 2007].

3.4.2.1. VARIAÇÃO DE TEMPERATURA

A temperatura real do isolamento depende do aumento de temperatura devido ao calor gerado internamente, que é adicionado ao do ambiente. A alta temperatura por si só pode provocar alterações químicas no material por meio de ativação térmica de reações. Essas alterações podem ser divididas em [Farook, 2010]:

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

- Reações de despolimerização que levam a quebra da cadeia principal;
- Reações de reticulação entre as cadeias e reações do substituinte da cadeia.

A taxa de envelhecimento pode chegar a duplicar para cada 10°C de incremento na temperatura do isolador [Chaipanit *et al.*, 2001; Amin *et al.*, 2007a]. O aquecimento interno é geralmente causado por descargas em vazios. Na maioria dos casos a taxa de aquecimento aumenta com o aumento da condutividade elétrica e da temperatura. O calor gerado é parcialmente perdido por condução na superfície e parcialmente absorvido [Udur *et al.*, 2002].

A temperatura tem um papel indireto no envelhecimento e na hidrofobicidade dos isoladores poliméricos. Em elevadas temperaturas (acima de 100°C), o processo de envelhecimento e a perda de hidrofobicidade são acelerados. Já foi demonstrado que a recuperação da hidrofobicidade é proporcional a temperatura ambiente [Bashir & Ahmad, 2008].

Segundo Tocháček e colaboradores (2014), sabe-se que, no decorrer da foto-oxidação a temperatura não afeta a taxa de iniciação, mas aumenta a taxa de reações secundárias, especialmente da termólise de hidroperóxidos.

3.4.2.2. UMIDADE

O umedecimento pode ocorrer por névoa ou chuva. O umedecimento por névoa ocorre pelo processo de condensação, que depende da diferença de temperatura entre a superfície do isolador e o ambiente. O vapor d'água condensa na superfície do isolador quando a temperatura superficial é menor do que a ambiente. A condensação cessa quando a diferença de temperatura desaparece. Já a chuva, dependendo de sua intensidade, pode levar ao umedecimento completo da superfície [Silva *et al.*, 2010].

A umidade aumenta os efeitos de outros fatores de envelhecimento que causam a degradação do isolador. O ingresso da água se dá de duas formas [Spellman, 1999]:

- Pela penetração na interface do núcleo com as conexões de encaixe na extremidade do isolador ou através de fendas ou buracos na carcaça formados devido a danos em serviço;
- Pela absorção de água pelo material polimérico em si.

A penetração de água pode afetar a resistência mecânica do isolador. Trilhamento elétrico e forte erosão já foram observados com o ingresso de água na estrutura do isolador polimérico [Spellman, 1999].

Estudos mostram que o aumento do campo elétrico devido à presença de gotas de água na superfície do isolador é considerável, alcançando valores que levam ao aparecimento do efeito corona. Esse fato pode conduzir ao envelhecimento precoce do material [Souza & Lopes, 2008].

3.4.2.3. RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

A radiação ultravioleta é um dos maiores fatores responsáveis pela degradação de um isolador polimérico. As principais fontes de luz ultravioleta são: sol, efeito corona e formação de arcos em bandas secas na superfície do isolador. A absorção da radiação UV resulta na degradação mecânica e química da estrutura do polímero, afetando a propriedade dielétrica e resistência desse polímero. A taxa na qual a degradação ocorre depende da intensidade e do comprimento de onda da radiação. Esses fatores variam com a estação do ano, altitude, latitude e hora do dia. Os efeitos de degradação pela radiação são ainda mais acelerados na presença de umidade na superfície do polímero. Os efeitos da radiação UV no polímero incluem: fissuras, esfarelamento ou rachaduras na superfície, descoloração e perda de hidrofobicidade [Amin, 2007; Farook, 2010].

A luz ultravioleta, que incide diretamente sobre a superfície do polímero afeta a reação química entre o oxigênio do ar e a ligação insaturada entre os átomos de carbono (C=C) da cadeia polimérica, levando à uma cisão na cadeia do polímero, afetando sua estrutura [Farook, 2010].

3.4.2.4. CONTAMINANTES

A poluição ambiental está incluída entre os principais problemas no isolamento de linhas elétricas. As empresas de energia elétrica despendem anualmente elevados recursos em manutenção preventiva para minimizar interrupções no sistema [Bezerra *et al.*, 2010b].

A suportabilidade dielétrica de uma superfície isolante é substancialmente reduzida quando submetida a determinadas condições climáticas como chuva ou alta umidade. Tal redução pode se tornar mais acentuada quando a superfície isolante é exposta a uma atmosfera poluída. Entende-se como atmosfera poluída, do ponto de vista elétrico, uma atmosfera que num certo período de tempo propicia a formação, sobre a superfície isolante, de uma camada constituída por substâncias que dissolvidas em água produzem soluções condutoras. Não ocorre variação considerável no comportamento dielétrico da superfície se a camada se mantém seca, quando comparada com a superfície limpa. Entretanto, se ocorre um processo de umidificação que dissolva, mas não remova os sais contidos na camada, parcial ou totalmente, pode ocorrer a formação de arcos sobre a superfície iniciando um processo que poderá culminar em uma descarga disruptiva. Além disso, os arcos formados podem gerar ozônio (agente oxidante), sendo esse um dos responsáveis pela corrosão da ferragem dos isoladores [Fagundes, 2008].

Poluentes atmosféricos, tais como óxidos de nitrogênio, óxidos de enxofre e hidrocarbonetos oferecem um ambiente químico hostil, levando à degradação do material polimérico. Quase todos os combustíveis contêm enxofre e quando esses combustíveis são queimados, o dióxido de enxofre é liberado para a atmosfera [Farook, 2010]. O dióxido de enxofre forma uma camada de poluição sobre a superfície do isolador, causando *flashover* (descargas ou faíscas elétricas superficiais) [Amin & Salman, 2006]. O processo de formação do *flashover* nos isoladores poliméricos é de natureza complexa, que ocorre por meio de diferentes fases como: a formação de

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

camadas de contaminação, aumento da corrente de fuga, a formação de banda seca, geração de arcos parciais e, só então se as condições são favoráveis, ocorre o *flashover* [Teixeira, 2007].

A poluição, associada à umidade, pode influenciar na distribuição de campo elétrico e intensificar fenômenos como correntes de fuga, bandas secas e *flashovers*, que em longo prazo podem provocar carbonização do isolamento e afetar a integridade do material [Germano, 2010].

Entretanto, o desempenho de isoladores poliméricos em ambiente poluído é muito melhor que o do isolador cerâmico. O oxigênio também é uma fonte de degradação do material isolante, pois sustenta o crescimento de microorganismos. O ozônio e o dióxido de nitrogênio (NO₂) são produzidos pelo efeito corona em torno de linhas de alta voltagem. O ozônio é destrutivo para todos os materiais, incluindo os isoladores. O NO₂ reage com a água na superfície do isolador gerando ácido nítrico (HNO₃), atacando a superfície de alguns polímeros [Amin & Salman, 2006].

Estudos preliminares identificaram unidades isolantes, nas quais a distribuição de tensão ao longo da cadeia apresentou não linearidade, conduzindo à concentração excessiva de tensão em trechos localizados. Esses trechos, quando submetidos a ambientes poluídos, caracterizam regiões que poderão levar o isolante a arcos elétricos superficiais, os quais paulatinamente poderão conduzir a unidade a desgastes precoces pontuais. Tais desgastes podem evoluir para exposição do núcleo, penetração de umidade e danificação total do isolante por meio de perfurações elétricas, culminando com a interrupção do fornecimento de energia elétrica pela linha de transmissão [Bezerra *et al.*, 2010b].

O biofilme é formado pelo crescimento de micro-organismos na superfície do polímero, geralmente fungos, algas e bactérias. A formação do biofilme impede a secagem da superfície do isolador e, assim, oferece a possibilidade de aumentar a degradação do isolador por meio das enzimas secretadas pelos contaminantes [Amin, 2007].

Existem várias formas diferentes pelas quais os micro-organismos podem afetar a estrutura e função do revestimento polimérico do isolador. Os maiores efeitos são: incrustações (contaminação), corrosão, hidratação e descoloração [Amin & Salman, 2006].

Em ensaios de envelhecimento de isoladores poliméricos contaminados com uma determinada cultura de bactérias identificou-se a presença de elevada corrente de fuga, possivelmente devido à perda de hidrofobicidade, causada pelos micro-organismos. O aquecimento gerado na superfície do isolador proporciona um ambiente favorável ao crescimento da população microbiana [Spellman *et al.*, 1999].

Em regiões próximas à orla marítima o sal (NaCl) é o contaminante principal. O sal atua como eletrólito em condições úmidas. A condução elétrica na camada superficial pode gerar a ocorrência de descargas e levar a degradação superficial [Prette, 2007; Silva *et al.*, 2010].

Além dos fatores citados acima, o vento também é bastante importante, especialmente na concepção de isoladores poliméricos, pois as vibrações podem levar à fadiga mecânica do material isolante [Sarathi *et al.*, 2004].

3.4.3. FATORES ELÉTRICOS

O estresse elétrico em isoladores é gerado em função de uma distribuição não homogênea do campo elétrico a que o mesmo é submetido. Tal diferença ocorre devido à presença de defeitos no corpo dos isoladores, como microvazios, fissuras, etc., além da presença de contaminantes e água na sua superfície.

A distribuição do campo elétrico tem enorme relevância quando se trata de isolamento. Se o campo elétrico for muito intenso em algum ponto do material, a rigidez dielétrica desse material pode ser quebrada e ele passa de dielétrico a condutor. A distribuição não homogênea do campo elétrico pode provocar sobrecarga de tensão em alguns pontos e assim causar danos à rede de energia [Fagundes, 2008; Costa *et al.*, 2009].

Os fenômenos gerados pelo estresse elétrico podem ser divididos em fenômenos de superfície e fenômenos de volume. Dentre os de superfície pode-se citar: trilhamento elétrico e corrente de fuga. E dentre os de volume tem-se: descarga parcial e arborescência.

A seguir, são descritos detalhes dos fenômenos citados anteriormente, responsáveis por grande parte da degradação dos isoladores poliméricos por estresse elétrico.

3.4.3.1. TRILHAMENTO ELÉTRICO

O trilhamento elétrico e a erosão são os maiores problemas em isoladores poliméricos em ambientes externos [Iyer *et al.*, 2009].

Os processos naturais de umidificação, oxidação e contaminação das superfícies de isoladores elétricos para uso externo produzem uma elevada condução de corrente elétrica, com a diminuição da resistividade superficial do material dielétrico. A trilha é definida como um caminho condutor permanente formado na superfície do isolante [Pinheiro, 2008]. Trilhamento elétrico é um mecanismo de envelhecimento superficial do dielétrico que produz trilhas como resultado da ação de descargas elétricas próximas ou na superfície do material isolante. O alto valor de resistividade superficial dos polímeros isolantes limita a circulação de correntes superficiais responsáveis pelo fenômeno de trilhamento. Entretanto, fatores ambientais tais como contaminação via poluentes industriais, sais e outros depósitos, na presença de umidade, podem reduzir drasticamente a resistência superficial da isolação, criando assim condições para fluir correntes entre pontos de diferentes potenciais [Silva *et al.*, 2007; Hartmann *et al.*, 2008a].

A circulação de corrente na superfície, com a condutividade aumentada pela umidade, por exemplo, leva a um aquecimento do local que causa a evaporação da água e, conseqüentemente, diminui a condutividade com sua eliminação, criando regiões secas com valores elevados de temperatura. Durante a repetição do processo de molhamento

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

e secagem da superfície, pequenos arcos ocorrem entre pontos mais condutores, produzindo a carbonização do material isolante (trilhamento elétrico) ou a perda de material (erosão) [Pinheiro, 2008]. Erosão é definida como a perda localizada e gradual de massa que ocorre pela ação de descargas superficiais [Hartmann *et al.*, 2008a].

Um possível processo para a ruptura por trilhamento elétrico sob condições úmidas pode ser descrito como [Dávi, 2008]:

- Contaminação e umedecimento da superfície do material, formando uma camada condutora com baixa resistência superficial;
- Passagem de corrente superficial com alta dissipação de calor, causando perda não uniforme da solução da camada condutora, favorecendo a formação das bandas secas;
- Interrupção do fluxo de corrente superficial devido à presença da banda seca, causando aumento da tensão elétrica por meio da banda seca e iniciando-se as descargas superficiais;
- Devido às descargas superficiais, a superfície do isolante alcança elevadas temperaturas, causando a formação de resíduos carbonizados e levando a gradual erosão;
- Propagação da trilha de resíduo de carbono;
- Ruptura completa da superfície do material isolante de maneira que o isolante restante é incapaz de apresentar resistência à tensão elétrica aplicada.

Outra situação que pode contribuir ou agravar a ocorrência de trilhamento elétrico diz respeito à compatibilidade dielétrica, quando diferentes isolantes são empregados em conjunto e estão sujeitos a elevados campos elétricos [Pinheiro, 2008].

3.4.3.2. CORRENTE DE FUGA

Corrente de fuga é o termo utilizado para indicar o fluxo de corrente anormal ou indesejada em um circuito elétrico. O crescente depósito condutivo decorrente de poluição que se fixa na superfície dos isoladores propicia o surgimento de caminhos de correntes elétricas também superficiais. Essas correntes são denominadas correntes de fuga, e percorrem o caminho entre o condutor e o potencial da terra. Apesar de essas correntes serem da ordem de algumas dezenas de miliampéres, quando multiplicadas pelo número de isoladores pertencentes a uma zona de alimentação e acrescidas da corrente normal da linha, podem alcançar valores elevados suficientes para acionar os dispositivos de proteção contra sobrecorrente, provocando interrupções no fornecimento de energia elétrica na região [Fagundes, 2008].

A magnitude da corrente de fuga depende do umedecimento da superfície e do grau de contaminação [Farook, 2010].

Quando o isolador polimérico perde sua hidrofobicidade, uma película de água se forma sobre sua superfície, levando a um fluxo de corrente de fuga. Como a densidade de corrente de fuga não é completamente uniforme ao longo da superfície, ocorre em algumas áreas a evaporação do filme d'água, formando regiões secas ou bandas secas, resultando na formação de arcos entre essas áreas secas [Salama, 2012].

3.4.3.3. DESCARGAS PARCIAIS

Imperfeições ou descontinuidades no isolamento são causas de descargas parciais (DP). Geralmente é caracterizada como uma descarga elétrica que ocorre na região da imperfeição sujeita a um campo elétrico, onde o caminho formado pela descarga não une as duas extremidades dessa região de forma completa. A ocorrência de DP depende da intensidade do campo aplicado nas extremidades desse espaço, além do tipo de tensão aplicada (tensão alternada, tensão contínua, sinal transitório, impulso, etc.) [Paulino, 2010].

As descargas parciais podem ser classificadas como: descarga parcial interna e descarga corona [Ribeiro Junior, 2008].

As descargas parciais internas nos materiais isolantes ocorrem devido à existência de microvazios ou devido à heterogeneidade do material com pontos de elevada condutividade. Esses defeitos levam à concentração das linhas de campo elétrico nas suas proximidades. Essa concentração de linhas de campo dá início ao processo de descargas parciais que erodem as cavidades no interior do dielétrico até sua perfuração [Fagundes, 2008; Pinheiro, 2008]. Dentro desses vazios também ocorrem descargas parciais que aceleram o processo de crescimento de arborescência, levando o material à ruptura dielétrica [Ribeiro Junior, 2008].

O efeito corona pode ser definido como descargas elétricas autossustentadas, que surgem devido a um rompimento parcial da rigidez dielétrica do ar próximo às superfícies condutoras ou isolantes. Por esse motivo, esse fenômeno também é chamado de descarga parcial [Souza & Lopes, 2010]. O termo corona é comumente utilizado para descrever as descargas elétricas que ocorrem em estruturas dos sistemas de energia, como resultado da ionização causada por um campo elétrico intenso no isolamento, sem que haja a formação de um caminho condutivo completo entre condutores ou entre condutor e terra [Guidice Filho *et al.*, 2006].

As descargas corona ocorrem na superfície quando a intensidade do campo elétrico excede a rigidez dielétrica do ar, a qual está em torno de 30kV.cm^{-1} . Esse efeito é responsável pela perda de energia elétrica de centenas de KW.Km^{-1} , no caso de linhas de transmissão, e também pela formação de uma corona luminosa que é o surgimento de pontos luminosos, fato esse que ocorre principalmente em pontos contendo faces vivas. O corona gera também ruído podendo chegar a 64dB medido a uma distância de 30 metros da fonte emissora. Ao ultrapassar o valor crítico da velocidade do som no ar, os elétrons colidem ocasionando a formação de ozônio, que é uma das principais causas de corrosão em isoladores, seja em suas ferragens e/ou em seu núcleo de fibra de vidro pultrudado, quando os mesmos são utilizados em isoladores de compostos

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

poliméricos [Silva *et al.*, 2010; <http://www.balestro.com>]. As condições atmosféricas que afetam a geração do efeito corona são a densidade do ar e a umidade. A geometria do isolador também influencia a iniciação do efeito corona [Amin, 2007].

Pode-se citar como consequência das descargas de corona: as perdas elétricas, a degradação de superfícies, interferências eletromagnéticas e sensação de desconforto devido ao ruído audível. Além disso, o efeito corona na presença de água gera ácido nítrico, o qual pode causar degradação superficial [Amin, 2007]. As descargas de corona somente podem ser visualizadas a olho nu em ambiente totalmente escuro [Souza & Lopes, 2010]. Um exemplo desse tipo de descarga pode ser visualizado na Figura 36 [Borges, 2011].



Figura 36: Fotografia do efeito corona [Borges, 2011].

Como já mencionado, o efeito corona está associado a campos elétricos elevados e pode produzir luz, ruído audível e ozônio, produtos facilmente detectados por nossos sentidos. Além desses, as descargas de corona podem gerar outros efeitos, tais como [Amin & Salman, 2006; Souza & Lopes, 2008; Souza, 2009]:

- Radiação ultravioleta;
- Calor devido à descarga, ocasionando perda de energia;
- Estresse mecânico devido à formação de carga espacial;
- Erosão mecânica devido ao bombardeamento de íons;
- Interferência nas frequências de rádio, causando problemas na comunicação.

Dentre os efeitos citados, destacam-se aqueles que ocasionam a degradação química ou mecânica de materiais localizados na região onde o fenômeno ocorre. As descargas corona sujeitam o isolador à severa tensão elétrica. Essas são as razões principais que tornam indesejáveis as descargas produzidas por corona [Amin & Salman, 2006; Souza, 2009].

Para linhas acima de 230kV, os fabricantes indicam o uso de anéis anticorona em alumínio, na extremidade da linha onde está instalado o isolador [Karaday & Farmer, 2007].

3.4.3.4. ARBORESCÊNCIA

Entre os mecanismos de envelhecimento sob ação do campo elétrico, destaca-se a arborescência como um dos principais causadores de defeitos em materiais poliméricos utilizados como isolantes. O termo é aplicado ao problema causado em um dielétrico submetido a uma solicitação elétrica. O aspecto resultante assemelha-se a forma de uma árvore, daí a associação do nome arborescência. Esse defeito reduz consideravelmente a rigidez ou suportabilidade do material conduzindo à ruptura dielétrica. O grau de suportabilidade do dielétrico à ruptura pode ser fortemente afetado pela presença de arborescências que são classificadas em dois tipos: Arborescência Elétrica e Arborescência em Água [Carvalho, 2005].

As arborescências elétricas têm início devido à presença de pontos de concentração de tensão, como espaços vazios, cavidades e impurezas contidas no interior da isolação, juntamente com a ocorrência de descargas parciais. Quando o campo elétrico dentro do espaço vazio excede um campo crítico, determinado pelas características dos gases presentes, dá-se início à ocorrência de descargas parciais, as quais levam à decomposição e carbonização do material, permitindo a formação de canais permanentes a partir do ponto de origem. Com direção de propagação paralela ao campo elétrico, as arborescências elétricas apresentam-se na forma de arbustos com estruturas ramificadas de tonalidade escura, sendo que se desenvolvem mais rapidamente do que as arborescências em água, podendo esse crescimento ser extremamente rápido quando submetido a impulsos produzidos por surtos ou descargas atmosféricas. Esse processo de degradação é reconhecido por meio da formação de canais a partir do ponto de origem, que apresentam a forma de um arvoredo, como pode ser visto na Figura 37 [Bressan, 2006; Pinheiro, 2008].

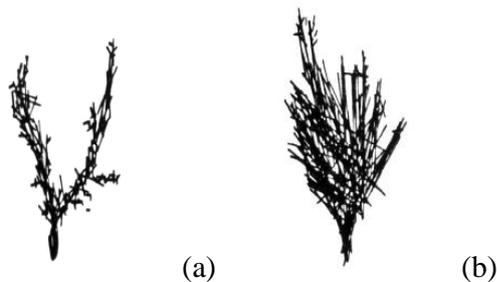


Figura 37: Representação de arborescências (a: tipo árvore e b: tipo bucha) [Pinheiro, 2008].

Os tempos de propagação são curtos, variando de alguns segundos a dezenas de minutos e torna-se uma questão de dias ou semanas para que ocorra a ruptura do sistema de isolação. O desenvolvimento da arborescência elétrica é, via de regra, acompanhada de descargas parciais mensuráveis. Sua presença é caracterizada pela geração de gás e fenômenos de luminescência [Carvalho, 2005; Bressan, 2006].

Já a arborescência em água consiste de caminhos filamentosos entre pequenas cavidades, paralelos ao campo elétrico, pelos quais penetra a umidade sob ação de um gradiente elétrico. A umidade pode estar tanto no estado líquido quanto de vapor e, com a temperatura de trabalho do dielétrico, os pontos com água serão os mais quentes e,

portanto, submetidos a uma maior pressão. Essas condições levam o vapor d'água a se difundir a partir do ponto inicial para as proximidades [Lima, 2008]. A arborescência em água tem essa denominação em função da presença ativa da água no processo de degradação [Carvalho, 2005].

As arborescências se desenvolvem na direção do campo elétrico e são classificadas conforme as condições que possibilitam seu surgimento. As arborescências que se desenvolvem a partir da presença de vazios ou de impurezas no volume da isolação são denominadas arborescência em forma de gravata borboleta (*bow-tie tree*), conforme mostrado na Figura 42 (a). Por outro lado, aquelas que iniciam seu crescimento na superfície de isolação, geralmente a partir da camada semicondutora, são denominadas arborescências em forma de canal (*vented tree*) conforme mostrado na Figura 38 (b) [Bressan, 2006].

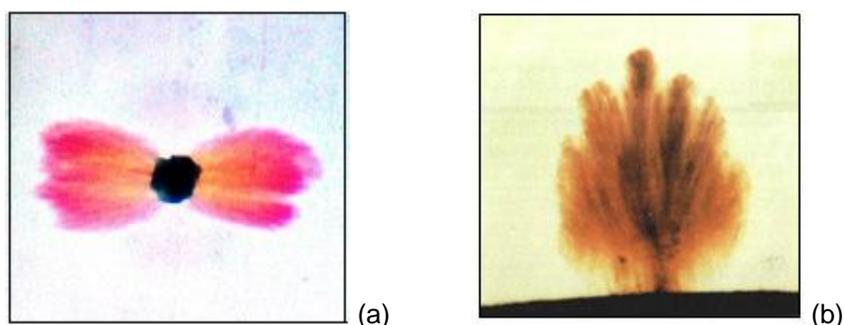


Figura 38: Arborescência em água (a) tipo gravata borboleta e (b) tipo canal [Lima, 2008].

Diferente da arborescência elétrica que apresenta um crescimento rápido levando à ruptura do polímero em pouco tempo, a arborescência em água tem crescimento lento e a ruptura do material ocorre com o processo de envelhecimento, segundo algumas referências, ao redor dos dez anos de vida no caso do poli(etileno) [Pinheiro, 2008].

Os estudos mais recentes têm sugerido que a morfologia tem papel importante no crescimento dessas arborescências. No entanto, pode-se dizer que esse fenômeno não é ainda conhecido em detalhes, apesar de serem conhecidos aditivos que conferem resistência ao crescimento de arborescência em água, como a acetofenona, por exemplo [Pinheiro, 2008; Lima, 2008].

Normalmente, o crescimento de arborescências em água não é acompanhado de descargas parciais detectáveis. A presença de um grande número de arborescência em água no material dielétrico causa a redução da rigidez dielétrica. Embora existam diversas teorias que descrevam os fenômenos de arborescência, a compreensão dos efeitos sinérgicos entre os vários processos envolvidos ainda é bastante limitada. Todavia, parece haver um consenso de que três processos básicos estão presentes: (i) oxidação, (ii) quebra de cadeias e (iii) difusão de íons [Bressan, 2006].

Estudos comprovaram que as arborescências em água propagam-se em maior intensidade no poli(etileno) quando comparado ao poli(etileno) reticulado (XLPE). O conteúdo de sais dissolvidos na água também pode ter efeito sobre o crescimento das

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

arborescências em água, pois a presença de íons na água tende a aumentá-las [Carvalho, 2005].

Quando exposta a uma sobretensão, a arborescência em água pode converter-se em uma arborescência elétrica, tendo como consequência a eminente ruptura da isolação. A Figura 39 mostra o resultado da conversão de uma arborescência em água em uma arborescência elétrica [Bressan, 2006].

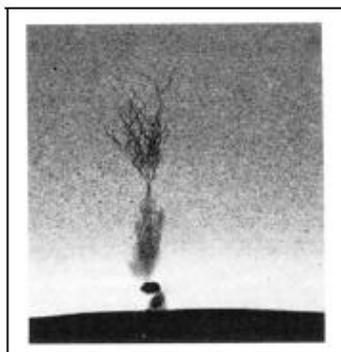


Figura 39: Arborescência elétrica proveniente de uma arborescência em água [Bressan, 2006].

3.4.4. FATORES MECÂNICOS

O estresse mecânico leva a falha no isolador polimérico, danificando o seu núcleo (geralmente de fibra reforçada) ou enfraquecendo suas conexões, no caso de isoladores compósitos. Normalmente o estresse mecânico está associado a outros fatores de envelhecimento [Spellman, 1999].

Os polímeros processados, geralmente, apresentam tensões internas como consequência do processo de moldagem, em que a taxa de resfriamento resulta em uma mudança gradual, tanto em volume livre, quanto em morfologia da superfície para o centro [Borrelly, 2002]. Tais tensões residuais podem interferir na avaliação do processo de degradação de diferentes amostras.

As solicitações mecânicas são divididas em [Godoy, 2007]:

- Forças verticais, devido ao próprio peso dos condutores. Nos países de clima frio, é acrescido o peso da capa de gelo que se forma em torno dos mesmos;
- Forças horizontais axiais, no sentido dos eixos longitudinais das linhas, necessárias para que os condutores se mantenham suspensos sobre o solo;
- Forças horizontais transversais, em sentido tangencial aos eixos longitudinais das linhas, devido à ação da pressão do vento sobre os próprios cabos.

Os isoladores de linhas são sujeitos a solicitações de cargas verticais (compressão ou tração) ou cargas transversais (estresse de curvatura) capazes de degradar a sua estrutura ao longo do tempo de serviço. As cargas solicitadas a um sistema de suporte

são dependentes da variabilidade das influências meteorológicas. Em situações de vento forte, o diâmetro do condutor oferece uma frente à passagem do ar o que leva a um aumento significativo das forças aplicadas, dependente ainda do tamanho do vão e da existência ou não de camadas de gelo. A formação de gelo nos condutores e nas abas dos isoladores conduz à diminuição da aerodinâmica do conjunto e ao aumento do stress mecânico tanto por ação do vento como do peso do gelo [Queirós, 2013].

As forças mecânicas que aparecem nos dielétricos sob a ação de um campo elétrico tendem a deformar o dielétrico. Essas forças, atuando em partículas do meio isolante, tendem a comprimí-las na direção do campo elétrico e o expandem na direção transversal do campo. Em dielétricos homogêneos, essas forças são equalizadas no seu interior. Somente atuam na interface de vários meios, podendo povocar imperfeições, como perda de aderência e formação de vazios, principalmente quando submetidos a elevados gradientes de tensão (impulso de tensão) e a ciclos térmicos [Pinheiro, 2008].

Estudos têm mostrado que materiais poliméricos sujeitos a estresse mecânico são mais afetados pela foto-oxidação por aumentar a taxa de difusão do oxigênio [Hartmann *et al.*, 2008b].

3.5. MÉTODOS DE ENVELHECIMENTO DE ISOLADORES POLIMÉRICOS

Todos esses fatores anteriormente citados e suas interações devem ser considerados caso se deseje avaliar, de maneira ampla, a durabilidade de um componente polimérico destinado ao uso externo. A avaliação pode ser realizada de acordo com uma série de técnicas, dentre as quais podem ser destacados os ensaios de exposição (envelhecimento) natural e acelerado. Independente da técnica utilizada, a complexidade dos processos degradativos dos polímeros limita a modelagem da taxa de degradação a sistemas específicos, de forma que as predições de sua vida útil não podem ser generalizadas.

Um levantamento realizado em 1989 indicou que 64% da segunda e terceira geração de isoladores poliméricos apresentaram falhas devido à degradação do material. Portanto, a expectativa de vida de isoladores poliméricos é uma grande preocupação para os usuários finais. Por esse motivo, a pesquisa é contínua em todo o mundo para determinar a expectativa de vida de isoladores poliméricos pelo envelhecimento natural em campo e por testes de laboratório que simulam as condições de campo [Amin *et al.*, 2007b].

A exposição natural é a que mais se aproxima das condições reais de uso do componente, porém tem a desvantagem de que o período de exposição deve ser igual ou maior que a vida útil requerida para que os resultados possam ser utilizados com confiança, tornando-se impraticável no caso de produtos cuja vida útil seja longa. As condições de exposição natural devem ser muito bem planejadas e controladas, uma vez que as variações sazonais do clima em qualquer região devem ser levadas em conta. É importante manter controle sobre todos os parâmetros envolvidos no local de exposição, tais como: carga mecânica aplicada; radiação; tempo de exposição; temperatura; umidade; ar e parasitas biológicos.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O envelhecimento natural demanda um período de tempo muito longo. Para estudar o efeito do envelhecimento em um isolador após 30 anos, por exemplo, é necessário esperar todo esse tempo, o que seria inviável. Para resolver esse problema, Schneider e seus associados instituíram o primeiro conceito de envelhecimento acelerado por multiestresse em laboratório em 1991 [Amin & Amin, 2011].

A utilização de métodos de envelhecimento acelerado pode permitir a predição do comportamento dos materiais e sua vida útil em curtos períodos de exposição. A vantagem de se utilizar esse método de avaliação é a possibilidade de introduzir agentes diversos sobre o material durante o processo de envelhecimento, dentre os quais se pode destacar: temperatura, radiação ultravioleta (tipo e espectro), umidade, aspersão de água, poluentes, oxigênio e tensões. Entretanto, esses fatores devem ser cuidadosamente controlados de modo a não se criar dentro da câmara de envelhecimento condições irreais ou não existentes no exterior, o que poderia fazer prevalecer mecanismos de degradação irrelevantes no uso real do produto, levando a interpretação errada dos resultados.

A aplicação de um número limitado de estresses, sem compromisso com a analogia entre os resultados desses ensaios e as condições reais de campo, também precisa ser estudada. Esses ensaios de estresses únicos são importantes na medida em que permitem detectar de que forma um determinado fator afeta, individualmente, o envelhecimento das amostras ensaiadas. Para tanto, podem ser utilizados os seguintes ensaios de envelhecimento: câmara de intemperismo (*Weather-Ometer*), aplicação de névoa salina, teste de roda de trilhamento, envelhecimento por tensão elétrica, *rotating wheel dip test*, envelhecimento térmico, imersão em água, resistência a hidrólise, ozônio ou ácido, etc. [Germano, 2010].

A seguir são apresentados alguns dos métodos de envelhecimento acelerado mais aplicados.

a) Ensaios de envelhecimento artificial de curto prazo

Em tais ensaios, os efeitos do ambiente em curto prazo (cerca de um ano) são observados e arranjos são feitos de modo a produzir os mesmos efeitos em menos tempo. Esse conhecimento ajuda na concepção, melhoria e seleção de isoladores para qualquer aplicação específica. Muitos métodos de envelhecimento acelerado foram desenvolvidos, alguns dos quais são discutidos aqui [Amin *et al.*, 2007a; Feresin, 2005]:

a.1) Ensaio de resistência à ácido: Amostras são expostas à soluções diluídas de ácido nítrico e ácido sulfúrico em temperatura ambiente por um período de cinco semanas. Qualquer alteração física e química é monitorada.

a.2) Ensaio de hidrólise: A hidrólise é medida pela exposição das amostras a água em ebulição por um período de cinco semanas e a superfície do material é monitorada por infravermelho, para identificar alterações químicas bem como para monitorar alterações físicas como fissuras (microscopia óptica acoplada ao FTIR).

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

a.3) Envelhecimento acelerado em câmara de intemperismo artificial: Simula os efeitos da exposição a longo prazo de materiais em ambientes externos, expondo as amostras em condições mais agressivas de fatores como radiação UV, umidade e calor, com o objetivo de simular de forma acelerada o envelhecimento natural. São empregadas câmaras de intemperismo artificial (WOM: câmara de envelhecimento Weather-Ometer com lâmpada de xenônio, e QUV: câmara de envelhecimento usando radiação ultravioleta com lâmpada fluorescente UV), onde em intervalos pré-determinados e cíclicos, são expostas à umidade dentro de uma faixa de temperatura. Umidade, borrifamento de água, intensidade total de irradiação, assim como os ciclos de aquecimento e resfriamento podem ser programados conforme métodos pré-definidos ou normas internacionais que sugerem as condições padrão de operação. As lâmpadas empregadas simulam o espectro visível e UV da luz solar. Geralmente são utilizados filtros de borossilicato para evitar a passagem de radiação UV com comprimento de onda menor que 300nm, pois esses podem gerar reações de degradação, as quais não ocorrem em materiais empregados em ambiente externo.

a.4) Ensaio de resistência ao ozônio: Amostras são colocadas em um recipiente selado, conectado a um gerador de ozônio, que fica ligado por 30min por dia, para manter a concentração de ozônio constante durante um período de 24hs. As amostras são expostas a esse ciclo cinco dias por semana, durante três semanas. A degradação física e química é monitorada semanalmente.

a.5) Ensaio térmico: Nesse teste as amostras são mantidas a 100°C por 600hs em uma estufa com circulação de ar. Qualquer alteração na sua forma ou defeitos causados pelo calor é observada. Após seis meses de envelhecimento acelerado, se o isolador ainda possuir um bom desempenho elétrico e baixa corrente de fuga, ele é aceito para uso geral. Se ele apresentar o mesmo comportamento após um ano, ele é aceito para uso em ambientes extremamente poluídos.

Os ensaios acima mencionados podem ser realizados individualmente ou em conjunto como nas câmaras de multiestresses [Amin *et al.*, 2007a].

Baseado no desempenho de isoladores, analisados por vários meios, têm sido determinado que a maioria das falhas na estrutura de isoladores em ambiente externo é resultado do *tracking*, um fenômeno peculiar que ocorre na superfície do isolador como resultado de descargas geradas pelo umedecimento da superfície e pelo grau de contaminação. Uma vez ocorrido o *tracking*, as propriedades elétricas da superfície do isolador são perdidas e jamais recuperadas. Para melhorar a confiabilidade e o desempenho dos materiais isolantes, o fenômeno do *tracking* têm sido investigado no mundo todo [Sarathi *et al.*, 2004].

Para avaliar a resistência do isolador ao *tracking* e erosão, são aplicados diversos métodos, como, por exemplo, plano inclinado, índice comparativo de trilhamento, névoa poluída, névoa salina, banda seca, etc.[Udur *et al.*, 2002].

Outras técnicas podem ser adicionadas à pesquisa, com ênfase nos efeitos dos estresses elétricos aplicados aos equipamentos (ex.: envelhecimento por tensão elétrica ou por tensão elétrica e névoa salina). A principal motivação desses ensaios vem do

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

fato de que eles permitem uma degradação interna às amostras, devido à ocorrência de descargas parciais, que provocam a carbonização de possíveis bolhas de ar localizadas no interior dos isolamentos. Os outros envelhecimentos mencionados, por outro lado, provocam uma degradação mais superficial das amostras. Nos envelhecimentos por aplicação de tensão, os equipamentos são expostos a uma tensão elétrica igual ou superior à sua tensão de operação em campo. A aplicação de alta tensão, e consequentes campos elétricos intensos, promove a deterioração acelerada do isolamento, facilitando carbonizações em eventuais cavidades internas e outras regiões de instabilidade elétrica, como, por exemplo, pontos de conexão de condutores. Os envelhecimentos por tensão elétrica são baseados nas normas NBR 6936 e NBR 10621 [Germano, 2010].

Não existe uma definição consensual para o termo "correlação" em envelhecimento acelerado de polímeros. Não há, hoje, correlações confiáveis entre resultados de exposição ao intemperismo natural e acelerado na forma de relação quantitativa, mas sim observações de tendências semelhantes. É evidente que uma série de mecanismos que ocorrem no processo de envelhecimento natural dos materiais poliméricos não são reproduzidos nas condições aceleradas.

Desse modo, ensaios de exposição ao intemperismo acelerado devem ser considerados como indicativo do comportamento do material em condições de uso naturais, permitindo a seleção de formulações mais adequadas. O grande desafio em estudos dessa natureza é estabelecer correlações que permitam a predição da vida útil do material.

Os testes de envelhecimento convencionais como o teste de névoa salina, *the tracking wheel test*, plano inclinado, entre outros, limitam o número de estresses aplicados concomitantemente. Nesses testes, os efeitos compostos que atuam no sistema de isolamento em campo, não são reproduzidos. Além disso, os estresses associados com testes individuais são muitas vezes irrealistas. Os tipos de falhas causadas por estresse excessivo não são encontrados em serviço. Portanto, os testes de multiestresse são aplicados em ciclos repetitivos que simulam as condições reais em serviço. Os estresses são gerados por aplicação simultânea de tensão, radiação UV, umidade (umidade do ar, névoa ou chuva) e contaminação, tal como em serviço [Amin & Amin, 2011].

No envelhecimento em laboratório por multiestresse, todas as formas de estresses são aplicadas no isolador da maneira como eles aparecem em campo, mas de forma calculada e acelerada, por exemplo, os ciclos de dia e noite são simulados de maneira mais rápida que o real. Outros fatores tais como temperatura, radiação UV simulando a luz solar, chuva e outros são aumentados. O aumento não é linear, alguns estresses cancelam uns aos outros, como a chuva que anula o efeito da radiação UV, enquanto outros intensificam uns aos outros, como o calor que multiplica o efeito UV. Assim, ao aplicar o envelhecimento acelerado é preciso levar em consideração a interrelação entre os estresses aplicados. Padrões do IEEE (*Institute of Electrical and Electronics Engineers*) e da IEC (*International Electrotechnical Commission*) são relatados como inapropriados por muitos autores, pelo fato desses refletirem apenas impactos regionais específicos. Eles sugerem usar valores particulares para o estresse ambiental ao invés

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

desses padrões. O tempo máximo de envelhecimento por multiestresse realizado pela maioria dos autores é de 10.000hs e o de envelhecimento natural é de 7 anos. Entretanto, vários isoladores testados após remoção do ambiente de serviço têm idade superior a 20 anos. A estimativa de vida é feita por alguns autores e varia entre 15 e 30 anos, com valor típico de 24 anos [Amin & Amin, 2011].

A fim de conhecer uma satisfatória resistência ao intemperismo é necessário compreender os fatores climáticos e como eles podem afetar os materiais. As condições climáticas em todo o mundo são de tal diversidade que para a escolha de um produto ideal, para aplicação em ambiente externo, é preciso levar em conta essas diferenças climáticas. Desse modo, nos ensaios de envelhecimento acelerado é desejável simular as condições reais de serviço, nas quais os isoladores irão operar em longo prazo [Khan *et al.*, 2006].

Nos estudos de envelhecimento acelerado, a maioria dos autores utiliza as normas IEC 61109, IEC 60587 e IEC 62217 como referência e grande parte desses adotam alguma modificação nas normas, para melhor adequar as condições climáticas do ensaio à realidade de aplicação de seus isoladores. Dentre eles pode-se citar os trabalhos de Fourmigue *et al.* (1995), Udur *et al.* (2002), Khan *et al.* (2006), Amin (2007) e Grasaesom *et al.* (2011).

ENVELHECIMENTO ACELERADO EM CÂMARA DE INTEMPERISMO ARTIFICIAL

Nestes equipamentos, as condições climáticas são reproduzidas por meio de variações da temperatura e da umidade relativa, bem como da variação da exposição à radiação solar (tempo de exposição e irradiância), simulada por uso de lâmpadas especiais. Dessa forma, as câmaras de intemperismo artificial, ou simplesmente, câmara de envelhecimento acelerado, utilizam uma combinação de fatores (luz, temperatura e umidade) para acelerar o envelhecimento natural dos polímeros. Como fontes de luz, geralmente, são aplicadas lâmpadas de xenônio, fluorescente e de haleto metálico.

Existem normas específicas para os tipos de lâmpadas mais utilizadas como fonte de luz para ensaios de envelhecimento acelerado. Normas como a ASTM G151, que trata sobre o ensaio com fonte de luz artificial em geral, a ASTM G154 (ciclo 1 – UVA e ciclo 2 – UVB) sobre o uso de lâmpadas fluorescentes e a ASTM G155 (ciclo 1 é o mais aplicado) para o uso de lâmpadas de xenônio. Nelas são definidos como o ensaio deverá ser realizado e em quais condições. Existem outras normas de outras instituições e empresas, específicas para cada material a ser testado, mas todas têm como referência as normas da ASTM. Como exemplos de normas de outras instituições, podem ser citadas: SAE J2020, SAE J 2527-2004, Ford DVM 0038 MA Nissan NES MO 094, entre outras [Figueiredo, 2011].

Apesar de o Sol emitir radiação em uma ampla faixa de comprimentos de onda, as responsáveis pelos principais processos degradativos são as mais energéticas, compreendidas na faixa de 280 a 400 nm. Por esse motivo, muitos experimentos são conduzidos usando lâmpadas que emitem espectro característico na região do UVA (315 a 400 nm) e UVB (280 a 315 nm), caso específico das câmaras QUV (tipo de

câmara que utiliza como fonte de radiação, lâmpadas de luz ultravioleta: UVA-340 ou UVB-313] [Saron *et. al*, 2000].

A Figura 40 apresenta uma comparação entre os espectros gerados pela luz do sol e as lâmpadas ultravioleta UVA-340 e UVB-313.

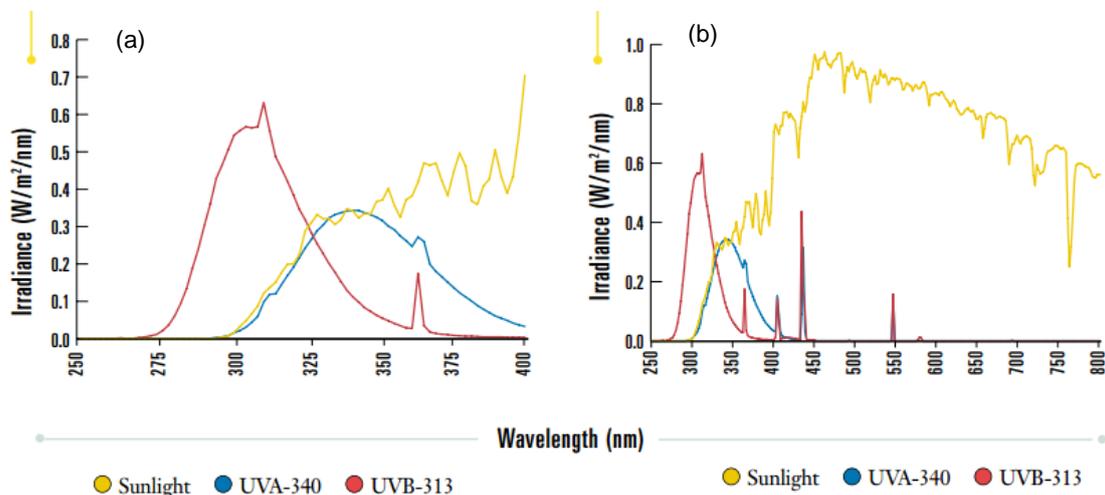


Figura 40: Distribuição dos espectros da luz solar e das lâmpadas fluorescentes UVA-340 e UVA-313, na região do UV (a) e na região do UVVis (b) [Atlas, <http://www.strenometer.dk/files/downloads/guidebook.pdf>].

Outro tipo de câmara de envelhecimento acelerado bastante utilizada é a WOM (*Weather-Ometer*), operando com lâmpada de xenônio. Esse tipo de lâmpada simula a radiação UV e visível mais próxima da luz solar. A distribuição do espectro pode ser alterada pela aplicação de diferentes tipos de filtros.

A Figura 41 apresenta uma comparação entre os espectros gerados pela luz do sol e a lâmpada de xenônio.

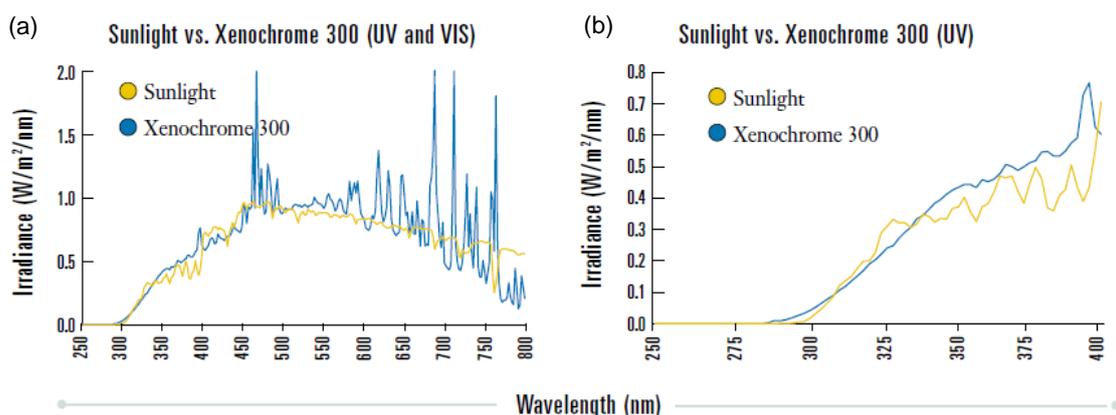


Figura 41: Distribuição dos espectros da luz solar e da lâmpada de xenônio (Xenochrome 300), na região do UV+Vis (a) e na região do UV (b) [Atlas, <http://www.strenometer.dk/files/downloads/guidebook.pdf>].

Outra fonte de radiação, cuja aplicação é bastante difundida na indústria automobilística, é a lâmpada de haleto metálico (Figura 42). Essa lâmpada simula toda

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

a distribuição do espectro solar (UV, visível, infravermelha) com grande similaridade e encontra-se em uso há mais de 20 anos.

Segundo o estudo de Gulmine (2004) o efeito do envelhecimento acelerado em amostras de XLPE realizado em câmara tipo QUV foi mais agressivo que em câmara WOM.

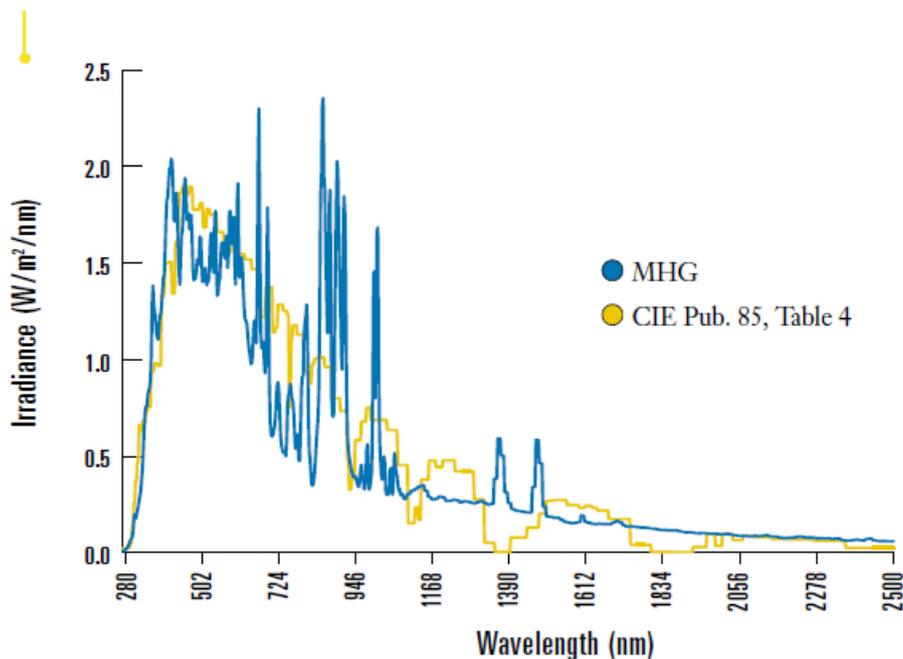


Figura 42: Distribuição dos espectros da luz solar (ref. CIE) e da lâmpada de haletos metálicos (MHG), na região de 280 a 2500nm [Atlas, <http://www.strenometer.dk/files/downloads/guidebook.pdf>].

O tipo de lâmpada utilizada na câmara de envelhecimento acelerado determina a irradiância (energia da radiação em $W.m^{-2}$) e o comprimento de onda das radiações que atingem as amostras. Cada material tem seu comportamento característico frente à radiação nos diferentes comprimentos de onda [Gulmine, 2004].

O aquecimento dos corpos de prova deve ser também monitorado durante o envelhecimento em laboratório, pois com um aumento de cerca de $10^{\circ}C$ estima-se que a velocidade das reações decorrentes da exposição seja duplicada. Além disso, nos polímeros amorfos ou parcialmente cristalinos, a temperatura de transição vítrea tem um papel muito importante na mobilidade das cadeias, difusão de oxigênio, entre outros. O controle da temperatura nesses experimentos é realizado pelo chamado painel negro ou *blackbody*, que é um dispositivo constituído por um corpo negro que absorve energia da radiação, elevando sua temperatura. Essa energia térmica é então transformada em pulso elétrico pelo circuito acoplado ao sistema, permitindo a medida e o controle da temperatura na câmara [Gulmine, 2004]. Em alguns modelos de câmara de intemperismo artificial o controle da temperatura interna à câmara não é controlada via esse dispositivo, mas sim por um sensor tipo pt100 que mede a temperatura do ar dentro do equipamento. Nesse caso, o painel negro ou *blackbody* é utilizado apenas como referência para indicar a temperatura máxima a que o material em estudo poderá atingir sob as condições estabelecidas na programação do equipamento.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Ao estabelecer a temperatura máxima de ensaio de envelhecimento do PEAD é importante considerar a temperatura de fusão do polímero e o fato de que a radiação UV também contribui para o aquecimento da amostra. Segundo alguns fabricantes de cabos, a temperatura máxima de um cabo com revestimento de poli(etileno) em serviço permanente, não deve exceder 70°C, em função da temperatura de fusão do polímero. No caso do revestimento com XLPE a temperatura máxima sobe para 90°C [<http://www.unipartrail.com/webpdf/stockpdf/Rail%20Cable%20Handbook.pdf>; <http://www.cabelte.pt/Competências/CabosdeEnergia/CabosdeMédiaTensão/tabid/94/Default.aspx>].

A umidade pode ter duas ações diferentes nos mecanismos de degradação de materiais poliméricos. O primeiro seria provocar a tensão mecânica pela expansão e contração do material, causados pela flutuação do conteúdo de água. O segundo seria sua participação nas reações químicas do polímero tais como hidrólise direta da cadeia, ou indireta, formando radicais hidroxila e peroxila [Gulmine, 2004].

A Tabela 4 apresenta resumidamente as condições de envelhecimento acelerado utilizadas por alguns pesquisadores.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Tabela 4: Levantamento das condições de envelhecimento acelerado utilizadas por alguns pesquisadores.

AUTOR / ANO	CONDIÇÕES EMPREGADAS
Gulmine, 1999	Câmara WOM, segundo norma ASTM G26 (substituída pela ASTM G155). Lâmpada de xenônio, irradiância $0,35\pm 0,03W.m^{-2}$ (340nm) e temperatura de $63\pm 5^{\circ}C$ (painel negro). Ciclos de 102min com luz e umidade relativa de $60\pm 5\%$ e 18min de luz e spray d'água a $50\pm 5^{\circ}C$ e umidade de $80\pm 5\%$. Tempo de exposição: 25, 50, 100, 200, 400, 800 e 1.600hs. Amostra: placas de poli(etileno).
Munaro, 2000	Câmara WOM, segundo norma ASTM G26 (substituída pela ASTM G155). Lâmpada de xenônio, irradiância $0,35\pm 0,03W.m^{-2}$ (340nm) e temperatura de $63\pm 5^{\circ}C$ (painel negro). Ciclos de 102min com luz e e 18min com luz e spray d'água a $50\pm 5^{\circ}C$. Tempo de exposição: 500, 3.000 e 8.000hs. Amostra: corpo de prova de poli(etileno) na forma de gravata borboleta (para o ensaio de tração).
Volponi, 2002	Câmara WOM, segundo norma ASTM G155. Lâmpada de xenônio, irradiância $0,35\pm 0,03W.m^{-2}$ (340nm) e temperatura de $63\pm 5^{\circ}C$ (painel negro). Ciclos de 102min com luz e 18min com luz e spray d'água a $50\pm 5^{\circ}C$. Tempo de exposição: 50, 100, 200, 400, 800, 1.200 e 1.600hs. Amostra: poli(propileno).
Riberiro, 2004	Câmara WOM, segundo norma ASTM G155. Lâmpada de xenônio, irradiância $0,35\pm 0,03W.m^{-2}$ (340nm) e temperatura de $63\pm 5^{\circ}C$ (painel negro). Ciclos de 102min com luz e 18min com luz e spray d'água a $50\pm 5^{\circ}C$. Tempo de exposição: 1.000, 2.000, 3.000, 7.200, 10.800, 14.400 e 18.000hs. Amostra: poli(etileno).
Ehsani et al., 2004	Equipamento com lâmpada de arco de carbono (300 a 400nm). As amostras foram mantidas a temperatura de $30\pm 3^{\circ}C$ e $50\pm 5\%$ de umidade relativa. Tempo de exposição: 1.000hs. Amostra: borracha de silicone.
Fechine et al., 2006	Câmara tipo C-UV. Lâmpada fluorescente (280 a 350nm). Dose diária de radiação UV de $50Wh.m^{-2}$. Ciclo de 4hs com lâmpada ligada e temperatura de $60^{\circ}C$, seguida de 4hs de lâmpada desligada a $50^{\circ}C$, sob condensação. Tempo de exposição: 150 dias. Amostra: poli(etileno) de baixa densidade e poli(propileno),
Mergos et al., 2010	Câmara QUV-UVB segundo norma ASTM G154. Lâmpada fluorescente UV-B (313nm). Ciclo de 8hs com luz e temperatura de $60^{\circ}C$, seguido por 4hs a $50^{\circ}C$ sob condensação. Tempo de exposição: entre 12 e 144hs. Amostras: placas de PVC, PTFE e PEAD.
Molina et al., 2011	Câmara WOM. Lâmpada de xenônio. Irradiância de $0,35W.m^{-2}$ (340nm). Temperatura de $63^{\circ}C$ (painel negro). Ciclos de 102min com luz e 18min com luz e spray d'água, sem controle da umidade relativa. Tempo de exposição 6 meses. Amostra: poli(etileno) de alta densidade.
Ferreira et al., 2011	Câmara WOM, segundo norma ASTM G26 (substituída pela ASTM G155). Lâmpada de xenônio, irradiância $0,35\pm 0,03W.m^{-2}$ (340nm) e temperatura de $63\pm 5^{\circ}C$ (painel negro). Ciclos de 102min com luz e 18min com luz e spray d'água, sem controle da umidade relativa. Tempo de exposição: 6 meses (cerca de 4.400hs). Amostra: borracha de silicone. Além da câmara WOM, as amostras foram submetidas a outros tipos de estresses, como, envelhecimento térmico ($120^{\circ}C$), imersão em água a temperatura ambiente, névoa salina (ASTM B117) e estresse elétrico.

3.6. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DOS ISOLADORES POLIMÉRICOS

O envelhecimento por multiestresse tornou-se mais popular nos últimos 15 anos para investigar o envelhecimento a longo prazo e o desempenho de qualquer tipo de isolador, em todo o mundo [Amin & Amin, 2011].

O envelhecimento dos isoladores poliméricos pode ser detectado por diferentes métodos. O conhecimento do estado de degradação e tempo de vida residual do material de isolamento pode ser investigado pelas seguintes medidas e técnicas analíticas, entre outras [Amin, 2007; Ferreira *et al.*, 2010]:

- Rigidez dielétrica;
- Medida da corrente de fuga;
- Medida da hidrofobicidade;
- Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);
- Reometria;
- Microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Análises térmicas: termogravimetria (TG ou TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC);
- Ensaio mecânico de tração.

3.6.1. RIGIDEZ DIELÉTRICA

A rigidez dielétrica (RD) representa a máxima intensidade de campo elétrico que o material pode suportar por um dado período. A rigidez dielétrica é determinada pelo ensaio de ruptura dielétrica e é fortemente influenciada por condições experimentais como: geometria da amostra e do eletrodo, espessura da amostra, tempo e tipo da solitação elétrica, meio que envolve a amostra, temperatura, etc. Além das condições experimentais, a rigidez dielétrica é afetada por variáveis como: estrutura e composição química e microestrutura (morfologia e imperfeições) da amostra [Ueki & Zanin, 1997].

A sua unidade de medida é $V.m^{-1}$, a mesma unidade para campo elétrico ou gradiente elétrico. A melhor forma de medida é por meio de um modelo físico que permita campo elétrico plano. Outro aspecto que não pode ser desprezado é que a rigidez dielétrica é um fenômeno de massa e não depende apenas do comportamento médio das moléculas envolvidas na rigidez. Ao contrário, sendo um fenômeno de valor extremo, dependerá dos pontos débeis da estrutura do material, o que leva a conclusão que a rigidez dielétrica dependerá do volume do material envolvido no ensaio e é um valor estatístico para cada amostragem [Pinheiro, 2008].

A rigidez dielétrica é uma medida da qualidade de um material como isolante elétrico e, quanto maior seu valor, melhor é a capacidade de isolamento elétrico de um produto. A implicação direta é que quanto maior a RD, requer-se uma menor espessura de camada isolante, com redução de tamanho, custo e aumento da dissipação de calor. É definida pela máxima voltagem requerida para produzir a ruptura do dielétrico que permite a passagem de corrente de curto circuito. Existem dois procedimentos básicos que podem ser usados para determinar a rigidez dielétrica de um isolador, denominados por *short-time* e procedimento lento. Os dois métodos utilizam a mesma preparação de amostra, que consiste na montagem de dois eletrodos imersos em ar ou óleo tendo na interface o material a ser testado. No método *short-time*, aplica-se a tensão elétrica a uma taxa de elevação constante de zero volts até a ruptura do dielétrico. No método lento, aplica-se taxa de crescimento de voltagem a partir de 50% da tensão de ruptura determinada pelo método *short-time*. A tensão é aumentada em incrementos iguais e mantida por um período de tempo especificado até que ocorra a ruptura do dielétrico. O teste pode ser executado em óleo para impedir a formação de arco voltaico [Jansen, 2005]. Esse ensaio é normalizado pela ASTM D149 (*Standard Test Method for Dielectric Breakdown Voltage and Dielectric Strength of Solid Electrical Insulating Materials at Commercial Power Frequencies*).

3.6.2. MEDIDA DA CORRENTE DE FUGA

As propriedades elétricas superficiais dos isoladores são caracterizadas pela medida da corrente de fuga. Os dados de corrente de fuga oferecem informações sobre as condições superficiais, as quais podem ser relacionadas ao processo de envelhecimento / degradação, ou seja, *tracking* e erosão do isolador testado e o início das descargas [Amin, 2007].

Por meio dela obtêm-se informações importantes acerca do estado de operação de um isolamento. Uma elevada corrente de fuga pode indicar presença de poluição, perda da capacidade isolante do isolador, carbonização, etc. Um isolador em boas condições geralmente apresenta corrente de fuga da ordem de alguns microampéres, quando exposto a sua tensão nominal de operação [Ferreira *et al.*, 2010].

Em geral, nos circuitos usados para medir corrente de fuga, um resistor adequado é colocado entre o isolador e o terra. O valor analógico medido é amplificado e convertido em valor digital e os dados são armazenados em computador. A Figura 43 apresenta modelo de um sistema para medida de corrente de fuga [Amin, 2007].

A medida da corrente de fuga em função do tempo de envelhecimento pode fornecer informações úteis na previsão de desempenho dos isoladores poliméricos [Elkhodary & Nasrat, 2006]. Segundo Bashir & Ahmad (2008), a medida da corrente de fuga em isoladores de alta voltagem têm apresentado resultados promissores nos estudos de envelhecimento.

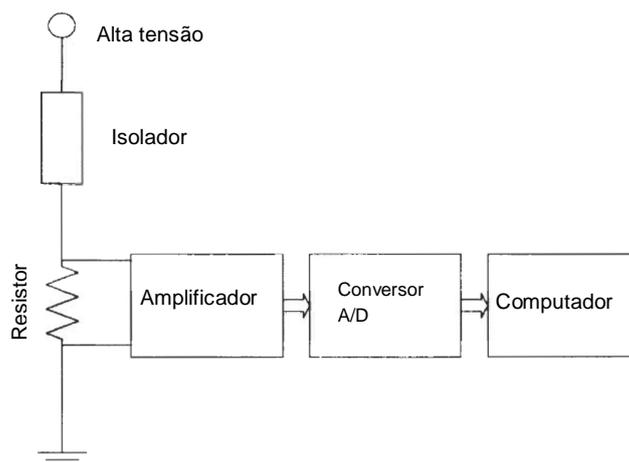


Figura 43: Modelo de um esquema de montagem para medição de corrente de fuga [Amin, 2007].

3.6.3. MEDIDA DA HIDROFOBICIDADE

A hidrofobicidade é definida como repulsão de um filme d'água sobre uma superfície. Quando uma superfície hidrofóbica é molhada, a água tende a formar gotas discretas, não se espalhando pela superfície. Quando uma superfície hidrofílica é molhada, a água não é repelida por ela sendo formado um filme que a recobre. No caso de um dispositivo elétrico, deseja-se uma superfície hidrofóbica, para que a água não seja um caminho de baixa resistência elétrica que provoque a ocorrência de descargas disruptivas [Thomazini, 2009].

A hidrofobicidade pode ser determinada de várias formas, utilizando o processamento de imagens, tendo como base o guia da STIR (*Sweden Transmission Research Institute*). Porém, esse guia aborda a classificação de uma forma parcialmente empírica, não sendo observado, até então, um modelo dessa propriedade. Em contrapartida existem procedimentos para emulação das diferentes classes de hidrofobicidade a partir da norma IEC 60507, que regulamenta testes de poluição artificial em isoladores de alta tensão para serem utilizados em sistemas de corrente alternada (AC). Esse método de classificação proposto pela STIR é amplamente utilizado pela facilidade de execução em campo [Thomazini, 2009].

O método da STIR classifica a hidrofobicidade em sete divisões (HC 1-7), onde HC1 corresponde à completa hidrofobicidade, ou seja, a superfície não é totalmente molhada pela água, e HC7 corresponde à completa hidrofilicidade, ou seja, a superfície é totalmente molhada pela água. Essa metodologia fornece valores discretos para o estado de molhamento das superfícies dos isoladores, sendo de verificação rápida e fácil para os isoladores em campo [Thomazini, 2009; Stasiak, 2009].

Nesse método (STIR), a área testada deve ser de 50 a 100cm² e o spray deve ser aplicado uma ou duas vezes por segundo a uma distância de 25±10cm. A névoa deve continuar por 20 a 30 segundos. A classificação da hidrofobicidade deve ser feita 10 segundos após a névoa ter sido dispersada. A aparência de molhamento do isolador deve ser identificada dentre uma das sete classes de hidrofobicidade, que compõem o guia da STIR [Thomazini, 2009, Stasiak, 2009]. Na Figura 44 são mostradas as

classificações de 1 a 6, quanto à classificação 7, nesse caso é formado um filme contínuo em toda a superfície.

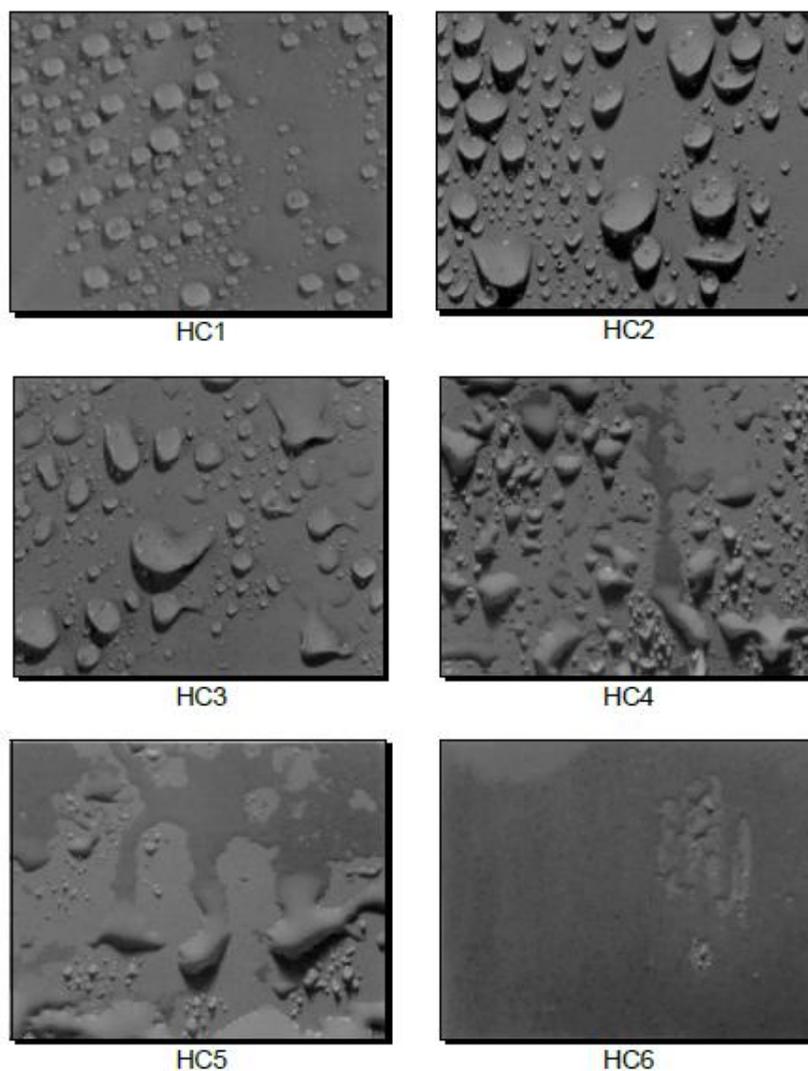


Figura 44: Exemplos típicos de superfícies com HC de 1 a 6 [Thomazini, 2009].

3.6.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho é aplicada para análises qualitativas e quantitativas de compostos orgânicos e inorgânicos [Rocha, 2006]. A porção infravermelha do espectro eletromagnético é dividida em três regiões: infravermelho próximo, médio e distante. A região do infravermelho médio compreende os comprimentos de onda entre $4000 - 400\text{cm}^{-1}$. A técnica de FTIR pode ser usada para caracterizar e identificar materiais, para monitorar reações químicas e para determinar a ausência ou presença de grupos químicos específicos [Hyvönen, 2008].

Uma ligação absorve radiação infravermelha e pode ser detectada por FTIR se houver uma mudança no momento de dipolo durante uma vibração, o que significa que as

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

moléculas que têm ligações assimétricas são ativadas por infravermelho. Moléculas simples têm somente um tipo de ligação, a qual pode esticar. Moléculas mais complexas podem ter mais ligações, as quais podem vibrar de várias formas diferentes, como estiramento (*stretching*) simétrico e assimétrico, tesoura (*scissoring*), balanço (*rocking*), abano (*wagging*) e torção (*twisting*) [Hyvönen, 2008].

Em caso de um material avaliado utilizando-se radiação infravermelha obter-se-à espectro que relaciona o comprimento de onda à absorbância, indicando a ocorrência ou não de absorção pelo material da energia associada àquele comprimento de onda [Rocha, 2006].

A Figura 45 apresenta diferentes faixas de energia, associadas aos grupos orgânicos ativos no infravermelho [Rocha, 2006].

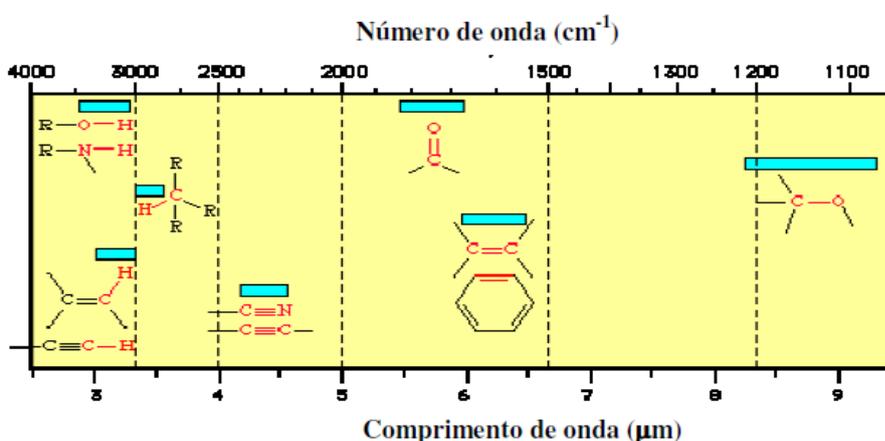


Figura 45: Representação das faixas de energia, associadas aos grupos orgânicos ativos no infravermelho [Rocha, 2006].

Por FTIR é possível determinar produtos de degradação por absorções específicas em certos comprimentos de onda. É possível realizar o acompanhamento de produtos de degradação, por exemplo, por meio de grupos carbonila na região entre 1750 e 1600cm⁻¹ [Molina *et al.*, 2011]. A espectroscopia FTIR é usada para identificar alterações nos grupos funcionais e estrutura molecular na superfície do isolador polimérico com o envelhecimento.

3.6.5. REOMETRIA

A análise reológica é uma ferramenta poderosa e fornece uma ideia sobre a arquitetura molecular do polímero. A reologia é muito sensível a pequenas alterações na estrutura dos polímeros, sendo, desta forma, ideal para caracterização dos mesmos. A relação entre a estrutura e o comportamento reológico é a chave para desenvolvimento de novos materiais e pode ser útil na avaliação da degradação dos mesmos [TA Instruments, 2004]. As propriedades de fluxo de fluidos viscoelásticos são dependentes da temperatura, da taxa de deformação e do tempo de observação. Medidas dos módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') em cisalhamento, que estão relacionados com a energia armazenada e energia dissipada durante um ciclo, respectivamente, são muito utilizadas no estudo de processamento de polímeros. O módulo de

armazenamento é dependente da rigidez das macromoléculas e do seu emaranhamento, enquanto que o módulo de perda é dependente das ligações que controlam as mudanças conformacionais dos segmentos das cadeias e do deslocamento de uma cadeia em relação à outra. O comportamento elástico e viscoso desses materiais pode ser alterado pela aplicação de tensão ou taxa de deformação e pela temperatura do ensaio.

No caso das propriedades viscoelásticas no estado fundido, pode-se observar que $G'(w)$ e $G''(w)$ variam com a massa molar e com a distribuição da massa molar. O ponto onde $G'(w) = G''(w)$ se desloca com o aumento da massa molar e distribuição da massa molar. Essa observação permite dizer para qual direção o ponto $G'=G''$ vai se deslocar em função da variação da curva de distribuição de massa molar (Figura 46) [Nascimento, 2011].

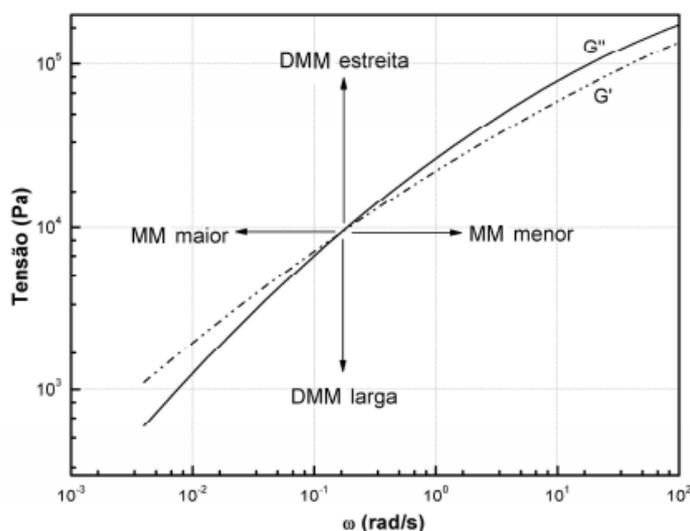


Figura 46: Curvas de G' e G'' para um dado polímero indicando como o ponto de cruzamento se desloca com a variação de massa molar e distribuição de massa molar.

3.6.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura mostra as alterações na superfície da amostra. Ela mostra a mudança na morfologia e topografia, a rugosidade, fissuras ou outra heterogeneidade na superfície. A superfície da amostra é explorada com um feixe de elétrons. Os elétrons secundários e retro-espalhados produzidos são detectados e usados para gerar uma imagem da amostra [Amin, 2007].

O MEV é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos. A principal razão de sua utilidade é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas; valores da ordem de 2 a 5 nanômetros são geralmente apresentados por instrumentos comerciais, enquanto instrumentos de pesquisa avançada são capazes de alcançar uma resolução melhor que 1nm. Outra característica importante do MEV é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da grande profundidade de campo. Permite, também, o exame em pequenos aumentos e com grande profundidade de foco, o que é

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

extremamente útil, pois a imagem eletrônica complementa a informação dada pela imagem óptica [Dedavid *et al.*, 2007].

Nas pesquisas envolvendo materiais poliméricos, alguns parâmetros devem ser obedecidos para a obtenção de bons resultados. O mais importante seria a preparação da amostra, que estaria relacionada diretamente com a qualidade das análises. Para cada tipo de amostra um determinado tratamento deve ser aplicado. Os mais empregados são: preparação de superfícies polidas, preparação de superfícies por ultramicrotomia, tingimento, fratura, ataque químico e réplica [Dedavid *et al.*, 2007].

A análise por EDS (espectroscopia por dispersão de energia de raios-X) é uma ferramenta muito importante do MEV para a caracterização de materiais, pois permite ao pesquisador identificar a composição de sua amostra, mesmo que qualitativamente, em pontos específicos da imagem [Dedavid *et al.*, 2007]. A composição elementar da superfície de amostras envelhecidas e não envelhecidas dão uma ideia do nível do envelhecimento. É necessário cuidado na seleção da área da amostra para aquisição dos dados EDS [Venkatesulu *et al.*, 2008]. Esse é um método de análise química elementar de pequenas regiões [Chinaglia & Correa, 1997].

O uso de uma superfície polimérica plana para o MEV é importante não só para as análises de EDS, mas também para facilitar a obtenção de imagens com boa qualidade [Dedavid *et al.*, 2007]. O resultado da análise por EDS é apresentado na forma de espectro.

3.6.7. ANÁLISE TÉRMICA

Análise térmica é definida como um conjunto de técnicas nas quais uma propriedade de uma amostra é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a amostra é submetida a um programa controlado de temperatura, em uma atmosfera específica [Mark, 2004].

Dentre as técnicas difundidas e utilizadas estão: Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Análise termomecânica (TMA), etc.

Essas técnicas permitem obter informações com respeito à: variação de massa, estabilidade térmica, água livre e água ligada, pureza, ponto de fusão, ponto de ebulição, calores de transição, calores específicos, diagramas de fase, cinética da reação, estudos de catalisadores, transições vítreas, etc. [Ionashiro, 2005].

Dentre as várias técnicas de análise térmica, cada uma delas apresenta respostas de propriedades específicas do comportamento dos materiais diante da variação de temperatura, como é mostrado na Tabela 5 [Munaro, 2000].

Tabela 5: Técnicas de análise térmica e as propriedades avaliadas pela respectiva técnica [Munaro, 2000].

ANÁLISE	SIGLA	PROPRIEDADE AVALIADA
Análise termogravimétrica	TGA	Variação de massa em função da temperatura.
Análise térmica diferencial	DTA	Mudança na quantidade de calor liberado ou absorvido.
Calorimetria exploratória diferencial	DSC	Medida quantitativa das mudanças de entalpia em função da temperatura e do tempo.
Análise dinâmico mecânica	DMA	Variação no módulo dinâmico e/ou amortecimento de uma substância sob uma carga oscilatória em função da temperatura e frequência.
Análise termomecânica	TMA	Variação da dimensão linear em função da temperatura e medida de coeficiente de expansão térmica sob carga não oscilatória.

3.6.7.1. TERMOGRAVIMETRIA (TG)

Pela termogravimetria é possível avaliar a estabilidade térmica pela variação de massa com o aquecimento ou por meio da temperatura de início de decomposição [Molina *et al.*, 2011].

O equipamento de termogravimetria consiste basicamente de uma balança de alta precisão associada a um forno, no qual se pode controlar a taxa de aquecimento (em geral de 10°C por minuto) ou manter a temperatura constante com precisão de $\pm 0,5$ a 1,0°C, em geral. Registra-se a variação de massa durante o aquecimento. A atmosfera a qual a amostra está submetida também pode ser controlada. As possibilidades são atmosferas inertes, geralmente nitrogênio ou argônio, ou atmosferas oxidantes, geralmente ar sintético ou oxigênio. O que se mede é a variação de massa (perda ou ganho) em função da temperatura (com rampa de aquecimento) ou do tempo (medida isotérmica). As reações de degradação que ocorrerem com formação de voláteis provocam uma perda de massa e aquelas que ocorrerem com a formação de produtos ligados à cadeia polimérica (menos frequentes) provocam um aumento de massa. Os produtos voláteis serão arrastados para fora do sistema pelo gás de purga usado durante a medida. A variação de massa em função do tempo ou da temperatura é um registro da instabilidade térmica de um material. Quanto mais baixa a temperatura de início de perda de massa (T_{onset}), menor é a estabilidade de um material às condições do experimento. O formato da curva, a temperatura na qual ocorre o máximo de velocidade de perda de massa (chamada T_{max}) e a diferença entre T_{onset} e T_{max} também são parâmetros utilizados para determinar a estabilidade térmica de um material. A Figura 47 mostra curvas TG de vários polímeros, podendo-se verificar facilmente que eles iniciam a sua decomposição térmica em temperaturas distintas. Outro parâmetro que se pode determinar nas curvas TG é o teor de resíduos depois da degradação térmica. Pode-se notar na Figura 47 que o teor de resíduos é ligeiramente maior para o PVC em relação aos outros polímeros. Nota-se ainda que o PVC, diferentemente dos outros polímeros, apresenta claramente mais de um processo de perda de massa,

mostrando que a sua degradação térmica ocorre em, pelo menos, duas etapas [Stuart, 2002; De Paoli, 2008].

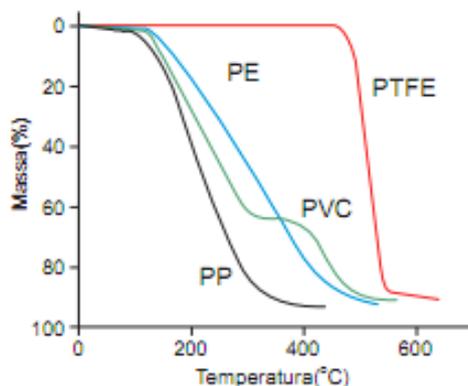


Figura 47: Curvas TG para: poli(propileno) (PP), poli(cloreto de vinila) (PVC), poli(etileno) (PE), poli(tetrafluoretileno) (PTFE) [Stuart, 2002; De Paoli, 2008].

A análise termogravimétrica é um método bastante utilizado para estudar a cinética da degradação de polímeros e prever a estabilidade térmica do material [Peterson *et al.*, 2001].

A primeira derivada da curva de perda de massa em relação ao tempo, em função da temperatura ($dm/dt = f(T)$) fornece informações a respeito do número de processos de perda de massa que estão ocorrendo e da temperatura em que elas ocorrem com a máxima velocidade, T_{max} . Essa curva indica mais claramente a ocorrência de diversos processos de perda de massa, como mostrado para o poli(acetato de vinila) (PVA) na curva TG e sua primeira derivada na Figura 48. Nessa figura, observam-se dois patamares na curva TG e dois picos na derivada, sendo que o segundo pico ainda apresenta um ombro no lado de menor temperatura. Pode-se ver claramente que há duas reações químicas principais produzindo produtos voláteis durante a degradação térmica do PVA e, menos claramente, que há um terceiro processo ocorrendo acima de 400°C [De Paoli, 2008].

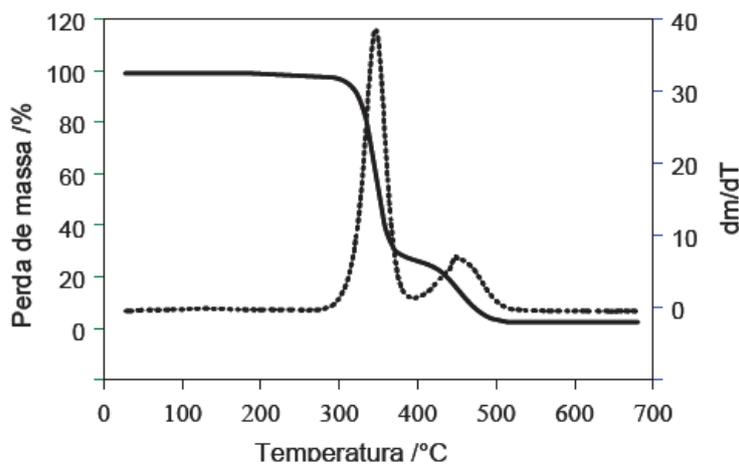


Figura 48: Curva TG (linha cheia) e primeira derivada (linha tracejada) para o poli(acetato de vinila), medida feita sob nitrogênio e com taxa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ [De Paoli, 2008]. Além dos parâmetros mencionados acima, outras informações podem ser obtidas da curva TG são: porcentagem de massa perdida em cada um dos processos, massa de

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

resíduos não voláteis e velocidade de perda de massa. É importante lembrar, embora pareça óbvio, que a curva TG só evidencia as reações de degradação térmica ou termo-oxidativa (no caso de usar atmosfera oxidante) que provoquem variação de massa. Por exemplo, reações de reticulação não são evidenciadas em um experimento de TG. Componentes da formulação que não se decompõem termicamente na faixa de temperatura do experimento, como, por exemplo, talco ou CaCO_3 , contribuem para a massa residual [De Paoli, 2008].

Esse ensaio é normalizado pela ASTM E1131-08 (*Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry*).

Estudos de estabilidade térmica para polímeros são de grande interesse devido à importância técnica e comercial desses materiais, com a análise cinética das degradações térmicas possuindo um papel relevante nesses estudos. Tais análises permitem obter valores de energia de ativação que podem ser utilizados para estimar o tempo de vida útil de materiais. São, portanto, importantes para indicar o desempenho do material quando em serviço [Batista, 2012].

A energia de ativação, E_a , pode ser determinada utilizando curvas termogravimétricas não isotérmicas em diferentes razões de aquecimento. Em polímeros, esse parâmetro é determinado usualmente pelo método de Ozawa-Wall-Flynn [Ozawa, 1965; Flynn & Wall, 1966]. Esse método considera que a energia de ativação de um material, para determinada perda de massa (conversão), é diretamente proporcional ao coeficiente $d\beta/d(1/T)$, quando uma dependência linear é observada entre o inverso da temperatura absoluta ($1/T$), para uma porcentagem de perda de massa fixa, e o logaritmo da razão de aquecimento (β) aplicada [Horn *et al.*, 2010].

Esse método é descrito pela Equação 1.

$$E_a = - (R/b) \cdot \Delta(\log\beta) / \Delta(1/T) \quad (1)$$

Na Equação 1, E_a é a energia de ativação estimada, R é a constante universal dos gases, b , uma variável de interação, β , a razão de aquecimento e T , a temperatura absoluta. Calcula-se a energia de ativação estimada, pela Equação 1, empregando-se o valor da inclinação da reta, $\Delta(\log\beta) / \Delta(1/T)$, e fixando o valor de 0,457/K para b , na primeira iteração [Ozawa, 1965; Flynn & Wall, 1966]. A partir desse resultado, o tempo de vida útil pode ser estimado para um grau de conversão constante utilizando a Equação 2.

$$\text{Log } t_f = E_a / (2.303 \cdot R \cdot T_f) + \log [E_a / (R \cdot \beta)] - a \quad (2)$$

onde, t_f é o tempo de vida útil para uma determinada temperatura de degradação (T_f) e a , um valor tabelado que depende da energia de ativação e da temperatura, conforme ASTM E1877.

O método Ozawa-Wall-Flynn baseia-se no método *isoconversional*, ou seja, a uma dada conversão o mecanismo de reação é o mesmo, independentemente da temperatura em que ocorre [Batista, 2012].

A estimativa do tempo de vida útil por TG, em função apenas da temperatura e sob atmosfera inerte), pode ser utilizada para comparação da estabilidade térmica das amostras na avaliação de diferentes tipos / concentrações de aditivos e efeito do envelhecimento acelerado sobre a estabilidade do polímero. O resultado obtido por esse método não deve ser relacionado diretamente ao tempo de vida útil do material polimérico em serviço, pois nesse caso, ele estará sujeito a diferentes condições, tais como: atmosfera oxidante, radiação UV, estresses mecânico e elétrico, etc., diferentemente das condições empregas nessa análise.

3.6.7.2. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A técnica de DSC é muito utilizada para acompanhamento da degradação de polímeros, por meio de algumas propriedades determinadas por essa técnica, como: temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão cristalina (T_m), entalpia de fusão cristalina (ΔH_m) (que está relacionada com o grau de cristalinidade, que por sua vez está relacionada com as propriedades mecânicas do material), temperatura de transição vítrea (T_g) (relacionada com a fase amorfa) e temperatura de início de decomposição (T_{id}). Por DSC também é possível determinar o tempo de indução oxidativa (OIT), no modo isotérmico [Molina *et al.*, 2011].

Nessa técnica, mede-se a diferença de temperatura entre a amostra e a referência (geralmente porta amostra vazio), que é proporcional à diferença de fluxo de calor entre ambos. As diferenças de temperatura observadas na curva DSC indicam a transformação ocorrida na amostra, possibilitando medida direta da energia envolvida no processo e na temperatura na qual ocorreu a transição, pois a taxa de aquecimento se mantém constante pela referência [Coser, 2009].

O DSC permite determinações quantitativas, estando a área dos picos relacionada com a energia envolvida no processo, sendo utilizados padrões para calibração do equipamento. Uma curva típica resultante de um experimento DSC para uma amostra genérica é representada na Figura 49. A forma dessa curva pode ser afetada por fatores instrumentais e por características da amostra, assim como ocorre para as curvas TG, uma vez que se trata de técnicas de temperatura dinâmica. A forma, posição e número de picos são úteis para análise qualitativa, enquanto a área sob os mesmos é de interesse quantitativo [Bernal *et al.*, 2002].

O ensaio para determinação da temperatura de fusão e cristalinidade é normalizado pela ASTM D 3418 (*Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry*).

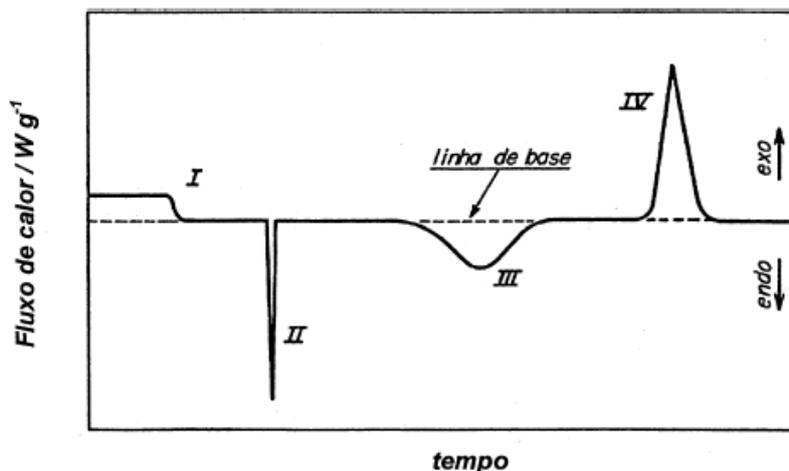


Figura 49: Curva genérica para um experimento DSC. I) mudança de linha de base sem pico; II e III) picos endotérmicos; IV) pico exotérmico [Bernal *et al.*, 2002].

Outro ensaio de DSC para avaliação da estabilidade de materiais poliméricos é a medida da Temperatura de Início de Oxidação (OOT – *Oxidation Onset Temperature*). O método consiste basicamente em aquecer a amostra em atmosfera oxidante, a uma taxa constante, até o aparecimento do pico exotérmico de oxidação do polímero. De maneira similar ao OIT, quanto maior o valor de OOT, maior será a resistência do polímero à oxidação. O OOT apresenta a vantagem, em relação ao OIT, de ser um método de ensaio mais rápido, mas, como todo teste acelerado, não pode ser utilizado de maneira absoluta, apenas para fins comparativos [Volponi, 2002; Feresin, 2005]. O ensaio é normalizado pela ASTM E 2009 (*Standard Test Methods for Oxidation Onset Temperature of Hydrocarbons by Differential Scanning Calorimetry*).

3.6.8. ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO

As propriedades mecânicas são influenciadas por fatores estruturais e moleculares, tais como massa molar, cristalinidade e morfologia cristalina, reticulação e ramificações, plastificantes, cargas, etc. [Munaro, 2000].

Os ensaios mecânicos têm por objetivo avaliar as propriedades mecânicas do material polimérico novo e também observar as variações causadas pela solicitação a que são submetidos, exigida pela aplicação em serviço. Os parâmetros obtidos por ensaio normalizado têm forte potencial para avaliar a degradação de materiais poliméricos [Munaro, 2000]. Os principais parâmetros que quantificam a resistência mecânica dos polímeros em ensaios tensão x deformação são: módulo de Young ou elasticidade, tensão e deformação no escoamento, tensão máxima, tensão e deformação na ruptura (alongamento) [Zimmermann, 2014].

A região elástica apresenta proporcionalidade entre a tensão e a deformação até uma determinada tensão chamada limite de proporcionalidade (maior tensão para qual não ocorre deformação permanente). A região elástica pode se prolongar um pouco além do limite de proporcionalidade, onde o material ainda se comporta elasticamente, isto é, quando retirada a carga, a deformação torna-se nula. Essa última tensão é chamada de

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

limite de elasticidade. Um material idealmente elástico é aquele que recupera sua forma inicial depois de retirada a tensão que o deformou [Coser, 2009].

O módulo de Young (módulo de elasticidade) está diretamente relacionado com a rigidez do polímero, ou seja, quanto maior for o valor do módulo, maior será a rigidez do polímero. É uma propriedade intrínseca dos materiais, dependente da composição química, microestrutura e defeitos (poros e trincas). São diferentes entre metais, cerâmicas e polímeros por consequência do tipo de ligação existente nos materiais. O módulo de Young é obtido pela inclinação da curva a baixas deformações [Zimmermann, 2014].

As dimensões do corpo de prova e o procedimento para execução do ensaio são normalizados pela ASTM D 638 (*Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*).

4. METODOLOGIA

Nesse capítulo apresenta-se a metodologia empregada no estudo, descrevendo sobre a seleção da amostra (tipo de isolador), amostragem e identificação das amostras, além das características dos ensaios de envelhecimento acelerado e, por fim, os métodos e técnicas de caracterização aplicados.

Foram utilizadas três câmaras de intemperismo artificial:

- Câmara climática e simulação do espectro global solar (Zundar, modelo ZTSO061L), cujo processo de envelhecimento foi identificado como “Etapa 1”.

- Câmara de estresse elétrico (projetada e construída durante a execução desse trabalho), com processo de envelhecimento identificado como “Etapa 2”, quando utilizada de forma sequencial à Etapa 1, e como “Etapa E”, quando utilizada de forma independente da Etapa 1.

- Câmara WOM (Atlas, modelo CI4000), processo identificado como “Etapa 3”.

Os ensaios de envelhecimento acelerado das Etapas 1 e 2 foram desenvolvidos em sequência, ou seja, primeiramente as amostras foram envelhecidas na Etapa 1 e metade delas foram encaminhadas para envelhecimento na Etapa 2, salvo algumas exceções que serão mencionadas no item 4.2. O restante das amostras, aquelas que não seguiram para Etapa 2, foram encaminhadas para análises de caracterização.

Quanto ao ensaio de envelhecimento acelerado da Etapa 3, esse foi desenvolvido de forma independente, sem relação com as demais etapas.

As câmaras das Etapas 1 e 2 foram instaladas em uma sala do Laboratório de Extra Alta Tensão (LEAT), gentilmente cedida pelo Departamento de Engenharia Elétrica da UFMG. Quanto à Etapa 3, essa foi desenvolvida nas instalações do Instituto Lactec (Curitiba – PR), como serviço contratado.

4.1. SELEÇÃO DA AMOSTRA

A escolha da amostra, ou seja, o tipo de isolador polimérico empregado no ensaio de envelhecimento acelerado, foi baseada na informação fornecida pela CEMIG, em função do índice de falha em serviço em redes aéreas compactas protegidas, sendo o caso mais crítico, o isolador do tipo pino. As amostras foram fornecidas gentilmente pela empresa PLP (modelo IP101 15kV), juntamente com o desenho técnico do isolador. Foram consideradas amostras de um único fornecedor, pelo fato de que cada fornecedor apresenta um desenho diferente para o mesmo tipo de isolador, o que poderia afetar os resultados (a geometria da amostra seria uma variável adicional ao estudo). Todas as amostras fornecidas pertencem a um mesmo lote de fabricação.

A Figura 50 apresenta a imagem do isolador tipo pino empregado nesse estudo. No Anexo I encontra-se o desenho técnico do isolador em detalhes.



Figura 50: Imagem do Isolador tipo pino empregado no estudo. À direita, imagem do isolador com os acessórios utilizados na sua instalação em serviço [<http://www.plp.com.br>].

Esse isolador (Fig. 50) é constituído de PEAD com aletas alternadas, com distância mínima de escoamento de 280mm e rigidez dielétrica de 18kV/mm (conforme descrito na ficha técnica desse isolador, Anexo I) . Ele é aplicado em linhas de distribuição de energia elétrica da CEMIG (rede aérea compacta de média tensão – 13,8kV).

4.2. AMOSTRAGEM

Ao todo, nesse estudo, foram utilizadas 12 unidades (un) de isoladores tipo pino, sendo 07un empregadas diretamente nas Etapas 1 e 2, 03un na Etapa 3 e outras 2un como referência (não submetidas ao envelhecimento). A partir das 3un de isoladores da Etapa 3 foram preparados 38 corpos de prova, sendo 12 no formato de placa (100 x 100 x 1mm, conforme ASTM D149-97a) e 26 no formato de gravata borboleta (90 x 13mm, conforme ASTM D638-10). O número de amostras foi limitado em função do espaço útil nas câmaras de intemperismo. Na Etapa 3 só foi possível o envelhecimento de amostras no formato dos corpos de prova mencionados anteriormente, em função da configuração do equipamento dessa etapa.

A Tabela 6 apresenta a distribuição das amostras nos ensaios de envelhecimento acelerado desenvolvidos nas Etapas 1 e 2.

Tabela 6: Distribuição das amostras utilizadas nos ensaios das Etapas 1 e 2.

Amostra referência	Amostra tempo 0	Ensaio 200hs	Ensaio 1.000hs	Ensaio 2.000hs
1un	1un	3un	2un	2un
			1un (gravata)	1un (gravata)
Total = 9 unidades (isoladores) e 2un (gravata)				

A única diferença entre as amostras “referência” e “tempo zero”, é que, a tempo zero foi utilizada para caracterização do PEAD antes do envelhecimento, e a amostra referência apenas como amostra padrão na inspeção visual. A amostra referência foi armazenada em ambiente com temperatura e umidade controladas e ao abrigo da luz. Essas duas amostras não foram submetidas aos processos de envelhecimento. Inicialmente, o

METODOLOGIA

envelhecimento de corpos de prova no formato gravata, na câmara da Etapa 1, não estava no escopo desse estudo, mas foram inseridos à título de comparação entre as Etapas 1 e 3. Todos os corpos de prova (formato placa / gravata borboleta) foram preparados pelo Lactec.

Uma das 03 amostras de isoladores da Tab. 6 (tempo 200hs) foi submetida ao envelhecimento na Etapa 2 de forma isolada, ou seja, não chegou a ser submetida à Etapa 1. Essa amostra também não estava no escopo inicial do estudo e foi inserida em função da disponibilidade inicial da câmara da Etapa 2 (tempo em que ficou aguardando as 200hs da Etapa 1), associada à possibilidade de fornecer indícios da contribuição isolada do estresse elétrico ao envelhecimento do isolador.

As amostras no formato de placa foram confeccionadas especificamente para ensaio de rigidez dielétrica antes e após o envelhecimento acelerado pela Etapa 3.

A Tabela 7 apresenta a distribuição das amostras em função do tempo de envelhecimento acelerado para a Etapa 3.

Tabela 7: Distribuição das amostras utilizadas no ensaio de envelhecimento acelerado da Etapa 3.

Amostra referêcia	Amostra tempo 0	Ensaio 200hs	Ensaio 1.000hs	Ensaio 2.000hs
2un gravata	3un placa e 6un gravata	3un placa e 6un gravata	3un placa e 6un gravata	3un placa e 6un gravata
Total = 12 unidades (placa) e 26 unidades (gravata)				

No caso específico dos ensaios das Etapas 1 e 2, as amostras foram submetidas ao envelhecimento acelerado tal qual recebidas, ou seja, sem tratamento prévio. No caso das amostras envelhecidas na Etapa 3, essas sofreram processamento, foram “picotadas” e termofundidas para preparo dos corpos de prova na forma de placa e gravata borboleta. Dessa forma, é interessante ressaltar que as amostras envelhecidas nas Etapas 1 e 2, não tiveram sua história térmica do processo de fabricação dos isoladores apagada, ao contrário das amostras da Etapa 3 (corpos de prova).

Antes de iniciar a caracterização e o ensaio de envelhecimento acelerado, as amostras (isoladores) foram pesadas e fotografadas e os registros armazenados para comparação (antes e após ensaio de envelhecimento).

Todas as amostras analisadas nesse estudo foram retiradas da camada superficial da área de exposição direta à radiação (profundidade aproximada de 2mm). No caso específico das amostras das Etapas 1 e 2 (isolador), a amostragem foi realizada após o ensaio de hidrofobicidade, seguido pela secagem em estufa a 60°C por 1h. Com relação às amostras das Etapas 1 e 3, no formato de corpo de prova gravata, essas foram amostradas logo após a retirada das respectivas câmaras de envelhecimento.

4.3. IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras envelhecidas nas Etapas 1 e 2 (isoladores) e 3 (corpos de prova no formato gravata) foram identificadas da seguinte forma:

Código: AXEYPZ ou GXEYPZ, onde

AX = amostra retirada do isolador, relacionada ao tempo de duração do ensaio de envelhecimento (0: 0 hs, 1 e 2: 200hs, 3 e 4: 1.000hs e 5 e 6: 2.000hs);

GX = amostra retirada do corpo de prova no formato gravata, relacionada ao tempo de duração do ensaio de envelhecimento (0: 0 hs, 1: 200hs, 3: 1.000hs e 5: 2.000hs);

EY = Etapa de envelhecimento (0: não envelhecida, 1: Etapa 1, 2: Etapa 2, 3: Etapa 3 e E: Etapa somente de estresse elétrico);

PZ = ponto de amostragem (0: área do corpo de prova formato gravata não exposta à radiação, 1: topo do isolador, 2: 1ª saia do isolador abaixo do topo e 3: área do corpo de prova formato gravata exposta à radiação).

Todas as amostras de A1 a A6 foram submetidas à Etapa 1. As amostras A2, A4 e A6, assim que elas foram retiradas da câmara da Etapa 1, foram transferidas para a câmara da Etapa 2 (a transferência foi imediata, sem limpeza ou caracterização intermediária da amostra). Dessa forma, as amostras identificadas pelo código AXE2PZ foram previamente submetidas à Etapa 1.

As amostras identificadas pelo código AXEEPZ foram submetidas somente ao estresse elétrico, ou seja, não passaram pela Etapa 1.

Exs: A2E2P1 representa a amostra (isolador) que foi submetida à 200hs de envelhecimento acelerado na Etapa 1, seguido de outras 200hs na Etapa 2 e coletada no topo do isolador. G3E3P3 representa a amostra (no formato gravata) que foi submetida à 1.000hs de envelhecimento acelerado na Etapa 3 e coletada na face da gravata exposta à radiação. G5E1P3 representa a amostra (no formato gravata) que foi submetida à 2.000hs de envelhecimento acelerado na Etapa 1 e coletada na face da gravata exposta à radiação. A1EEP2 representa a amostra (isolador) que foi submetida à 200hs de envelhecimento acelerado na Etapa E e coletada na 1ª saia do isolador.

A amostra A0E3P3, que representa a “amostra tempo 0” (não envelhecida) para a Etapa 3, no formato gravata, foi utilizada em todos os ensaios de caracterização onde o processo de produção dos corpos de prova pudesse interferir nos resultados, como, por exemplo, determinação da temperatura de fusão e cristalinidade, avaliação do comportamento reológico, etc.

A Tabela 8 apresenta a distribuição geral das amostras, segundo o formato e o tempo de ensaio de envelhecimento a que foram submetidas. O fluxograma apresentado Anexo I ilustra o destino de cada amostra a ser analisada nesse trabalho.

A distribuição das amostras de isoladores na câmara da Etapa 1 é apresentada na Figura 51.

Tabela 8: Distribuição geral das amostras em relação ao tempo e ensaio de envelhecimento acelerado.

Amostra	Formato da amostra	Ensaio 0hs	Ensaio 200hs	Ensaio 1.000hs	Ensaio 2.000hs
A0E0 e G0E0	Isolador, gravata e placa	Etapa 0			
A1E1	Isolador		Etapa 1		
A2E2	Isolador		Etapa 1 + 2		
A3E1	Isolador			Etapa 1	
A4E2	Isolador			Etapa 1 + 2	
A5E1	Isolador				Etapa 1
A6E2	Isolador				Etapa 1 + 2
A1EE	Isolador		Etapa 2		
G1E3	Gravata e placa		Etapa 3		
G3E3	Gravata e placa			Etapa 3	
G5E3	Gravata e placa				Etapa 3
G3E1	Gravata			Etapa 1	
G5E1	Gravata				Etapa 1

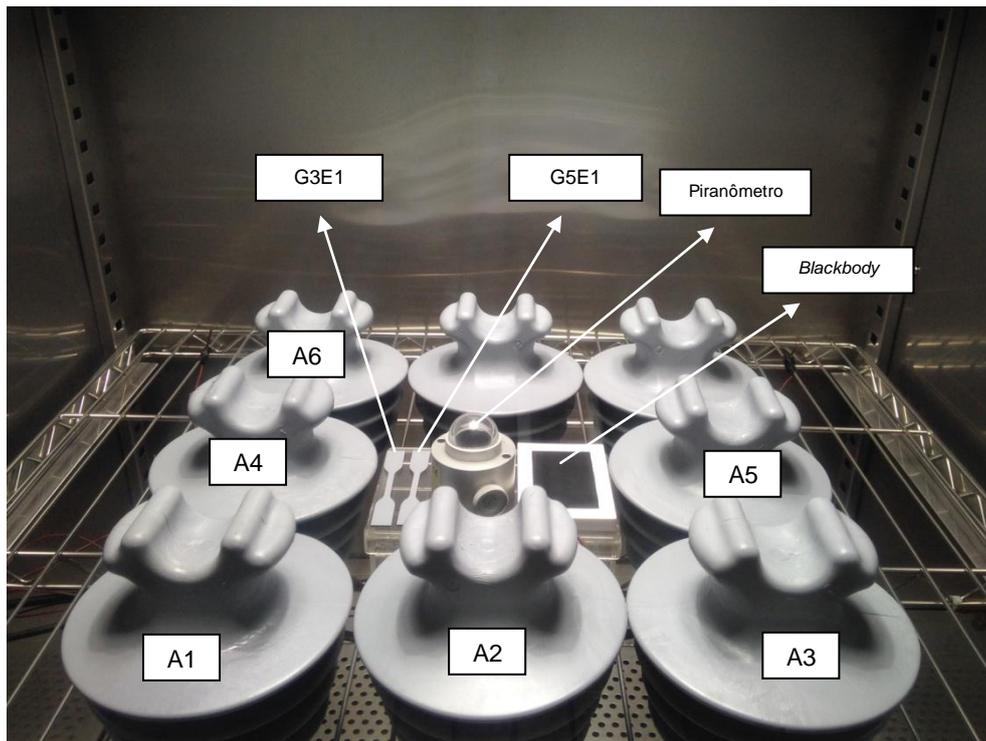


Figura 51: Fotografia da distribuição das amostras dentro da câmara da Etapa 1.

4.4. ENSAIO DE ENVELHECIMENTO ACELERADO

Para o ensaio de envelhecimento acelerado buscou-se simular os principais estresses (ambiental e elétrico), a que são submetidos os isoladores poliméricos do tipo pino em ambiente natural.

METODOLOGIA

Considerou-se desprezível a contribuição do estresse gerado pela força do vento, em função do tamanho reduzido dos isoladores tipo pino (13,3cm de altura e 13,9cm de diâmetro máximo) e do histórico dos ventos no Brasil, com baixa ou nenhuma incidência de ciclones (furacão, tornado, tufão), principalmente na região de Minas Gerais. No Anexo II, encontra-se um mapa do potencial eólico do Brasil, mostrando a velocidade média anual dos ventos em todo o país, a 50 metros de altura.

Também não foi considerado nesse estudo o estresse ambiental gerado por contaminação microbiana na superfície dos isoladores, em função da dificuldade no controle da flora microbiana e por esse não ser considerado pela literatura um dos principais e mais efetivo tipo de estresse.

Dessa forma, as amostras de isoladores em estudo foram submetidas a ensaios de envelhecimento com as seguintes variáveis (estresses):

- Temperatura;
- Radiação solar;
- Umidade;
- Tensão elétrica.

Para realização do estudo de envelhecimento com essas variáveis utilizou-se as três câmaras de intemperismo artificial, citadas no preâmbulo do item 4:

A Etapa 1 foi desenvolvida em uma câmara de intemperismo artificial (Zundar, modelo modelo ZTSO061L), com controle de temperatura e radiação solar. Como os efeitos da radiação solar são mais acelerados pela presença de umidade na superfície do polímero, essa foi inserida na forma de *spray* aplicada por meio de um pulverizador programável. Para registro da umidade relativa interna à câmara foi instalado um sensor sem fio com transmissão de dados para um *datalogger*.

A Etapa 2 foi desenvolvida em uma câmara projetada e construída especialmente para aplicação de estresse elétrico, com simulação de chuva e aplicação de tensão elétrica variável, denominado como câmara de estresse elétrico. A simulação da chuva foi realizada por meio de *spray* d'água utilizando cinco bicos aspersores instalados em um aro, localizado acima do isolador. Não há controle de temperatura nesse equipamento, apenas registro da mesma. Para ajuste da tensão elétrica aplicada, utilizou-se um varivolt. A corrente de fuga na superfície do isolador foi medida por meio de um osciloscópio. Para tentar evitar incêndio e risco de acidente com alta tensão, instalou-se um sistema de segurança que utiliza o produto Novec® 1230. Nessa etapa foi possível promover o estresse de apenas uma amostra de cada vez. Os isoladores foram fixados no sistema com os mesmos acessórios utilizados em campo, gentilmente cedidos pela CEMIG, são eles: pino metálico de fixação, anel de amarração em silicone e cabo XLPE 15kV.

METODOLOGIA

As normas utilizadas como referência para montagem de parte dos equipamentos envolvidos e determinação de parâmetros de controle foram: ASTM G147 (*Standard Practice for Conditioning and Handling of Nonmetallic Materials for Natural and Artificial Weathering Tests*) e ASTM G151 (*Standard Practice for Exposing Nonmetallic Materials in Accelerated Test Devices that Use Laboratory Light Sources*).

Com base nessas normas, estabeleceu-se a região de exposição das amostras dentro da câmara da Etapa 1, de modo que a variação de irradiância nessa área atendesse aos requisitos estabelecidos. Essa área foi denominada “área útil”. Ajustes foram realizados para que a variação de temperatura também atendesse às normas. Para atender aos requisitos de qualidade da água a ser empregada na forma de *spray* nas duas câmaras (Etapas 1 e 2), instalou-se um deionizador composto por: filtro para retenção de material particulado (5 μ m), filtro de carvão ativado para remoção do cloro e um leito misto (resina catiônica e aniônica) para remoção de sais da água de abastecimento público (COPASA). Como resultado, obteve-se uma água de baixa condutividade elétrica (cerca de 1 μ S.cm⁻¹), isenta de material particulado.

Segundo a CEMIG, a maior incidência de falhas nos isoladores ocorre na região metropolitana de Belo Horizonte. Logo, essa foi considerada a região crítica e os registros meteorológicos da mesma foram utilizados como referência.

A Etapa III foi desenvolvida em câmara WOM (Atlas, modelo CI4000), com controle de irradiância, umidade e temperatura. A umidade é inserida de acordo com a programação do ciclo de envelhecimento. As amostras são acondicionadas em um suporte que gira, a uma velocidade de 1rpm, em torno da lâmpada de xenônio (340nm).

No Anexo III são apresentados detalhes dos equipamentos utilizados nos ensaios de envelhecimento acelerado pelas Etapas 1, 2 e 3. No Anexo IV, encontram-se as especificações técnicas da câmara e da lâmpada utilizadas na Etapa 1. A ficha técnica do produto Novec[®] 1230 é mostrada no Anexo V.

4.4.1. CONDIÇÕES DO ENSAIO DE ENVELHECIMENTO ACELERADO

As condições do ensaio de envelhecimento, para cada etapa, foram estabelecidas conforme a seguir.

4.4.1.1. ETAPA 1

Temperatura: Para simular as condições de maior estresse, escolheu-se as estações do ano, verão e inverno. Pelos registros do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), para a região de Belo Horizonte (BH) entre os anos de 2009 e 2013, identificou-se as temperaturas médias, máxima e mínima, 35 e 10°C, respectivamente. Como ponto de partida, inicialmente, escolheu-se valores de temperatura com excesso de 50%, ou seja, 52°C para representar o verão e 5°C para representar o inverno. Ensaios de ajuste dos parâmetros foram realizados. Em função do aquecimento das amostras, gerado pela transferência de calor por convecção e radiação, a temperatura na superfície do isolador chegou a atingir 74°C no ciclo de 52°C e 30°C no ciclo de 5°C, valores esses medidos

METODOLOGIA

com auxílio de um termovisor (para obter imagens térmicas) e de um termopar instalado temporariamente na superfície das amostras em cada posição (4 arestas e o ponto central da área útil da câmara de intemperismo). Tal fato poderia acarretar início do processo de fusão do PEAD no ciclo de verão. Logo, procurou-se ajustar a temperatura de tal forma que a temperatura no ponto mais quente do isolador não fosse superior a 70°C. Após uma série de testes foi possível estabelecer a temperatura do ciclo de verão em 45°C e a do inverno em 0°C, o que corresponde à: temperatura média máxima (BH) mais 10°C para o ciclo de verão e temperatura média mínima (BH) menos 10°C para o ciclo de inverno. Logo, o estresse térmico aplicado foi de 10°C (+10°C para o verão e -10°C para o inverno). A variação de temperatura em ciclos é interessante para prover a expansão e contração do material, a fim de stressá-lo.

Umidade: Aplicada na forma de *spray* d'água utilizando apenas um bico aspersor instalado na parte inferior da prateleira interna da câmara, com a saída d'água voltada para a parte inferior da câmara. Tal medida foi adotada a fim de evitar presença de gotículas sobre a superfície das amostras, o que iria interferir no efeito da radiação. A programação do pulverizador foi ajustada para manter a umidade relativa em torno de 50% para o período referente ao verão. Quanto ao inverno, como não seria possível controlar a umidade relativa em função da baixa temperatura, associado ao fato de que poderia haver formação de gelo em algumas partes do equipamento (fato comprovado nos testes preliminares), optou-se por não inseri-la durante esse período. A água empregada atende os requisitos da norma ASTM G151, evitando incrustações no equipamento.

Radiação: Pelo estudo de Barreto *et al.* (2010) a irradiância global média em Belo Horizonte é de 374W.m⁻² (região da Pampulha). Tal valor encontra-se abaixo da regulação mínima da câmara de intemperismo (600W.m⁻²), desta forma, optou-se por aplicar cerca de duas vezes o valor encontrado para a irradiância no ambiente natural, ou seja, 748W.m⁻², intensificando assim, essa condição de estresse ao material. A lâmpada permaneceu ligada durante todo o tempo de ensaio, não foram empregados ciclos noturnos.

Tempo de ensaio: Para não estabelecer esse tempo de forma aleatória buscou-se alguma referência na literatura. Alguns autores mencionam que 200hs de envelhecimento acelerado sob radiação UV equivalem a 1 ano de envelhecimento natural, considerando apenas o envelhecimento causado pela radiação UV (300 – 400nm) [Ehsani *et al.*, 2004; Amin *et al.*, 2007a]. Com base nessa referência, determinou-se os tempos de envelhecimento na câmara de intemperismo, sendo estes: 200, 1.000 e 2.000hs (múltiplos de 200). Para estabelecer a duração dos ciclos de verão e inverno, utilizou-se uma correlação. Supondo que 200hs em envelhecimento acelerado correspondem a 1 ano de envelhecimento natural e que, em termos práticos de estações do ano em Belo Horizonte, tem-se bem definidas apenas verão e inverno, onde o verão representaria 8 meses do ano (66,67% do ano) e o inverno, 4 meses (33,33% do ano), tem-se a seguinte correspondência: verão = 133hs e inverno = 67hs (total de 200hs). Logo, a cada 200hs na câmara de intemperismo, as amostras foram submetidas ao ciclo de verão por 133hs e ao ciclo de inverno por 67hs.

4.4.1.2. ETAPA 2

Tensão elétrica: Para configurar estresse elétrico foi aplicado o dobro da tensão fase/terra para o sistema elétrico de média tensão, ou seja, 16kV. A amostra em teste foi submetida à tensão elétrica durante todo o tempo do ensaio.

Umidade: Aplicada na forma de spray d'água, uma vez ao dia, permitindo a medição da corrente de fuga do isolador na condição tanto molhado, quanto seco. A condutividade elétrica da água é ajustada e controlada (5 a $15\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), aproximando-a da água da chuva.

Tempo: Utilizou-se como referência os mesmos valores da câmara de intemperismo para que as amostras permanecessem sob estresse ambiental e elétrico na mesma referência de tempo. São eles: 200, 1.000 e 2.000hs.

Após completar o tempo específico de envelhecimento da 1ª etapa, duas amostras foram retiradas da câmara de intemperismo, sendo uma delas encaminhada diretamente para análise de caracterização e a outra submetida à 2ª etapa de envelhecimento, permanecendo nessa pelo mesmo tempo da câmara de intemperismo. Ao final da 2ª etapa essas amostras foram analisadas. Dessa forma, foi possível comparar os resultados da caracterização de amostras submetidas somente aos estresses da 1ª etapa com aquelas submetidas aos estresses da 1ª e 2ª etapas.

4.4.1.3. ETAPA 3

As amostras envelhecidas na Etapa 3 foram submetidas às condições da norma ASTM G155 (ciclo 1). A seguir detalhes desse ensaio.

CICLO 1: 102min a $63\pm 2^\circ\text{C}$ (temperatura no painel preto) sob luz, seguido por 18min sob luz e aspersão d'água (temperatura do ar não é controlada), com valor de irradiância constante em $0,35\pm 0,05\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ (340nm). O valor de irradiância aplicado simula as condições da Flórida (EUA) às 12hs, em um comprimento de onda específico de 340nm.

Após o envelhecimento acelerado na Etapa 3, as amostras foram retiradas e aqueles corpos de prova no formato de placa foram submetidas diretamente ao ensaio de rigidez dielétrica. Os corpos de prova no formato gravata borboleta foram enviados para avaliação. Dessas últimas amostras, foi retirada 1un em cada tempo de envelhecimento para as análises de caracterização e o restante (5un para cada tempo de envelhecimento) foram enviadas para ensaio mecânico.

4.5. ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO

Todas as oito técnicas de análises abordadas na revisão bibliográfica foram aplicadas nesse estudo. São elas:

METODOLOGIA

- Inspeção visual;
- Medida da hidrofobicidade;
- Medida da corrente de fuga;
- Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);
- Avaliação da variação de massa molar média por reometria e comportamento reológico;
- Microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- Análises térmicas (TG e DSC);
- Ensaio mecânico de tração;
- Rigidez dielétrica.

A frequência de aplicação dessas técnicas é apresentada na Tabela 9.

Tabela 9: Aplicação das técnicas de caracterização por amostra.

Amostra	Técnica de caracterização								
	Inspeção visual	Hidrofobicidade	Corrente de fuga	FTIR	Reometria	MEV	TG, DSC	Ensaio Mecânico	Rigidez dielétrica
A0E0									
A1E1									
A2E2									
A3E1									
A4E2									
A5E1									
A6E2*									
A1EE									
G3E1									
G5E1									
G0E0									
G1E3									
G3E3									
G5E3									

* Ensaio programados, a amostra ainda permanece na câmara de estresse elétrico.

As amostras no formato de placa foram submetidas ao envelhecimento na Etapa 3 e caracterizadas apenas pelo ensaio de rigidez dielétrica, para o qual foram confeccionadas. Para as amostras no formato de corpo de prova gravata (G3E1, G5E1, G0E0, G1E3, G3E3 e G5E3) não foi aplicado o ensaio de hidrofobicidade, em função da área superficial reduzida (área mínima para ensaio é de 50cm²), bem como o ensaio de corrente de fuga (somente para amostras no formato de isolador). Para as amostras A1E1, A3E1 e A5E1 não foi aplicado o ensaio de corrente de fuga porque elas não

METODOLOGIA

foram submetidas ao envelhecimento na Etapa 2. As amostras G3E1 e G5E1 (formato gravata) não foram ensaiadas para determinação da rigidez dielétrica, também em função da sua área reduzida (formato fora do padrão da técnica). O ensaio mecânico de tração não foi aplicado para essas últimas duas amostras, pois só havia uma amostra para cada tempo de envelhecimento (1.000 e 2.000hs). Não foram realizados os ensaios de tração e rigidez dielétrica da amostra A1EE porque ela foi inserida na pesquisa após a contratação desses ensaios.

A seguir detalhes da aplicação de cada uma das técnicas de caracterização para as amostras antes e após envelhecimento.

4.5.1. INSPEÇÃO VISUAL

A inspeção visual foi realizada em todas as amostras antes e após o envelhecimento nas Etapas 1, 2, 3 e E, a fim de identificar defeitos superficiais como, rebarbas, pequenas fissuras, falta de homogeneidade do negro de fumo (pontos pretos na superfície), rugosidade, perda de brilho (opacidade) e alteração de cor.

Realizou-se ainda a pesagem de cada amostra (isolador) para identificar ao final do ensaio de envelhecimento a ocorrência de perda de massa por erosão. A pesagem das amostras antes e após o envelhecimento foi efetuada posteriormente ao ensaio de hidrofobicidade, seguido pela secagem em estufa por 1h a 60°C e resfriamento natural até temperatura ambiente. Utilizou-se uma balança Marte modelo UX82005 (precisão de 0,1g).

4.5.2. MEDIDA DA HIDROFOBICIDADE

A avaliação da hidrofobicidade foi efetuada pelo método descrito no guia STRI, classificando a superfície dos isoladores dentro de uma escala de classes de hidrofobicidade. Essa escala inicia com a classe HC1 (completamente hidrofóbico) e termina com a classe HC7 (completamente hidrofílico). A superfície avaliada foi aquela onde houve incidência direta de radiação solar, ou seja, topo do isolador e sua 1ª saia (abaixo do topo).

O procedimento consistiu em borrifar água (destilada) sobre o isolador, com o auxílio de um pulverizador manual, uma vez por segundo a uma distância de 25 ± 10 cm. Após 10 segundos a amostra foi fotografada. As fotos obtidas foram comparadas com as imagens de referência presentes no guia 1, 92/1 do STRI, as quais definem a escala de hidrofobicidade. Os padrões do STRI foram apresentados na Figura 44.

As fotografias do teste de hidrofobicidade antes e após envelhecimento das Etapas 1 e 2, também foram comparadas.

4.5.3. MEDIDA DA CORRENTE DE FUGA

A Figura 52 apresenta a montagem do sistema para medida da corrente de fuga.

METODOLOGIA

Foram utilizados um resistor shunt (valor de 1,797k Ω), um amplificador e um osciloscópio digital Tektronix TB S1062 60MHz.

A leitura da corrente de fuga foi realizada diariamente (com exceção dos finais de semana e feriados). Os dados foram armazenados manualmente em uma planilha Excel, onde foi possível verificar a variação da corrente de fuga em função do tempo de envelhecimento. Há registros de corrente de fuga com o isolador molhado e seco. O pulverizador foi programado para atuar uma vez ao dia, durante 15 minutos (sempre às 10hs da manhã).



Figura 52: Fotografias da montagem do sistema de medida de corrente de fuga.

4.5.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A técnica de FTIR foi aplicada com o objetivo de identificar qualquer alteração na composição do PEAD após o envelhecimento acelerado, quando comparado ao espectro da amostra não envelhecida. Os espectros de absorção molecular na região do infravermelho, na faixa de 4000 a 650 cm^{-1} , foram obtidos em espectrômetro FTIR modelo Nicolet 6700 da Thermo Fisher Scientific, no modo ATR, com 64 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

Por meio dessa técnica também foi possível determinar o índice de carbonila para as amostras envelhecidas, com base na Equação 3.

$$\text{Índice de carbonila} = \frac{I(\text{região da carbonila } 1650 \text{ a } 1800\text{cm}^{-1})}{I(\text{referência C-H } 1420 \text{ a } 1480\text{cm}^{-1})} \times 100 \quad (3)$$

onde

I = intensidade da banda de absorção (em absorbância)

Buscou-se ainda identificar alterações nos espectros, como aparecimento / desaparecimento de bandas e aumento / redução na intensidade dessas.

4.5.5. REOMETRIA

Os ensaios reológicos foram realizados em um reômetro rotacional modelo AR-G2 (TA Instruments), utilizando geometria placa-placa de 8mm, na temperatura de 190°C (superior ao ponto de fusão do PEAD).

Para determinar o valor da deformação a ser aplicada nos ensaios (região de viscoelasticidade linear), foram traçadas as curvas dos módulos de G' e G'' em função de uma ampla faixa de deformação (0,01 a 100%), por meio do ensaio de varredura de deformação (*strain sweep*), mantendo-se constante a frequência em 1Hz. O ensaio de varredura de frequência (*frequency sweep*) foi realizado para determinar a variação na massa molar média das amostras (M_w). A faixa adotada para a frequência foi de 0,8 a 400rad.s⁻¹ (0,1 a 64Hz), com deformação de 5%, valor dentro da faixa de viscoelasticidade linear.

O comportamento reológico das amostras envelhecidas e não envelhecidas foi avaliado também pelos resultados do ensaio de *frequency sweep*, observando o domínio do comportamento elástico ou viscoso e alterações ao longo do ensaio.

4.5.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Os ensaios foram realizados em um MEV de bancada modelo TM-3000 da Hitachi, com ampliação de até 30.000 vezes, sem necessidade de tratamento da amostra, com tensão de aceleração de 15kV.

Análise por MEV foi realizada para avaliar as condições superficiais (topografia) das amostras envelhecidas e não envelhecidas (modo Topo). Amostras foram retiradas da superfície dos isoladores e dos corpos de prova no formato gravata, na região exposta à radiação. Utilizou-se ainda análise por EDS (espectroscopia por dispersão de energia de raios-X) para identificar qualitativamente a composição elementar das amostras, em pontos específicos da imagem (modo Compo). Foram analisados no mínimo dois pontos diferentes na mesma amostra.

Como referência, para as imagens no modo Topo, usou-se ampliação de 100 vezes (escala de referência de 1mm) e no modo Compo, 2.500 vezes (escala de referência de 30µm).

4.5.7. ANÁLISES TÉRMICAS (TG e DSC)

Nesse estudo foram aplicadas duas técnicas de análise térmica, são elas: termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

4.5.7.1. TERMOGRAVIMETRIA (TG)

A análise por TG foi aplicada nesse estudo para obter as informações a seguir:

- Estabilidade térmica e a temperatura de degradação máxima das amostras;

METODOLOGIA

- Teor de negro de fumo e resíduos inorgânicos;
- Estimativa do tempo de vida útil das amostras.

Para determinar a estabilidade térmica, a temperatura de degradação máxima das amostras, teor de negro de fumo e resíduos inorgânicos, utilizou-se a norma ASTM E1131 (*Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry*). A razão de aquecimento empregada foi de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, a partir da temperatura ambiente (20°C) até 600°C , em atmosfera de nitrogênio a uma vazão de $50\text{mL}.\text{min}^{-1}$, com 1 minuto de isoterma (tempo para troca do gás de arraste) e, em seguida, aquecimento de 600 a 800°C em atmosfera oxidante (ar sintético) na mesma vazão ($50\text{mL}.\text{min}^{-1}$) e razão de aquecimento. A massa das amostras variou entre 9 e 10mg.

Para estimativa do tempo de vida útil das amostras envelhecidas e não envelhecida, as medidas termogravimétricas foram realizadas nas razões de aquecimento de 2, 4, 6, 8 e $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. As condições de análise para determinação da energia de ativação (E_a) seguiram a norma técnica da ASTM E1641 e para determinação do tempo de vida útil, a norma ASTM E1877. Utilizou-se massa da amostra de $3\pm 1\text{mg}$, vazão de nitrogênio de $50\text{mL}.\text{min}^{-1}$ e aquecimento da temperatura ambiente (20°C) até 600°C . Para o cálculo da E_a e o tempo de vida útil das amostras utilizou-se as Equações 1 e 2. A taxa de aquecimento de $6^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ foi utilizada como referência para o cálculo do tempo de vida útil.

4.5.7.2. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A análise por DSC foi aplicada para determinar a temperatura de transição de fase (T_m), cristalinidade e temperatura de início da oxidação (OOT - *Oxidation Onset Temperature*).

Para determinação da temperatura de transição de fase (T_m) e cristalinidade, as amostras foram submetidas a duas corridas nas mesmas condições, onde, após a 1ª corrida, obtém-se resultados relacionados às histórias térmicas impostas ao material pelo processo de produção e envelhecimento acelerado. Pela 2ª corrida obtém-se resultados para as propriedades do material sem interferência da história térmica prévia. O equipamento foi programado, em cada corrida, para aquecimento da temperatura ambiente ($\pm 20^{\circ}\text{C}$) até 200°C , a uma razão de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio a uma vazão de $50\text{mL}.\text{min}^{-1}$, com a massa das amostras variando entre 9 e 10mg. Norma de referência: ASTM D 3418 (*Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry*).

Para a determinação da OOT as análises foram realizadas conforme a norma ASTM E2009 (Test method C) (*Standard Test Method for Oxidation Onset Temperature of Hydrocarbons by Differential Scanning Calorimetry*). Empregou-se massa de 3 a 3,3mg de amostra, razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, em atmosfera de ar sintético a $50\text{mL}.\text{min}^{-1}$. O aquecimento foi programado da temperatura ambiente ($\pm 20^{\circ}\text{C}$) até

METODOLOGIA

300°C, mas foi interrompido durante o evento de degradação (após o ponto máximo do pico exotérmico), conforme consta na norma de referência.

4.5.8. ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO

O preparo dos corpos de prova e os ensaios de tração foram realizados pelo Lactec. As dimensões do corpo de prova e o procedimento de execução do ensaio seguiram a norma ASTM D638 (*Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*).

Os corpos de prova dos isoladores envelhecidos nas Etapas 1 e 2 foram preparados da mesma forma que no ensaio de rigidez dielétrica, pelo método de termofusão, utilizando apenas amostra da 1ª saia e do topo de cada isolador. O número de corpos de prova ensaiados para cada amostra variou entre 5 e 6. O material de uma mesma amostra foi dividido entre os corpos de prova para ensaio de rigidez dielétrica e ensaio mecânico. As amostras envelhecidas na Etapa 3 já estavam no formato do corpo de prova para esse ensaio, portanto, não sofreram processamento posterior ao envelhecimento acelerado.

Os ensaios foram realizados com as amostras no formato de gravata borboleta, na velocidade de $10\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$, em um equipamento INSTRON modelo 33R4467 com célula de carga 1000N (L_0 de 20mm), com uso de um extensômetro. A temperatura ambiente durante os ensaios variou de 19 a 23°C. O ensaio de resistência à tração possibilitou a determinação do módulo de elasticidade (módulo de Young), da tensão de escoamento, da tensão e deformação na ruptura.

4.5.9. RIGIDEZ DIELÉTRICA

A rigidez dielétrica ($\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$) foi determinada pelo ensaio de ruptura dielétrica, conforme ASTM D149 (*Standard Test Method for Dielectric Breakdown Voltage and Dielectric Strength of Solid Electrical Insulating Materials at Commercial Power Frequencies*). Todos os ensaios foram realizados pelo Instituto Lactec. Os corpos de prova das amostras sob ensaio foram preparados atendendo a norma citada anteriormente. Empregou-se uma fonte de tensão AC 0-200 kV, marca Biddle, tipo 17000.

Utilizou-se dois eletrodos circulares, sendo um com 75mm de diâmetro e 1,5mm de espessura e outro de 50mm de diâmetro e 25mm de espessura. O ensaio foi realizado estando o conjunto de eletrodos, bem como as amostras, imersos em óleo mineral isolante. A tensão foi aplicada às amostras partindo de zero até a ocorrência de descarga disruptiva através do material ensaiado, a uma taxa de subida de, aproximadamente, $1.000\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$.

O número de corpos de prova ensaiados para cada amostra variou entre 2 e 4, em função da disponibilidade das amostras. Para as amostras, tempo 0, 200, 1.000 e 2.000 da Etapa 3 a quantidade foi fixada em 3un, em função da disponibilidade de espaço na câmara WOM do Lactec para o envelhecimento acelerado. Com relação as amostras envelhecidas nas Etapas 1 e 2 (isolador), os corpos de prova foram preparados com material da 1ª saia e do topo do isolador, desprezando o restante da amostra. Tal

METODOLOGIA

medida foi adotada com base na área de exposição do isolador à radiação solar dentro da câmara de intemperismo. Os corpos de prova das amostras envelhecidas nas Etapas 1 e 2 foram preparados em conjunto com aqueles do ensaio de tração.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir dos ensaios de caracterização das amostras antes e após o de envelhecimento acelerado.

Conforme apresentado no item 4 (Metodologia), o processo de envelhecimento acelerado dos isoladores em PEAD, tipo pino, ocorreu de quatro formas diferentes:

- Envelhecimento acelerado em câmara de intemperismo (temperatura, radiação e umidade): Etapa 1, na forma original do isolador e corpo de prova no formato de gravata borboleta.
- Envelhecimento acelerado em câmara de estresse elétrico (tensão e umidade): Etapa 2, na forma original do isolador.
- Envelhecimento acelerado em câmara de intemperismo (temperatura, radiação e umidade) + câmara de estresse elétrico (tensão e umidade): Etapa 1 + Etapa 2, na forma de isolador.
- Envelhecimento acelerado em câmara WOM (temperatura, radiação e umidade): Etapa 3, com os corpos de prova na forma de placa e gravata borboleta.

Durante o ensaio de envelhecimento acelerado na Etapa 1, os dados de irradiância, umidade e temperatura interna da câmara foram avaliados. A Tabela 10 apresenta os valores médios, mínimos e máximos para cada ciclo, durante as 2.000hs de ensaio.

Tabela 10: Registro dos parâmetros de controle da câmara de intemperismo (Etapa 1).

Ciclo	Valores	Umidade (%)	Temperatura (°C)	Irradiância (W.m ⁻²)
Verão	Médio	55	45	773
	Mínimo	51	42	747
	Máximo	67	47	804
Inverno	Médio	Não controlada	0	788
	Mínimo		0	758
	Máximo		0,4	818

Pela tabela 10, observa-se que a umidade permaneceu acima de 50% durante o ciclo de verão. A temperatura na câmara, para o ciclo verão, variou $\pm 3^{\circ}\text{C}$ em relação ao *set point* (45°C) e o ciclo de inverno basicamente não variou em relação ao *set point* (0°C). A irradiância apresentou variação de $\pm 9\%$ (*set point* 748W.m^{-2}). Segundo a ASTM G151, a tolerância indicada para a temperatura é $\pm 3^{\circ}\text{C}$ e para a irradiância, 10%. Logo, todos os parâmetros de controle mantiveram-se dentro estabelecido.

Na Etapa 2 a condutividade da água manteve-se dentro dos limites estabelecidos nesse estudo (6 a $15\mu\text{S.cm}^{-1}$), não sendo, portanto, necessária a troca da mesma ou adição de cloreto de sódio. Quanto à tensão, essa variou entre $15,8$ e $16,4\text{kV}$, sempre que necessário (durante a leitura diária da corrente de fuga), foi efetuado o ajuste para 16kV , pelo varivolt.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com relação ao ensaio de envelhecimento da Etapa 3, a variação para a irradiância foi de $\pm 0,05 \text{ W.m}^{-2}$ e para a temperatura, $\pm 2^\circ\text{C}$.

5.1. INSPEÇÃO VISUAL

Antes e após o ensaio de envelhecimento, as amostras foram avaliadas quanto ao seu aspecto visual. No Anexo VI encontram-se as imagens dos isoladores antes e após envelhecimento acelerado nas Etapas 1 e 2. Para a amostra A6 não há registro da imagem após envelhecimento, pois o ensaio encontra-se em andamento. Para as amostras envelhecidas na Etapa 3, a inspeção visual foi realizada somente a olho nú, pois as imagens não ficaram nítidas, impossibilitando uma análise a partir das mesmas.

Observou-se para todas as amostras desnível (ondulação) na 1ª saia. Esta é a região de maior área superficial com incidência de radiação e é nela que se encontra o ponto 2 de amostragem. A Figura VI.7 do Anexo VI apresenta a fotografia de um dos isoladores para ilustrar tal observação.

As amostras foram pesadas para verificar se houve perda de massa durante os ensaios de envelhecimento acelerado (Etapas 1 e 2). O registro dos dados encontra-se na Tabela 11.

Tabela 11: Registro da pesagem das amostras antes e após envelhecimento.

Amostra	Massa Inicial (g)	Tempo de Envelhecimento (hs)	Etapa do Envelhecimento	Massa Final (g)
A1E1	533,4	200	E1	533,0
A2E2	530,5	200	E1 + E2	530,4
A3E1	553,4	1000	E1	552,9
A4E2	551,4	1000	E1 + E2	551,0
A5E1	534,0	2000	E1	533,7
A6E2	537,9	2000	E1 + E2	*
A1EE	537,9	200	E2	537,6

*Resultado não disponível, amostra continua na câmara de estresse elétrico (Etapa 2).

Pela Tabela 11 é possível notar que praticamente não houve alteração na massa das amostras. Logo, o processo de envelhecimento acelerado (Etapas 1 e 2) não afetou a massa das amostras. Para as amostras envelhecidas na Etapa 3 não há dados disponíveis. Assim sendo, os resultados indicam que essas amostras não sofreram degradação por erosão, durante o tempo em que as mesmas foram envelhecidas.

A Tabela 12 apresenta a descrição do aspecto de cada uma das amostras antes e após ensaio de envelhecimento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Conforme Tabela 12, as alterações mais significativas no aspecto visual da superfície das amostras ocorreram para aquelas envelhecidas por 1.000 e 2.000 horas, sendo mais intensas para a amostra A5E1. Observou-se que o envelhecimento na Etapa 1 afetou mais significativamente a superfície das amostras, quando comparado ao da Etapa 3.

Tabela 12: Descrição do aspecto visual antes e após ensaio de envelhecimento.

Amostra	Aspecto antes do envelhecimento	Alteração no aspecto após o envelhecimento
A1E1	Rebarbas, pontos pretos e acabamento irregular (rugosidade).	Sem alterações perceptíveis.
A2E2	Rebarbas (centro do topo), pontos pretos e acabamento irregular (rugosidade).	Sem alterações perceptíveis.
A3E1	Rebarbas (lateral da 1ª saia), pontos pretos e acabamento irregular (rugosidade).	Redução no brilho, superfície mais áspera.
A4E2	Rebarbas (costura), pontos pretos e acabamento irregular (rugosidade).	Redução no brilho, superfície mais áspera.
A5E1	Rebarbas (topo), pontos pretos e acabamento irregular (> rugosidade no topo).	Sem brilho, superfície mais áspera que a amostra A4E2. Aumento na concentração de pontos pretos no topo. Coloração levemente mais clara.
A6E2	Rebarbas, pontos pretos e acabamento irregular (> rugosidade no topo e 1ª saia).	*
A1EE	Rebarbas, pontos pretos e acabamento irregular (rugosidade).	Sem alterações perceptíveis.
G1E3	Superfície lisa e com brilho. Presença de pontos pretos.	Sem alterações perceptíveis.
G3E3	Superfície lisa e com brilho.	Redução no brilho.
G5E3	Superfície lisa e com brilho. Presença de pontos pretos.	Sem brilho, superfície áspera (de intensidade menor que a A5E1).
G3E1	Superfície lisa e com brilho). Presença de pontos pretos.	Redução no brilho, superfície levemente áspera.
G5E1	Superfície lisa e com brilho. Presença de pontos pretos.	Sem brilho, superfície áspera (de intensidade intermediária entre A5E1 e G5E3).

*Ensaio de envelhecimento em andamento.

A Figura 53 apresenta imagens em detalhe do centro do topo do isolador da amostra A5E1, antes e após envelhecimento, onde se observa nitidamente o aumento na concentração de pontos pretos na superfície após o envelhecimento. Pontos esses, possivelmente, devido à presença do aditivo negro de fumo.

Os resultados da inspeção visual foram importantes na avaliação do comportamento das amostras ao longo do envelhecimento, uma vez que verificou-se alteração significativa na superfície das amostras, além de apresentar indícios da migração de aditivos para a superfície das amostras após 2.000hs de envelhecimento acelerado (em específico, NF).



Figura 53: Fotografias indicando detalhes do centro do topo do isolador antes (esquerda) e após (direita) envelhecimento da amostra A5E1.

5.2. MEDIDA DA HIDROFOBICIDADE

A Tabela 13 apresenta a classificação da hidrofobicidade para as amostras das Etapas 1 e 2, antes e após envelhecimento, segundo guia STRI.

Tabela 13: Classificação da hidrofobicidade para as amostras antes e após envelhecimento.

Amostra	Classe de hidrofobicidade antes do envelhecimento	Classe de hidrofobicidade após o envelhecimento
A1E1	HC1	HC2
A2E2	HC1	HC2
A3E1	HC1	HC2
A4E2	HC1	HC3
A5E1	HC1	HC7
A6E2	HC1	*
A1EE	HC1	HC2

*Ensaio de envelhecimento em andamento.

De acordo com a Tabela 13, foi possível observar alteração na hidrofobicidades dos isoladores a partir de 200hs de envelhecimento acelerado (de HC1 para HC2). Em relação às amostras envelhecidas por 1.000hs, notou-se alteração mais intensa para a amostra A4E2 (HC3). Com base no resultado da avaliação das amostras A4E2 e A3E1, há indicação de que o estresse elétrico tem influência direta sobre a hidrofobicidade do PEAD. A amostra A5E1 perdeu completamente a hidrofobicidade na região de incidência direta da radiação na Etapa 1 (HC7).

A Figura 54 apresenta as fotografias da amostra A5E1, durante o ensaio de hidrofobicidade, antes e após envelhecimento na Etapa 1. As imagens das demais amostras encontram-se disponíveis no Anexo VII.

RESULTADOS E DISCUSSÃO



Figura 54: Fotografias da amostra A5E1 antes (esquerda) e após (direita) envelhecimento realizado na Etapa 1.

Na Figura 54, na imagem da amostra antes do envelhecimento (esquerda), observa-se formação de gotas de maior diâmetro, o que poderia levar a classificar a hidrofobicidade da mesma como HC2 (guia STRI), diferentemente de como foi classificada (Tab. 13). A justificativa se baseia na observação de que essas gotas (maior diâmetro) foram formadas pela água projetada no “pescoço” do isolador, que escorreu durante o intervalo de tempo entre o ensaio e o tempo de observação. Além disso, há inclinação da superfície do isolador e desnível na 1ª saia (ondulações), favorecendo a aglomeração das gotas d’água.

Observa-se ainda, pela Figura 54, a completa perda de hidrofobicidade da amostra A5E1, na região exposta diretamente à radiação. Tal resultado demonstra a perda de uma importante propriedade para os isoladores poliméricos expostos à ambiente externo. A partir desse ponto, ou seja, 2.000hs nas condições estabelecidas nesse estudo, sob estresse ambiental (radiação, temperatura e umidade), o isolador estará mais sujeito às falhas sob campo elétrico, tal como, trilhamento elétrico, arborescência, etc. Portanto, essa técnica é de fundamental importância na avaliação das amostras ao longo do envelhecimento acelerado.

5.3. MEDIDA DA CORRENTE DE FUGA

O valor da corrente de fuga foi determinado pela razão entre o valor RMS (*root mean square*) ou tensão eficaz e o fator determinado para o resistor utilizado (1,797k Ω), expresso em μA .

A Tabela 14 apresenta os resultados da medida de corrente de fuga para as amostras que foram submetidas ao estresse elétrico, além da amostra sem envelhecimento. Os dados completos estão disponíveis no Anexo VIII. Duas dessas amostras, A2E2 e A4E2, também passaram pelo estresse ambiental (Etapa 1).

Verificou-se que os valores mínimos (Tab. 14) foram encontrados nas medições em que o isolador encontrava-se totalmente seco e os valores máximos, molhado. Tal comportamento já era esperado, em função da maior condutividade elétrica da água em comparação a do poli(etileno). A condutividade da água foi mantida entre 6 e

RESULTADOS E DISCUSSÃO

$15\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. A condutividade elétrica do poli(etileno) é da ordem de $10^{-7}\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [Fim *et al.*, 2014].

Tabela 14: Resultados da medida de corrente de fuga para as amostras submetidas ao envelhecimento acelerado na Etapa 2 e a amostra não envelhecida.

Amostra	Valor médio (μA)	Valor mínimo (μA)	Valor máximo (μA)
A0E0	19,5	-	-
A1EE	23,5	18,9	36,8
A2E2	22,7	18,9	30,3
A4E2	25,9	18,9	32,0

A tensão durante as medidas variou entre 15,8 e 16,4kV (valor de ajuste: 16kV). A variação apresentada se deve às oscilações da rede de distribuição de energia.

Ao plotar os valores médios de corrente de fuga em função do tempo de envelhecimento para as amostras A2E2, A4E2 e A1EE (Figura 55), observa-se um ligeiro aumento na corrente de fuga ao longo do tempo para as três amostras. Importante ressaltar que os valores de corrente de fuga são expressos em μA e o aumento observado não deve ser considerado significativo, indicando apenas uma tendência de comportamento.

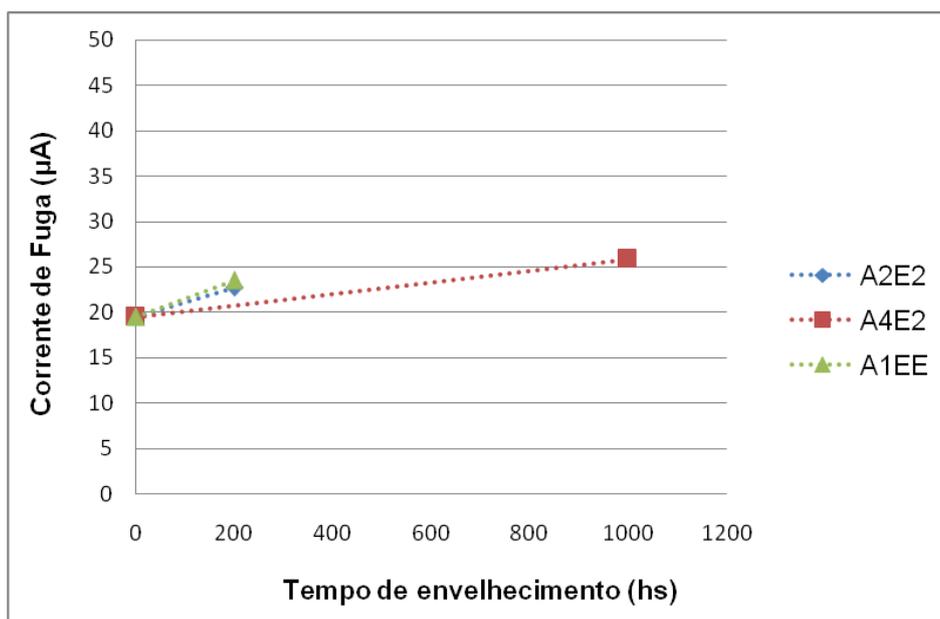


Figura 55: Curvas da corrente de fuga em função do tempo de envelhecimento (amostras A2E2, A4E2 e A1EE).

O resultado apresentado pela Figura 55 demonstra ainda que, em termos de corrente de fuga, praticamente não houve diferença entre o comportamento das amostras previamente submetidas à Etapa 1 (A2E2 e A4E2) e aquela não envelhecida anteriormente nessa Etapa (A1EE).

Pelo fato de não ter sido observada alteração no formato da onda (distorções), nas medidas de corrente de fuga, durante o estresse elétrico, é possível inferir que não houve ocorrência de descargas superficiais nas amostras envelhecidas na Etapa 2.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Espera-se resultado mais expressivo para a amostra de 2.000hs (A6E2), ou seja, maiores valores para a corrente de fuga, pois para a amostra A5E1, que foi submetida ao mesmo tempo de envelhecimento na Etapa 1 (2.000hs), observou-se completa perda de hidrofobicidade e alterações significativas na superfície do isolador. É conhecido que a redução na hidrofobicidade da superfície do isolador favorece o aumento na corrente de fuga.

Apesar dessa técnica não apresentar resultados significativos até 1.000hs de envelhecimento acelerado, acredita-se que a medida de corrente de fuga poderá contribuir significativamente na avaliação a partir de 2.000hs, em função da perda de hidrofobicidade da superfície exposta diretamente à radiação.

5.4. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO MOLECULAR NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Todas as bandas características do poli(etileno) estão presentes nas amostras analisadas, sendo estas, estiramento assimétrico de CH_2 (forte intensidade) em torno de 2917cm^{-1} , estiramento simétrico de CH_2 (forte intensidade) em 2849cm^{-1} , deformação angular tipo flexão de CH_2 (forte intensidade) entre 1472 e 1462cm^{-1} e deformação angular tipo balanço de CH_2 (média intensidade) entre 730 e 718cm^{-1} . Não foi detectada a presença de carbonila nas amostras não envelhecidas (isolador e corpo de prova no formato gravata).

No Anexo IX, encontram-se todos os espectros FTIR obtidos na caracterização das amostras antes e após envelhecimento nas três Etapas executadas.

O índice de carbonila foi determinado pela razão entre a intensidade da banda de absorção na região da carbonila (1750 a 1720cm^{-1}) e a banda de referência CH_2 (1475 a 1470cm^{-1}). Utilizou-se sensibilidade de 80% (ajuste no *software Ominic*) para determinação da intensidade das bandas.

A Figura 56 apresenta a comparação do índice de carbonila entre as amostras das Etapas 1, 2 e 3, em função do tempo de envelhecimento. Todas as amostras foram coletadas no ponto 1 (topo do isolador), com exceção das amostras representadas pelas curvas E1P3 e E3P3 que se referem as amostras dos corpos de prova no formato gravata. Nesse último caso, as amostras foram coletadas superficialmente na face exposta à radiação. Essas foram incluídas na figura para efeito de comparação.

A Figura 57 apresenta a mesma comparação da Figura 56 usando como referência, nesse caso, o ponto 2 (1ª saia do isolador).

Observa-se pela Figura 56 que, em termos de índice de carbonila, o ensaio de envelhecimento da Etapa 3 apresentou-se semelhante ao ensaio da Etapa 1 para 1.000 e 2.000hs de envelhecimento. Já para o ponto 2, Figura 57, o envelhecimento da Etapa 3 apresentou-se menos agressivo, quando comparado à Etapa 1. Em relação ao

RESULTADOS E DISCUSSÃO

estresse elétrico aplicado de forma isolada (EEP1 e EEP2), apenas para o ponto 2 foi encontrado o grupo carbonila (IC \neq 0).

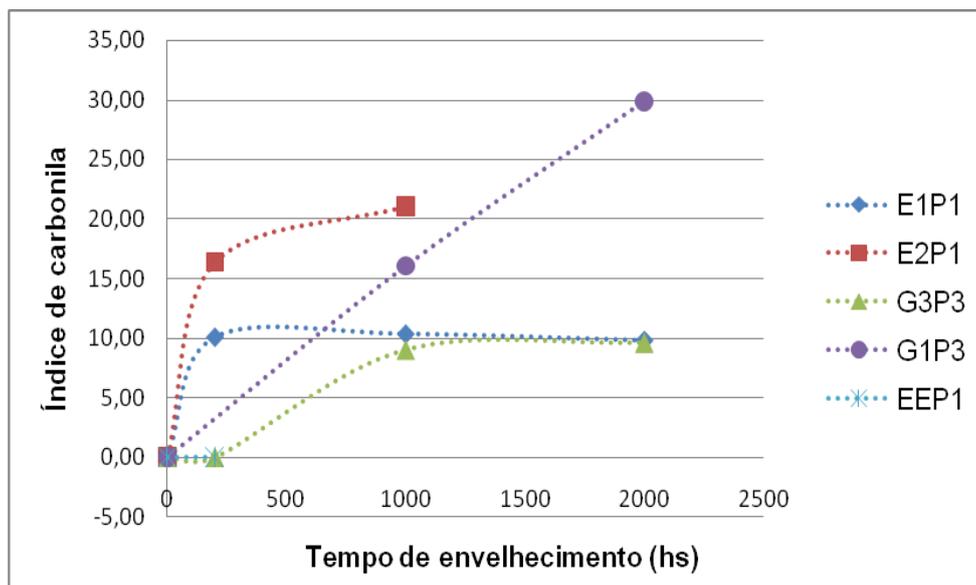


Figura 56: Índice de carbonila em função do tempo de envelhecimento (ref. P1).

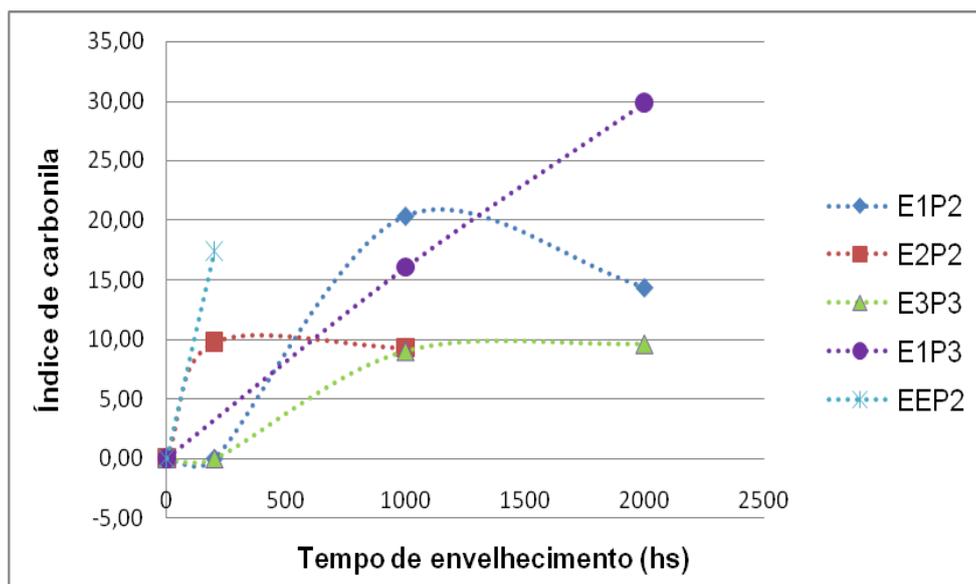


Figura 57: Índice de carbonila em função do tempo de envelhecimento (ref. P2).

Nota-se ainda, para o ponto 1 (Figura 56), que o envelhecimento na Etapa 2 foi superior ao da Etapa 1, até 1000hs de ensaio. O contrário foi observado no ponto 2 (Figura 57), considerando-se o ensaio em 1000hs. Dentre todas as amostras, a que apresentou maior índice de carbonila, para 1.000 e 2.000hs de envelhecimento, foi a amostra G5E1P3 no formato de corpo de prova gravata, submetida ao envelhecimento da Etapa 1. Tal fato pode estar relacionado com a espessura da amostra (reduzida) e seu posicionamento dentro da câmara de intemperismo (ponto central, maior irradiância).

Segundo Passador e colaboradores (2013), Carrasco e co-autores acompanharam o processo de envelhecimento artificial do poli(etileno) de alta densidade e sugeriram que modificações químicas, como formação de grupos carbonila e vinílicos, que alterariam

RESULTADOS E DISCUSSÃO

em maior intensidade as propriedades do polímero, predominariam somente em tempos de exposição superiores a 60 dias. Nesse estudo, grupos carbonila não foram identificados nas amostras EEP1, E3P3 e E1P2 submetidas à 200hs ($\approx 8,33$ dias) de envelhecimento, somente a partir de 1.000hs ($\approx 41,67$ dias).

Não foram identificadas bandas de grupos vinílicos em qualquer uma das amostras analisadas (vinilidenos (888cm^{-1}), vinilas terminais (910 e 990cm^{-1}), trans-vinilenos (964cm^{-1})). O que indica a ausência de reticulação durante processo de envelhecimento acelerado desenvolvido nesse estudo.

Além do índice de carbonila, avaliou-se também o aparecimento / desaparecimento e crescimento / redução de todas as bandas de absorção dos espectros FTIR. Para melhor visualização, a Figura 58 apresenta os espectros da amostra não envelhecida e daquelas envelhecidas na Etapa 1 (ponto 2), na região do espectro de 2000 a 600cm^{-1} , região essa que compreende as alterações mais significativas. O mesmo comportamento foi observado para os espectros das amostras da Etapa 1 (ponto 1) e Etapa 2 (pontos 1 e 2), além das amostras G3E1 e G5E1.

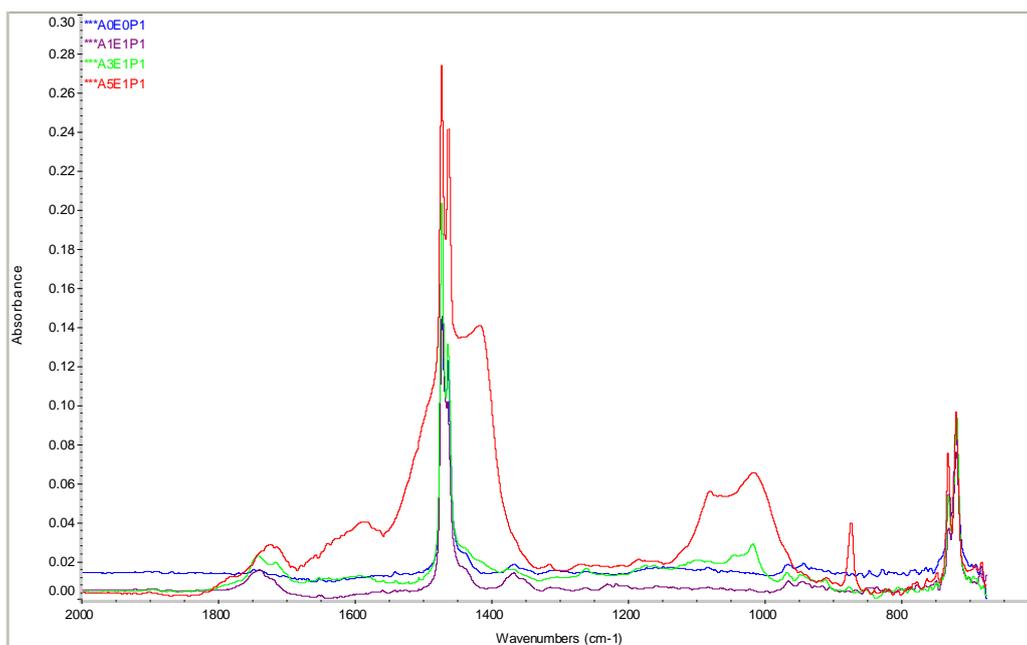


Figura 58: Comparação entre os espectros FTIR das amostras envelhecidas na Etapa 1 (ref. P2) e a amostra não envelhecida.

A Figura 59 apresenta a comparação entre os espectros das amostras envelhecidas na Etapa 3 e a amostra não envelhecida.

Ao comparar os espectros de todas as amostras envelhecidas, não foi identificado o desaparecimento de qualquer banda de absorção.

Pela Figura 59, observa-se alterações bem menos expressivas para as amostras da Etapa 3, quando comparada a Figura 58, indicando que as amostras envelhecidas na Etapa 3 foram menos afetadas que as amostras envelhecidas nas Etapas 1 e 2.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Figuras 58 e 59, as bandas com comprimentos de onda em torno de 1736, 1595, 1013 e 872 cm^{-1} apresentaram crescimento em relação à amostra não envelhecida (em maior intensidade para as amostras da Fig. 58). A primeira banda citada é característica do grupo carbonila de éster, cuja absorção ocorre entre 1750 e 1725 cm^{-1} . Segundo Colthup e colaboradores (1975) o grupo NH_2^+ (amina secundária) absorve próximo de 1600 cm^{-1} e SiO (silicato) entre 1100 e 1000 cm^{-1} .

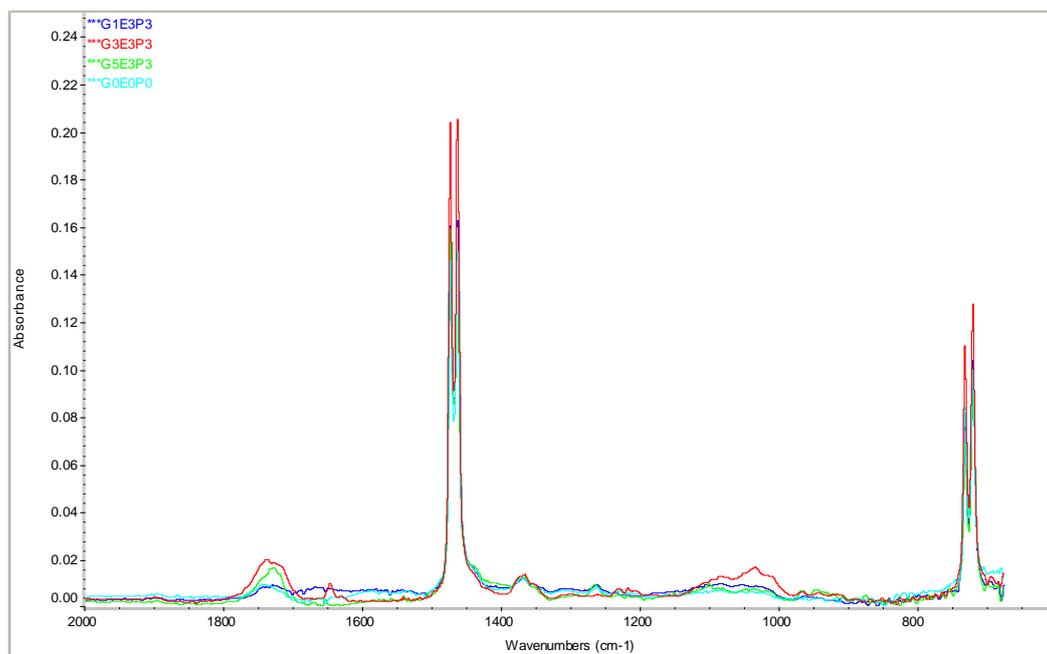


Figura 59: Comparação entre os espectros FTIR das amostras envelhecidas na Etapa 3 e a amostra não envelhecida.

Louro (2008) avaliou o envelhecimento de tubos em poli(etileno) e polipropileno e apresentou em seu trabalho o espectro FTIR de uma amostra de talco (aditivo), com bandas de absorção em 3673 cm^{-1} , 1633 cm^{-1} , 1018 cm^{-1} e 670 cm^{-1} , com maior intensidade para a 1018 cm^{-1} . Esse mesmo autor apresentou ainda o espectro FTIR de uma amostra de carbonato de cálcio (aditivo), com bandas de absorção em 1428 cm^{-1} (maior intensidade), 876 cm^{-1} e 711 cm^{-1} .

No trabalho de Alberton (2008) foram observadas bandas próximas a 1415 cm^{-1} e 872 cm^{-1} no espectro FTIR para mistura de EVA (poli(etileno-acetato de vinila)) e carbonato de cálcio, bandas essas características da presença de compostos inorgânicos do grupo funcional íon carbonato (CO_3)⁻². O autor relata que estudos da literatura mostraram que a primeira absorção entre 1490 e 1410 cm^{-1} é intensa e larga, sendo característica do grupo funcional íon carbonato (CO_3)⁻². A segunda absorção entre 880 e 860 cm^{-1} , também do grupo íon carbonato (CO_3)⁻² é estreita e apresenta de fraca a média intensidade.

Observou-se ainda a presença de bandas na região entre 3500 e 3300 cm^{-1} . A Figura 60 apresenta a comparação entre os espectros FTIR da amostra não envelhecida e daquelas envelhecidas na Etapa 1, com referência ao ponto 2 de amostragem. Para a amostra não envelhecida, essa banda foi encontrada no comprimento de onda de 3343 cm^{-1} , enquanto para a amostra G5E1P3, em 3471 cm^{-1} . Para as demais amostras

RESULTADOS E DISCUSSÃO

envelhecidas a mesma foi identificada no intervalo entre 3393 e 3348cm^{-1} . Aminas primárias, R-NH_2 , apresentam duas bandas de estiramento N-H entre 3500 e 3300cm^{-1} , enquanto aminas secundárias, $\text{R}_2\text{N-H}$, apenas uma banda nessa região. Aminas terciárias não apresentam um estiramento N-H. *Overtone*s do grupo carbonila também podem ocorrer na região entre 3500 e 3400cm^{-1} , de intensidade fraca [Colthup *et al.* 1975]. Outra possibilidade seria a presença de grupos OH em aditivos como alumina trihidratada e/ou talco.

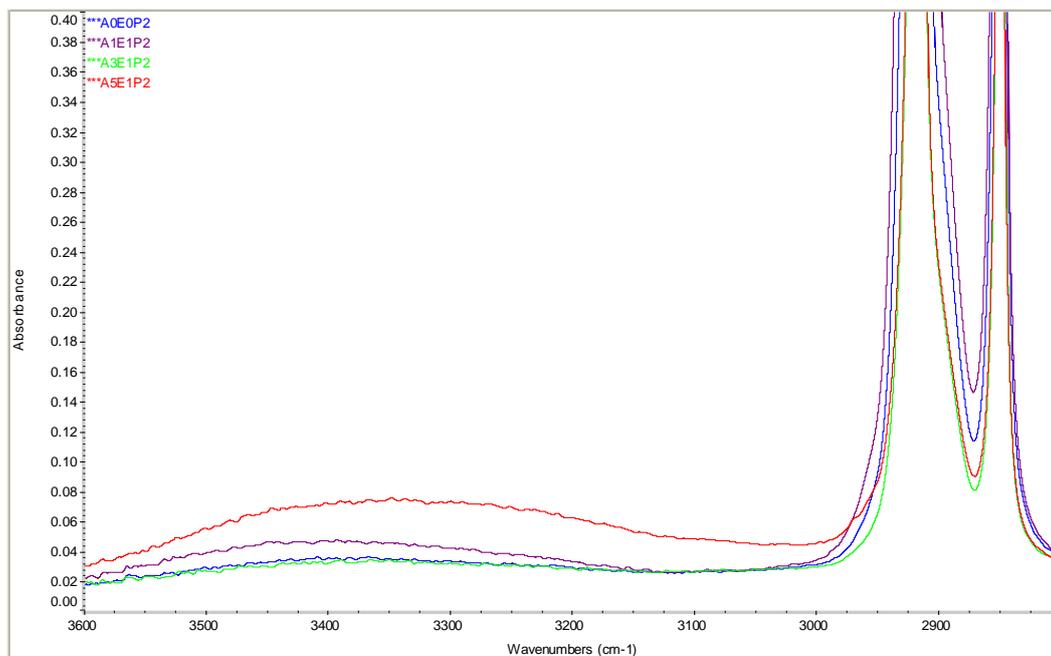


Figura 60: Comparação entre os espectros FTIR de amostras envelhecidas na Etapa 1 (ref. P2) e a amostra não envelhecida.

Pela Figura 60, observa-se maior alargamento e intensidade na banda entre 3800 e 3000cm^{-1} para a amostra A5E1P2, quando comparada às demais amostras. Conforme comentário do parágrafo anterior, essa diferenciação pode ter ocorrido por influência de algum aditivo (amina secundária, talco, alumina trihidratada, entre outros). Ou ainda, em função da perda de hidrofobicidade apresentada por essa amostra.

Com base nos resultados obtidos por FTIR foi possível inferir que as amostras envelhecidas sofreram oxidação, com exceção para as amostras A1E1P2, A1EEP1 e G1E3P3 (IC=0). Além disso, o processo de envelhecimento gerou aumento de intensidade em algumas bandas de absorção, relacionadas à presença de aditivos, também detectados por MEV / EDS, conforme será apresentado no item 5.6, indicando que houve migração de aditivos para a superfície das amostras ao longo do tempo de envelhecimento investigado.

Segundo Calvert e Billingham (1979) a taxa na qual os aditivos migram para a superfície do polímero é dependente de três fatores: solubilidade do aditivo, a taxa na qual ele volatiliza da superfície e seu coeficiente de difusão dentro da matriz do polímero. Haider e Karlsson (2001) estudaram a perda do aditivo Chimassorb 944 (HALS) em filmes de PEBD por vários métodos e identificaram perda de cerca de 20% desse aditivo em amostras submetidas ao envelhecimento natural por quatro anos. Du e colaboradores

RESULTADOS E DISCUSSÃO

(2014) estudaram a migração de aditivos para a superfície de resina epóxi, durante envelhecimento acelerado (estufa a ar em 50°C por 30 dias) e natural (por 40 dias) utilizando a técnica de FTIR. Foram avaliados os perfis de concentração de aditivos à base de fenol e poliamida. Os resultados indicaram migração desses aditivos, seguida da volatilização, em maior intensidade para as amostras submetidas ao envelhecimento acelerado, em comparação com o natural.

Essa técnica contribuiu significativamente para indicar a degradação das amostras, além da migração de aditivos para a superfície das mesmas, ao longo do envelhecimento acelerado.

5.5. REOMETRIA

Os dados de massa molar média foram obtidos pelo ensaio de *frequency sweep* a 190°C. No Anexo X encontram-se os resultados dos ensaios reológicos para todas as amostras.

A Figura 61 apresenta a variação da massa molar média em função do tempo de envelhecimento para as amostras da Etapa 1, Etapa 2 e Etapa 3, com referência para o ponto 1. Todas as amostras citadas foram coletadas no ponto 1 (topo do isolador), com exceção das amostras no formato do corpo de prova gravata (P3).

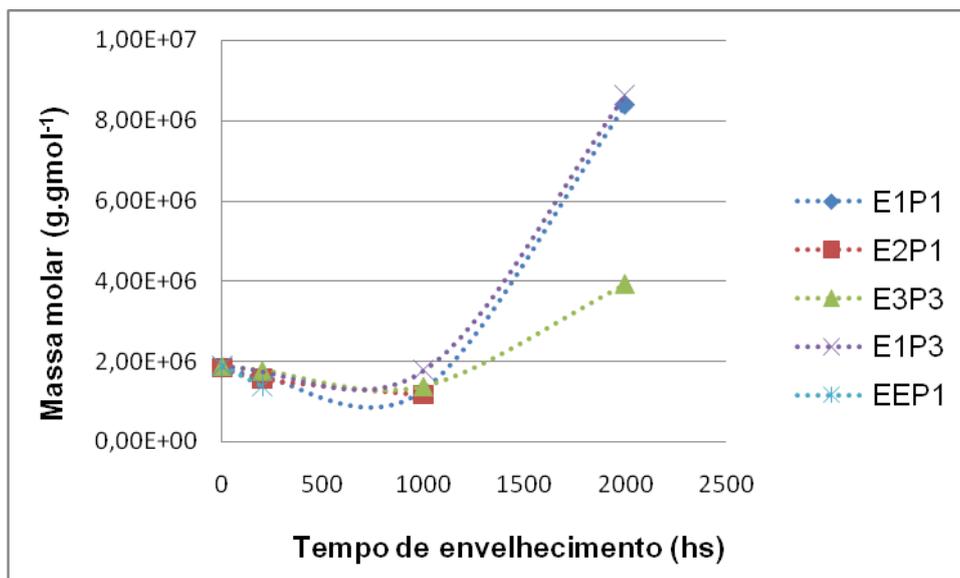


Figura 61: Massa molar média em função do tempo de envelhecimento (ref. P1).

A Figura 62 apresenta a mesma comparação feita na Figura 61, usando como referência o ponto 2 (1ª saia do isolador).

Observa-se pelas Figuras 61 e 62 que todas as amostras apresentaram massa molar na mesma ordem de grandeza, ou seja, 10^6 , indicando que não houve degradação significativa das amostras analisadas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

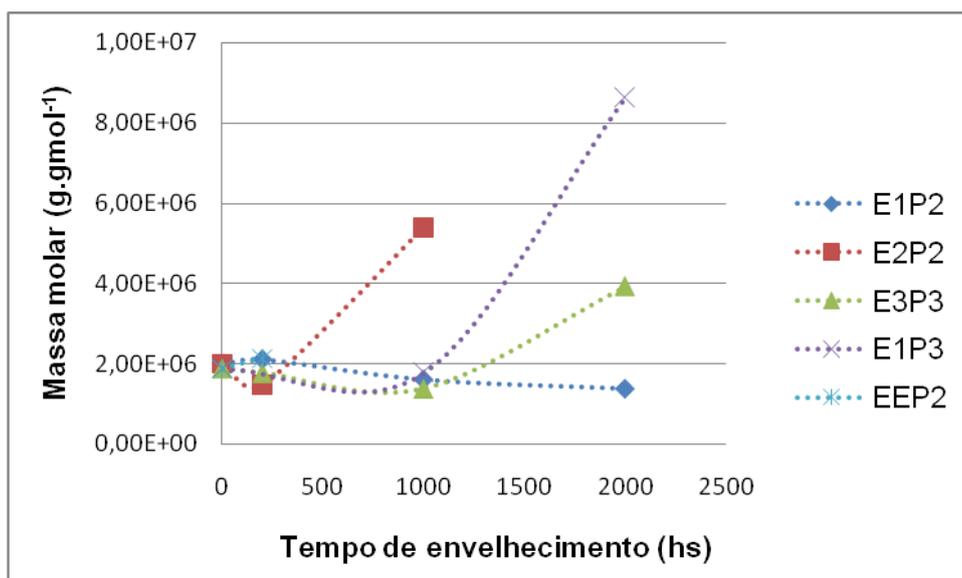


Figura 62: Massa molar média em função do tempo de envelhecimento (ref. P2).

Pelo ensaio de *frequency sweep* foi possível identificar ainda o ponto crítico (w_c , G_c), ou seja, o ponto de inversão de comportamento ($G' = G''$). Para a maior parte das amostras, no início do ensaio, observou-se o domínio do comportamento viscoso ($G'' > G'$), com exceção para as amostras A3E1P2, A4E2P2 e A5E1P2, que apresentaram o comportamento elástico dominante. Tal resultado indica uma mudança na estrutura do polímero nessa região (1ª saia do isolador) a partir do tempo de exposição de 1.000hs, para as amostras envelhecidas nas Etapas 1 e 2, diferentemente das amostras da Etapa 3, que mantiveram o mesmo comportamento reológico.

A título de comparação, a Figura 63 apresenta as curvas do ensaio de *frequency sweep* para as amostras envelhecidas na Etapa 1 em diferentes tempos de envelhecimento, além da amostra não envelhecida.

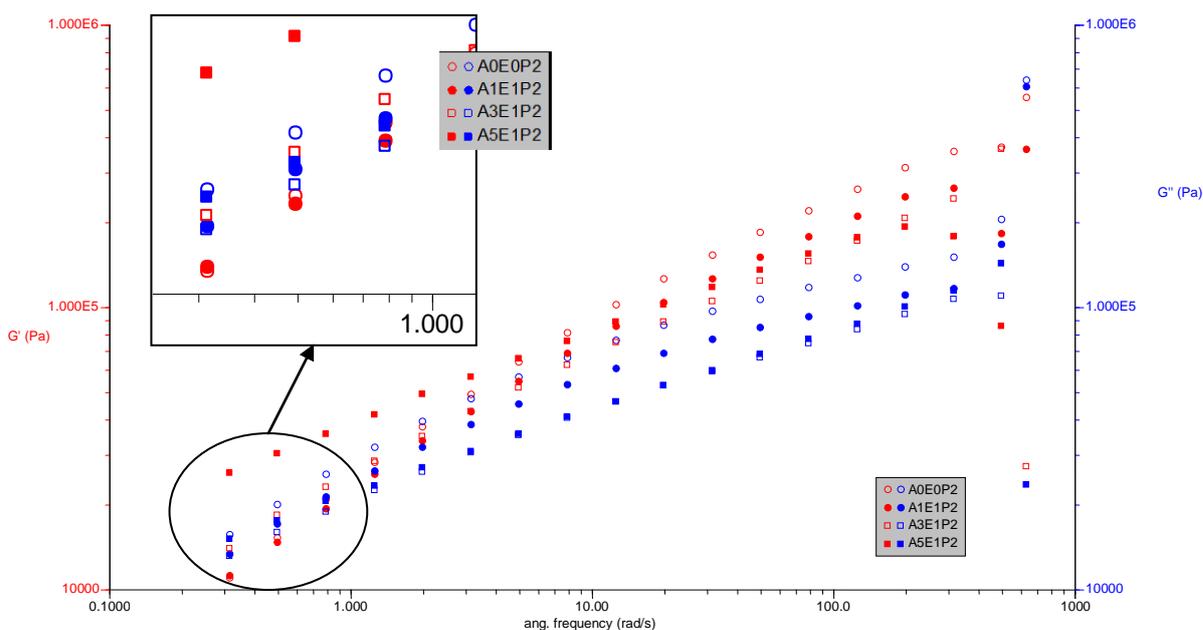


Figura 63: Curvas do ensaio de *frequency sweep* para as amostras da Etapa 1 (ref. P2) e não envelhecida. Em detalhe, ampliação do início das curvas / legenda.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pela Figura 63, observa-se comportamento diferenciado para as amostras A5E1P2 e A3E1P2, onde no início do ensaio há o domínio do comportamento elástico ($G' > G''$). Para as demais amostras nessa figura predomina o comportamento viscoso ($G'' > G'$). De forma análoga, ao avaliar o resultado do ensaio de *frequency sweep* para as demais amostras, observou-se que as amostras A4E2 e G5E1 também apresentaram tal comportamento. Esse resultado sugere que, na Etapa 1, houve alteração no comportamento reológico da amostra ao longo do envelhecimento acelerado, com aumento gradativo da contribuição elástica, a partir de 1.000hs. Para as amostras envelhecidas na Etapa 3 não ocorreu tal alteração, ou seja, até 2.000hs o comportamento viscoso manteve-se predominante. Essa observação indica diferença quanto ao efeito do envelhecimento sobre as amostras do isolador em PEAD, desenvolvido a partir de duas metodologias diferentes (Etapa 1 e Etapa 3), no que se refere ao comportamento reológico.

A Figura 64 apresenta o deslocamento do ponto crítico (w_c , G_c) entre 0 e 2.000hs de envelhecimento, para as amostras das Etapas 1 e 3. Quanto à Etapa 2, o resultado de 2.000hs não encontra-se disponível (A6E2).

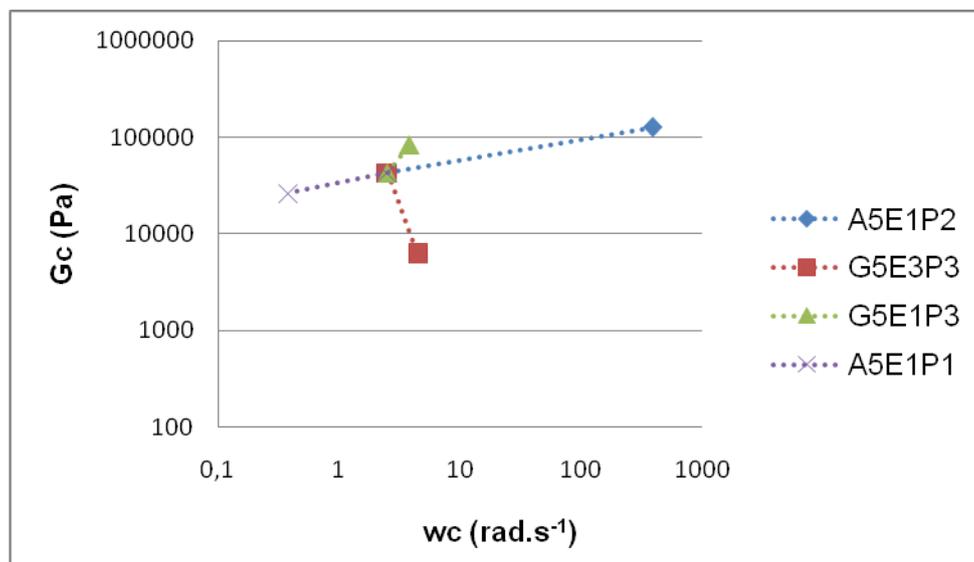


Figura 64: Curvas de G_c em função de w_c para amostras com 2.000hs de envelhecimento.

Pela Figura 64, ao avaliar o deslocamento do ponto crítico (w_c , G_c) para as amostras envelhecidas por 2.000hs, em comparação com a Figura 46, nota-se que não há efeito significativo sobre a distribuição de massa molar para todas as amostras. Avaliando-se em termos de massa molar, a amostra A5E1P2 indica tendência à redução, ao contrário da amostra A5E1P1, só que em menor intensidade. Tal observação corrobora o que foi apresentado pelas Figuras 61 e 62. Levando-se em conta que a variação de massa molar encontra-se dentro de uma mesma ordem de grandeza (10^6), ou seja, sem variação significativa, acredita-se que os processos de envelhecimento acelerado até 2.000hs, praticamente, não afetaram a distribuição de massa molar do polímero.

Apesar do resultado da análise por FTIR (subitem 5.4) indicar degradação de algumas amostras, em função da formação de grupos carbonila, pelos resultados reológicos supõe-se que o processo de envelhecimento acelerado tenha desencadeado uma

RESULTADOS E DISCUSSÃO

degradação branda das amostras, afetando apenas grupos laterais, sem efeito significativo sobre a massa molar e sua distribuição.

Essa técnica foi importante para obter indícios da intensidade da degradação apontada por FTIR, e, ainda, indicar mudança de comportamento reológico de amostras submetidas ao envelhecimento na Etapa 1, a partir de 1.000hs.

5.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A Figura 65 apresenta imagens topográficas da amostra não envelhecida e da amostra A1E1P2. No Anexo XI encontram-se as micrografias para as demais amostras. Foi possível observar, pelas micrografias obtidas, alterações expressivas na superfície topográfica das amostras envelhecidas.

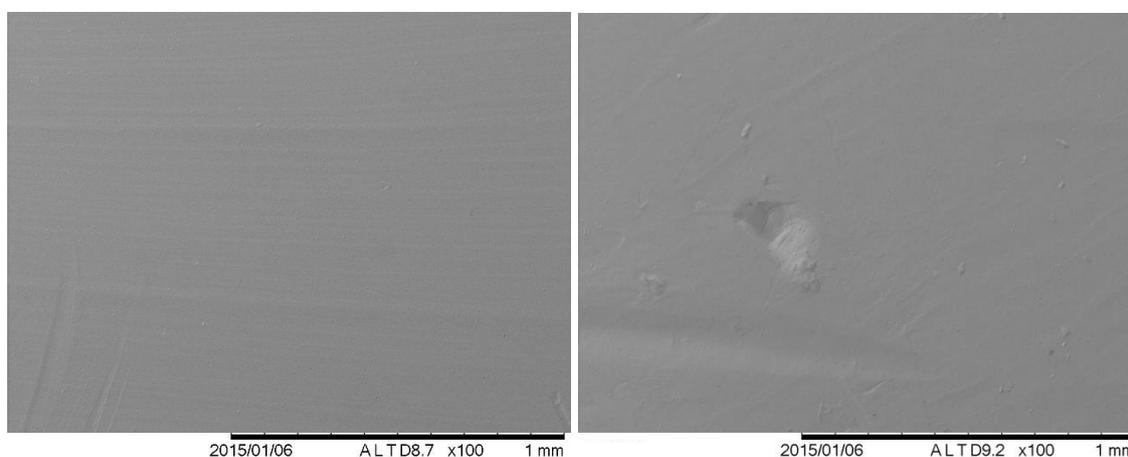


Figura 65: Micrografias da superfície das amostras: não envelhecida (esquerda) e após 200hs de envelhecimento A1E1P2 (direita).

A Figura 66 apresenta as imagens da amostra não envelhecida e da amostra A5E1P2.

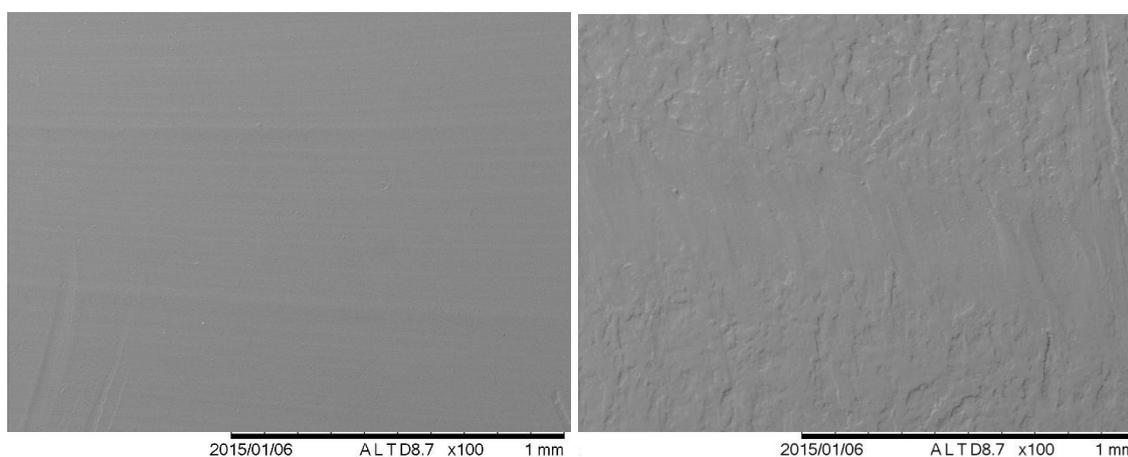


Figura 66: Micrografias da superfície das amostras: não envelhecida (esquerda) e após 2.000hs de envelhecimento A5E1P2 (direita).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 67 apresenta as imagens da amostra não envelhecida (G0E0P0) e da amostra G5E3P3.

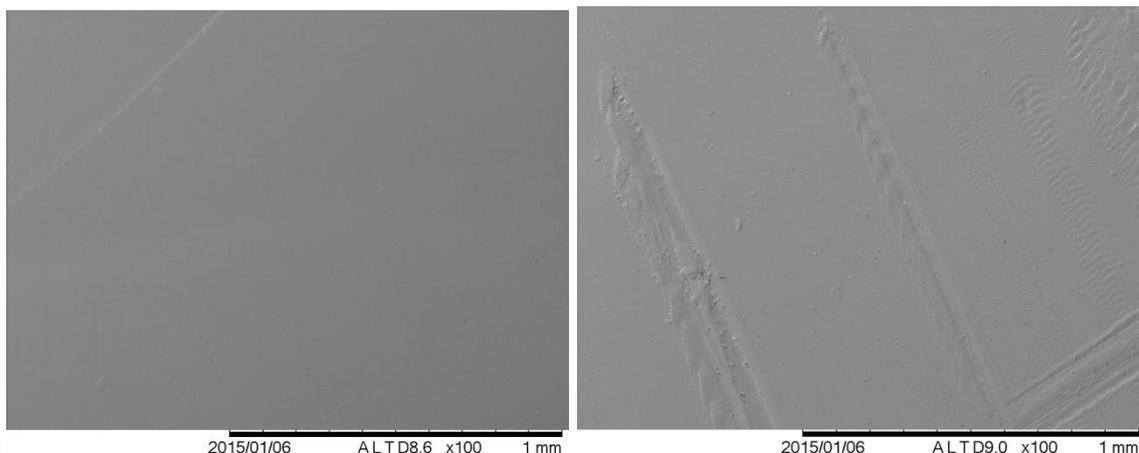


Figura 67: Micrografias da superfície das amostras: não envelhecida no formato gravata (esquerda) e após 2.000hs de envelhecimento na Etapa 3 (direita).

Analisando as Figuras de 65 a 67, observa-se alteração mais intensa na superfície da amostra A5E1P2. Ao comparar as Figuras 66 e 67 é possível notar que o envelhecimento pelo processo da Etapa 1 apresentou-se mais agressivo à superfície do isolador, em comparação ao da Etapa 3. Tal observação também foi constatada nas análises por FTIR, ensaio mecânico (deformação na ruptura, item 5.8) e inspeção visual.

A Figura 68 apresenta uma micrografia da amostra A5E1P1 onde é possível observar a presença de um microvazio na amostra. Essa foi a única amostra para a qual foi detectada tal incidência. Não se pode afirmar que o microvazio já estivesse presente na amostra antes mesmo do envelhecimento, ou se foi gerado em função dele.

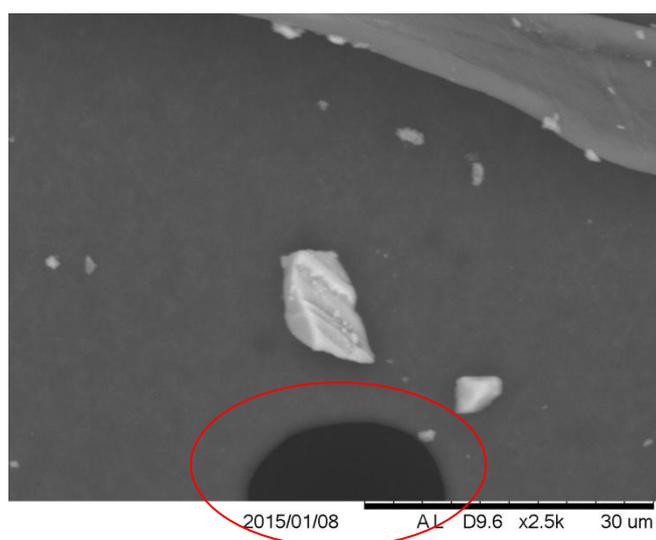


Figura 68: Micrografia da amostra A5E1P1 (em detalhe o microvazio).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Segundo Schlotter e Furlan (1992) a presença de defeitos no material polimérico, além de outros fatores (menor cristalinidade, aumento da temperatura, menor solubilidade do aditivo, etc.), aumentam a difusão de aditivos, como os antioxidantes, para a superfície do polímero. A taxa de migração de aditivos para a superfície do polímero depende do tamanho e da forma do aditivo e do número de espaços vazios na superfície. Esse último está diretamente relacionado às propriedades do polímero, tais como: densidade, cristalinidade e grau de ramificação. E ainda, temperaturas elevadas favorecem o aumento dessa taxa, em função da flexibilidade da cadeia polimérica. Uma das teorias mais utilizadas para descrever a difusão em polímeros é a teoria do volume livre. No entanto, equações para prever o coeficiente de difusão dos aditivos baseado nessa teoria incluem muitos parâmetros ajustáveis de propriedades físicas e morfologia do polímero, que são difíceis de prever ou medir [Helmroth *et. al*, 2002].

Por EDS foi possível identificar vários elementos químicos presentes nas amostras, conforme resultados apresentados pela Tabela 15. A presença de cada elemento está indicada na cor verde.

Tabela 15: Resultados das análises por MEV / EDS.

AMOSTRA	ELEMENTOS QUÍMICOS IDENTIFICADOS													
	C	O	Ca	Fe	Al	Si	N	Na	Ti	K	Mg	Zn	S	Ba
A0E0P1														
A0E0P2														
A1E1P1														
A1E1P2														
A1EEP1														
A1EEP2														
A2E2P1														
A2E2P2														
A3E1P1														
A3E1P2														
A4E2P1														
A4E2P2														
A5E1P1														
A5E1P2														
G0E0P0														
G1E3P3														
G3E3P3														
G5E3P3														
G3E1P3														
G5E1P3														

Os resultados da Tabela 15 indicam presença de oxigênio em todas as amostras e alta incidência de cálcio, provavelmente devido à presença de aditivos na superfície. Especificamente com relação ao oxigênio, sua presença pode ser relacionada não só aos aditivos, mas também à degradação do polímero (oxidação).

Pela lista de elementos químicos e pelo tipo de aplicação do PEAD estudado (isolador elétrico) foi possível inferir sobre a provável presença dos seguintes aditivos:

- Alumina trihidratada (ATH), empregada como retardante de chamas, além de conferir maior resistência ao trilhamento elétrico. O alumínio também está presente no caulim

RESULTADOS E DISCUSSÃO

e/ou silicato de alumínio ou magnésio (talco), utilizados como carga, bem como no hidróxido de alumínio, usado como retardante de chamas.

- Carbonato de cálcio, empregado como carga. Encontra-se cálcio também em outras cargas como: silicato de magnésio, caulim e talco, ou no hidróxido de magnésio utilizado como retardante de chamas.

- Dióxido de titânio, usado como fotoestabilizador, e/ou caulim e silicato de alumínio, ambos empregados como carga, que possuem titânio em sua composição.

- Amina estericamente impedida (HALS), fotoestabilizante, retardante de chamas, além de antioxidante.

- Sílica, confere maior resistência ao trilhamento elétrico. Mas pode também estar presente na amostra devido à adição de caulim, talco ou silicato de alumínio, empregados como carga, e ainda no hidróxido de alumínio (retardante de chamas).

- Talco ($3\text{MgO}\cdot 4\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$), utilizado como carga e agente nucleante (aumento na cristalinidade). O magnésio também está presente na composição do caulim e do hidróxido de magnésio.

- Óxido ou estearato de zinco. O óxido é empregado como carga e o estearato como estabilizante (hidrofóbico).

- Compostos de enxofre, empregados como antioxidantes secundários.

Os elementos ferro e potássio estão presentes no caulim, entre outras cargas. Quanto ao bário, esse é utilizado mais comumente para o PVC, em compostos que atuam como estabilizante.

Como nas amostras não submetidas ao processo de envelhecimento foram identificadas a presença de outros elementos químicos, além do carbono (C), como titânio (Ti), cálcio (Ca), zinco (Zn) e oxigênio (O), acredita-se que os aditivos não foram completamente dispersos no PEAD. Além disso, em função de outros resultados de caracterização (TG, FTIR) é possível inferir que o processo de envelhecimento tenha propiciado a migração de aditivos (tanto em tipo, quanto em quantidade) para a superfície das amostras.

Essa técnica foi de fundamental importância nesse estudo, não só para avaliar o efeito do envelhecimento sobre a topografia das amostras, mas também para identificar os elementos químicos presentes na superfície das amostras e, a partir daí, indicar os possíveis aditivos que migraram para a superfície das mesmas durante o envelhecimento acelerado.

5.7. ANÁLISE TÉRMICA

Os resultados obtidos pela caracterização das amostras por TG são apresentados no item 5.7.1 e os de DSC no item 5.7.2.

5.7.1. TERMOGRAVIMETRIA (TG)

A seguir são apresentados os resultados do ensaio de decomposição. No Anexo XII estão disponíveis as curvas TG para todas as amostras.

A Figura 69 apresenta a temperatura de degradação máxima ($T_{deg.máx.}$) em função do tempo de envelhecimento para as amostras coletadas no ponto 1 (Etapas 1 e 2) e ainda, as da Etapa 3 e E1P3. A Figura 70 apresenta a mesma avaliação usando como referência o ponto 2.

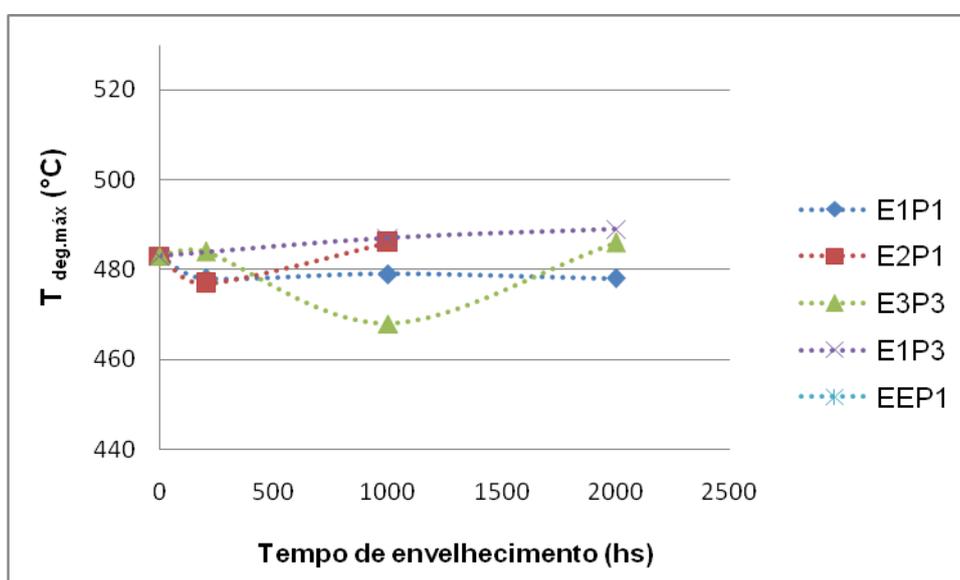


Figura 69: Comportamento da temperatura de degradação máxima em função do tempo de envelhecimento (ref.P1).

Para a $T_{deg.máx.}$ encontrou-se valores de 466 a 489°C, que correspondem à $\pm 3,5\%$ de diferença em relação à $T_{deg.máx.}$ da amostra não envelhecida (483°C). Observa-se pelas Figuras 69 e 70 que o menor valor foi encontrado para a amostra da Etapa 1 (ponto 2), envelhecida por 2.000hs.

Com relação à temperatura de início de degradação (T_{onset}), cujas curvas são apresentadas pelas Figuras 71 (ref. Ponto 1) e 72 (ref. Ponto 2), em função do tempo de envelhecimento, observa-se o mesmo comportamento apresentado nas Figuras 69 e 70 referentes à $T_{deg.máx.}$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

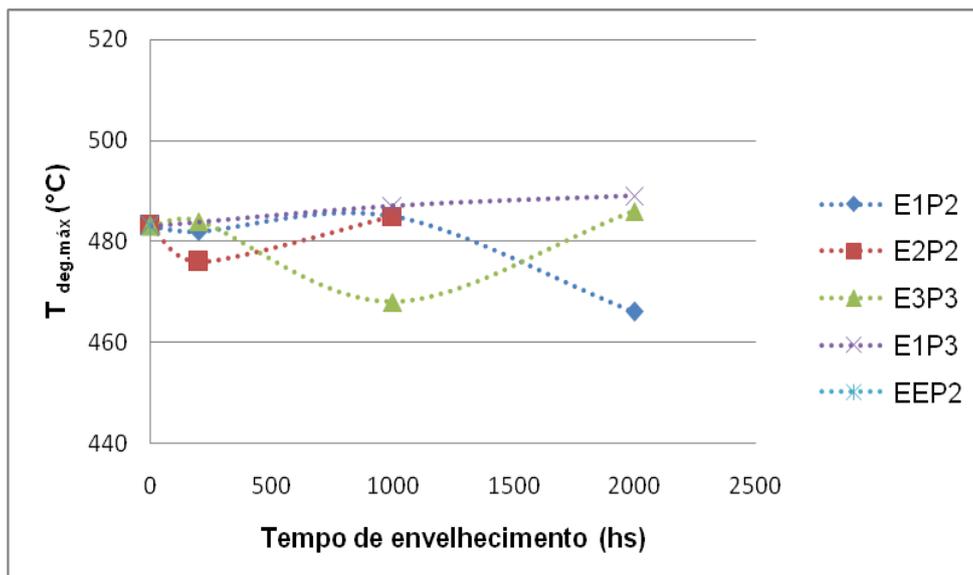


Figura 70: Comportamento da temperatura de degradação máxima em função do tempo de envelhecimento (ref. P1).

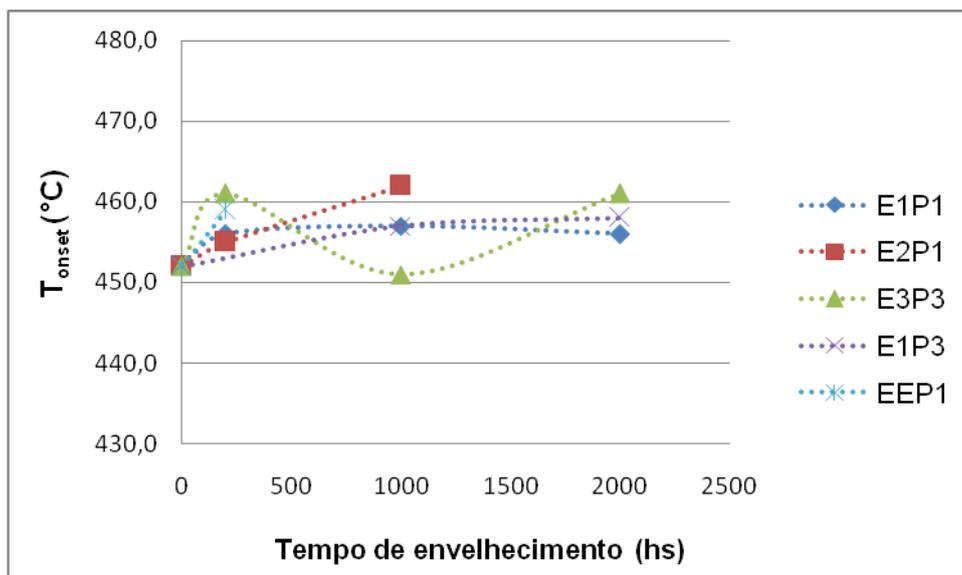


Figura 71: Curvas da T_{onset} em função do tempo de envelhecimento (ref. P1).

Pelas Figuras 71 e 72, em relação às amostras no formato gravata, nota-se resultados de T_{onset} variando de forma heterogênea e aleatória. Tal observação poderia indicar alguma diferença no processo de migração de aditivos para a superfície das amostras, em função das condições de envelhecimento. A migração de aditivos para a superfície tende a conferir maior estabilidade térmica a essas amostras. A velocidade com que esses aditivos são consumidos também poderia afetar esse resultado. Mas essa é apenas uma suposição que merece um estudo mais aprofundado a respeito.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

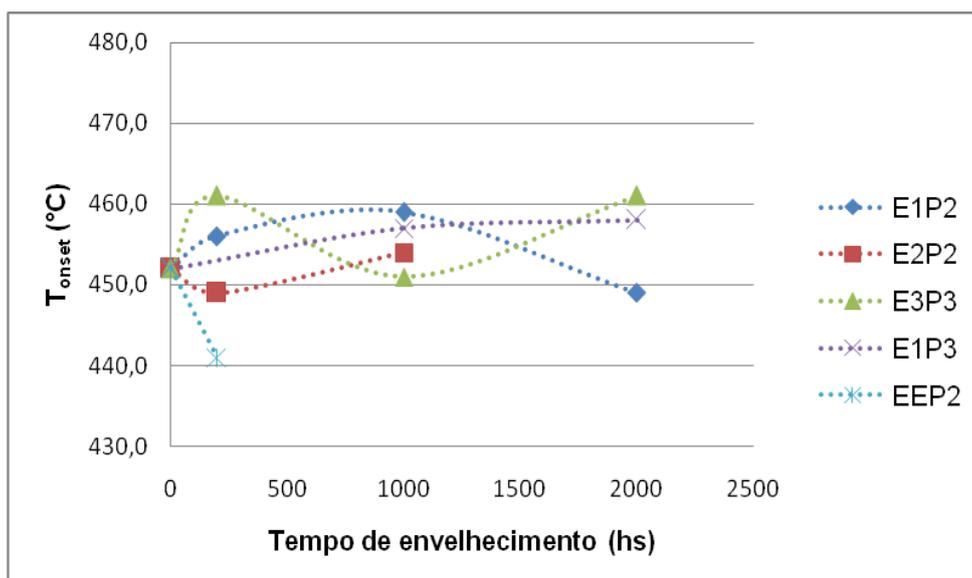


Figura 72: Curvas da T_{onset} em função do tempo de envelhecimento (ref. P2).

A variação de massa em função do tempo de envelhecimento para as diversas amostras encontram-se representadas pelas Figuras 73 e 74, com os pontos 1 e 2 como referência, respectivamente. Essa variação de massa (perda) refere-se ao estágio de degradação das cadeias poliméricas, que ocorre no intervalo de temperatura entre ambiente (20°C) e 600°C, sob atmosfera inerte de nitrogênio.

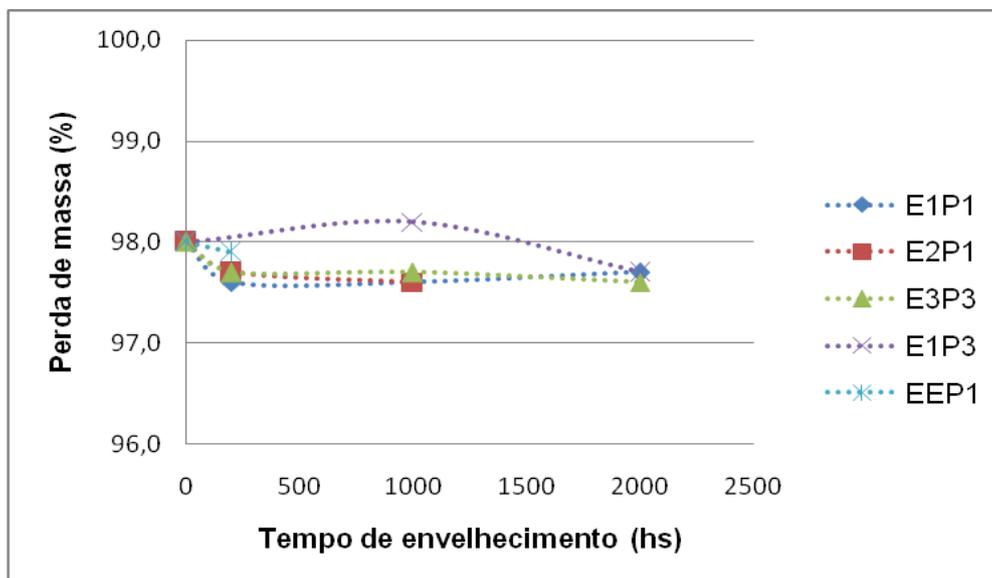


Figura 73: Perda de massa em função do tempo de envelhecimento (ref. ponto 1).

As amostras degradaram-se quase que totalmente, alcançando em torno de 98% de perda de massa. A variação de massa apresentada pelas Figuras 73 e 74 foi de, no máximo, 0,5% em relação à amostra não envelhecida, considerada pouco significativa.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

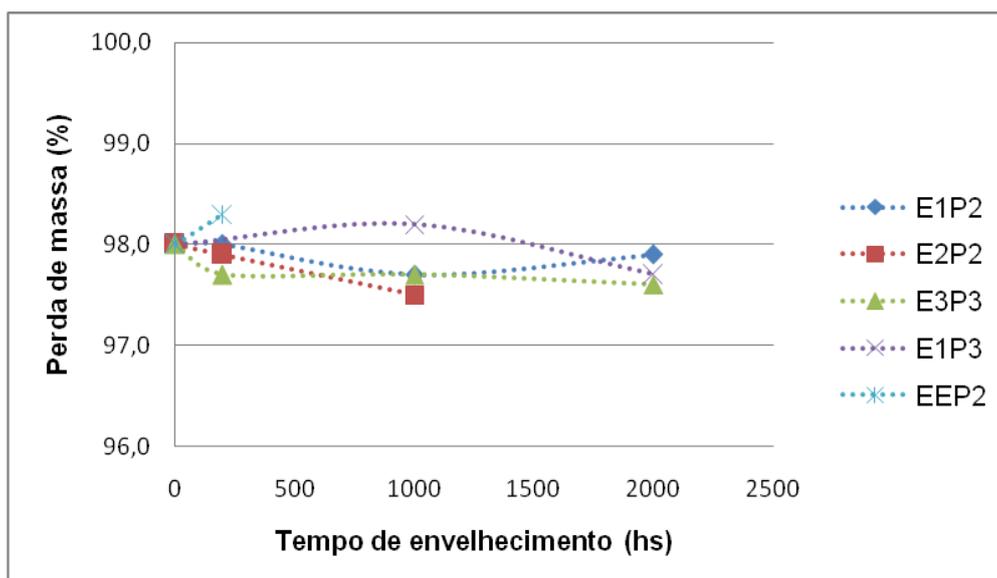


Figura 74: Perda de massa em função do tempo de envelhecimento (ref. ponto 2).

A seguir, as Figuras 75 e 76 apresentam a variação do teor de negro de fumo (NF) com o tempo de envelhecimento para os pontos 1 e 2, respectivamente.

Observa-se pelas Figuras 75 e 76, teor de negro de fumo de 0,5% para a amostra não envelhecida, e variação de, no máximo, 0,2% entre as amostras envelhecidas e a não envelhecida. O teor de NF foi determinado pela variação de massa (ganho) de 600 a 800°C, em atmosfera oxidante, evento esse característico da oxidação do NF. As amostras com 2.000hs de envelhecimento, para ambos os pontos de referência, apresentaram valores muito próximos para o teor de NF ($\approx 0,6\%$).

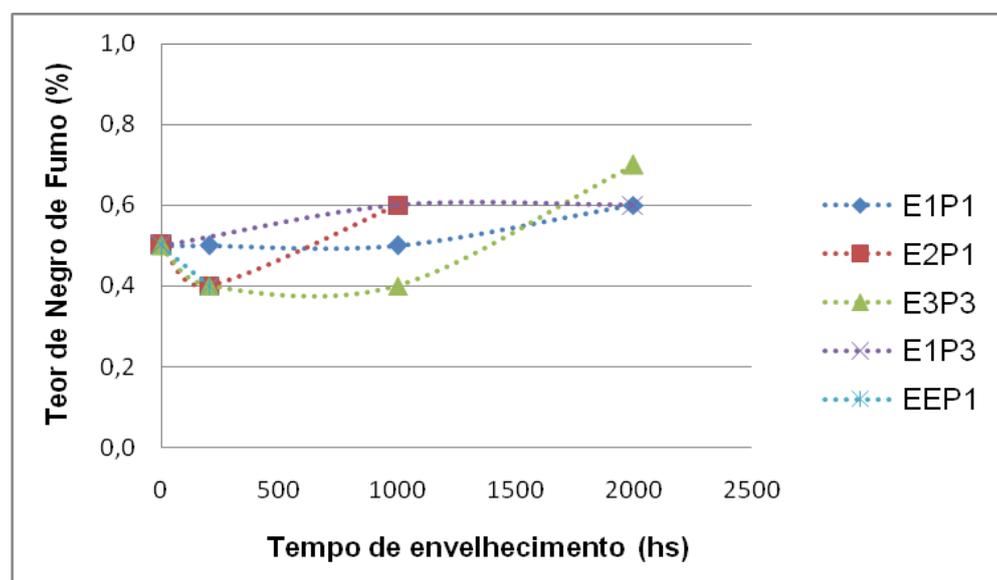


Figura 75: Variação do teor de NF em função do tempo de envelhecimento (ref. ponto 1).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

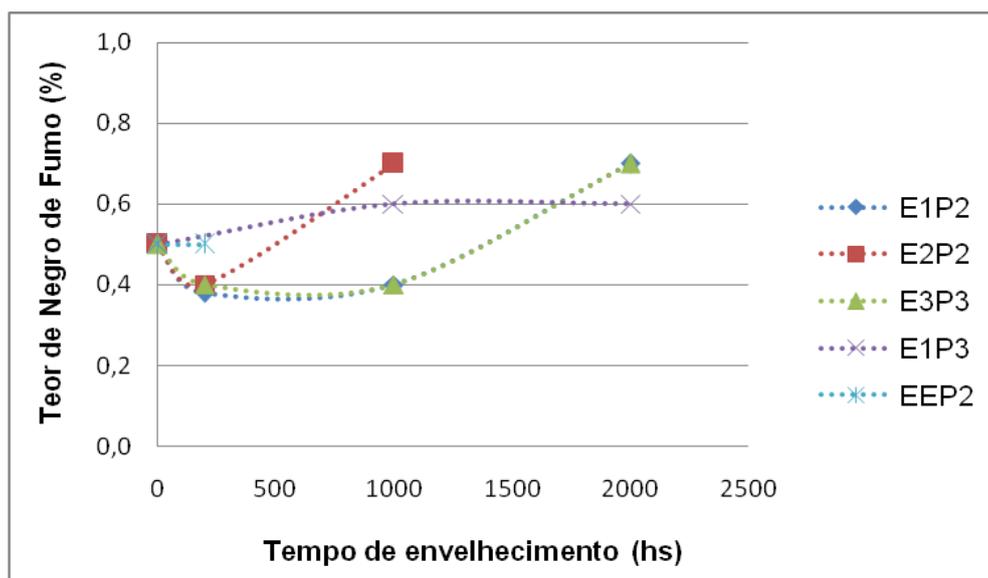


Figura 76: Variação do teor de NF em função do tempo de envelhecimento (ref. ponto 2).

Como relatado no ensaio de inspeção visual (item 5.1) em todas as amostras observou-se falta de homogeneidade no que se refere à distribuição do NF (pontos pretos). Logo, esse resultado pode não representar bem a quantidade de NF adicionada durante a produção dos isoladores poliméricos de PEAD, mas com certeza indica sua presença em todas as amostras analisadas por TG.

As Figuras 77 e 78 apresentam as curvas do resíduo em função do tempo de envelhecimento, tendo como referência o ponto 1 e ponto 2, respectivamente. Esse resíduo (ou cinzas) trata-se da massa residual (%) presente no porta-amostra ao final da análise TG, lembrando que todo o material orgânico presente nas amostras já havia sido degradado anteriormente, uma vez que utilizou-se atmosfera oxidante entre 600 e 800°C. Logo, esse resíduo trata-se apenas de material inorgânico presente no isolador na forma de aditivos (carga, estabilizantes, etc.) e/ou contaminações oriundas do processo de fabricação.

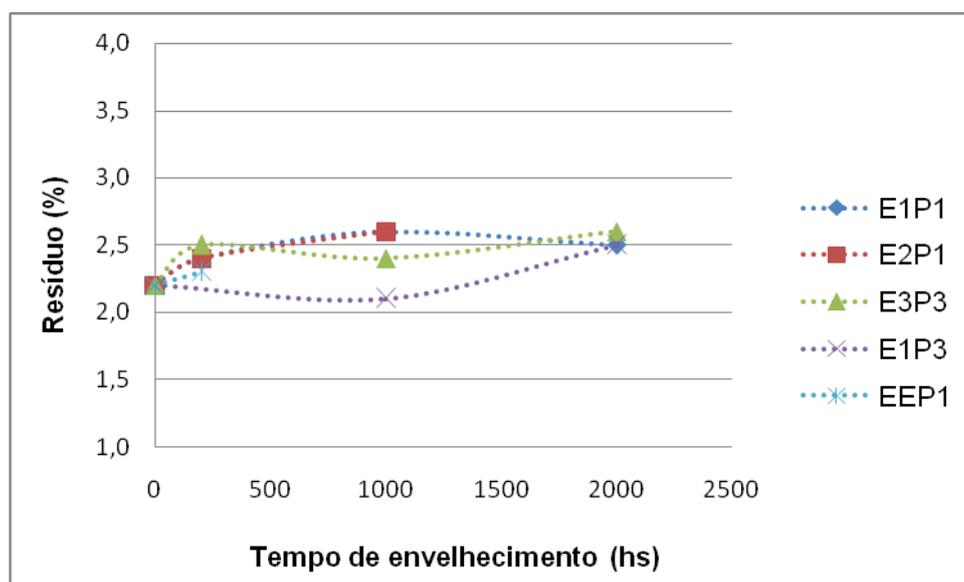


Figura 77: Teor de resíduo em função do tempo de envelhecimento (ref. ponto 1).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

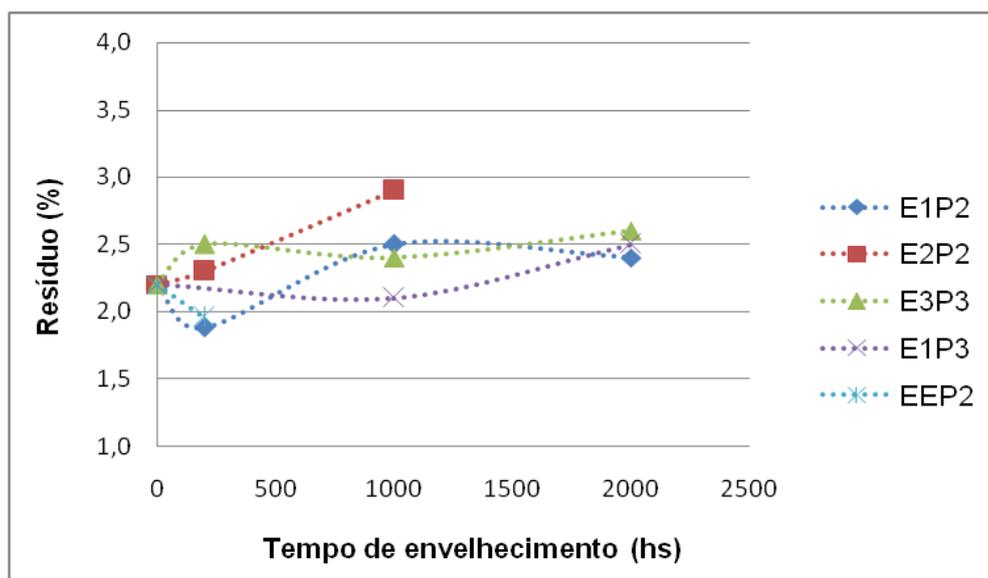


Figura 78: Teor de resíduo em função do tempo de envelhecimento (ref. ponto 2).

A quantidade de resíduo inicial (amostra não envelhecida) foi determinada em 2,2%. As amostras envelhecidas apresentaram variação de, no máximo, 0,6% (Figs. 77 e 78) em relação ao valor inicial. As amostras com 2.000hs de envelhecimento apresentaram valores para o teor de resíduo, praticamente, idênticos (2,5%), da mesma forma como foi observado para o NF (Figs. 75 e 76). Observa-se ainda, ligeiro aumento no teor de resíduo, e também de NF, para as amostras em 2.000hs, apresentando indícios da migração de aditivos para a superfície do polímero.

Na sequência são apresentados os resultados obtidos pelo ensaio de estimativa do tempo de vida útil.

A Figura 79 apresenta o tempo de vida útil em função da temperatura para as amostras do ponto 1. Da mesma forma a Figura 80, com referência ao ponto 2. A Figura 81 apresenta as curvas do tempo de vida útil em função da temperatura, para as amostras da Etapa 3.

Percebe-se a partir das Figuras 79 a 81, que o tempo de vida útil das amostras é extremamente alto na temperatura ambiente (chegando até 10^8 anos), porém com o aumento da temperatura até 100°C , ele sofre uma queda drástica, passando para até 10^4 anos de vida útil, aproximadamente. Acima dessa temperatura, a queda é lenta e gradual até alcançar a temperatura de degradação das cadeias poliméricas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

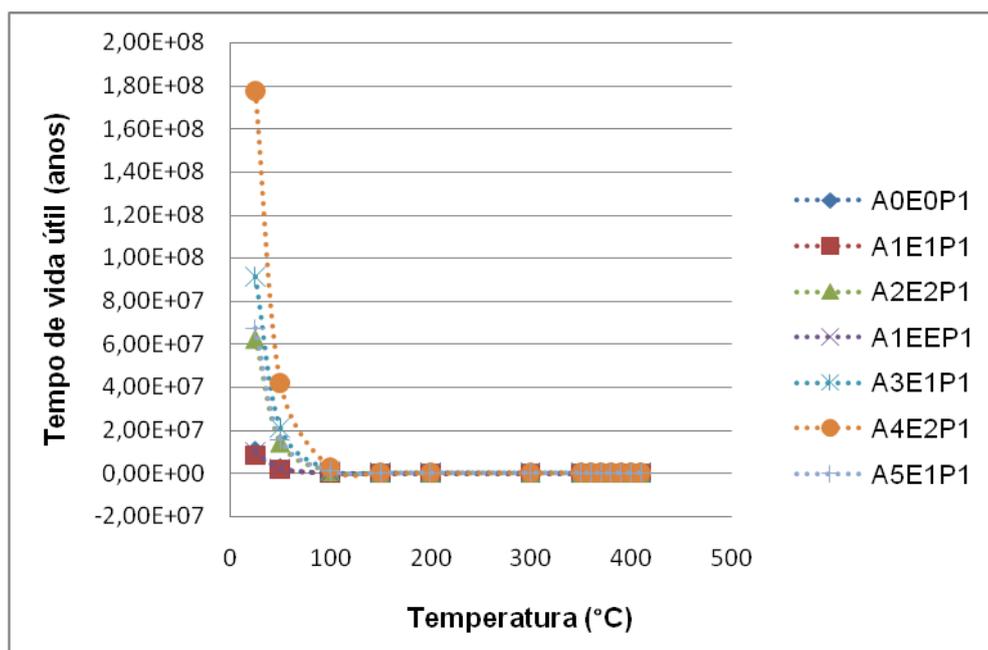


Figura 79: Tempo de vida útil em função da temperatura (ref. P1).

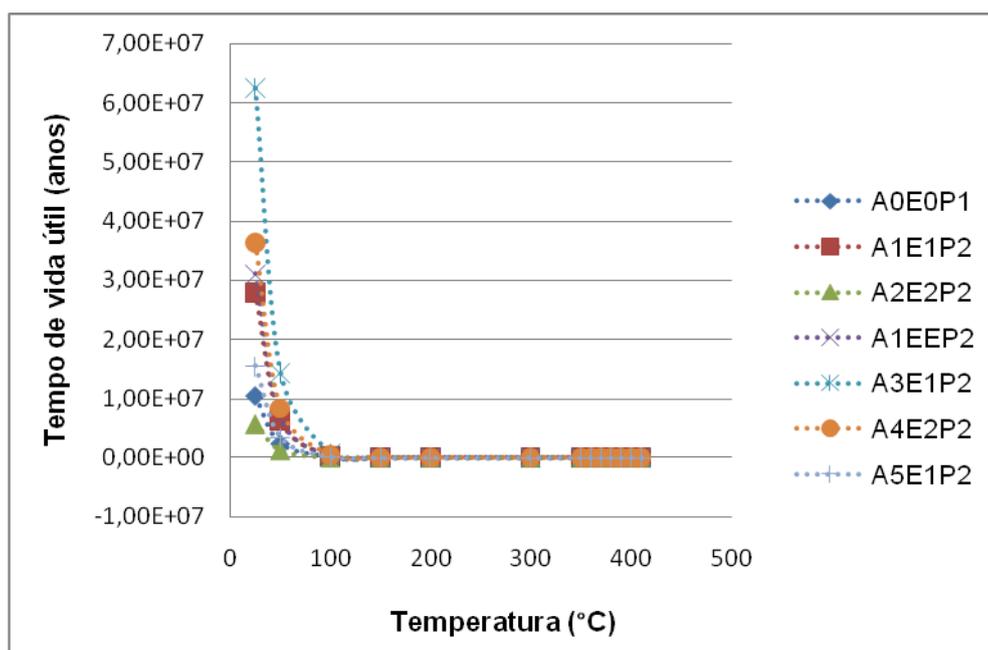


Figura 80: Tempo de vida útil em função da temperatura (ref. P2).

Outra observação que pode ser constatada nas Figuras 79 a 81, é o fato da amostra não envelhecida indicar um tempo de vida útil inferior a todas as amostras envelhecidas, independente de qual seja a Etapa de envelhecimento, com exceção apenas para a amostra A2E2P2. Acredita-se que isso esteja relacionado com a presença de uma maior concentração de aditivos na superfície da mesma (estabilizantes ainda não consumidos) que migraram durante o processo de envelhecimento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

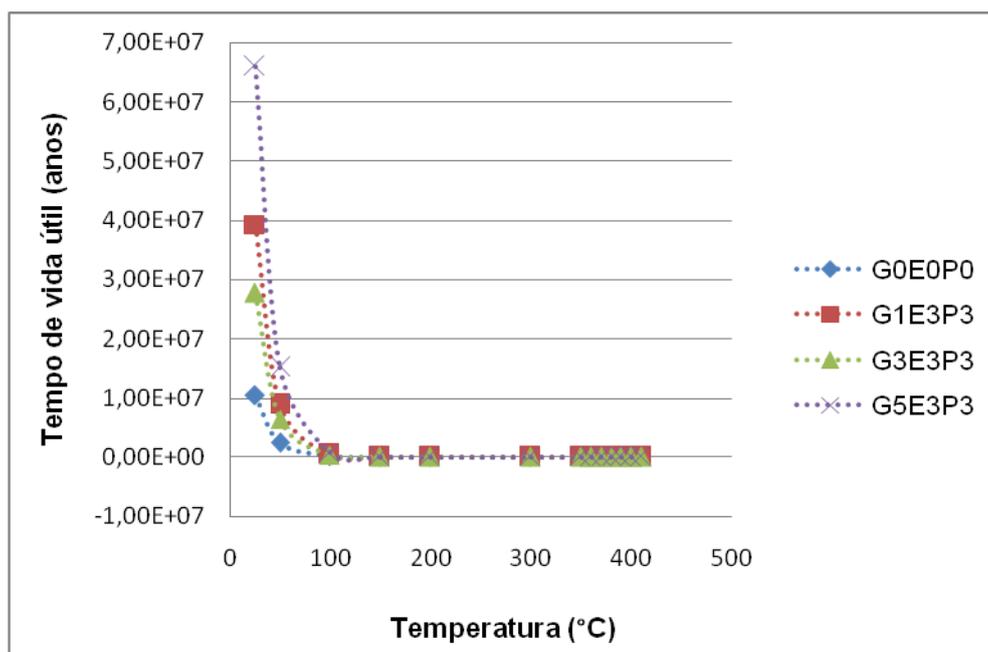


Figura 81: Tempo de vida útil em função da temperatura para as amostras envelhecidas na Etapa 3.

Observa-se pela Figura 79, um valor acentuado na estimativa de tempo de vida útil (10^8 anos) para a amostra A4E2P1 (1.000hs), em temperatura ambiente, comparada as outras amostras. Na Figura 80 nota-se maior valor para a amostra A3E1P2, na mesma referência de temperatura (ambiente). Maior valor para o tempo de vida útil, em temperatura ambiente, é observado para a amostra G3E3P3, em comparação com as demais na mesma Figura 81.

As amostras que apresentaram maiores valores para a estimativa de vida útil foram: A4E2P1 e G3E1P3, ambas da Etapa 1, conforme mostram as Figuras 79 e XII.19, do Anexo XII, respectivamente.

Para melhor visualização do efeito do envelhecimento sobre a estimativa do tempo de vida útil, a Figura 82 apresenta a variação do tempo de vida útil em função do tempo de envelhecimento, utilizando como referência a temperatura de 25°C, para as Etapas 1, 2 e 3.

Ao comparar as curvas da Figura 82, observa-se para o tempo de vida útil, um aumento e estabilização dentro de uma faixa com certa flutuação. Interessante notar que as curvas E1P1 e E3P3 se encontram no tempo de 2.000hs, apresentando nesse ponto, praticamente, a mesma expectativa para o tempo de vida útil.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

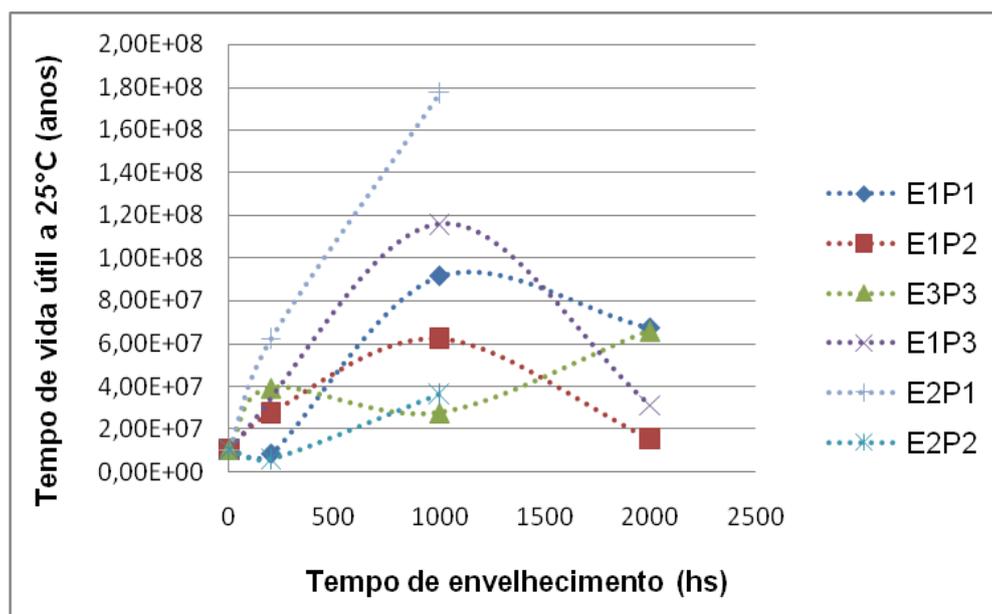


Figura 82: Tempo de vida útil em função do tempo de envelhecimento a 25°C (Etapas 1, 2 e 3).

Para explicar o comportamento flutuante na expectativa do tempo de vida útil apresentado pelas curvas na Figura 82, com convergência em 2.000hs de envelhecimento (amostras das Etapas 1 e 3), sugere-se que o processo de migração de aditivos para a superfície ocorra em tempos e quantidades diferentes, fato esse que propicia maior estabilidade térmica e, por consequência, aumento na estimativa de tempo de vida útil. É possível ainda que haja diferença na velocidade com que esses aditivos são consumidos durante o envelhecimento. Logo, as condições de envelhecimento e forma da amostra afetam diretamente o comportamento das mesmas sob envelhecimento. Interessante comentar que esse comportamento em 2.000hs também foi observado nas análises por FTIR (índice de carbonila), nos resultados de DSC (OOT) e ensaio mecânico de tração (módulo de elasticidade), conforme será apresentado nos itens 5.7.2. e 5.8.

Segundo Haider e Karlsson (2000), a efetividade da estabilização de polímeros em longo prazo depende não somente da natureza química do aditivo, mas também da perda do aditivo durante sua vida útil. A migração para a superfície desempenha um papel importante na efetividade do aditivo. A taxa de perda do aditivo depende da compatibilidade dele com o polímero e é controlada pela sua mobilidade, facilidade de extração e solubilidade. Essa taxa é determinada pela lixiviação da substância da superfície do polímero, que gera um gradiente de concentração na superfície. O processo de migração de aditivos durante a vida útil dos polímeros provoca alterações em suas propriedades.

Conforme Haider e Karlsson (2001) estudaram, estabilizantes de baixa massa molar presentes nos polímeros podem ser consumidos durante a sua vida útil. O consumo e a perda física dos estabilizantes dependem de vários fatores, tais como, a natureza dos aditivos, a natureza e geometria das amostras poliméricas, do ambiente, da solubilidade dos estabilizantes no polímero, etc. O consumo dos estabilizantes ocorre via reações fotoquímicas, enquanto a perda ocorre por difusão para a superfície do polímero durante exposição e posterior evaporação ou lixiviação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise por termogravimetria possibilitou avaliar a estabilidade térmica das amostras, apontando diferenças entre elas. Foi possível inferir sobre a migração de aditivos para a superfície das amostras ao longo do tempo de envelhecimento. O tempo de vida útil determinado nesse estudo, em função somente da temperatura sob atmosfera inerte, foi avaliado apenas de forma comparativa, uma vez que o mesmo não representa a estimativa da vida útil do material em serviço. O tempo de vida útil em serviço será consideravelmente menor, uma vez que o polímero está sujeito à atmosfera oxidante, estresses elétricos e mecânicos, entre outros fatores, diferentemente das condições do ensaio. Os resultados de tempo de vida útil apresentados reforçam as suspeitas da presença de aditivos, resultado da migração para a superfície, durante o envelhecimento acelerado, uma vez que amostras envelhecidas apresentaram valores superiores à amostra não envelhecida.

5.7.2. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A seguir são apresentados os resultados do ensaio de DSC para determinação da temperatura *onset* de oxidação (OOT). Encontram-se no Anexo XIII as curvas DSC para todas as amostras.

A Figura 83 apresenta uma comparação entre as curvas de OOT para as amostras sem e com envelhecimento, especificamente para o ponto de amostragem 2, com referência para a Etapa 1.

As curvas DSC, apresentadas na Figura 83, mostram dois eventos térmicos. O primeiro, endotérmico, está relacionado com a fusão do PEAD, enquanto o segundo, exotérmico, indica a oxidação do polímero.

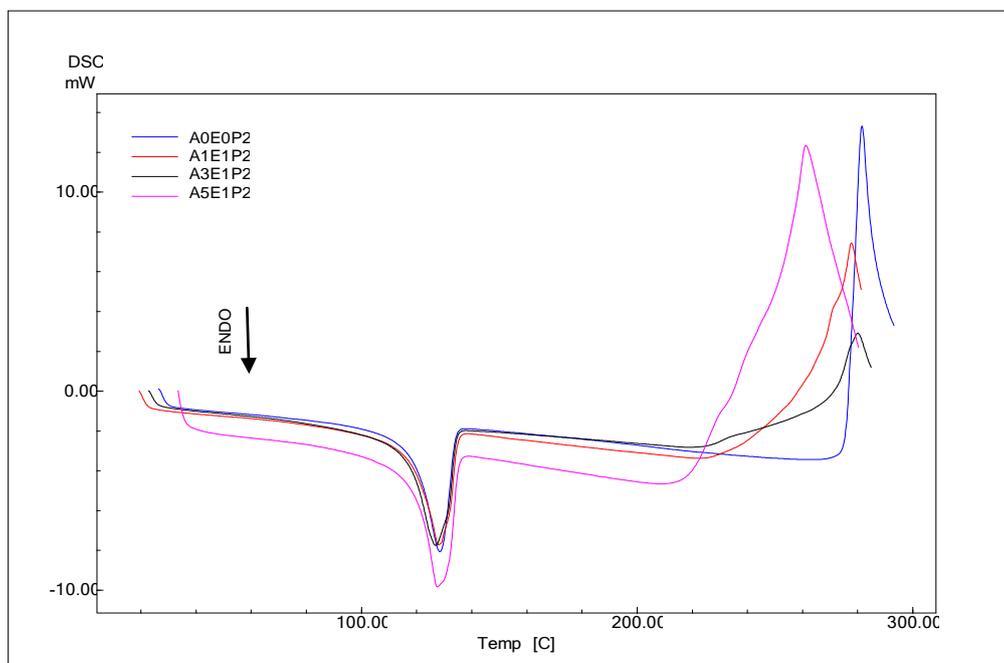


Figura 83: Curvas DSC para amostras não envelhecidas e envelhecidas em diferentes tempos (Etapa 1, ponto 2).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observa-se nitidamente (Figura 83) a redução da temperatura *onset* de oxidação ao longo do tempo de envelhecimento, com menor valor para a amostra envelhecida por 2.000hs. Já a temperatura de fusão de todas as amostras permaneceu praticamente a mesma, sem nenhuma alteração significativa.

A Figura 84 apresenta a redução da OOT em função do tempo de envelhecimento, com referência para o ponto 1 (Etapas 1 e 2), incluindo as curvas das amostras E1P3 e da Etapa 3, para comparação.

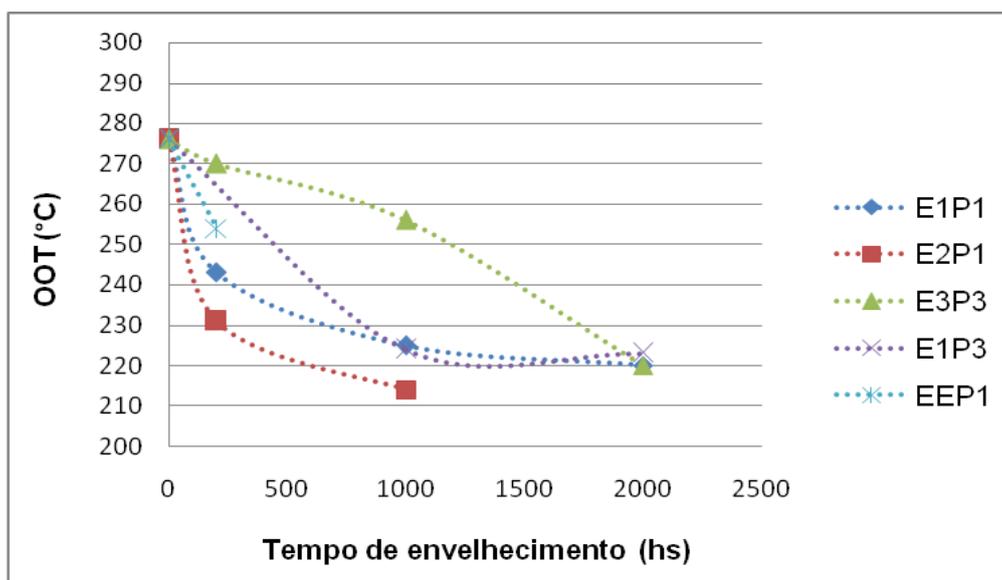


Figura 84: Curvas de OOT em função do tempo de envelhecimento (ref. P1).

Pela Figura 84 observa-se, para todas as amostras, declínio no valor de OOT, com menor taxa inicial para a amostra da Etapa 3 e maiores para as amostras das Etapas 1 e 2, principalmente a 2, conforme mostra, qualitativamente, as inclinações das curvas que representam essas amostras até o tempo de 200hs. Como se vê, essas duas amostras apresentaram início de oxidação a uma temperatura menor que as demais amostras.

Nota-se ainda, pela Figura 84, queda mais acentuada da OOT para as amostras submetidas à Etapa 2, ou seja, essas apresentaram início de oxidação a uma temperatura menor que as demais amostras (200 e 1.000hs).

Tal fato sinaliza o efeito do estresse elétrico no envelhecimento do isolador, mesmo aplicado de forma isolada. Interessante observar que as curvas de OOT para as Etapas 1 e 3 convergiram para a um mesmo valor no tempo de envelhecimento de 2.000hs, da mesma forma que na curva de tempo de vida útil a 25°C (Fig. 82), como comentado anteriormente. E ainda, nota-se convergência também para as amostras envelhecidas na Etapa 1, em diferentes formas (isolador e corpo de prova no formato gravata), ou seja, em termos de OOT, não houve influência da forma da amostra sobre o envelhecimento do PEAD.

A Figura 85 apresenta a variação da OOT em função do tempo de envelhecimento, com referência para o ponto 2.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pela Figura 85 observa-se, para todas as amostras, declínio no valor de OOT, da mesma forma como verificado na Fig. 84, ou seja, menor taxa inicial para a amostra da Etapa 3 e maiores para as amostras das Etapas 1 e 2, até o tempo de 200hs. Os menores valores de OOT foram apresentados pelas amostras E2P2 (1.000hs) e as demais em 2.000hs.

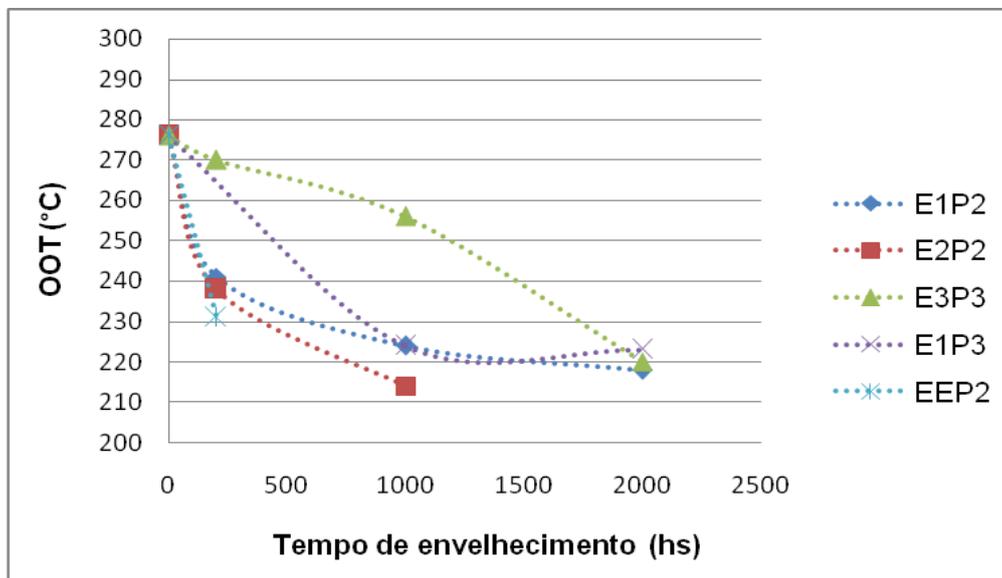


Figura 85: Curvas de OOT em função do tempo de envelhecimento (ref. P2).

Com base nos resultados de OOT, observou-se redução nessa temperatura para todas as amostras e, ainda, é possível inferir que as amostras submetidas às Etapas 1 e 2 são mais sujeitas à oxidação que as demais, o contrário é observado para as amostras da Etapa 3, com referência para o tempo de envelhecimento de 1.000hs. Para 2.000hs, valores muito próximos de OOT foram verificados, independente do método de envelhecimento e do formato da amostra (Etapa 1, E1P3 e Etapa 3).

A seguir são apresentados os resultados da análise de DSC para determinação da temperatura de fusão (T_m) e cristalinidade (Crist.)

Com relação à temperatura de fusão, essa apresentou variação de, no máximo, 4°C para a 1ª corrida e de 3°C para a 2ª corrida, em relação à amostra não submetida ao envelhecimento. A amostra não envelhecida, retirada diretamente do isolador, apresentou temperatura de fusão de 132°C e aquela retirada do corpo de prova no formato gravata, 136°C, dados esses da 1ª corrida de DSC. Após envelhecimento, a temperatura de fusão variou entre 130 e 136°C, para amostra do isolador, e entre 133 e 137°C para a amostra no formato gravata. A temperatura de fusão foi pouco influenciada pelas diferenças nos processos de envelhecimento e formato de amostra.

A Figura 86 apresenta a variação de cristalinidade (1ª corrida) em função do tempo de envelhecimento, com referência para o ponto 1 (Fig. 86 a) e Ponto 2 (Fig. 86 b).

Para as amostras no formato do corpo de prova gravata utilizou-se os dados de cristalinidade da amostra não envelhecida no mesmo formato. Observa-se que as curvas E1P3 e E3P3 (Fig. 86), no tempo de envelhecimento zero, apresentaram

RESULTADOS E DISCUSSÃO

cristalinidade diferente e superior as demais. A amostra que representa esse ponto (G0E0P0) teve sua história térmica apagada quando processada, ao contrário das demais. A razão dessa maior cristalinidade está relacionada ao preparo dos corpos de prova.

A amostra não envelhecida no formato gravata apresentou-se mais cristalina, com 59% de cristalinidade, já a amostra retirada do isolador, 53%. A cristalinidade das amostras envelhecidas, na 1ª corrida, variou entre 51 e 60%, para as amostras P1 e P2, e entre 51 e 64% para amostras P3. Com relação à 2ª corrida, a variação foi de 50 a 60%, para P1 e P2, e 54 a 60% para P3. O maior valor de cristalinidade foi encontrado para a amostra E1P3 a 2.000hs, na 1ª corrida (64%).

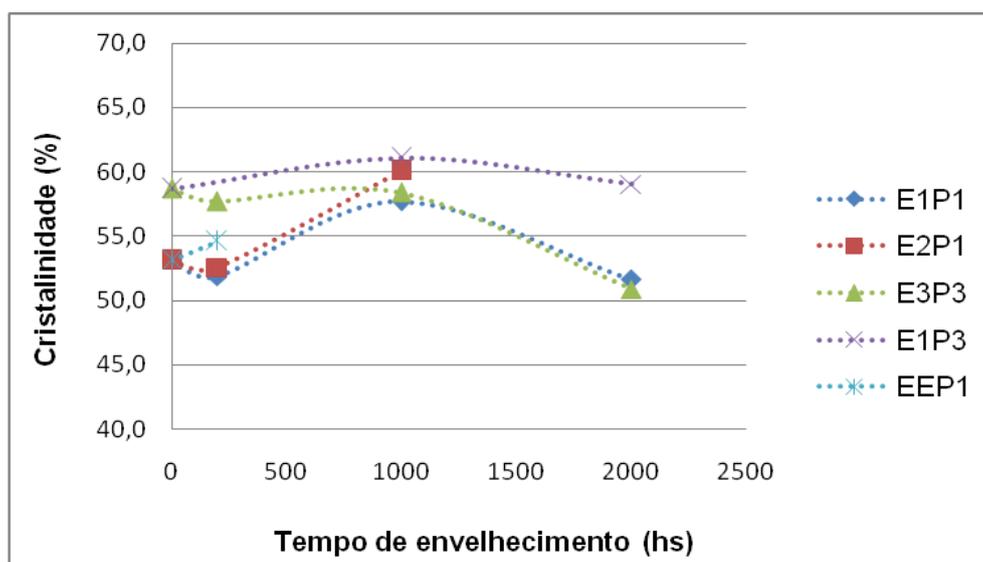


Figura 86: Variação da cristalinidade em função do tempo de envelhecimento (ref. P1 – 1ª corrida).

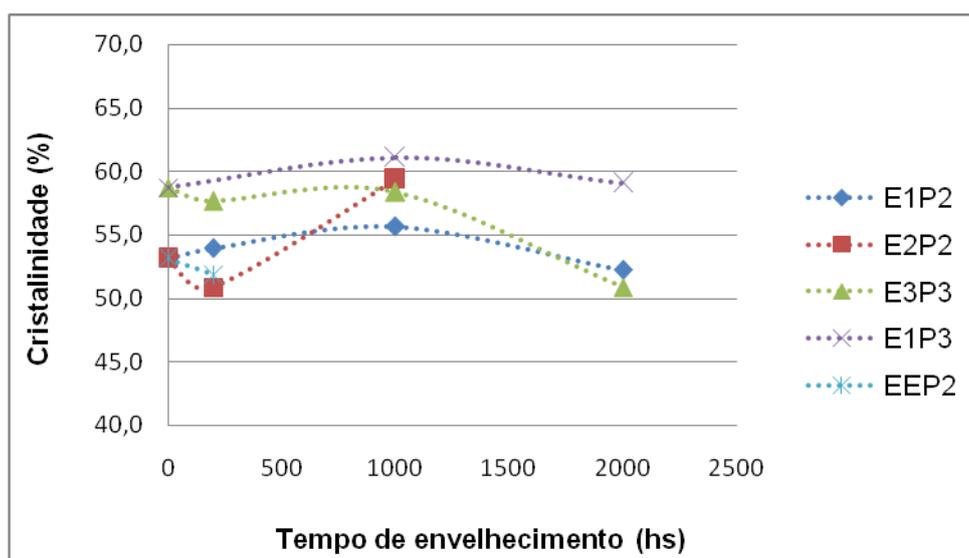


Figura 87: Variação da cristalinidade em função do tempo de envelhecimento (ref. P2 – 1ª corrida).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Interessante observar pelas Figs. 86 e 87, a convergência da cristalinidade em 2.000hs para as curvas E1P1, E1P2 e E3P3, da mesma forma como nas análises por FTIR, TG, DSC (OOT) e ensaio de tração (módulo de Young), em pelo menos um dos pontos (P1 e/ou P2). Essa observação pode indicar, de certa forma, uma similaridade entre os efeitos provocados pelo envelhecimento das Etapas 1 e 3, para o tempo de 2.000hs. Nota-se alteração mais relevante apenas para as amostras no tempo de 1.000hs. Em 200 e 2.000hs, as curvas, de modo geral, não apresentaram variação significativa de cristalinidade.

As Figuras 88a e 88b apresentam as curvas de cristalinidade em função do tempo de envelhecimento, para a 2ª corrida, com referência aos pontos P1 e P2, respectivamente.

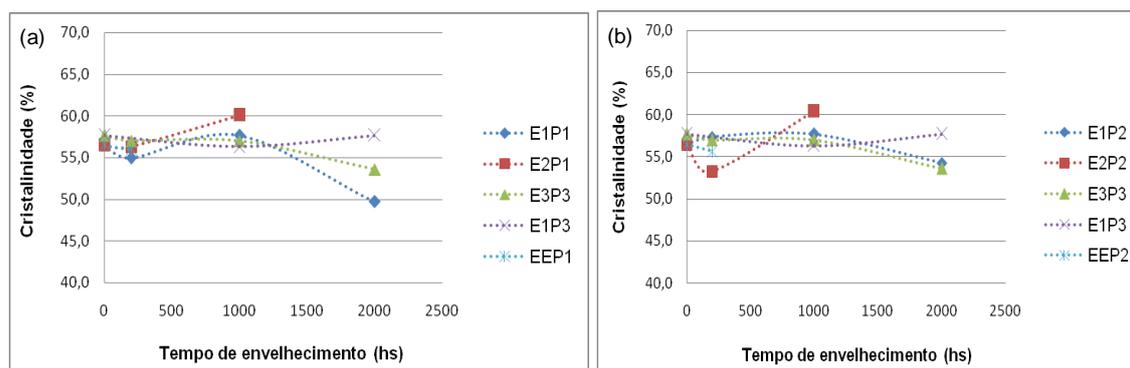


Figura 88: Variação da cristalinidade em função do tempo de envelhecimento na 2ª corrida, com ref. P1 (a) e P2 (b).

Ao comparar as Figuras 86 com 88a e 87 com 88b, observa-se que, após apagar a história térmica, a diferença de cristalinidade entre as amostras envelhecidas, de modo geral, foi reduzida. Tal fato evidencia a influência do processamento sobre essa propriedade.

Ao se comparar a cristalinidade das amostras no formato gravata envelhecidas nas Etapas 1 e 3, nota-se, em 2.000hs, maior cristalinidade para a amostra da Etapa 1.

No estudo de Carrasco e colaboradores (2001) observou-se pequena e aleatória variação da cristalinidade do PEAD em função do tempo de envelhecimento em câmara QUV, em um intervalo de tempo de 120 dias (2.880hs). Conclui-se no referido estudo que a radiação UV tem pouca influência na cristalinidade do PEAD. Tal observação corrobora os resultados desse trabalho, pois com 2.000hs o valor de cristalinidade das amostras envelhecidas apresentou-se igual ou muito próximo ao da amostra não envelhecida.

As reações de degradação ocorrem quase que exclusivamente na fase amorfa, em função da difusão do oxigênio [Borrely, 2002]. Logo, ao comparar as Figuras 84 com 86 e 85 com 87, observa-se, de 0 a 200hs de envelhecimento, maior redução no valor de OOT para as amostras que apresentaram menor cristalinidade. Assim, os resultados de cristalinidade corroboram os de OOT.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Comparações entre os resultados de cristalinidade por DSC e temperatura de início de degradação (T_{onset}) por TG foram realizadas, mas não foi possível chegar a uma relação entre elas, como no caso da cristalinidade e OOT. Acredita-se que a justificativa reside no fato de que na análise por TG empregou-se atmosfera inerte e, nesse caso, o efeito dos aditivos que migraram para a superfície é bastante significativo, ao se comparar ao ensaio em atmosfera oxidante (caso do OOT).

A análise de OOT por DSC mostrou-se de grande importância na avaliação das amostras ao longo do envelhecimento acelerado, indicando diferenças na estabilidade oxidativa entre as amostras. Quanto à cristalinidade, dentro do intervalo de tempo de avaliado, essa apresentou-se pouco significativa na avaliação do envelhecimento acelerado.

5.8. ENSAIO MECÂNICO DE TRAÇÃO

A Figura 89 apresenta as curvas de tensão em função da deformação para os corpos de prova da amostra não envelhecida, onde se observa aumento na tensão após o escoamento até o ponto de ruptura.

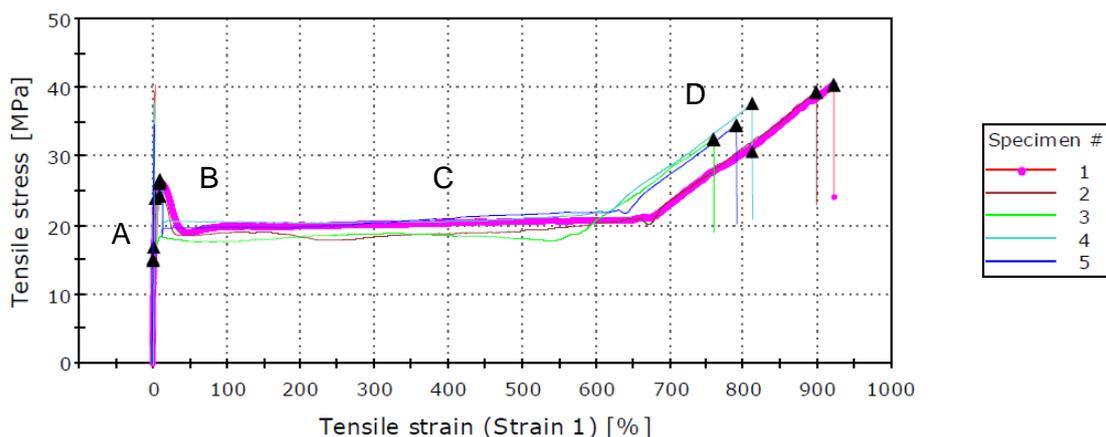


Figura 89: Curvas de tensão em função da deformação para os corpos de prova da amostra não envelhecida.

O comportamento da amostra tempo zero sob ensaio de tração (Fig. 89) pode ser dividido em quatro etapas:

- A: Deformação elástica;
- B: Empescoçamento;
- C: Deformação plástica;
- D: Encruamento.

Comportamento similar foi observado para as amostras A2E2 e G1E3.

Segundo Gulmine (2004), o aumento da tensão antes da ruptura é atribuído a um reforço proveniente da ordenação das cadeias poliméricas e cristalização, induzidas pelo estiramento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os deslocamentos de cadeias poliméricas, em sistemas de escorregamento (deformação plástica), podem fazer com que essas cadeias interajam umas com as outras, produzindo arranjos mais emaranhados. Esse entrelaçamento dificulta a passagem de novas cadeias e, dessa forma, faz com que as cadeias poliméricas fiquem mais resistentes à deformação. Esse processo é denominado endurecimento por deformação ou encruamento e pode ocorrer quando o polímero é deformado. Além de se tornar mais duro durante a deformação, o polímero usualmente passa a ter uma orientação preferencial, isto é, as orientações das cadeias se tornam alinhadas entre si. Com relação às amostras A1E1 e G3E3, comportamento diferenciado foi observado antes da ruptura, conforme apresentado pelas Figuras 90 e 91.

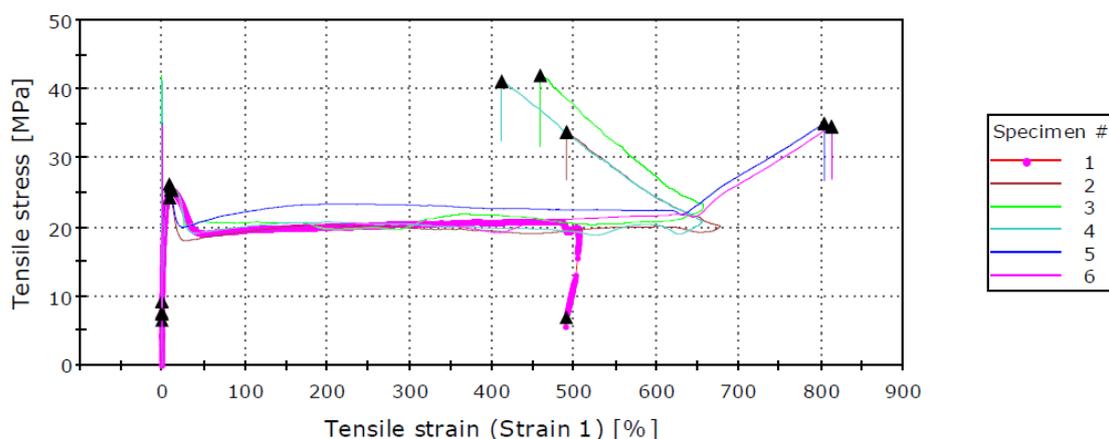


Figura 90: Curvas de tensão em função da deformação para os corpos de prova da amostra A1E1.

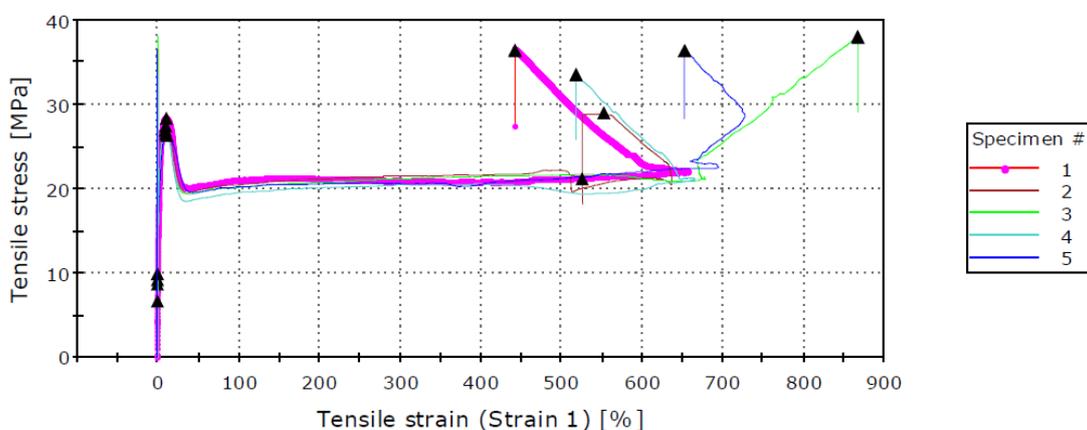


Figura 91: Curvas de tensão em função da deformação para os corpos de prova da amostra G3E3.

Outro fenômeno que pode ocorrer durante a deformação plástica, quando se tem deslocamentos de cadeias poliméricas em sistemas de escorregamento, é a fibrilação. Nesse caso, ocorre a separação de algumas cadeias menores ou fragmentos de cadeias que podem aumentar a interação entre elas, introduzindo modificações na seção transversal das cadeias poliméricas. A fibrilação pode ser entendida como uma contração rápida e descoordenada do polímero provocada pelas cadeias poliméricas menores ou fragmentos das mesmas que se soltam do polímero. Por isso, tem-se com

RESULTADOS E DISCUSSÃO

o aumento da tensão, uma diminuição da deformação até o ponto de ruptura. Esse efeito de fibrilação também é observado em amostras envelhecidas que, ao se degradarem, podem sofrer a separação de cadeias poliméricas menores ou fragmentação das mesmas, como se as cadeias da amostra fossem se desfiando.

O comportamento das amostras A1E1 e G3E3 (Figs. 90 e 91) também pode ser dividido em quatro etapas: deformação elástica, empescoçamento, deformação plástica, fibrilação ou encruamento (para apenas 3 corpos de prova das 2 amostras). A fibrilação tem tendência contrária à etapa de encruamento, qual seja, a deformação diminui com o aumento da tensão até o ponto de ruptura da amostra.

A Figura 92 representa o resultado do ensaio de tração para a amostra A5E1, após 2.000hs de envelhecimento (Etapa 1). Por meio dessa figura, observa-se drástica redução na deformação plástica, caracterizando um comportamento de material mais rígido que para as demais amostras.

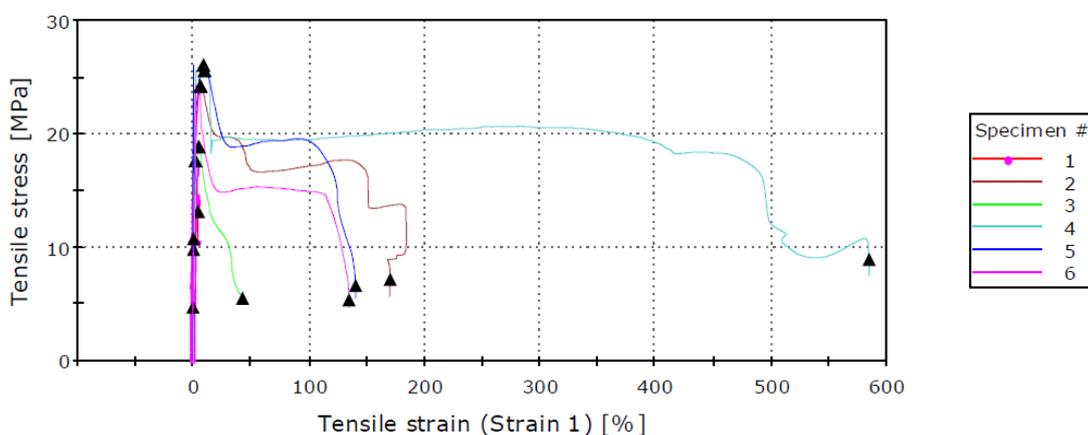


Figura 92: Curvas de tensão em função da deformação para os corpos de prova da amostra A5E1.

As curvas obtidas no ensaio mecânico das demais amostras estão disponíveis no Anexo XIV.

O módulo de elasticidade (módulo de Young) é medido pela razão entre a tensão e a deformação relativa, dentro do limite elástico em que a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão. Essa variável foi calculada diretamente pelo *software* do equipamento. Os valores médios do módulo de Young para as amostras das Etapas 1, 2 e 3, em função do tempo de envelhecimento, podem ser visualizados na Figura 93.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

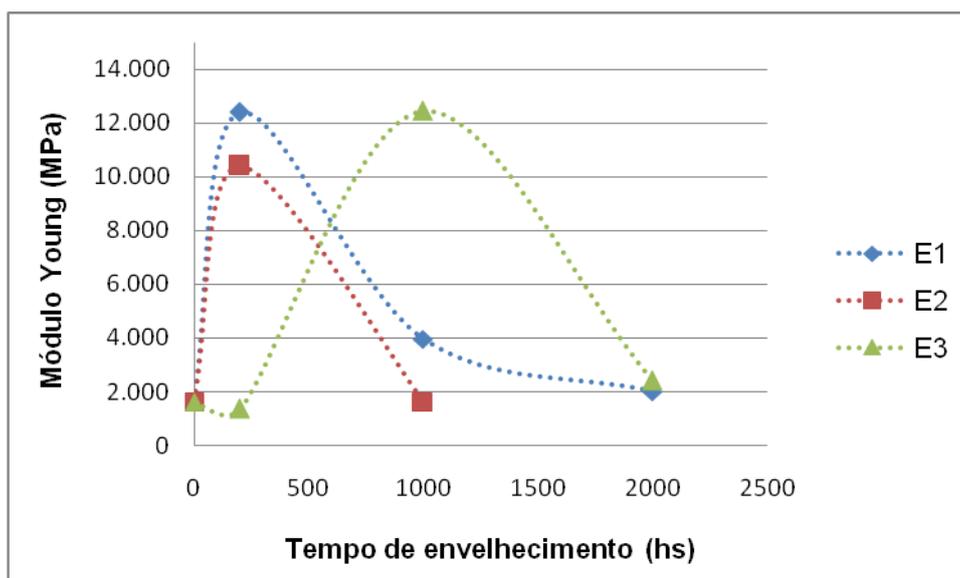


Figura 93: Módulo de Young em função do tempo de envelhecimento.

Pela Figura 93, observa-se que as curvas das amostras das Etapas 1 e 2 apresentaram aumento no módulo de Young em 200hs de envelhecimento, ou seja, tornaram-se mais rígidas. Em seguida, para essas mesmas curvas houve uma redução chegando a valores próximos da amostra não envelhecida (tempo zero). Com relação à curva das amostras da Etapa 3, nota-se o mesmo comportamento, porém com um deslocamento em termos de tempo de envelhecimento. Em 200hs o módulo de Young permanece quase inalterado, aumentando com 1.000hs, para depois diminuir, apresentando ponto de convergência com a amostra da Etapa 1, em 2.000hs de envelhecimento. Essa mesma convergência (2.000hs) foi observada nas curvas de índice de carbonila (FTIR), OOT e cristalinidade (DSC). Esse comportamento deslocado das amostras da Etapa 3 pode ser devido ao fato dessa Etapa ser menos agressiva, comparada às Etapas 1 e 2.

Geralmente o aumento no módulo de Young ao longo do tempo de envelhecimento, pode ser explicado em função do aumento na cristalinidade do material. Materiais mais cristalinos são mais frágeis, duros, deformam menos e necessitam de maior energia para que ocorra alguma deformação. Tal comportamento não foi possível observar nesse estudo, provavelmente em função da interferência da presença de aditivos na superfície das amostras. Para sustentar tal suposição, buscou-se na literatura alguma indicação de efeito direto de aditivos sobre o módulo elástico de polímeros. Como pode-se observar no quadro apresentado na Figura 94, aditivos como estabilizante UV, retardantes de chamas orgânicos e compostos inorgânicos podem reduzir o módulo de elasticidade e a deformação do polímero. Essa discussão, no contexto desse trabalho, é apenas uma suposição. Para verificar a validade da mesma seria necessária a extração e análise dos aditivos por técnicas de alta sensibilidade, como cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC), por exemplo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Aditivo	Teor máximo (% peso)	Módulo de elasticidade	Deformação	Resistência ao impacto	Estabilidade dimensional	Retardo de chama
Fibras de vidro	60	↑↑↑	↓↓	↓	↓	↑
Minerais	40	↑	↓	↓	↑↑	↑
Fibras de aramida	20	↑	↓	↓	↓	↑
Elastômeros	15	↓	↑↑	↑↑↑	↓	↓
Estabilizantes UV	1	↓	↓	↓	—	—
Retardantes de chamas Orgânico	20	↓	↓↓	↓↓	↑	↑↑↑
Inorgânico	40	↓	↓↓	↓↓↓	↑	↑↑↑↑
Agentes antiestáticos	5	↓	↓↓	↓↓	—	—

Efeito dos aditivos



Figura 94: Indicação dos efeitos de alguns tipos de aditivos sobre o módulo de elasticidade e outras propriedades de polímeros termoplásticos.

[http://www2.dupont.com/Plastics/pt_US/assets/downloads/manuals/DuPont_Top_Ten_Design_Tips.pdf].

O limite de escoamento para as amostras das Etapas 1, 2 e 3, em função do tempo de envelhecimento, são mostrados na Figura 95. Com 200hs de envelhecimento, percebe-se que as amostras praticamente não sofreram alteração em relação à amostra não envelhecida. A variação e flutuação observada na tensão de escoamento para as amostras das Etapas 2 e 3, em 1.000 e 2.000hs é pequena (inferior a 8,0%) em relação ao valor no tempo zero. Já a amostra da Etapa 1 apresenta uma diminuição a partir de 200hs, passando de 25,7MPa para 23,6MPa, em 2.000hs de envelhecimento. Logo, para a amostra da Etapa 1 em 2.000hs, houve redução de 11% na tensão em relação à amostra não envelhecida, apresentando assim, menor resistência ao escoamento. Enquanto para a amostra da Etapa 3, essa diferença foi de apenas 1,5%. Tal fato pode estar relacionado ao efeito do envelhecimento dessas Etapas sobre as amostras. Apesar de haver convergência entre os resultados dessas Etapas em outros ensaios (2.000hs), notou-se diferença no que se refere à presença de aditivos na superfície do polímero, alteração no aspecto visual, comportamento reológico, tensão e deformação na ruptura, onde prevaleceram efeitos mais intensos para a Etapa 1.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

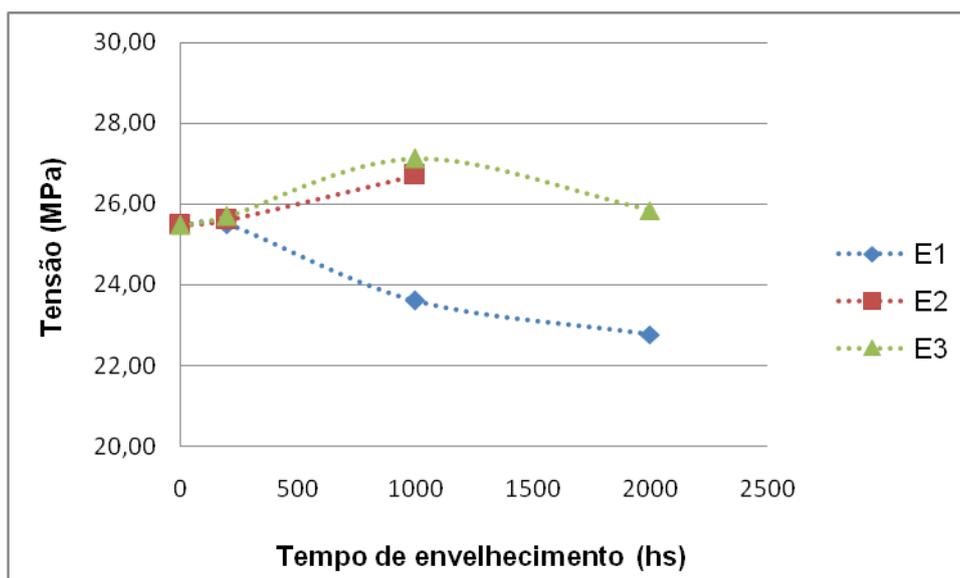


Figura 95: Tensão de escoamento em função do tempo de envelhecimento.

As Figuras 96 e 97 apresentam, respectivamente, a tensão e a deformação na ruptura das amostras das Etapas 1, 2 e 3, em função do tempo de envelhecimento.

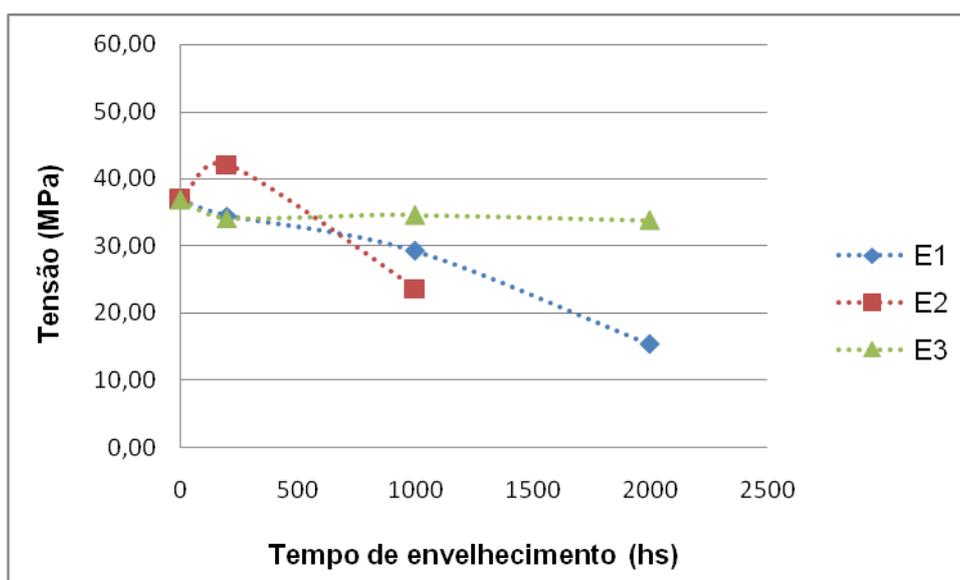


Figura 96: Tensão na ruptura em função do tempo de envelhecimento.

Ao avaliar as curvas da Figura 96, nota-se que as amostras da Etapa 3 permaneceram com o valor da tensão na ruptura quase inalterado em função do tempo de envelhecimento, enquanto que, a tensão na ruptura diminuiu gradualmente com o tempo de envelhecimento para as amostras da Etapa 1, quando comparada à amostra não envelhecida, passando de 36,9 para 15,4MPa. As amostras da Etapa 2 apresentaram comportamento similar às da Etapa 1, com exceção para a amostra de 200hs da Etapa 2, que antes de ter uma redução na tensão de ruptura ao longo do tempo de envelhecimento, exibiu um pequeno aumento (de 36,9 para 42,1MPa). Tal comportamento indica maior fragilidade das amostras envelhecidas nas Etapas 1 e 2, em comparação com aquelas da Etapa 3. Da mesma forma como no ensaio de OOT, verificou-se o efeito do estresse elétrico sobre as propriedades do material durante o

RESULTADOS E DISCUSSÃO

envelhecimento, ou seja, nesse caso a amostra submetida à 1.000hs na Etapa 2, chegou a ruptura em um menor valor de tensão, quando comparada às amostras das Etapas 1 e 3, também em 1.000hs. Logo, é possível inferir que com base nos resultados de OOT e tensão na ruptura, o envelhecimento em 1.000hs provocado pela Etapa 2 parece ser mais agressivo às amostras que o causado pelas Etapas 1 e 3, sendo o da Etapa 3 o menos intenso de todos. Ressaltando que a Etapa 2 foi realizada na sequência da Etapa 1.

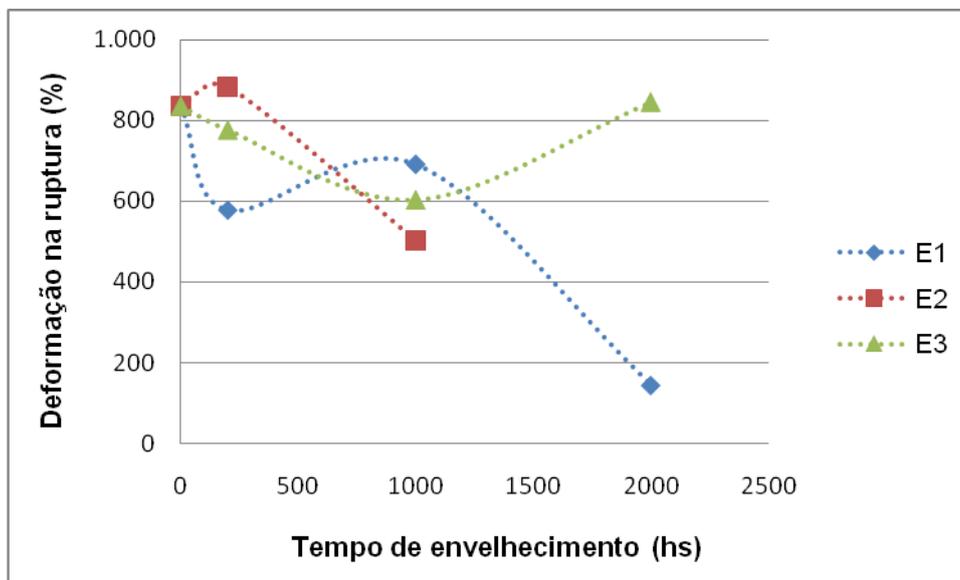


Figura 97: Deformação na ruptura em função do tempo de envelhecimento.

O comportamento das amostras das Etapas 1, 2 e 3, para a deformação na ruptura em função do tempo de envelhecimento, apresentado na Figura 97, é, de certa forma, similar ao da tensão na ruptura. A deformação na ruptura das amostras das Etapas 1 e 2 tende a diminuir com o tempo de envelhecimento, com algumas pequenas flutuações. As amostras da Etapa 3, após diminuição até 1.000hs, a deformação na ruptura aumenta para o tempo de 2.000hs de envelhecimento, voltando para valores próximos ao da amostra não envelhecida. O decréscimo na deformação de amostras aditivadas com estabilizante UV, retardantes de chamas orgânicos e compostos inorgânicos, entre outros, também é previsto no quadro apresentado na Figura 94, com efeito mais intenso comparado ao módulo de Young. Os aditivos mais relacionados na literatura que apresentam efeito de migração para a superfície são: retardante de chamas, lubrificantes, plastificantes e antioxidantes [Foldes e Szigeti-Erdei, 1997; Inata *et al.*, 2006; Du *et al.*, 2014].

Em 2.000hs de envelhecimento, observa-se menor deformação para a amostra da Etapa 1, em comparação a da Etapa 3, ou seja, a amostra envelhecida na Etapa 1 tornou-se mais rígida que a da Etapa 3, o que corrobora os resultados obtidos por DSC para cristalinidade (Fig. 86).

Com relação ao ensaio mecânico para avaliação do envelhecimento das amostras, esse não pareceu indicado para avaliar amostras cuja degradação ainda esteja ao nível superficial, pois seu efeito é, de certa forma, diluído nos resultados dessa técnica. Outro

RESULTADOS E DISCUSSÃO

ponto desfavorável é a interferência do preparo da amostra na representatividade dos resultados.

5.9. RIGIDEZ DIELÉTRICA

Em algumas amostras não foi possível atingir a ruptura dielétrica do material, pois a descarga ocorreu superficialmente, ou seja, não atravessou a massa da amostra.

Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente (20°C). Os resultados para todas as amostras são encontrados no Anexo XV.

A Figura 98 apresenta os resultados do ensaio de rigidez dielétrica, em função do tempo de envelhecimento, para as amostras das Etapas 1, 2, e 3.

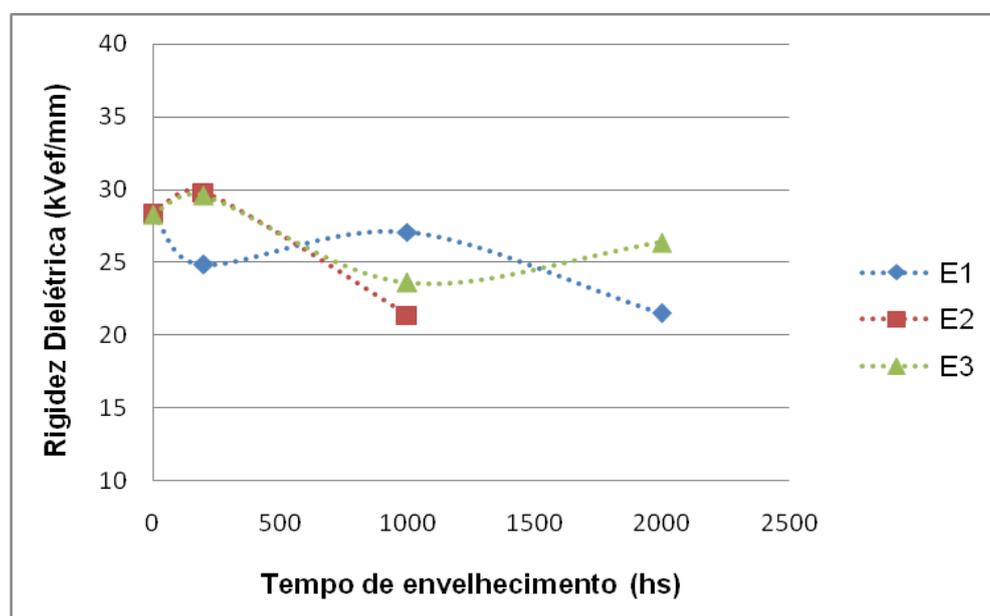


Figura 98: Curvas de rigidez dielétrica em função do tempo de envelhecimento.

Os resultados de rigidez dielétrica para as amostras das Etapas 1, 2 e 3, apresentaram tendência/comportamento bem semelhante aos resultados de tensão e deformação na ruptura, resguardadas as devidas proporções. Os menores valores para a rigidez dielétrica foram encontrados para as amostras envelhecidas por 1.000hs na Etapa 2 e por 2.000hs na Etapa 1. Para todas as amostras é possível afirmar que houve redução na rigidez dielétrica, em 1.000 e 2.000hs, em comparação com o valor inicial (amostra não envelhecida). A redução máxima, encontrada para a amostra da Etapa 1 (2.000hs), representa 24% do valor inicial.

Segundo Duarte (2001) e Pinheiro (2008), o comportamento dos polímeros frente a solicitações mecânicas, térmicas e elétricas depende do comportamento médio das moléculas que se distribuem na sua massa. Existem várias propriedades de massa que interessam para o acompanhamento e correlação com a fenomenologia do comportamento de dielétricos poliméricos, tais como, alongamento e ruptura (ensaio mecânico) e rigidez dielétrica. Pelo fato da ruptura dielétrica ser um fenômeno de massa, ela é bastante afetada pelas características da amostra e do ensaio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na prática, a ruptura do dielétrico depende de uma série de fatores: estado físico, grau de pureza, grau de cristalinidade, defeitos mecânicos, material dos eletrodos, forma da amostra, temperatura, meio ambiente, maneira como é aplicado o campo elétrico (CC ou CA, rampa, pulso quadrado, impulso, etc.). Devido à flutuação nos resultados observados nos experimentos de ruptura dielétrica, um número elevado de medidas se faz necessário, em particular quando pequenas diferenças são investigadas devido às modificações nos parâmetros experimentais, tais como, material do eletrodo, grau de cristalinidade, temperatura, dentre outros fatores. Essas pequenas diferenças só podem ser justificadas como resultado se for feita uma rigorosa análise estatística. Com relação aos aditivos, estudos recentes têm mostrado que a adição de antioxidante ao poli(etileno) de alta densidade aumenta substancialmente a rigidez dielétrica do polímero. A redução do tamanho dos esferulitos proporciona um aumento da densidade da fase amorfa, resultando, assim, num menor livre caminho médio e, conseqüentemente, menor velocidade dos portadores de carga [Hernaski, 2013; Pinheiro, 2008]. Para uma interpretação mais conclusiva seria indicado aumentar o número de amostras analisadas, pois são inúmeras as variáveis que interferem no ensaio de rigidez dielétrica. Para algumas amostras só foi possível analisar dois corpos de prova, enquanto o indicado pela norma são cinco.

Ueki e Zanin (1997) concluíram no estudo deles que o componente negro de fumo era o fator crítico para a rigidez dielétrica do poli(etileno) de alta densidade. Esse fato foi comprovado por microscopia óptica onde observou-se que os canais de ruptura surgem, preferencialmente, nos aglomerados de negro de fumo. No referido estudo foram avaliadas amostras de PEAD modificadas com diferentes tipos de aditivos (dióxido de titânio, negro de fumo, antioxidante e estabilizante à ultravioleta).

A medida de rigidez dielétrica, nesse estudo, foi comprometida pelo reduzido número de amostras avaliadas, uma vez que existem vários fatores que interferem em seu resultado, sendo então necessária uma avaliação estatística robusta. Outro ponto a ser ressaltado é sobre a influência do preparo das amostras para esse ensaio, uma vez que a presença de vazios nas mesmas compromete significativamente os resultados.

CONCLUSÕES

6. CONCLUSÕES

Nesse estudo foram utilizadas três câmaras de intemperismo artificial para envelhecimento acelerado de amostras de isoladores poliméricos (PEAD) tipo pino. Em relação ao formato das amostras empregou-se três tipos diferentes: isolador (inteiro) e corpos de prova no formato gravata borboleta e placa. As condições do processo de envelhecimento acelerado da Etapa 1 foram estabelecidas de forma a aproximar ao máximo das condições em ambiente natural. Para caracterização das amostras, antes e após envelhecimento, foram aplicadas as seguintes técnicas de caracterização: inspeção visual, medida da hidrofobicidade, medida da corrente de fuga, espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), reometria, microscopia eletrônica de varredura (MEV), termogravimetria (TG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), ensaio mecânico de tração e determinação da rigidez dielétrica.

As análises de caracterização das amostras envelhecidas indicaram a ocorrência de início de degradação das amostras expostas às três Etapas de envelhecimento acelerado e em formatos diferentes, além da migração de aditivos para a superfície do polímero, ao longo do tempo de exposição. Foi possível identificar diferenças nos resultados obtidos quando se compara Etapas e formato de amostras diferentes.

Em termos de aspectos visuais e topografia (MEV), as amostras apresentaram maior rugosidade, aspereza e perda de brilho, na superfície exposta diretamente à radiação, em função do tempo de envelhecimento. Essas alterações ocorreram em maior intensidade para as amostras envelhecidas na Etapa 1. Não foi detectada perda de massa durante o envelhecimento para qualquer amostra.

A hidrofobicidade é, sem dúvida, uma das propriedades mais importantes do polímero para a aplicação no setor elétrico. À medida que o polímero vai perdendo essa propriedade ele torna-se mais susceptível aos efeitos diretos e indiretos dos estresses do ambiente / serviço. Observou-se perda mais acentuada nessa propriedade a partir de 1.000hs de envelhecimento e perda total para a amostra envelhecida por 2.000hs.

A medida da corrente de fuga para as amostras submetidas à Etapa 2, até 1.000hs, indicou apenas uma tendência de aumento em seu valor ao longo do tempo de envelhecimento. Acredita-se que essa técnica só seria adequada para o acompanhamento do envelhecimento dos isoladores poliméricos, após a perda de hidrofobicidade dos mesmos.

Com relação às análises por FTIR, identificou-se presença de oxidação, medida pelo índice de carbonila, para todas as amostras envelhecidas nas Etapas 1 e 2, em pelo menos um dos pontos de amostragem. Na Etapa 3, somente a amostra envelhecida por 200hs não apresentou oxidação significativa (IC nulo). Foi possível verificar ainda, aumento na intensidade de algumas bandas de absorbância em regiões que indicam a presença de possíveis aditivos, cujos elementos químicos foram identificados por MEV/EDS. Os efeitos foram mais intensos para a amostra envelhecida por 2.000hs na Etapa 1 e menos intensos para as amostras da Etapa 3. Em relação ao formato das

CONCLUSÕES

amostras, aquelas no formato de gravata borboleta, envelhecidas na Etapa 1, indicaram efeitos ainda mais intensos do envelhecimento acelerado (maior valor de IC).

Em relação à variação na massa molar média, as amostras se mantiveram na mesma ordem de grandeza, independente do processo de envelhecimento / formato da amostra. Mas foi possível identificar mudança no comportamento reológico para as amostras submetidas à Etapa 1, em específico para as amostras de 1.000 e 2.000hs, no caso do isolador e em 2.000hs para o corpo de prova no formato gravata, sem alteração para as demais amostras. Essa mudança de comportamento indicou o domínio mais intenso das forças elásticas em relação às viscosas, no estado fundido (190°C). De maneira geral, há indicação de que a degradação ocorreu de forma branda, até 2.000hs (independente da Etapa / formato de amostra).

Pelas análises por TG foi possível inferir sobre a migração de aditivos para a superfície das amostras ao longo do tempo de envelhecimento e sua influência sobre a estimativa do tempo de vida útil, considerando apenas o efeito da temperatura, em atmosfera inerte. Os resultados sugerem alguma diferença no processo de migração de aditivos para a superfície das amostras, em função das condições de envelhecimento, uma vez que houve ligeira oscilação na estabilidade térmica medida pela T_{onset} . A migração de aditivos para a superfície tende a conferir maior estabilidade térmica a essas amostras, mas a velocidade com que esses aditivos são consumidos (ou perdidos) também afeta esse resultado. Para obter resultados mais conclusivos por essa técnica, seria necessário avaliar o processo de difusão dos aditivos nos isoladores em PEAD.

Por DSC, todas as amostras apresentaram redução no valor de OOT, após o envelhecimento, em maior intensidade para as amostras da Etapa 2 e menor para a Etapa 3. Após 2.000hs de envelhecimento, as amostras das Etapas 1 e 3 tenderam à mesma temperatura, indicando similaridade na estabilidade oxidativa, independente do formato da amostra e das condições de envelhecimento. Com relação à cristalinidade, essa foi pouco afetada e de forma aleatória, não sendo possível observar alguma tendência ao longo do tempo de envelhecimento.

Pelo ensaio mecânico, até 1.000hs, as curvas das amostras das Etapas 1 e 2 apresentaram o mesmo comportamento para o módulo de elasticidade em função do tempo de envelhecimento, diferentemente das amostras da Etapa 3, na mesma referência de tempo. Tal fato pode estar relacionado com a influência da presença de aditivos na superfície do polímero durante o envelhecimento. Em 2.000hs as amostras das Etapas 1 e 3 convergiram para um mesmo valor, da mesma forma como nos resultados por FTIR, TG e DSC, em pelo menos um dos pontos de amostragem.

Quanto ao ensaio de rigidez dielétrica, as amostras envelhecidas nas Etapas 1 e 2 apresentaram maior redução em seu valor, em comparação à amostra não envelhecida. Mas esse resultado não foi considerado conclusivo, pois, utilizou-se número insuficiente de amostras. É necessário que se faça um estudo estatístico robusto dos resultados, pois são inúmeras as variáveis que afetam esse ensaio, podendo levar a um índice considerável de erro de medida.

CONCLUSÕES

A câmara de estresse elétrico foi projetada e construída para proporcionar estresse elétrico ao isolador, superior ao encontrado em serviço, acelerando assim o seu envelhecimento. Com base nos resultados de caracterização aplicados nesse estudo, foi possível inferir sobre a efetividade da mesma. E ainda, ao se comparar os resultados das amostras envelhecidas por 200hs (A1, A2 e A1EE), observou-se efeito mais “agressivo” para o estresse ambiental (radiação + umidade + temperatura) quando comparado ao estresse elétrico aplicado de forma isolada e ainda, efeito acumulativo quando esses são aplicados em sequência. O ensaio de envelhecimento realizado nesse equipamento possui um grande diferencial em relação aos testes mais comumente relatados pela literatura, como o plano inclinado, roda de trilhamento, entre outros, pois não há interferência do preparo de corpos de prova, além de possibilitar o emprego de acessórios em conjunto ao isolador, como nas condições em serviço (cabo, anel de amarração). Segundo relatos da literatura, o ponto de maior intensidade de campo elétrico e incidência de defeitos no isolador tipo pino está justamente no contato entre o cabo e o isolador.

Os resultados obtidos por inspeção visual, FTIR, reometria, MEV, TG, DSC, ensaio de tração e rigidez dielétrica indicam uma diferença na intensidade dos efeitos gerados em função do processo de envelhecimento (Etapas 1, 2 e 3). Observou-se efeitos mais pronunciados para as amostras envelhecidas nas Etapas 1 e 2 em relação àquelas da Etapa 3 para 200 e 1.000hs. Ao final de 2.000hs de envelhecimento, ao comparar as Etapas 1 e 3, notou-se convergência em algumas das propriedades avaliadas, exceto no que se refere à presença de aditivos na superfície do polímero, alteração no aspecto visual, comportamento reológico, tensões de escoamento e ruptura e deformação na ruptura, onde prevaleceram efeitos mais intensos para a Etapa 1. Além disso, em algumas dessas análises, identificou-se também efeitos mais intensos sobre a amostra no formato de corpo de prova gravata, em comparação ao isolador, ambos na Etapa 1. Acredita-se que as diferenças mais significativas entre os processos de envelhecimento das Etapas 1 e 3, estejam relacionadas ao espectro de radiação emitida por cada tipo de lâmpada, 230 a 3000nm e 340nm, respectivamente, associado ao ciclo de inverno imposto na Etapa 1 (ausente na Etapa 3), o que propicia estresse mecânico mais intenso (contração e dilatação do polímero). Com relação ao formato das amostras, o fato de submeter o isolador diretamente ao processo de envelhecimento acelerado, sem retirada de amostra / preparo de corpos de prova, possui pontos favoráveis ou não, dependendo do tipo de análise de caracterização a ser empregada. O uso do isolador como amostra tem maiores possibilidades de representar as condições naturais, sem interferência do preparo de corpos de prova. Mas apresenta-se desfavorável quando se aplica técnicas de caracterização que dependem do formato da amostra (por exemplo, ensaio de tração e rigidez dielétrica), uma vez que é conhecido que o processo de envelhecimento do isolador tem início apenas na superfície do polímero. Como o preparo dos corpos de prova envolve quantidade considerável de material, há grandes chances do resultado não retratar fielmente as condições do isolador. Por outro lado, ao usar corpos de prova nos ensaios de envelhecimento, como, por exemplo, na forma de placa ou gravata borboleta, perde-se a história térmica do polímero (efeito direto na cristalinidade e alívio de possíveis tensões residuais) e pode-se imprimir defeitos como microvazios, alterar aspectos como topografia / porosidade da superfície, comprometendo-se assim a correlação entre os resultados dos envelhecimentos acelerado e natural.

CONCLUSÕES

Pelo fato do envelhecimento dos isoladores começar como um fenômeno de superfície, indicadores que possam ser medidos superficialmente são mais indicados para o estudo de correlação entre os envelhecimentos natural e acelerado, como, por exemplo, OOT, IC, hidrofobicidade e massa molar média. Esses indicadores foram escolhidos como parâmetros em potenciais para o estudo dessa correlação. Acredita-se que a medida de corrente de fuga possa também apresentar potencialidade nessa aplicação, mas somente a partir da perda de hidrofobicidade do polímero. As outras técnicas aplicadas nesse estudo, cujas propriedades medidas não foram listadas acima, também foram muito importantes na caracterização das amostras envelhecidas em diferentes formatos, por diferentes processos. Essas técnicas (inspeção visual, MEV, TG, ensaios de tração e rigidez dielétrica) são indicadas como técnicas auxiliares no estudo da correlação entre envelhecimento acelerado e natural. Os ensaios de tração e de rigidez dielétrica não são indicados para avaliar um fenômeno de superfície. Os parâmetros medidos por TG nos ensaios de decomposição e tempo de vida útil sofreram forte influência do efeito dos aditivos que migraram para a superfície, apresentando certa flutuação nesse comportamento.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Identificar os aditivos que migraram para a superfície, utilizando técnicas como HPLC.
- Estudar o mecanismo de difusão de aditivos para superfície do PEAD durante o envelhecimento acelerado, inclusive com a introdução de ciclos noturnos no processo de envelhecimento acelerado.
- Analisar as amostras por radiografia digital antes e após envelhecimento, para identificar possíveis espaços vazios no interior do polímero.
- Avaliar o efeito do envelhecimento acelerado nas amostras, não só superficialmente, mas também em diferentes profundidades, a fim de identificar a alteração nas propriedades do polímero em função da espessura e do tempo de envelhecimento.
- Aplicar as mesmas técnicas de caracterização para isoladores que apresentaram defeito em serviço e comparar com os resultados desse estudo.
- Projetar, construir e operar uma câmara de envelhecimento por multiestresse (ambiental, mecânico e elétrico) concomitante.
- Estabelecer uma correlação entre envelhecimento natural e acelerado.
- Melhorar a hidrofobicidade do PEAD para aplicação em isoladores elétricos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abiplast. Perfil 2011, Indústria brasileira de transformação de material plástico. São Paulo, 2011. Disponível em: < http://www.abiplast.org.br/noticias/abiplast-lanca-perfil-do-setor-de-transformacao-com-segmentacao-de-mercado-focada-em-produtos/20120824113109_D_042 >. Acesso em: 27/09/2012.

Alberton, J. Preparação e caracterização de compósitos de polipropileno, carbonato de cálcio e poli(etileno-co-acetato de vinila) utilizados na produção de chapas termoplásticas, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

Alessi, L. P.; Ogawa, S. K. Estudo comparativo entre as técnicas aplicadas à inspeção instrumentalizada de redes de distribuição de energia elétrica, Monografia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

Amin, M.; Salman, M. Aging of Polymeric Insulators (an overview). Adv. Mater. Sci 13, 93-116, 2006.

Amin, M. Aging Investigations of Polymeric Insulators. PhD thesis, University of Engineering and Technology, Taxila, Pakistan, 2007.

Amin, M.; Akbar, M.; Salman, M. Composite and their aging: an overview. Science in China Series: Technological Sciences, 50, 697-713, 2007a.

Amin, M., Akbar, M., Khan, M. N. Aging Investigations of Polymeric Insulators: Overview and Bibliography. IEEE Electrical Insulation Magazine, 23, 44-50, 2007b.

Amin, S.; Amin, M. Thermoplastic elastomeric (TPE) materials and their use in outdoor electrical insulation. Adv. Mater. Sci. 29, 15-30, 2011.

ANEEL, Agência Nacional de Energia Elétrica. Resolução N° 505, de 26 de novembro de 2001, disponível em: < www.aneel.gov.br/cedoc/res2001505.pdf >. Acesso em: 28/11/2012.

APP do Brasil Isoladores e Ferragens – Catálogo de produtos. Disponível em: <<http://www.appinsulators.com/home.asp>>. Acesso em: 03 dez. 2012.

ASTM D638 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics). PA, 2010, DOI: 10.1520/D0638-10, < <http://www.astm.org>>.

ASTM D149, Standard Test Method for Dielectric Breakdown Voltage and Dielectric Strength of Solid Electrical Insulating Materials at Commercial Power Frequencies, PA, 2013, DOI: 10.1520/D0149-09R13, www.astm.org.

ASTM D1248, Standard Specification for Polyethylene Plastics Extrusion Materials for Wire and Cable, PA, 2012, DOI: 10.1520/D1248-12, www.astm.org

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASTM D3418e1, Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry, PA, 2012, DOI: 10.1520/D3418-12, www.astm.org.

ASTM E176, Standard Terminology of Fire Standards, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012, DOI: 10.1520/E0176-12, www.astm.org.

ASTM E1131, Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry, PA, 2008, DOI: 10.1520/E1131-08, www.astm.org.

ASTM E1641, Standard Test Method for Decomposition Kinetics by Thermogravimetry Using the Ozawa/Flynn/Wall Method, PA, 2013, DOI: 10.1520/E1641, www.astm.org.

ASTM E1877, Standard Practice for Calculating Thermal Endurance of Materials from Thermogravimetric Decomposition Data, PA, 2013, DOI: 10.1520/E1877-13, www.astm.org.

ASTM E2009, Standard Test Method for Oxidation Onset Temperature of Hydrocarbons by Differential Scanning Calorimetry, PA, 2008, DOI: 10.1520/E2009-08, www.astm.org.

ASTM G147, Standard Practice for Conditioning and Handling of Nonmetallic Materials for Natural and Artificial Weathering Tests, PA, 2009, DOI: 10.1520/G0147-09, www.astm.org.

ASTM G151, Standard Practice for Exposing Nonmetallic Materials in Accelerated Test Devices that Use Laboratory Light Sources, PA, 2010, DOI: 10.1520/G0151-10, www.astm.org.

ASTM G154-12a, Standard Practice for Operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials, PA, 2012, DOI: 10.1520/G0154-12A, www.astm.org.

ASTM G155-05a, Standard Practice for Operating Xenon Arc Light Apparatus for Exposure of Non-Metallic Materials, PA, 2005, DOI: 10.1520/G0155-05a, www.astm.org.

Atlas, Weathering testing Guidebook. Disponível em: < <http://www.strenometer.dk/files/downloads/guidebook.pdf> >. Acesso em: 27/10/2014.

Azevedo, F. A. Otimização de Rede de Distribuição de Energia Elétrica Subterrânea Reticulada Através de Algoritmos Genéticos. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

Balestro. Disponível em: http://www.balestro.com/_web/produtos/. Acesso em: 16/04/2011.

Bandyopadhyay, M. N. Electrical Power Systems (Theory and Practice). PHI Learning Pvt. Ltd., 2006.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Barreto, A. A.; Alberto, F. L. A.; Jacomino, V. M. F. Estudo das Informações Meteorológicas da Região da Pampulha em Belo Horizonte no Período de 1997 a 2009. In: IX Simpósio Brasileiro de Climatologia Geográfica, 2010, Fortaleza - CE. IX SBCG, 2010.

Bart, J. C. J. Additives In Polymers: Industrial Analysis And Applications. John Wiley & Sons, 2005.

Bashir, N.; Ahmad H. Ageing of Transmission Line Insulators: The Past, Present and Future. 2nd IEEE International Conference on Power and Energy, pp. 30-34, Johor Bahru, Malaysia, 2008.

Batista, N.L. Influência das intempéries nas propriedades térmicas e mecânicas de compósitos PEI/fibras de carbono. Dissertação de mestrado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2012.

Bernal C.; Couto A. B.; Breviglieri S. T.; Cavalheiro E. T. G. Influência de Alguns Parâmetros Experimentais nos Resultados de Análises Calorimétricas Diferenciais – DSC. Quim. Nova, v. 25, n. 5, 849-855, 2002.

Bezerra, R. C.; Tostes, J. A. S.; Teixeira Jr. J. M. T.; Leite, R. C. Estudo para Aumento da Confiabilidade de Isoladores Poliméricos nas Linhas de Transmissão da Eletronorte. Simpósio Brasileiro de Sistemas Elétricos (SBSE), 2010a.

Bezerra, J. M. B.; Emerenciano, V. R. A.; Nery, L. H. Comportamento Elétrico de Unidades Isolantes Poliméricas Submetidas a Ambientes Poluídos. Simpósio Brasileiro de Sistemas Elétricos (SBSE), 2010b.

Borges, S. V. Estudo e Desenvolvimento de Detector de Isoladores com Falhas. Monografia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

Borrely, D. F. Estudo comparativo da degradação de poliestireno e de poliestireno de alto impacto por envelhecimentos natural e artificial. Dissertação de mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

Bressan, B. H. Desenvolvimento de Sistema e Metodologia Para Avaliar a Influência da Temperatura em Medidas de Tensão de Retorno em Cabos Isolados em XLPE. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

Cabelte Cabos de Energia, Catálogo de Produtos disponível em: <<http://www.cabelte.pt/Competências/CabosdeEnergia/CabosdeMédiaTensão/tabid/94/Default.aspx>>. Acesso em: 03/10/2011.

Callister, W.D. Jr. 6th edition, John Wiley and Sons Inc., 2003.

Calvert, P. D. and Billingham, N. C. Loss of additives from polymers: A theoretical model. J. Appl. Polym. Sci., 24: 357–370, 1979.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Carvalho, J. W. C. A Arborescência em Sólidos Dielétricos Analisada como um Típico Caso de Difusão. In: 8^o Congresso Brasileiro de Polímeros, Águas de Lindóia. Anais do 8^o Congresso Brasileiro de Polímeros, 2005.

Carrasco, F.; Pagès, P.; Pascual, S.; Colom, X. Artificial aging of high-density polyethylene by ultraviolet irradiation. *European Polymer Journal*, 37, 1457-1464, 2001.

Chaipanit, N.; Rattanakhongviput, C.; Sundararajan, R. Accelerated multistress aging of polymeric insulators under San Francisco coastal environment. *Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, 2001 Annual Report, 636 – 639, 2001.

Cheng, J. J. Mechanical and Chemical Properties of High Density Polyethylene: Effects of Microstructure on Creep Characteristics. Tese de Doutorado, Universidade de Waterloo, Canadá, 2008.

Chinaglia, C. R.; Correa, C. A. Análise de Falhas em Materiais Através de Técnicas Avançadas de Microscopia. *Polímeros: Ciência e tecnologia*, v. 7, n. 3, 19-23, 1997.

Chong, T. S. Design and Formulating Silane Crosslinkable Extrusion Blow Molded High Density Polyethylene Compound. Thesis of the degree of Master, University of Technology Malaysia, Malaysia, 2006.

Coaquira, C. A. C. Nível de degradação termomecânica e coleta de compostos orgânicos voláteis durante a extrusão de polímeros. Tese de doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2008.

Coelho, V. L. Análise do Desempenho de Redes Aéreas de Distribuição de Média Tensão Frente à Ação das Descargas Atmosféricas. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

Colthup, N. B.; Daly, L. H.; Wiberley, S. E. Introduction to infrared and Raman spectroscopy. 2nd Ed., Academic Press, New York, 1975.

Coser, E. Caracterização da Borracha de Silicone Utilizada em Isoladores para Rede Elétrica. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

Costa, E. G.; Ferreira, T. V.; Neri, M. G. G.; Queiroz, I. B.; Germano, A. D. Characterization of polymeric Insulators using Thermal and UV Imaging under Laboratory Conditions. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* v. 16, n. 4; 2009.

Coutinho, F. M. B.; Mello, I.L.; Santa Maria, L. C. Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.

Dalfré, G. M. Cruzetas de Polímeros Reciclados: Caracterização dos Materiais, Análise Numérica e Ensaios de Modelos Reduzidos. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Dalmolin, E. Avaliação de Polietilenos Contendo Aditivos Pró-degradante. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

Dávi, G. A. Metodologia para Avaliação e Qualificação de Terminações Poliméricas de Cabos Isolados de Média Tensão. Monografia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

De Paoli, M. A. Degradação e Estabilização de Polímeros. Chemkeys, Editado por João C. Andrade, 2008.

Dedavid, B. A.; Gomes, C. I.; Machado, G. Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e Preparações de Amostras. Editado pelo Centro de Microscopia Eletrônica e Microanálise (CEMM) do IDEIA – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), 2007.

Du B. X., Liu H. J. Effects of Atmospheric Pressure on Tracking Failure of Gamma-ray Irradiated Polymer Insulating Materials. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, v. 17, n. 2, 2010.

Du, K., Yang, G., Yuan, Z., Xu, W. and Liang, X. Migration of additives toward the surface during aging of epoxy coating by infrared spectroscopy. J. Appl. Polym. Sci. 131, 40051, 2014.

Duarte, J. V. P. Danos à Camada Isolante de Cabos em Redes não Blindadas devido a Distorções do Campo Elétrico na Proximidade de Objetos Aterrados. Trabalho da disciplina Teoria Eletromagnética, PPGGE, UFMG, 2001.

Ehsani M. Multi-component polymeric alloys as outdoor high voltage insulator. PhD thesis, Department of Polymer Processing, Iran, 2004.

DuPont - Dicas de Design: As 10 mais. Disponível em: <
http://www2.dupont.com/Plastics/pt_US/assets/downloads/manuals/DuPont_Top_Ten_Design_Tips.pdf > Acesso em: 06/01/2015.

Elkhodary, S. M.; Nasrat, L. S. The Use of Experimental and Artificial Neural Network Technique to Estimate Age against Surface Leakage Current for Non-ceramic Insulators. Large Engineering Systems Conf. Power Engineering, 2006.

Endres, L. Síntese e Caracterização de PEAD obtido via catálise Ziegler-Natta em Homo e Copolimerização de Eteno e 1-buteno. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

Epacher, E.; Tolvéth, J.; Krohnke, C.; Pkanszky, B. Processing stability of high density polyethylene: effect of adsorbed and dissolved oxygen. Polymer 41, 8401–8408, 2000.

Erbetta, C. D. C.; Manoel, G. F.; Oliveira, A. P. L. R.; Silva, M. E. S. R.; Freitas, R. F. S.; Sousa, R. G. Rheological and Thermal Behavior of High-Density Polyethylene (HDPE) at Different Temperatures. Materials Sciences and Applications 5, 923-931, 2014.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Fagundes, R. C. Avaliação de Acessórios Poliméricos de Redes Compactas Protegidas por Meio de Ensaio de Multiestressamento e Simulação Computacional. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

Farook, S.; Sangameswara P. Research methodology for the life evaluation of Hollow polymer insulators for High Voltage Applications. 16th National Power Systems Conference, Índia, 2010.

Fechine, G. J. M.; Santos, J. A. B.; Rabello, M. S. Avaliação da Fotodegradação de Poliolefinas através de Exposição Natural e Artificial. Quim. Nova, v. 29, n. 4, 674-680, 2006.

Feresin, F. Avaliação de sistema estabilizante para cobertura de cabos aéreos em XLPE. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2005.

Ferreira, C. A.; Coser, E.; Agelini, J. M. G.; Rossi, J.A.D; Martinez, M. L. B. Effect of artificial aging on polymeric surge arresters and polymer insulators for electricity distribution networks. Polímeros, v. 21, n. 5, 436-442, 2011.

Ferreira, T. V.; Germano, A. D.; Costa, E. G.; Agnelli, J. M. G. Nallim, F. E.; Mendonça, P. Isoladores Poliméricos Envelhecidos Naturalmente: Lavagens e suas Consequências. Simpósio Brasileiro de Sistemas Elétricos – SBSE, Belém, 2010.

Figueiredo, R. C. Modernização de uma câmara calorimétrica para execução de testes climáticos de envelhecimento acelerado. Monografia, Universidade de Brasília, Brasília, 2011.

Fim, F. C.; Radaelli, G.; Azambuja, D. S.; Galland, G. B. Comparação entre Nanocompósitos de Polietileno/Nanotubos de Carbono e Polietileno/Nanolâminas de Grafeno Obtidos por Polimerização In Situ. Polímeros, v. 24, n. 3, 373-380, 2014.

Flynn, J. H.; Wall, L. A. – Journal of Polymers Science – Part B: Polymer Letters, 4, p.323, 1966.

Földes, E. and Szigeti-Erdei, A. Migration of additives in polymers. J Vinyl Addit Technol, 3: 220–224, 1997.

Fourmigue, J. M.; Noel, M.; Riquel, G. Aging of polymeric housing for HV insulators Comparison between natural and artificial testing. Electrical Insulation and Dielectric Phenomena 1995 Annual Report, 404-407, 1995.

Fragoso, J. R. Desenvolvimento de Sistema de Medida para Diagnóstico de Arborescências em Cabos Isolados de Média Tensão. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.

Fuzail M. Effect of Different Additives on Polyolefins and Properties of Polyolefins. PhD Thesis, Institute of Chemistry, University of Punjab, Lahore, Pakistan, 2008.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Gallo, J. B.; Agnelli, J. A. M. Aspectos do Comportamento de Polímeros em Condições de Incêndio. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 23-27, Jan/Mar - 1998.

Germano, A. D. Análise da degradação de isoladores poliméricos. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2010.

Godoy, J. Estudo de um Novo Compósito Madeira-Resina Poliuretana para o Desenvolvimento de um Isolador Híbrido. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

Grasaesom, J.; Thong-om, S.; Payakcho, W.; Onsilvai, A.; Marungsri, B., Comparison of Ageing Deterioration of Silicone Rubber Outdoor Polymer Insulator under Salt Water Dip Wheel Test. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 60, 156-163, 2011.

Guidice Filho, E. B.; Mourão, M. A. M.; Guimarães, G. E.; Cruz, H. B. S.; Silva, E. J.; Boaventura, W. C.; Lopes, I. J. S. Efeito Corona em SE de 500kV da CEMIG: Investigação Experimental e Modelagem Computacional. *Anais do I Simpósio Brasileiro de Sistemas Elétricos*, Campina Grande, 2006.

Gulmine, J. V. Análise do Polietileno Submetido ao Envelhecimento Acelerado. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1999.

Gulmine, J. V. Processos de envelhecimento e correlações estrutura-propriedades do XLPE. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

Habiballah, I. O. Environmental Effects on Polymer Insulators. *World Journal of Engineering*, Hebei University of Engineering China , 389-390, 2010.

Haider, N.; Karlsson, S. Kinetics of Migration of Antioxidants from Polyolefins in Natural Environments as a Basis for Bioconversion Studies. *Biomacromolecules* 1, 481-487, 2000.

Haider, N.; Karlsson, S. Loss of Chimassorb 944 from LDPE and identification of additive degradation products after exposure to water, air and compost. *Polymer Degradation and Stability* 74, 103–112, 2001.

Hartmann, L.C.; Linero, L. E.; Cunha G.; Piazza F. Munaro M., Desenvolvimento de Nova Metodologia para Avaliação de Equipamentos e Acessórios de Redes Protegidas sob Condições de Multiestressamento. *Espaço Energia - Revista técnico-científica da área de energia*, COPEL, Edição n° 09, Outubro 2008a.

Hartmann, L.C.; Inone, P.; Cunha G.; Piazza F.; Munaro M. Revisão da Especificação: Avaliação de Anéis de Amarração Usados nas Redes Protegidas de Distribuição de Energia Elétrica. *Espaço Energia - Revista técnico-científica da área de energia*, COPEL, Edição n° 09, Outubro 2008b.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Helmroth, E.; Rinus Rijk, R.; Dekker, M. Jongen, W. Advances and challenges for the use of engineered nanoparticles in food contact materials. *Trends in Food Science & Technology* 13, 102–109, 2002.

Hernaski, G. R. Preparação e avaliação de formulações termoplásticas com aditivos fotoluminescentes para aplicação em coberturas rígidas utilizadas na manutenção de redes energizadas. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

Horn, M.M.; Martins, V.C.A.; Plepis, A.M.G. - *Polímeros*, 20, n. 3, 201-204, 2010.

Hyvönen, P. Prediction of Insulation Degradation of Distribution Power Cables Based on Chemical Analysis and Electrical Measurements. PhD thesis, Helsinki University of Technology, Finland, 2008.

Inata, H., Maki, I., Ishikawa, T. and Takeda, K. Diffusion of additives and deterioration with passage of time in polypropylene. *J. Appl. Polym. Sci.*, 99: 2152–2162, 2006.

International Electrotechnical Commission - IEC 60507: Artificial pollution tests on high-voltage insulators to be used on a.c. systems. Switzerland, 1991.

International Electrotechnical Commission - IEC 60587: Electrical insulating materials used under severe ambient conditions - Test methods for evaluating resistance to tracking and erosion. Switzerland, 2007.

International Electrotechnical Commission - IEC 61109: Insulators for overhead lines - Composite suspension and tension insulators for a.c. systems with a nominal voltage greater than 1 000 V - Definitions, test methods and acceptance criteria. Switzerland, 2008.

Ionashiro, G. M. Fundamentos da Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial, Giz Editorial, São Paulo, 2005.

IUPAC Nomenclature of Regular Single-Strand Organic Polymers (IUPAC Recommendations 2002), *Pure Appl. Chem.*, v. 74, 2002.

Iyer G.; Gorur, R.S., Krivda A.; Mahonen, P. Statistical Modeling for Predicting Degradation of Medium Voltage Outdoor Equipment. The Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), USA, 2009.

Jansen, J. U. Síntese e Caracterização de Verniz Eletroisolante para Cura Dual UV/Térmica. Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

Janssen, F. Influência dos Parâmetros de Envelhecimento nas Propriedades Elétricas de Isoladores Cerâmicos para Sistemas de Potência. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2005.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Karaday, G. G.; Farmer, R. G. Insulators and Accessories in Electric Power Engineering Handbook. Edited by Leonard L. Grigsby, 2007.

Khan, Y. Z.; Al-Arainy, A. A.; Malik, N. H.; Qureshi, M. I. Effect of Thermo-Electrical Stresses and Ultra-Violet Radiation on Polymeric Insulators. Final Research Report N°. EE-18/26/27, Research Center, College of Engineering, King Saud University, Riyadh, 2006.

Kowalski, E. L.; Robert, R.; Rúvolo Filho, A. Estudo da Resposta Termicamente Estimulada do Compósito LDPE/CB por Meio da Técnica de Corrente de Despolimerização Termicamente Estimulada (TSDC), Quim. Nova, v. 32, n. 5, 1115-1118, 2009.

Kriston, I. Some aspects of the degradation and stabilization of Phillips type polyethylene. Ph.D. thesis, Budapest University of Technology and Economics, Hungary, 2010.

Lage, R. O. Processamento e Caracterização do Polietileno Reticulado por Silano. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE), Rio de Janeiro, 2007.

Leão, R. GTD – Geração, Transmissão e Distribuição de Energia Elétrica. Universidade Federal do Ceará, 2009, disponível em: <http://pt.extpdf.com/sistema-eletrico-pdf.html>. Acesso em 28/11/2012.

Leguenza, E. L. Comportamento Dielétrico, Viscoelástico e Físico-químico do Polietileno Reticulado Envelhecido sob Condições Aceleradas de Múltiplo Estresse. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

Lima, F. N. Uma Contribuição à Estimativa de Indicadores de Desempenho do Estado Operacional de Cabos isolados sob a Ação das Arborescências. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2008.

Lodi, P. C. Aspectos de Degradação de Geomembranas Poliméricas de Polietileno de Alta Densidade (PEAD) e de Poli (cloreto de Vinila) (PVC). Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

Louro, H. J. E. Comportamento à compressão de tubagens de Polipropileno de parede corrugada. Dissertação de Mestrado, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal, 2008.

Mano, E. B. Polímeros como Materiais de Engenharia. Editora Edgard Blücher Ltda. São Paulo, 2000.

Maran, M. A. Isoladores Vítreos in Materiais Elétricos: Compêndio de Trabalhos, Volume 1, Universidade Federal do Oeste do Paraná, Foz do Iguaçu, 2010.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Mark, H. F., Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Edition Wiley-Blackwell; 3rd Edition, 2004.

Mendes, A. L. A. Estudo de mecanismos de degradação do polietileno em reciclagem primária. Tese de Doutorado, Universidade do Minho, Portugal, 2006.

Mergos, J. A.; Athanassopoulou, M. D.; Argyropoulos, T. G.; Dervos, C. T.; Vassiliou, P. The Effect of Accelerated UV-Ageing on the Dielectric Properties of PVC, PTFE and HDPE. International Conference on Solid Dielectrics, Potsdam, Germany, July 4-9, 2010.

Mesquita, F. A. Modificação das propriedades do polietileno de alta densidade por diferentes condições de extrusão. Dissertação de mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

Molina, F. H.; Volponi, J. E.; Angelini, J. M. G.; Dadam, A. P.; Meyer, L. H. Degradation Studies of Polymeric Insulators – Products Performance Requirements. CIRED 21st International Conference on Electricity Distribution Frankfurt, Germany, June 2011.

Munaro, M. Avaliação da Degradação do Polietileno, Empregado em Equipamentos para Distribuição de Energia Elétrica, Através da Temperatura de Oxidação Medida por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2000.

Nascimento, E. Estudo da degradação termo-mecânica e oxidativa da blenda polimérica PEAD/PS. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2011.

Neri, M. G. G. Avaliação de Técnicas de Monitoramento de Isoladores Poliméricos. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2005.

Noronha, F. Desenvolvimento de Requisitos de Desempenho para Elastômeros de Isoladores da Rede de Energia Elétrica. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

Oliveira, M. C. B. R. Gestão de Resíduos Plásticos Pós-Consumo: Perspectivas para a Reciclagem no Brasil. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

Oréfica, R. L., Pereira, M. M., Mansur, H.S. Biomateriais: Fundamentos e Aplicações, 3ª ed. Rio de Janeiro, Cultura Médica, p.538, 2006.

Ozawa, T. New method of analyzing thermogravimetric data. Bulletin of Chemical Society of Japan, 38, p.1881, 1965.

Passador F. R.; Backes, E. H.; Travain, D. R.; Ruvolo Filho, A.; Pessan, L. A. - Nanocompósitos de blendas HDPE/LLDPE e OMMT – Parte I: avaliação das

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

propriedades termo-mecânicas e da resistência ao intemperismo. *Polímeros*, vol. 23, n. 4, p. 521-530, 2013.

Papazoglou, E. S. Flame Retardants for Plastics in *Handbook of Building Materials for Fire Protection*. Mc Graw-Hill Handbooks, 173-183, 2004.

Paulino, M. E. C. Estado da Arte da Medição com Múltiplos Canais Sincronizados para Avaliação de Descargas Parciais in *Proc. 2010 IEEE Power Engineering Society Transmission and Distribution Conf.*, São Paulo, 2010.

Peacock, A. J. *Handbook of Polyethylene: Structures, Properties, and Applications*, 1st edition, Marcel Dekker, New York, 2000.

Perry, R. H. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 6th ed., McGraw-Hill, 1984.

Peterson, J. D.; Vyazovkin, S.; Wight, C. A. Kinetics of the Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of Polystyrene, Polyethylene and Poly(propylene). *Macromol. Chem. Phys.* 202, n. 6, 775–784, 2001.

Pinheiro, W. A Corrente de Fuga como Parâmetro Indicativo do Estado de Degradação de Materiais Poliméricos de Rede Compacta de Média Tensão, Instalados em Ambientes Agressivos. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 2008.

Prette, A. L. G. Desenvolvimento de Esmaltes Cerâmicos: Aplicação em Isoladores Elétricos de Alto Desempenho. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

Protzek, B. R. Isoladores Poliméricos. *Materiais Elétricos: Compêndio de Trabalhos*. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Foz do Iguaçu, p. 27, 2010.

Queirós, J. P. M. Análise comparativa do comportamento dielétrico dos isoladores compósitos com isoladores em materiais convencionais. Dissertação de Mestrado, Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2013.

Ribeiro, M. V. Procedimentos para Avaliação da Degradação de Reservatórios de Polietileno para Água Potável Expostos a Intempéries. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

Ribeiro Junior, S. Análise da Ruptura Dielétrica em Materiais Isolantes Elétricos de Cabos Isolados XLPE e EPR por Tomografia 2D e 3D. Dissertação de Mestrado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

Rocha, M. F. G. Análise e caracterização do polietileno de ultra-elevado peso molecular para aplicação em prótese total de joelho. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Roncolatto, R. A. Sistemas Elétricos com Redes Protegidas – Características Técnicas. Seminário Internacional de Planejamento Urbano, Arborização e Sistemas Elétricos (SIPASE), Belo Horizonte, 2010.

Salama, M. M. Electrical Performance of Insulators Polymeric, Ceramic and Glass under Artificial Tropical Climate Ageing. Indonesia, 2012. Disponível em: < <http://repository.unhas.ac.id/handle/123456789/2490> >. Acesso em: 20/01/2013.

Salem, M. A. Mechanical Properties of UV-Irradiated Low-Density Polyethylene Films Formulated With Carbon Black and Titanium Dioxide. Egypt. J. Sol., v. 24, n. 2, 2001.

Sarathi, R.; Chandrasekar, S.; Sabarigiri, V.; Venkatasessaiah; Velmurugan, R. Analysis of surface degradation of high density polyethylene (HDPE) insulation material due to tracking. Bull. Mater. Sci., v. 27, n. 3, 251–262, 2004.

Saron, C.; Felisberti, M. I. Ação de Colorantes na Degradação e Estabilização de Polímeros. Química Nova, v. 29, n. 1, 124-128, 2006.

Saron, C.; Felisberti, M. I.; Sanchez, E. M. S. Construção de um simulador ambiental para envelhecimento acelerado de polímeros. In Anais do 14º Congresso Brasileiro de Engenharia Ciência dos Materiais (CBECIMAT), TC404-014, p.9, São Pedro, SP, 2000.

Sarti, J. Avaliação do Efeito de Diferentes Fontes Luminosas na Degradação do Polietileno de Baixa e Alta Densidade. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

Schlotter, N. E.; Furlan, P. Y. A review of small molecule diffusion in polyolefins. Polymer, v. 33, 16, p. 3323, 1992.

Schwalm, A. Insulator 101, IEEE/PES 2010 Transmission and Distribution Conference and Exposition New Orleans, USA, 2010.

Segatto, A. G. Estudo e Projeto de Rede Elétrica Compacta Protegida. Monografia, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2008.

Sharma, K. R. E. T. Technical Article: Polymeric Insulators, 2001. Disponível em: < <http://download.ebooks6.com/Technical-Article---Polymeric-Insulators-pdf-e34471.pdf> >. Acesso em: 14/09/2012.

Silva, G. C. Descargas Parciais por Raios-X Contínuo e Pulsado em Materiais Dielétricos: Similaridades e Diferenças. Tese de doutorado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

Silva, G. C; Munaro, M.; Piazza, S. R. J.; Linero, L. E.; Hartmann, L. C. Desenvolvimento de nova metodologia para avaliação de equipamentos e acessórios de redes compactas protegidas sob condições de multiestressamento, 2007. Disponível em: < <http://www.aneel.gov.br/biblioteca/citene2007/pdf/it12.pdf> >. Acesso em: 21/12/2014.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Silva, G. C.; Piazza, F.; Inone, P. C.; Portella, K. F. Avaliação de desempenho de isoladores cerâmicos e poliméricos no nordeste brasileiro por meio de medidas on line de corrente de fuga e classificação da severidade da contaminação local. 2010. Disponível em: < <http://www.labplan.ufsc.br/congressos/Induscon%202010/fscommand/web/docs/T0955.pdf> >. Acesso em: 03/01/2013.

Sousa, F. J. P.; Neves, W. F.; Alarcon, O. E. Estudo da Viabilidade de Obtenção de Isoladores Elétricos a partir de Resíduo de Esmaltação. *Cerâmica*, 50, 217-224, 2004.

Souza, A. L.; Lopes, I. J. S. Estudo da Distribuição de Campo Elétrico em Isoladores Poliméricos: uma abordagem computacional e experimental. SBSE 2008 - Simpósio Brasileiro de Sistemas Elétricos, Belo Horizonte, 2008.

Souza, A. L.; Lopes, I. J. S. Estudo do Caráter Estatístico da Tensão de Início de Corona. 2010. Disponível em: < <http://www.labplan.ufsc.br/congressos/III%20SBSE%20-%202010/PDF/SBSE2010-0162.PDF> >. Acesso em: 03/11/2012.

Souza, A. L. Estudo de Modelos para Definição de um Critério de Início de Corona Através da Análise de Experimentos e Simulações Computacionais. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

Spellman, C. A.; Young, H. M.; Haddad, A.; Rowlands, A. R.; Waters, R. T. Survey of Polymeric Insulator Ageing Factors. *High Voltage Engineering*, 1999. Eleventh International Symposium on (Conf. Publ. Nº. 467), v. 4, 160-163, 1999.

Stasiak, M. E. Estudo e desenvolvimento de composições nano-aditivadas para uso em isoladores de redes de distribuição. Monografia, Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, 2009.

Stuart, B. H. *Polymer Analysis*. John Wiley & Sons, New York, 2002.

TA Instruments. *Understanding Rheology of Thermoplastic Polymers*, 2004. Disponível em: < http://www.tainstruments.com/pdf/literature/AAN013_V1_U_Thermoplast.pdf >. Acesso em: 10/11/2013.

Teixeira, J. D. Desenvolvimento e Caracterização de Filmes de Materiais Fracamente Condutores Depositados por Magnetron Sputtering para uso em Isoladores Elétricos de Porcelana. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

Teófilo, E. T.; Melo, R. N.; Silva, S. M. L.; Rabello, M. S. Stress Cracking e Ataque Químico do PET em Diferentes Agentes Químicos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 19, n. 3, 202-211, 2009.

Tocháček, J.; Vrátníková, Z. Polymer life-time prediction: The role of temperature in UV accelerated ageing of polypropylene and its copolymers. *Polymer Testing* 36, 82-87, 2014.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Tolmasquim, M. T. Perspectivas e planejamento do setor energético no Brasil. Estudos Avançados 74, São Paulo, 249 - 260, 2012.

Thomazini, D. Classificação de hidrofobicidade em isoladores elétricos poliméricos de alta tensão. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

Torres, A. A. U. Envelhecimento físico químico de tubulações de polietileno de alta densidade empregadas em redes de distribuição de derivados de petróleo. Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

Udur, M.; Kuntman, A.; Merev, A. Comparison of the Artificial Contamination Accelerated Test Methods Used the Assessment of the Polymeric Insulators, Turquia, 2002. Disponível em: < www.journals.istanbul.edu.tr/tr/index.../8303 >. Acesso em: 09/01/2013.

Ueki, M. M.; Zanin, M. Influência de Aditivos na Rigidez Dielétrica do Polietileno de Alta Densidade. Polímeros: Ciência e Tecnologia - Out/Dez – 1997.

Unipart Rail. Catálogo de Produtos, disponível em: <www.unipartrail.com/elandcables>. Acesso em: 11/06/2013.

Vasudev, N. Design of external insulation from the point of view of pollution. India, 2010. Disponível em: < <http://conf05.iitkgp.ac.in/icps09/photoppt/ppt/nv.pdf> >. Acesso em: 12/11/2012.

Velasco, G. D. N. Arborização Viária x Sistemas de Distribuição de Energia Elétrica: Avaliação dos Custos, Estudo das Podas e Levantamento de Problemas Fitotécnicos. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

Venkatesulu, B.; Joy Thomas, M.; Raichur, A. M. Accelerated Multistress Aging of Outdoor Polymeric Insulators. Annual Report Conference on Electrical Insulation Dielectric Phenomena, 2008.

Vilar, P. B.; Ferreira, T. V.; Costa, E. G. Estudo do Aquecimento de Isoladores Poliméricos Através de Simulações Computacionais. In: Simpósio Brasileiro de Sistemas Elétricos, 2010, Belém. Anais de artigos técnicos do SBSE 2010.

Volponi, J. E. Utilização da Fotocalorimetria Diferencial (DPC) para a Avaliação da Estabilidade à Luz Ultravioleta do Polipropileno Isotático. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

Wolski, C. M. O. Preparação e Caracterização de Nanocompósitos para Aplicação no Setor Elétrico. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.

Yamane, M. M. Modificação das Propriedades Mecânicas do Polietileno de Alta Densidade Através de Mistura com Polietileno Linear de Baixa Densidade. Dissertação

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

de Mestrado, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

Zimmerman, A. Compósitos de polietileno de alta densidade contendo hidroxissais e hidróxidos duplos lamelares intercalados com ânios cloreto e corantes azo. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

ANEXOS

ANEXO I – Desenho técnico do isolador tipo pino

Fluxograma de distribuição das amostras

ANEXO II – Mapa do potencial eólico do Brasil

A Figura II.1 apresenta o mapa do potencial eólico do Brasil, indicando a velocidade média anual dos ventos em todo o país, a 50 metros de altura.

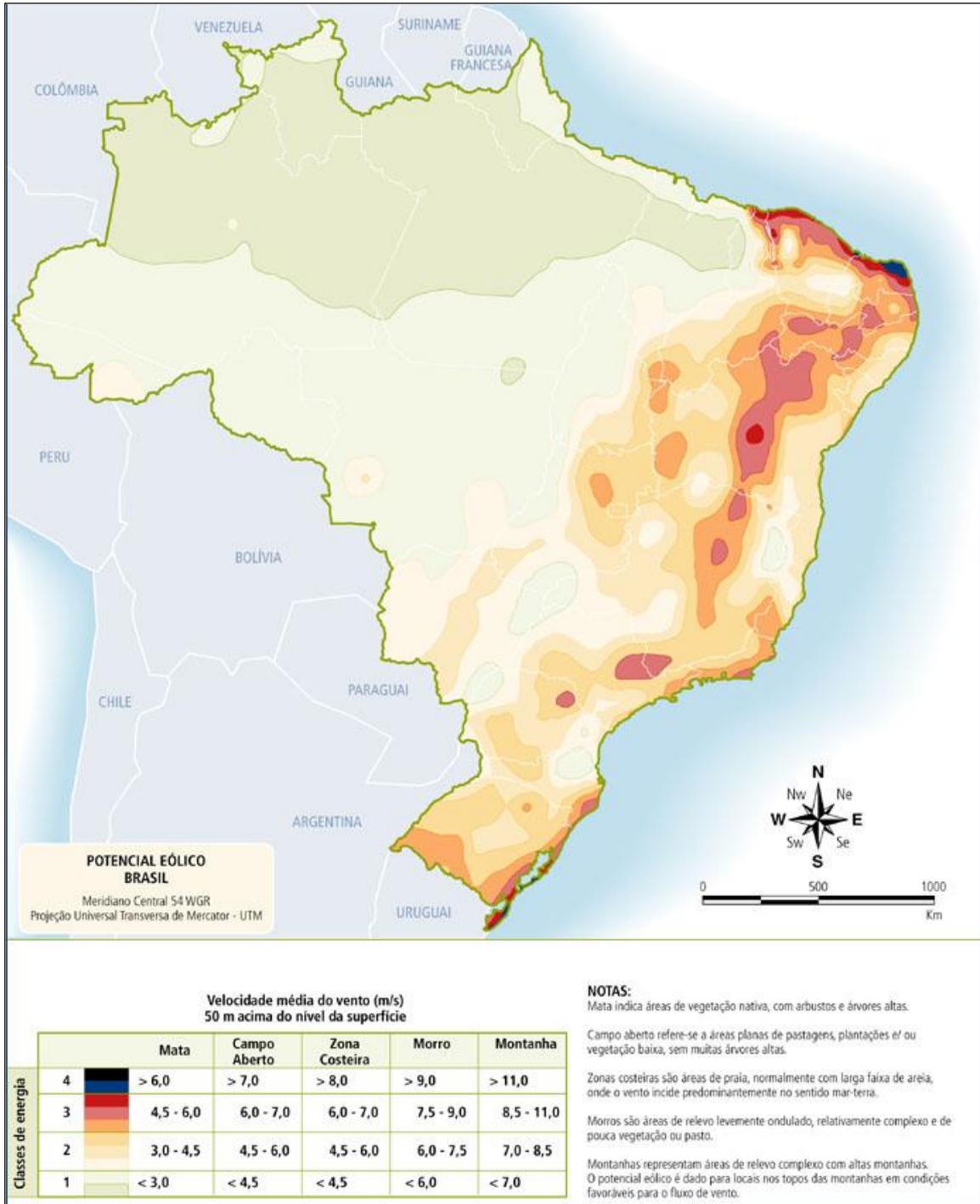


Figura II.1: Velocidade média anual do vento a 50m de altura.

[http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/energia_eolica/6_3.htm] (acesso em: 24/06/2013).

ANEXO III - Descrição dos equipamentos / acessórios utilizados nos ensaios de envelhecimento acelerado

A seguir, detalhes dos equipamentos e acessórios utilizados em cada etapa de envelhecimento acelerado.

III.1. Etapa 1

A câmara de intemperismo artificial, fabricada pela Zundar - modelo ZTSO061L, é equipada com uma lâmpada de haleto metálico, modelo Osram HMI DXS com 2.500W de potência e filtro de borosilicato. A Figura III.1 apresenta a fotografia da referida câmara de intemperismo. No Anexo IV, encontram-se as especificações técnicas dessa câmara e da lâmpada. Com relação à temperatura, nessa câmara é possível programar a temperatura na faixa de -10 a +85°C, com simulação solar. O valor da irradiância pode ser ajustado entre 1.200 e 600W.m⁻².



Figura III.1: Fotografia da câmara de intemperismo ZUNDAR (etapa 1).

A lâmpada de haleto metálico emite radiação em uma ampla faixa de comprimento de onda (230 a 3000nm), de grande similaridade à radiação solar. Sua vida útil é estimada pelo fabricante em 500hs.

ANEXOS

A temperatura dentro da câmara é controlada por um sensor do tipo pt100 e a irradiância por um sensor de radiação solar global, conhecido como piranômetro, conforme orienta a norma ASTM G151-10. A área disponível para disposição das amostras (área total da prateleira) é de 0,6m² (78cm de comprimento e 76cm de largura). A temperatura máxima que uma amostra pode atingir dentro da câmara sob radiação é medida pelo *blackbody*, uma vez que esse absorve praticamente toda a radiação a que é exposto, ocorrendo, assim, o seu aquecimento não só por convecção, mas também por radiação.

A umidade foi inserida dentro da câmara de intemperismo na forma de *spray* por um pulverizador programável (ajuste de dia e hora para ligar e desligar, intervalo de tempo ligado e intervalo de tempo desligado), com capacidade máxima para 12L.h⁻¹. Para registro da umidade relativa interna à câmara foi instalado um sensor sem fio com transmissão de dados para o *Data Logger* (KlimaLogg Pro), com temperatura máxima de exposição de 60°C. Esse sensor foi instalado na parede lateral da câmara, de forma a receber o mínimo possível de radiação e o mais distante do aspersor.

O software da câmara possui capacidade para registro de até 1.000 ciclos programáveis. São variáveis controladas: temperatura, irradiância e tempo. Esse equipamento é dotado de um complexo sistema de segurança e alarmes.

Como utilidades, esse equipamento utiliza além de energia elétrica, água para resfriamento do compressor e ar comprimido. A água de resfriamento é bombeada da torre de resfriamento para a câmara de intemperismo, permanecendo em *looping*.

III.2. Etapa 2

A câmara de estresse elétrico utilizada nesse trabalho foi projetada, construída e instalada para estudar esse tipo estresse. A montagem final dessa câmara pode ser vista na Figura III.2. É possível utilizá-la para amostras de isoladores do tipo pino e pilar, com tensão variável entre 0 a 19kV (tensão entre fases)



Figura III.2: Fotografia da câmara de estresse elétrico e alguns de seus acessórios (etapa 2).

O sistema é constituído por 01 câmara de 1m^3 em policarbonato dotada de 04 bocas de visita laterais e 05 superiores, 01 transformador monofásico de potência 5kVA (tensão primária 19kV e tensão secundária 220V), 01 varivolt JNG monofásico de 5kVA (0 a 250V) para regulação da tensão de entrada do transformador, duas buchas de passagem com saias em epóxi, 2,22 m de cabo protegido 15kV de 50mm^2 (Nexans-Ficap TR) com revestimento externo em XLPE, 01 osciloscópio Tektronix de 60MHz para medida da corrente de fuga e 01 pulverizador de água com 5 bicos atomizadores de capacidade para até $12\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$, presos a um aro de 45cm de diâmetro, a uma altura de 27cm do topo do isolador. Uma caixa d'água de 100L foi instalada abaixo da câmara para abastecer o pulverizador e recolher a água pulverizada, formando um *looping*.

A qualidade de água utilizada para simular a chuva em condição natural segue orientação da norma ASTM G151-10, fornecida pelo mesmo sistema que abastece a câmara de intemperismo (remoção de partículas, cloro e sais minerais). Quanto à condutividade, para aproximá-la de uma condição de chuva no ambiente externo, essa foi ajustada na faixa de 6 a $15\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (adição de cloreto de sódio). Durante todo o ensaio a condutividade foi verificada por meio de um condutímetro portátil (Hanna / Waterproff Tester). Para efetuar a medida de condutividade foi instalado um ponto de amostragem na saída da caixa d'água (usando uma extensão com mangueira e registro), de forma fazer a coleta do lado de fora da grade. Isso foi feito com o propósito de se evitar interrupção no ensaio dentro da câmara de estresse elétrico.

A temperatura interna da câmara foi medida por meio de um sensor de temperatura (KlimaLogg Pro) dotado de um transmissor que envia os dados ao Data Logger (KlimaLogg Pro), da mesma forma como na câmara de intemperismo. Todos os dados

ANEXOS

são transferidos para um computador onde são armazenados. As leituras tanto de temperatura (câmara de estresse elétrico), quanto de umidade (câmara de intemperismo) foram registradas a cada 10min.

Foi instalado um sistema de segurança para evitar incêndio e risco de acidente com alta tensão. Dentro da câmara de estresse elétrico, caso a temperatura atinja aproximadamente 100°C há o rompimento do tubo vermelho (localizado no mesmo aro dos aspersores, acima do isolador) e atomização do produto Novec® 1230 (ficha técnica no Anexo V), com extinção do fogo, além do desligamento completo do sistema (chave geral desliga automaticamente). Em caso de abertura da porta de acesso ao sistema (instalada na grade amarela), estando o mesmo ligado, há interrupção imediata da energia elétrica. O fato de a câmara ter sido construída em policarbonato está diretamente relacionado com a segurança em caso de incêndio, uma vez que esse polímero possui boa resistência à chama.

III.3. Etapa 3

A câmara WOM utilizada nessa etapa foi o equipamento da marca ATLAS modelo CI4000 (Figura III.3). Esse equipamento utiliza lâmpada de xenônio com 6500W de potência, irradiância de $0,35\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$ (a 340nm), spray de água deionizada com controle de temperatura e umidade. A área total de exposição é de $0,65\text{m}^2$. As amostras são acondicionadas no suporte rotativo (carrossel), mantido em movimento a uma velocidade de 1rpm durante todo o tempo de ensaio. O controle de temperatura é realizado pelo painel preto BPT (*Black Panel Temperature*). O spray d'água é aplicado diretamente sobre as amostras, na área exposta à radiação.



Figura III.3: Fotografia do equipamento de envelhecimento artificial acelerado na etapa 3.

ANEXO IV – Especificações técnicas da câmara de intemperismo e da lâmpada de haleto metálico utilizadas na Etapa 1

ANEXO V – Ficha técnica do produto Novec[®] 1230

ANEXO VI – Inspeção visual

As Figuras de VI.1 a VI.6 apresentam fotografias dos isoladores antes e após envelhecimento acelerado nas Etapas 1 e 2.



Figura VI.1: Imagem da amostra A1 antes (esquerda) e após (direita) envelhecimento.



Figura VI.2: Imagem da amostra A2 antes (esquerda) e após (direita) envelhecimento.



Figura VI.3: Imagem da amostra A3 antes (esquerda) e após (direita) envelhecimento.



Figura VI.4: Imagem da amostra A4 antes (esquerda) e após (direita) envelhecimento.



Figura VI.5: Imagem da amostra A5 antes (esquerda) e após (direita) envelhecimento.



Figura VI.6: Imagem da amostra A6 antes do envelhecimento.

A Figura VI.7 apresenta as imagens do isolador referência para ilustrar o desnível (ondulação) na 1ª saia abaixo do topo do isolador.

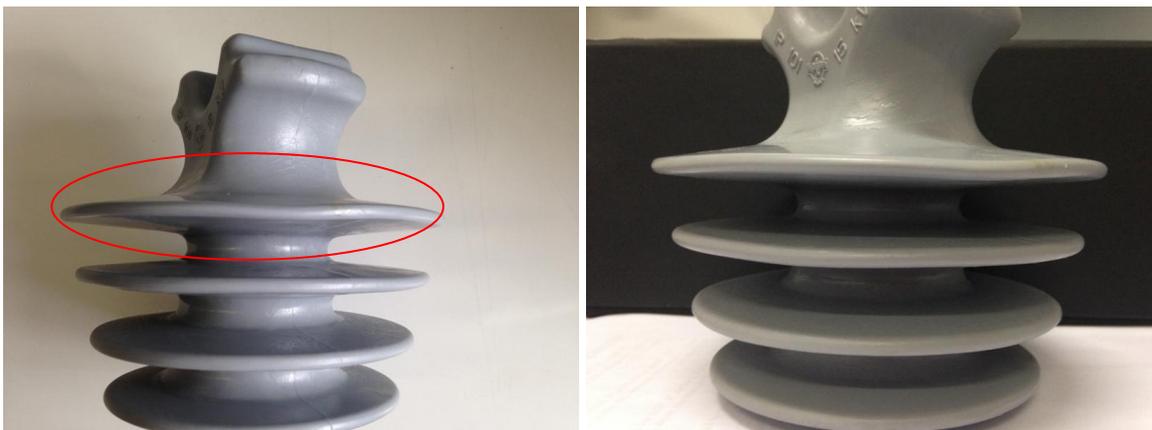


Figura VI.7: Imagens da amostra referência, ilustrando o desnível na 1ª saia abaixo do topo.

ANEXO VII – Resultados do ensaio de hidrofobicidade

As Figuras de VII.1 a VII.6 apresentam fotografias das amostras, referente ao ensaio de hidrofobicidade, antes e após o envelhecimento acelerado nas Etapas 1 e 2.

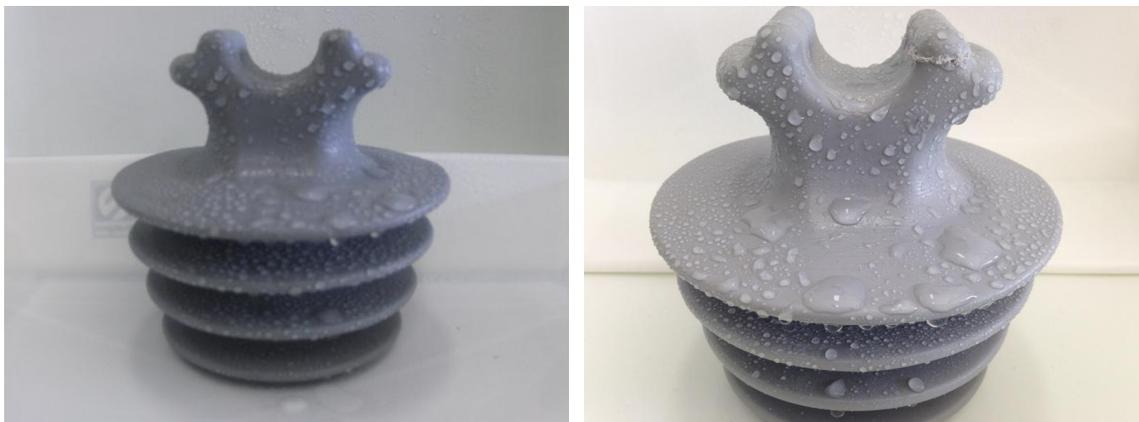


Figura VII.1: Imagens da amostra A1 após ensaio de hidrofobicidade, antes (esquerda) e após (direita) envelhecimento acelerado.

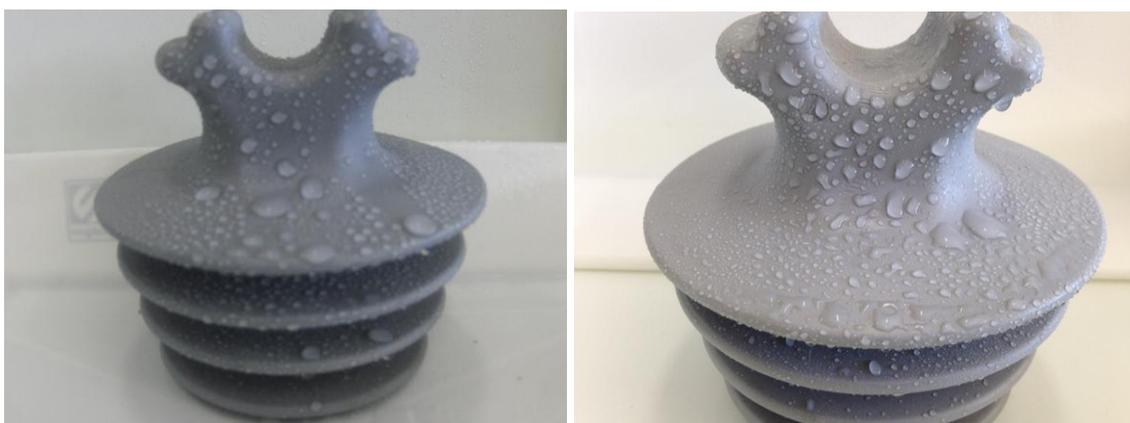


Figura VII.2: Imagens da amostra A2 após ensaio de hidrofobicidade, antes (esquerda) e após (direita) envelhecimento acelerado.



Figura VII.3: Imagens da amostra A3 após ensaio de hidrofobicidade, antes (esquerda) e após (direita) envelhecimento acelerado.



Figura VII.4: Imagens da amostra A4 após ensaio de hidrofobicidade, antes (esquerda) e após (direita) envelhecimento acelerado.



Figura VII.5: Imagens da amostra A5 após ensaio de hidrofobicidade, antes (esquerda) e após (direita) envelhecimento acelerado.



Figura VII.6: Imagens da amostra A6 após ensaio de hidrofobicidade, antes do envelhecimento acelerado.

ANEXO VIII – Resultados do ensaio de medida de corrente de fuga

Nas Tabelas VIII.1., VIII.2 e VIII.3 são apresentados os resultados do ensaio de medida de corrente de fuga para as amostras A2E2, A1EE e A4E2, respectivamente.

Tabela VIII.1: Registro da medida de corrente de fuga para a amostra A2E2.

Amostra	Data	Hora	Vrms (mV)	Corrente Fuga (μA)	Varivolt (V)
A2E2	03/09/14	14:00	50,3	28,0	88
	03/09/14	16:00	54,0	30,1	88
	04/09/14	09:45	54,0	30,1	88
	04/09/14	17:00	54,4	30,3	88
	05/09/14	08:45	36,3	20,2	88
	05/09/14	11:20	38,5	21,4	88
	07/09/14	11:00	40,0	22,3	88
	08/09/14	09:45	35,0	19,5	88
	08/09/14	14:50	36,0	20,0	87
	09/09/14	16:15	36,0	20,0	88
	11/09/14	09:50	34,0	18,9	88
	11/09/14	10:00	36,0	20,0	88
	11/09/14	10:20	38,0	21,2	88
	11/09/14	13:35	35,0	19,5	87
	12/09/14	07:45	35,0	19,5	89
			Média		22,7
		Valor máximo		30,3	89
		Valor mínimo		18,9	87

ANEXOS

Tabela VIII.2: Registro da medida de corrente de fuga para a amostra submetida apenas ao estresse elétrico (A1EE).

Amostra	Data	Hora	Vrms (mV)	Corrente Fuga (μA)	Varivolt (V)
A1EE	24/09/14	10:50	43,1	24,0	88
	24/09/14	14:05	35,0	19,5	88
	25/09/14	13:40	44,4	24,7	87
	26/09/14	12:07	66,2	36,8	88
	29/09/14	16:20	39,1	21,8	88
	30/09/14	13:30	41,7	23,2	87
	30/09/14	15:50	38,3	21,3	87
	01/10/14	09:45	34,0	18,9	87
	01/10/14	09:48	34,8	19,4	88
	01/10/14	10:11	53,5	29,8	88
	01/10/14	15:12	40,7	22,6	88
	02/10/14	14:10	39,7	22,1	87
	02/10/14	14:30	40,0	22,3	88
	02/10/14	14:38	47,0	26,2	89
	03/10/14	08:10	36,0	20,0	90
		Média		23,5	88
		Valor máximo		36,8	90
		Valor mínimo		18,9	87

ANEXOS

Tabela VIII.3: Registro da medida de corrente de fuga para a amostra A2E2.

Amostra	Data	Hora	Vrms (mV)	Corrente Fuga (μA)	Varivolt (V)
A4E2	09/10/2014	18:29	51,5	28,7	88
	10/10/2014	11:30	46,2	25,7	88
	10/10/2014	12:59	42,8	23,8	87
	11/10/2014	08:44	34,4	19,1	89
	14/10/2014	09:19	33,9	18,9	88
	15/10/2014	12:11	39,6	22,0	89
	16/10/2014	12:14	44,8	24,9	88
	17/10/2014	09:05	35,8	19,9	88
	17/10/2014	12:06	43,2	24,0	88
	20/10/2014	15:44	40,0	22,3	89
	21/10/2014	13:19	45,5	25,3	89
	22/10/2014	13:56	47,5	26,4	89
	23/10/2014	12:50	47,3	26,3	90
	24/10/2014	09:56	37,4	20,8	89
	27/10/2014	09:39	43,5	24,2	90
	27/10/2014	09:40	42,5	23,7	89
	28/10/2014	13:00	54,5	30,3	89
	28/10/2014	14:33	53,3	29,7	88
	29/10/2014	15:32	51,3	28,6	88
	30/10/2014	12:49	54,50	30,3	89
	31/10/2014	09:17	43,20	24,0	89
	31/10/2014	11:10	55,00	30,6	89
	03/11/2014	12:54	51,50	28,7	88
	04/11/2014	14:21	49,00	27,3	88
	05/11/2014	12:53	54,40	30,3	89
	06/11/2014	12:50	52,40	29,2	89
	07/11/2014	08:18	39,50	22,0	90
	07/11/2014	08:19	38,90	21,7	88
	10/11/2014	13:00	57,5	32,0	88
	10/11/2014	15:20	54,4	30,3	88
	11/11/2014	12:47	50	27,8	89
	11/11/2014	13:25	49,7	27,7	88
12/11/2014	13:30	49,3	27,4	88	
13/11/2014	13:24	50,1	27,9	88	
14/11/2014	08:53	41,1	22,9	89	
17/11/2014	08:22	37,5	20,9	88	
18/11/2014	12:41	54,5	30,3	89	
19/11/2014	13:34	51,8	28,8	88	
20/11/2014	12:31	52,5	29,2	89	
21/11/2014	08:05	38,6	21,5	88	
		Média		25,9	89
		Valor máximo		32,0	90
		Valor mínimo		18,9	87

ANEXO IX – Resultados FTIR

As Figuras de IX.1 a IX.19 apresentam os espectros obtidos por FTIR para as amostras não envelhecida e após envelhecimento acelerado nas Etapas 1, 2 e 3.

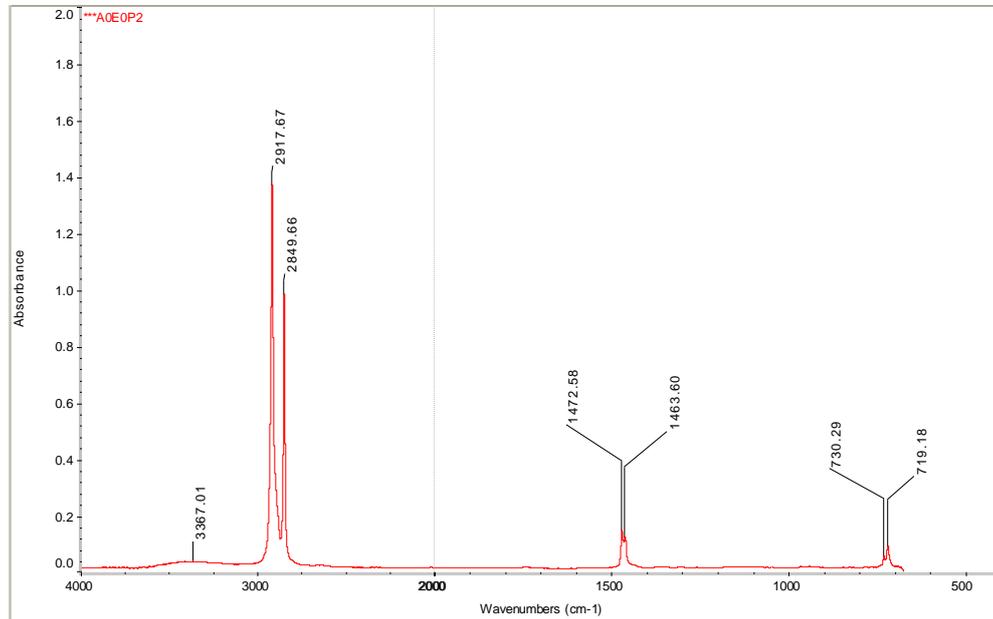


Figura IX.1: Espectro FTIR para a amostra não envelhecida (A0E0P2), retirada do isolador.

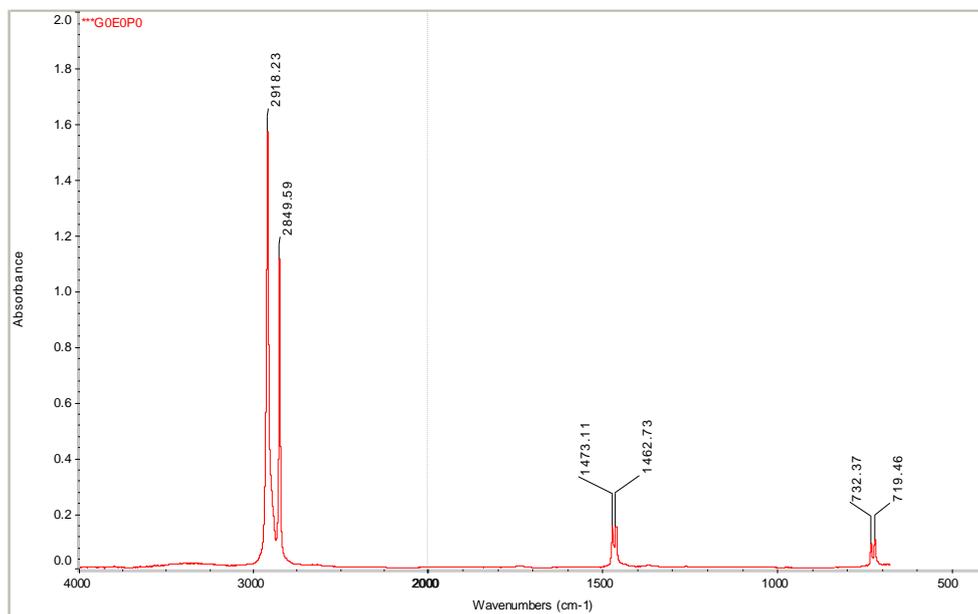


Figura IX.2: Espectro FTIR para a amostra não envelhecida (G0E0P0), retirada do corpo de prova no formato gravata borboleta.

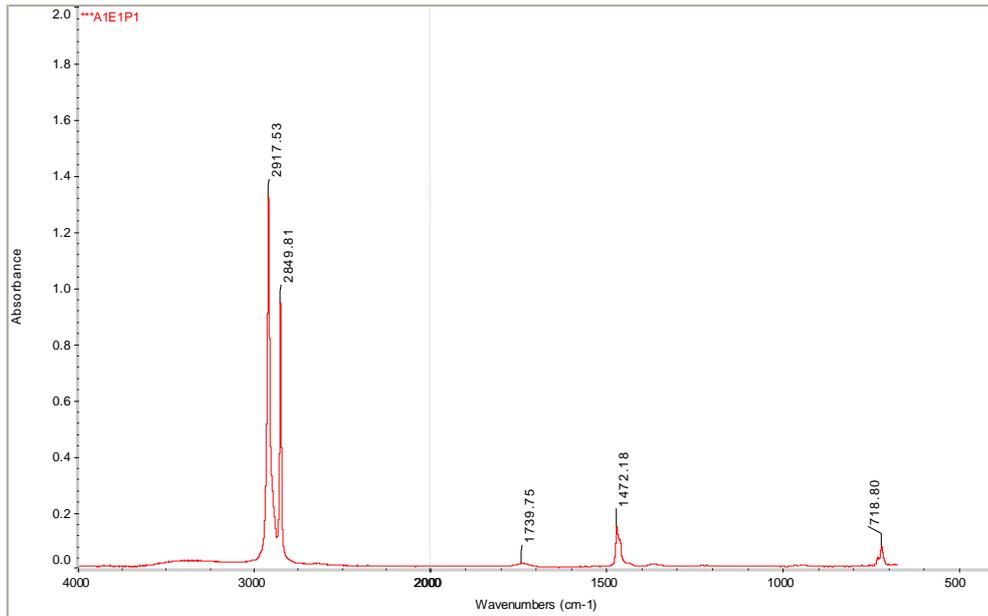


Figura IX.3: Espectro FTIR para a amostra A1E1P1.

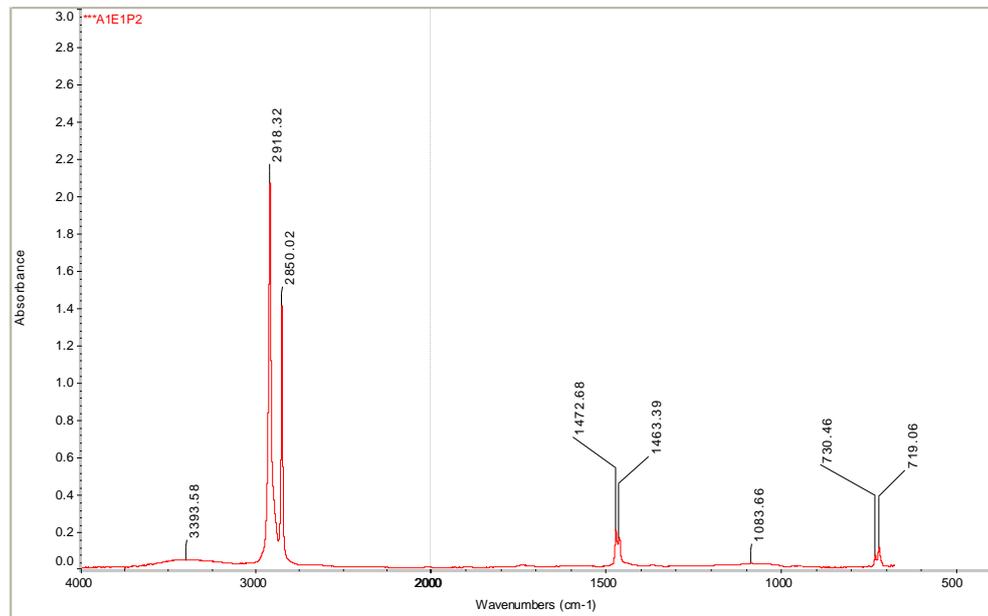


Figura IX.4: Espectro FTIR para a amostra A1E1P2.

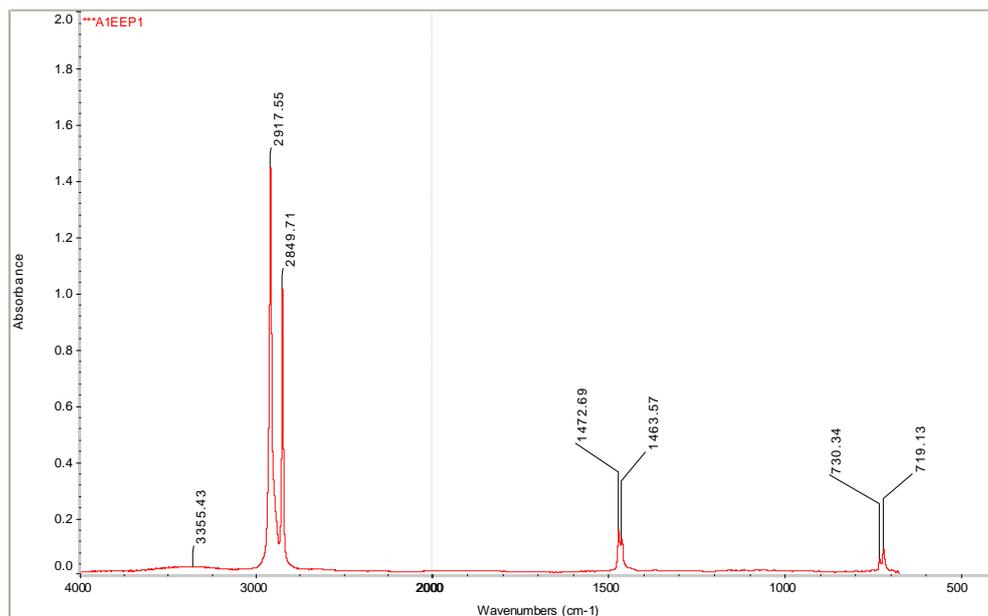


Figura IX.5: Espectro FTIR para a amostra A1EEP1.

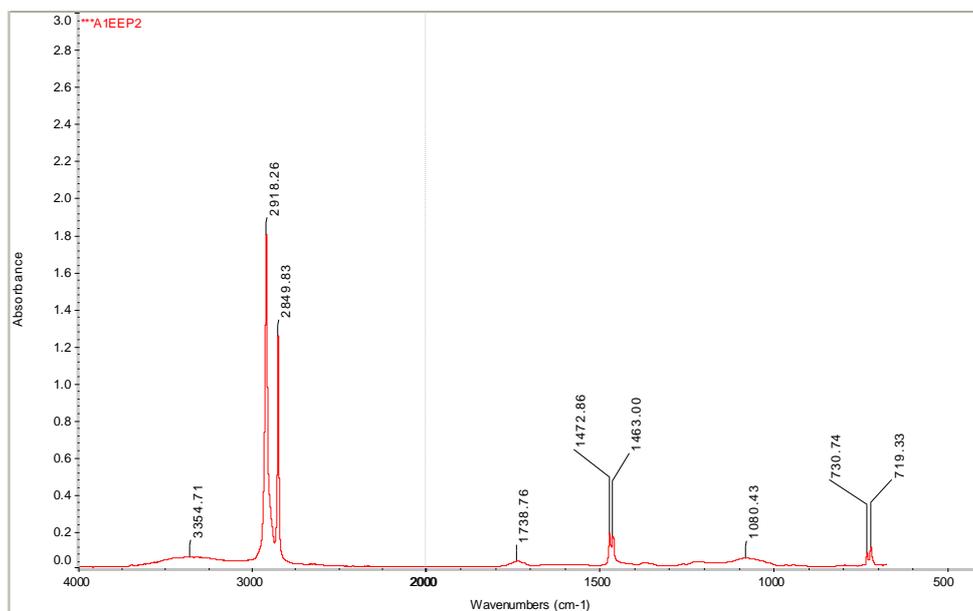


Figura IX.6: Espectro FTIR para a amostra A1EEP2.

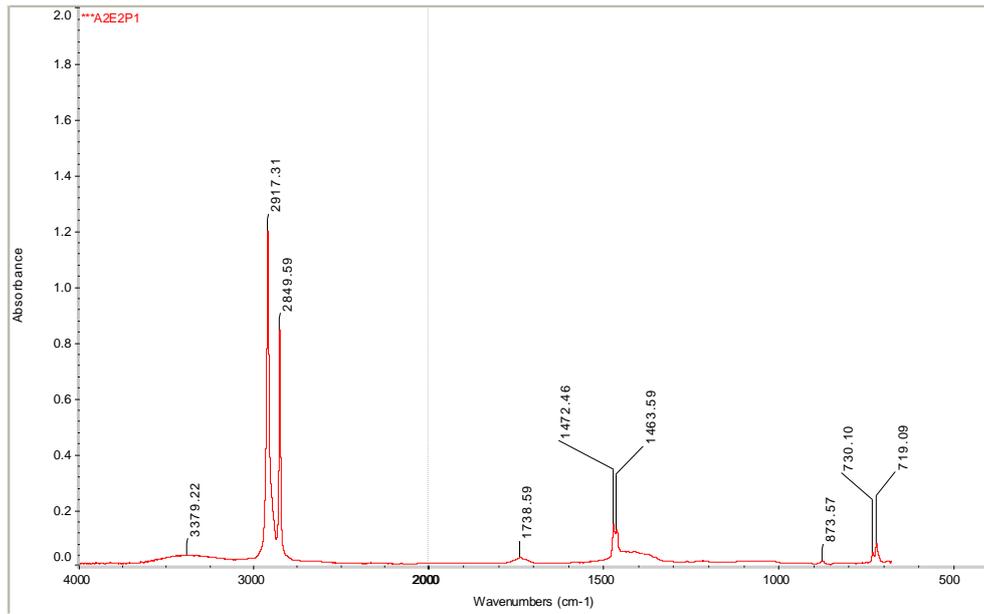


Figura IX.7: Espectro FTIR para a amostra A2E2P1.

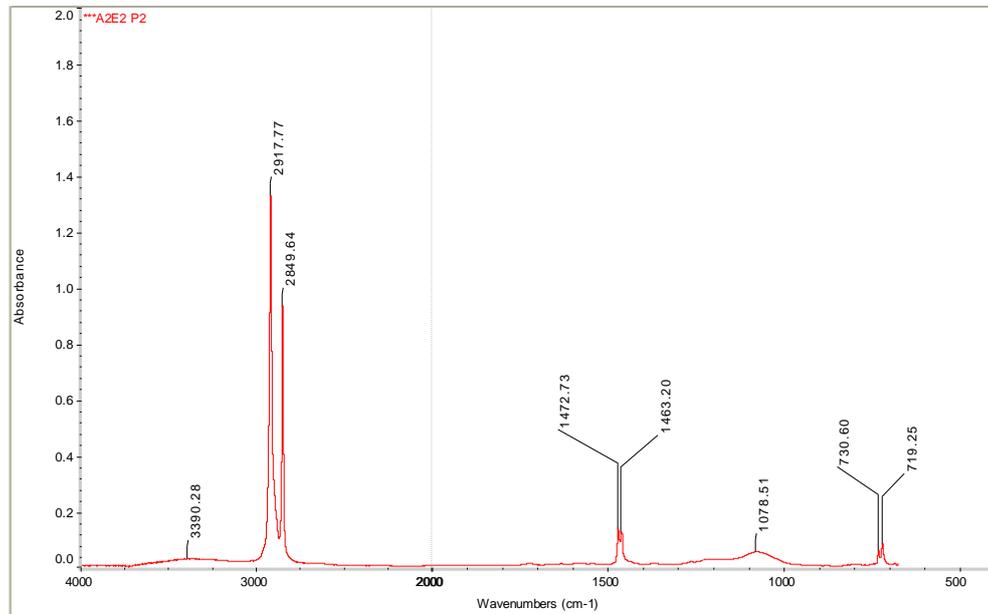


Figura IX.8: Espectro FTIR para a amostra A2E2P2.

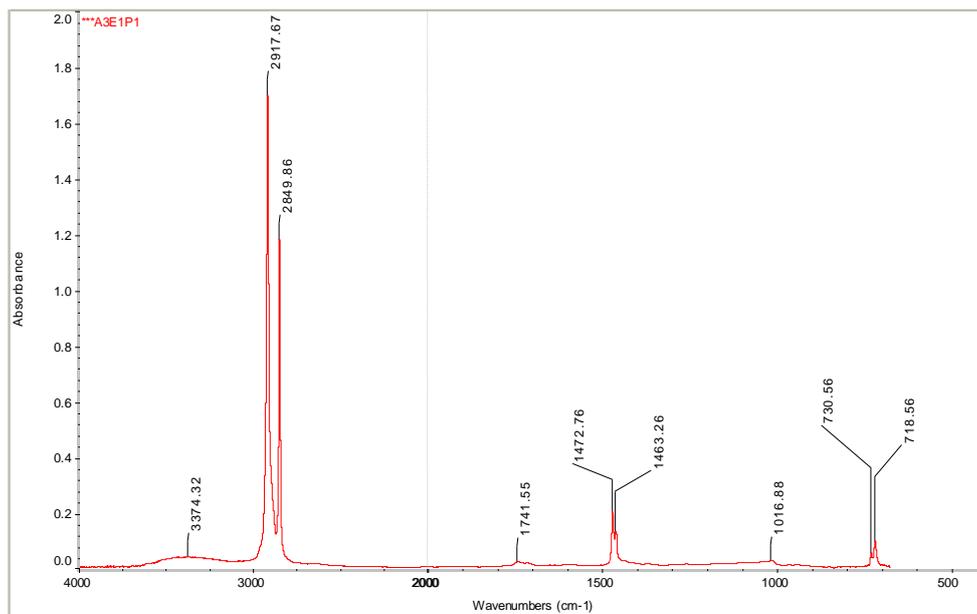


Figura IX.9: Espectro FTIR para a amostra A3E1P1.

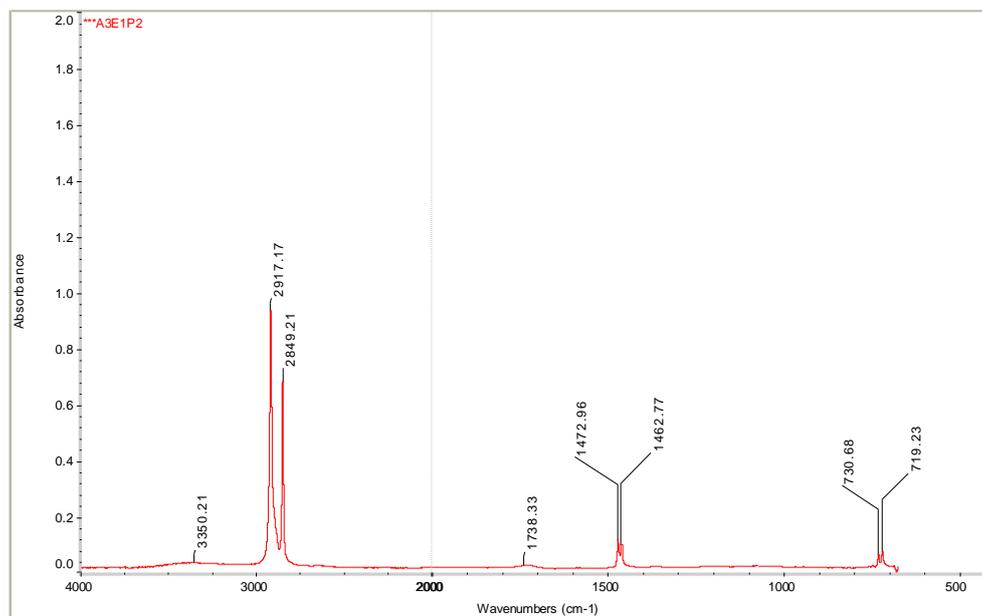


Figura IX.10: Espectro FTIR para a amostra A3E1P2.

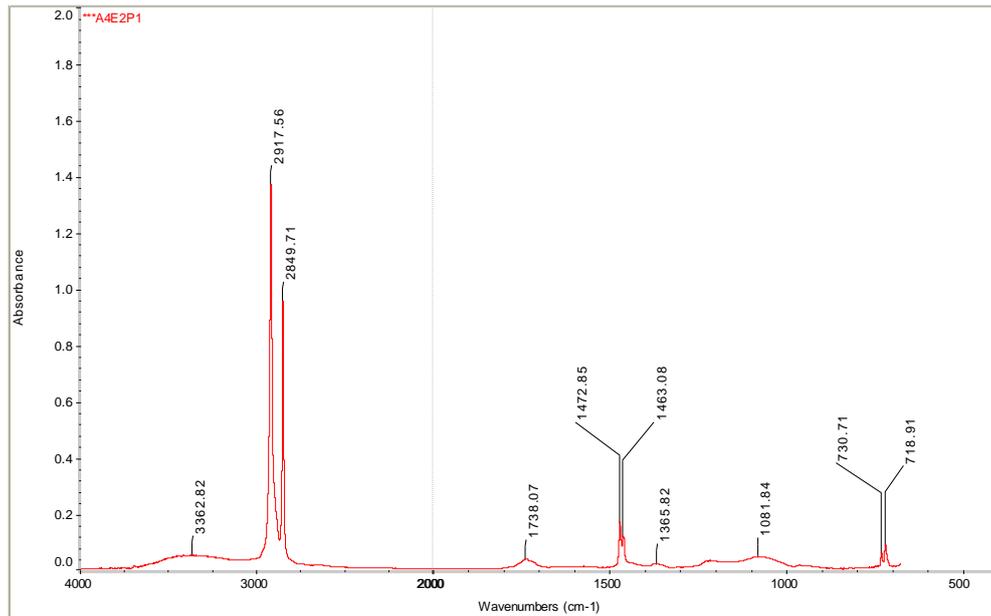


Figura IX.11: Espectro FTIR para a amostra A4E2P1.

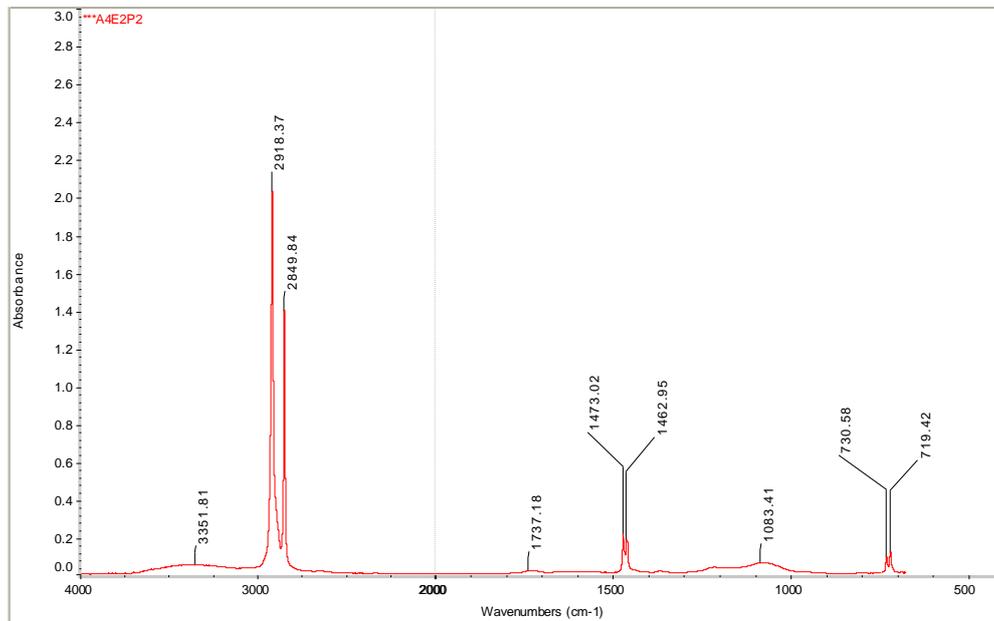


Figura IX.12: Espectro FTIR para a amostra A4E2P2.

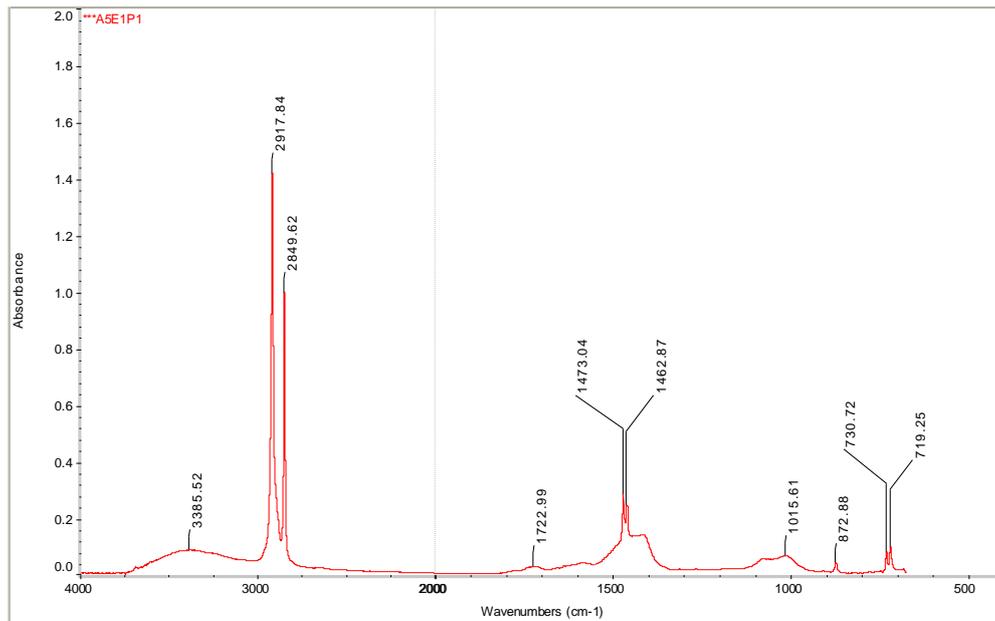


Figura IX.13: Espectro FTIR para a amostra A5E1P1.

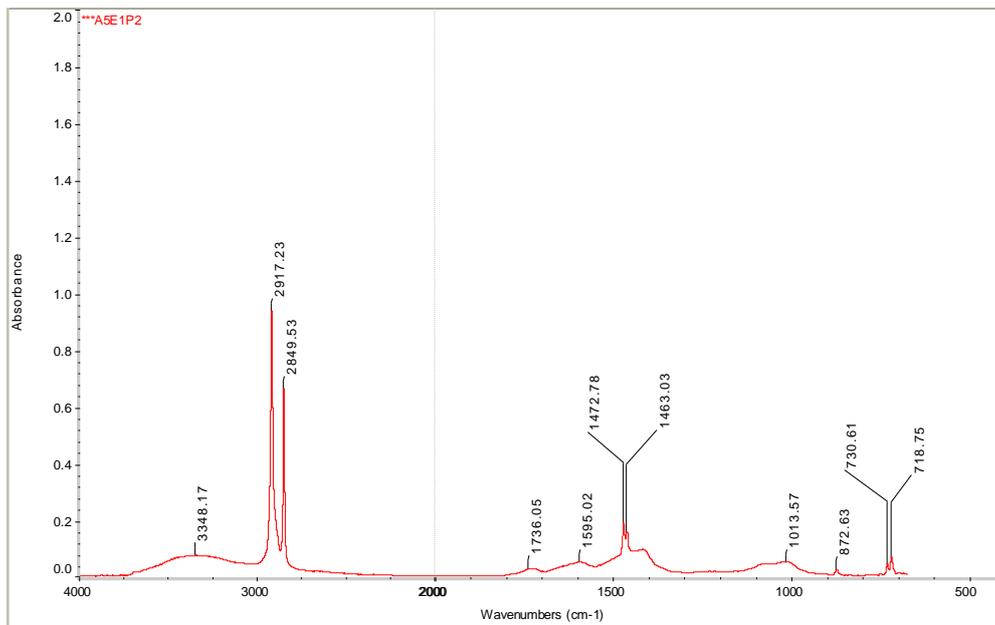


Figura IX.14: Espectro FTIR para a amostra A5E1P2.

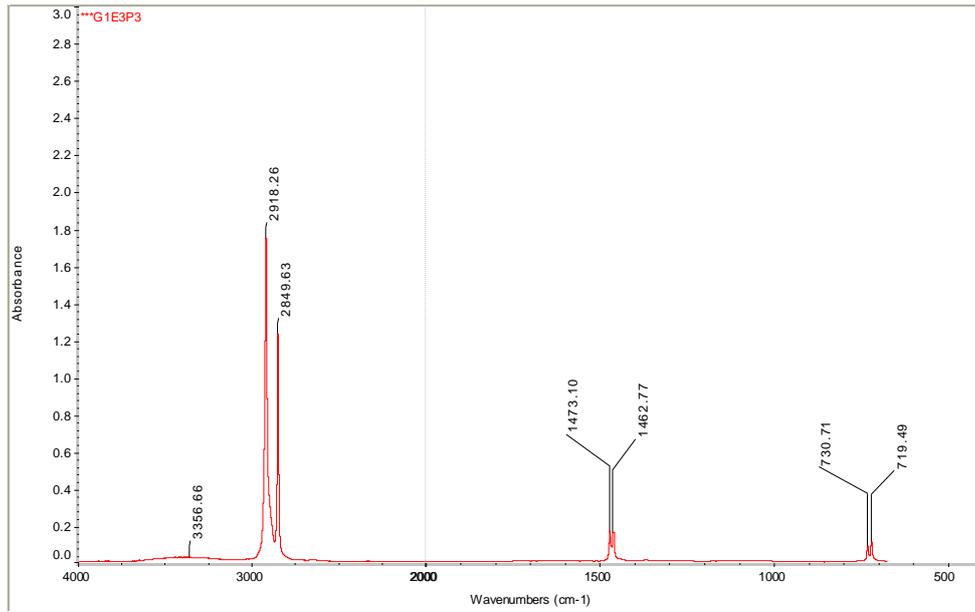


Figura IX.15: Espectro FTIR para a amostra G1E3P3.

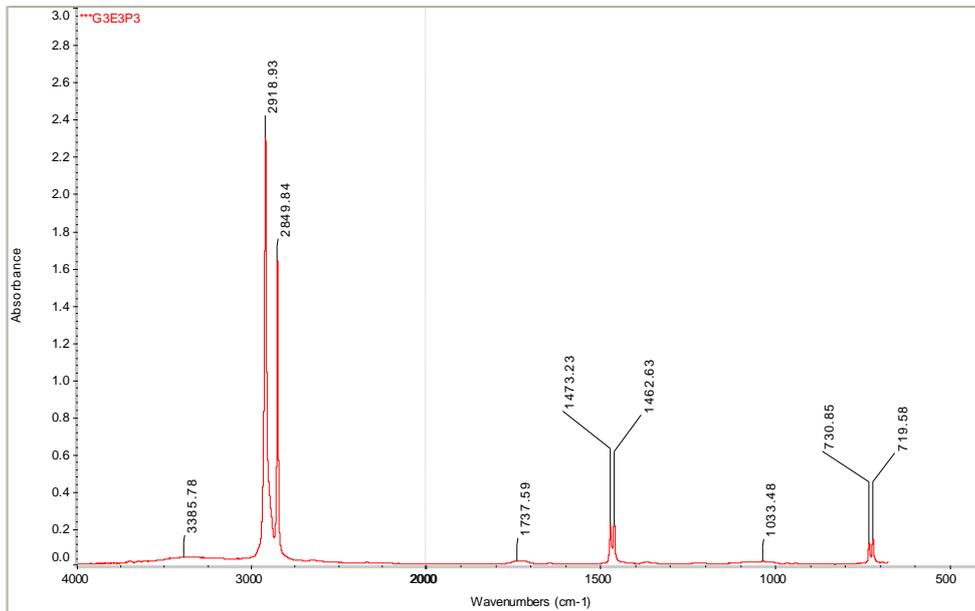


Figura IX.16: Espectro FTIR para a amostra G3E3P3.

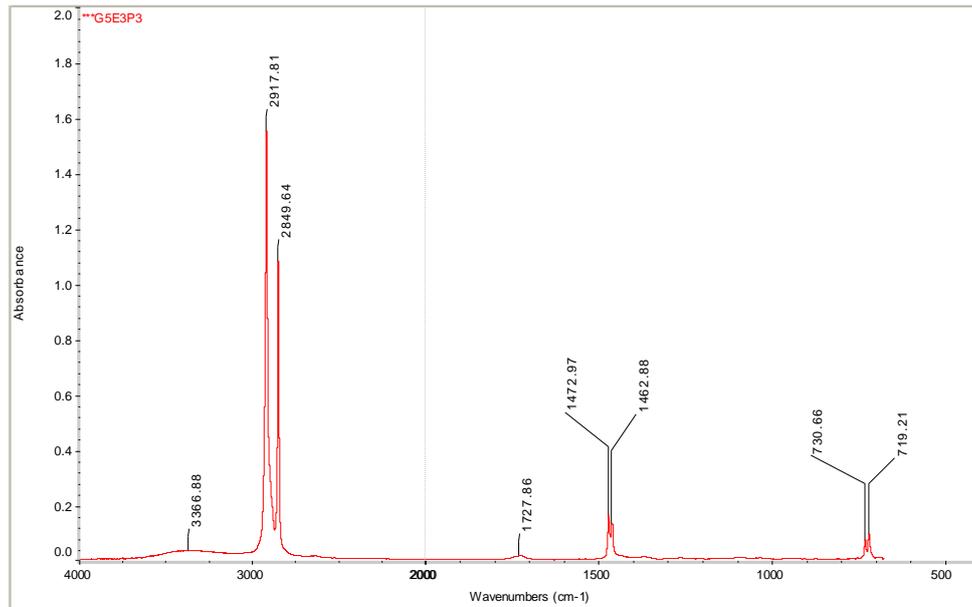


Figura IX.17: Espectro FTIR para a amostra G5E3P3.

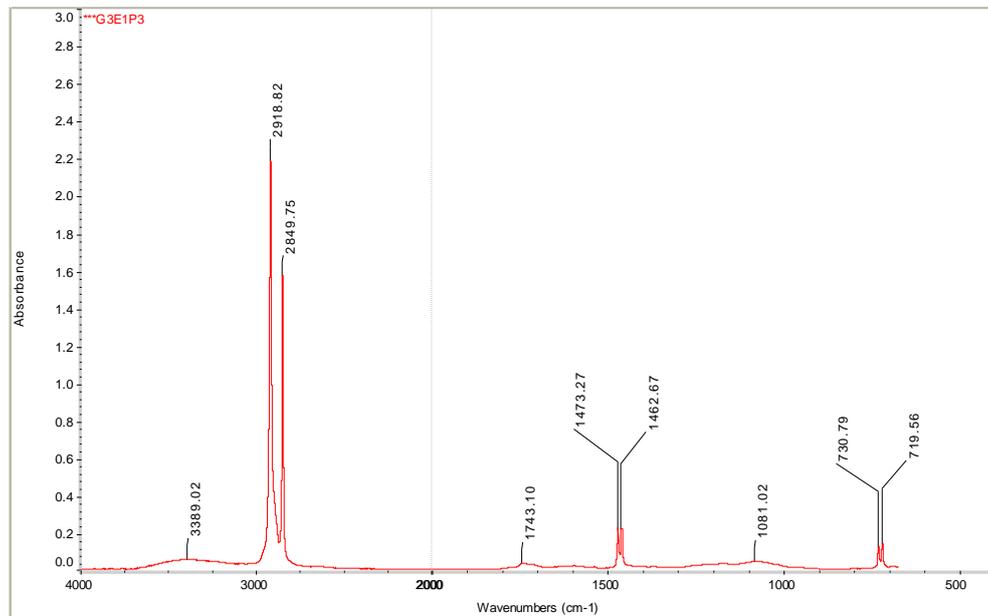


Figura IX.18: Espectro FTIR para a amostra G3E1P3.

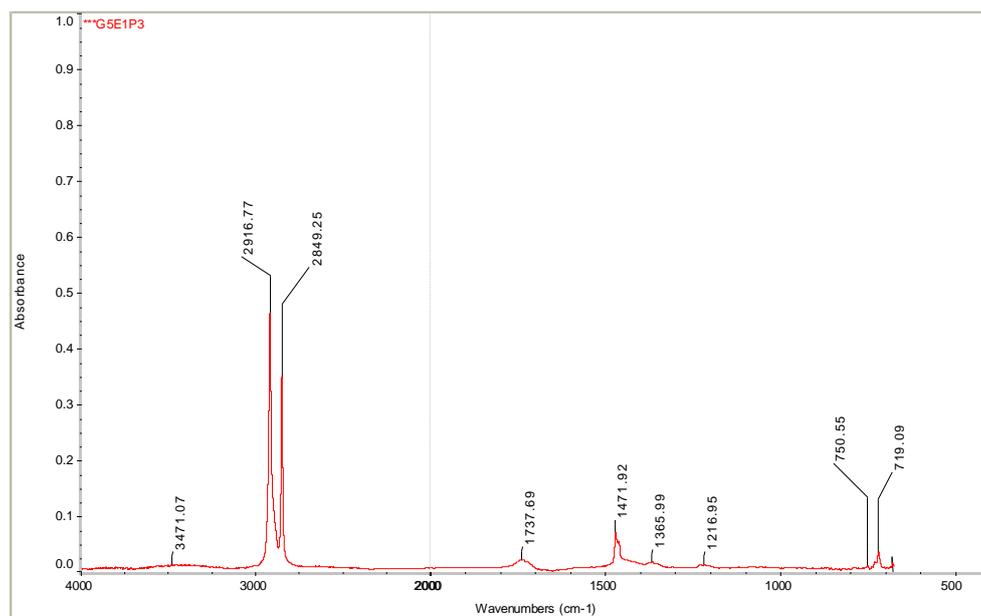


Figura IX.19: Espectro FTIR para a amostra G5E1P3.

ANEXO X – Resultados dos ensaios reológicos

As Figuras de X.1 a X.20 apresentam as curvas dos ensaios reológicos para as amostras antes e após envelhecimento acelerado nas Etapas 1, 2 e 3.

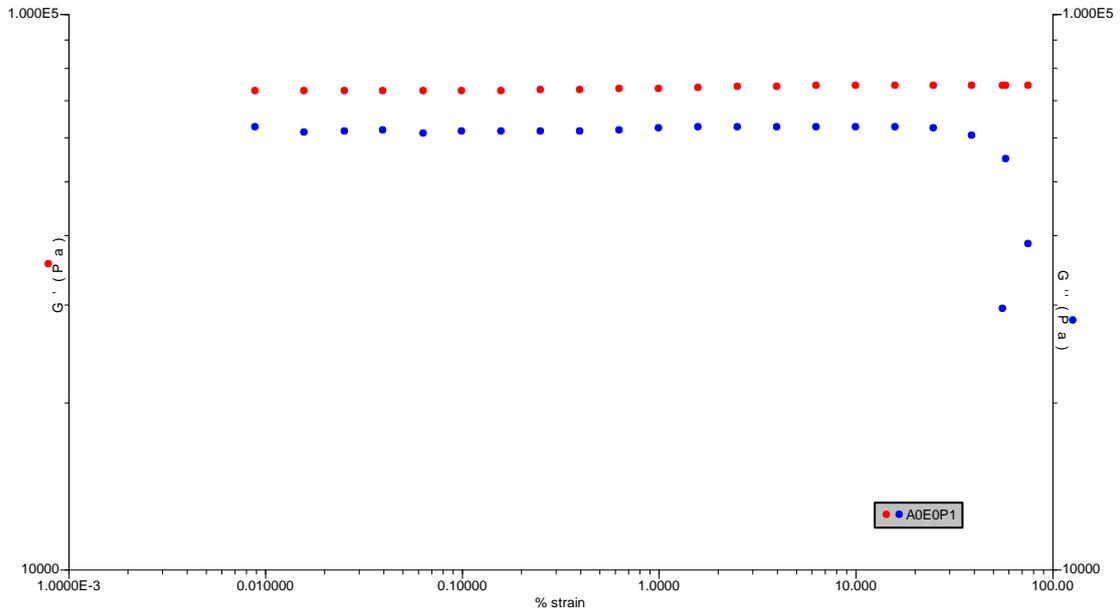


Figura X.1: Resultado do ensaio de *strain sweep* para a amostra não envelhecida (A0E0P1), retirada do isolador.

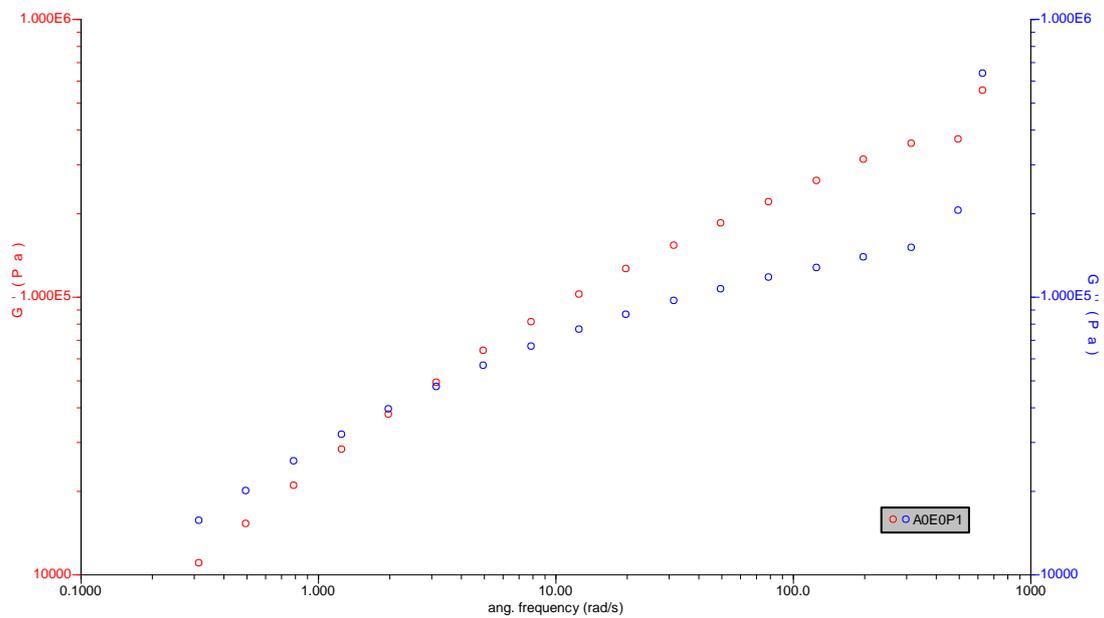


Figura X.2: Resultado do ensaio de *frequency sweep* para a amostra não envelhecida (A0E0P1), retirada do isolador.

ANEXOS

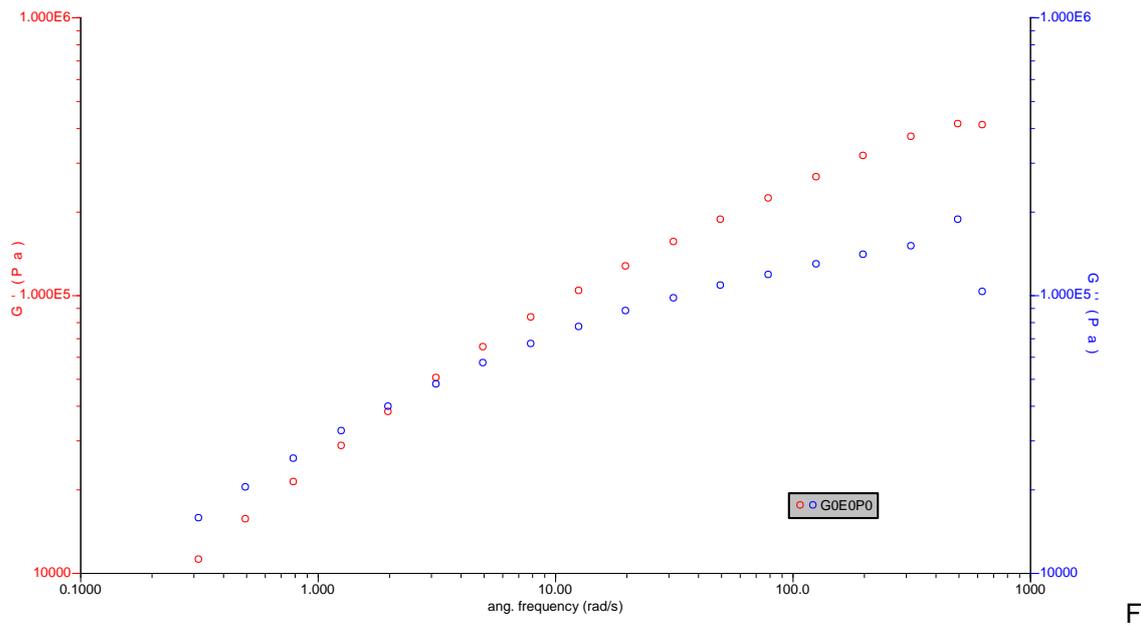


figura X.3: Resultado do ensaio de *frequency sweep* para a amostra não envelhecida (G0E0P0), retirada do corpo de prova no formato gravata borboleta.

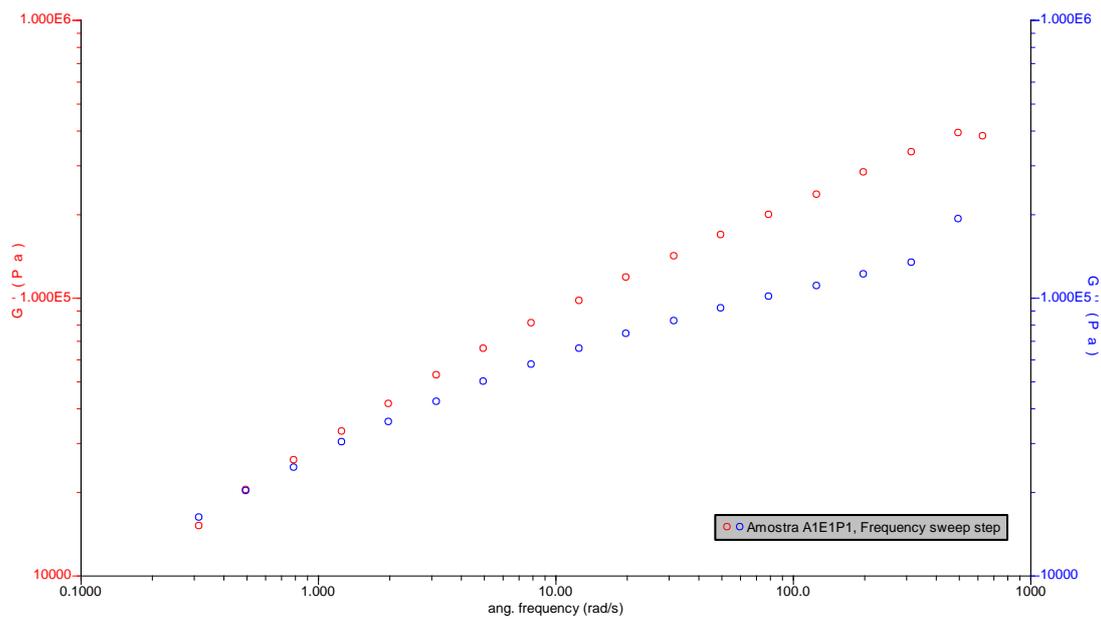


Figura X.4: Resultado do ensaio de *frequency sweep* para a amostra A1E1P1.

ANEXOS

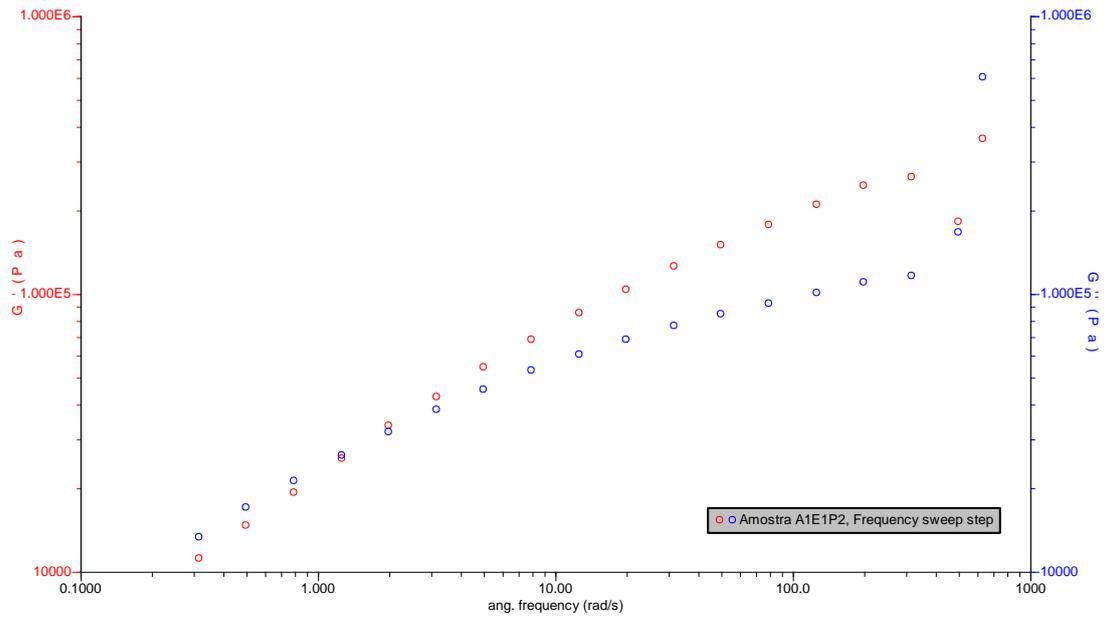


Figura X.5: Resultado do ensaio de *frequency sweep* para a amostra A1E1P2.

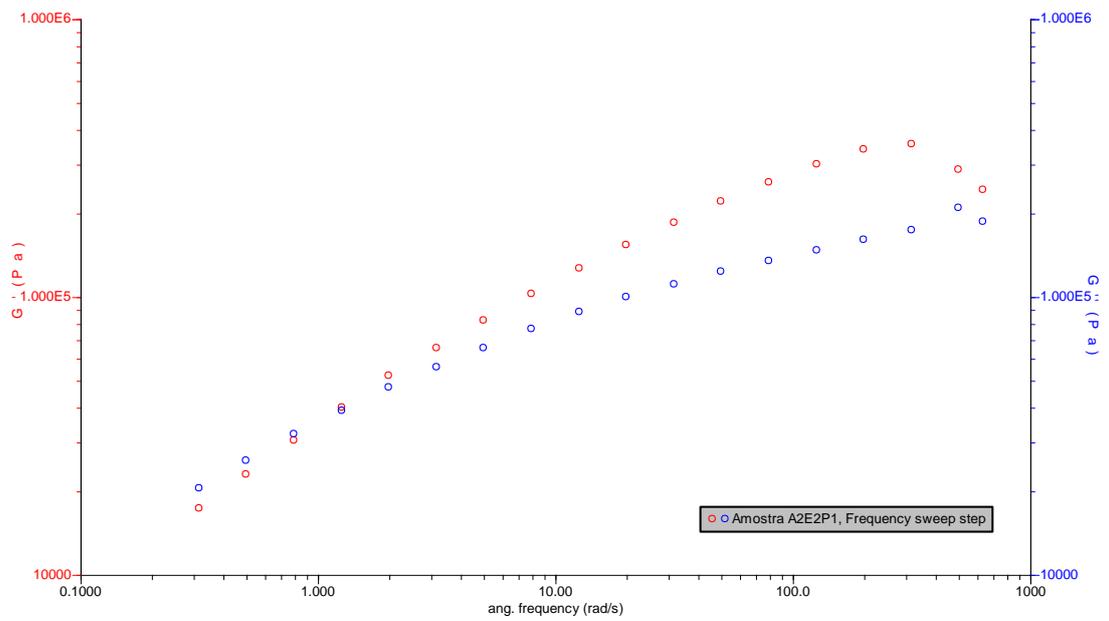


Figura X.6: Resultado do ensaio de *frequency sweep* para a amostra A2E2P1.

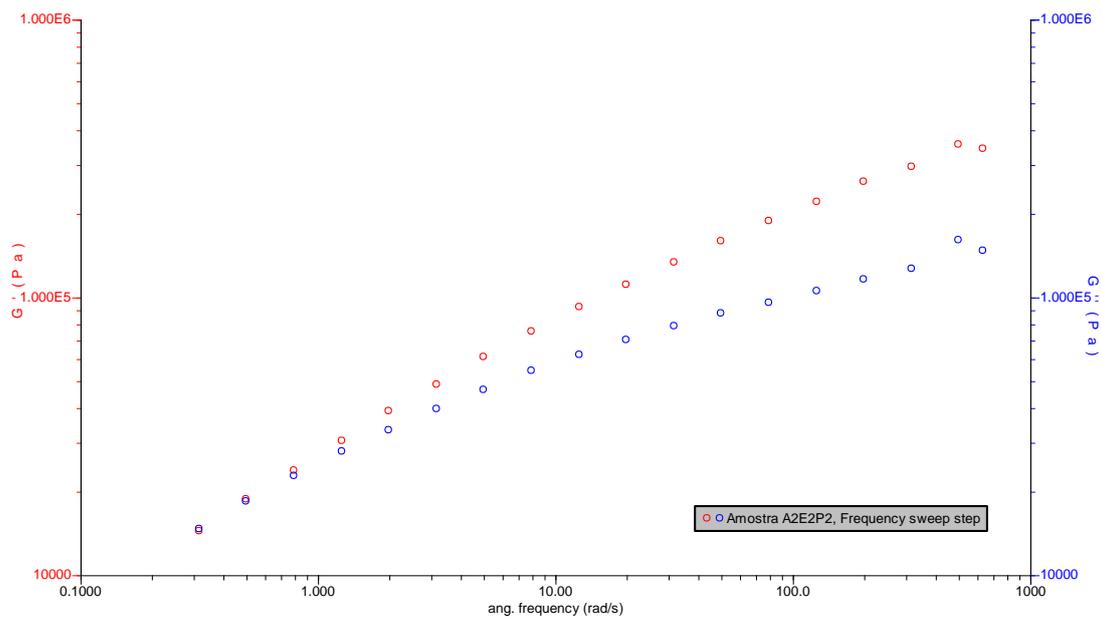


Figura X.7: Resultado do ensaio de *frequency sweep* para a amostra A2E2P2.

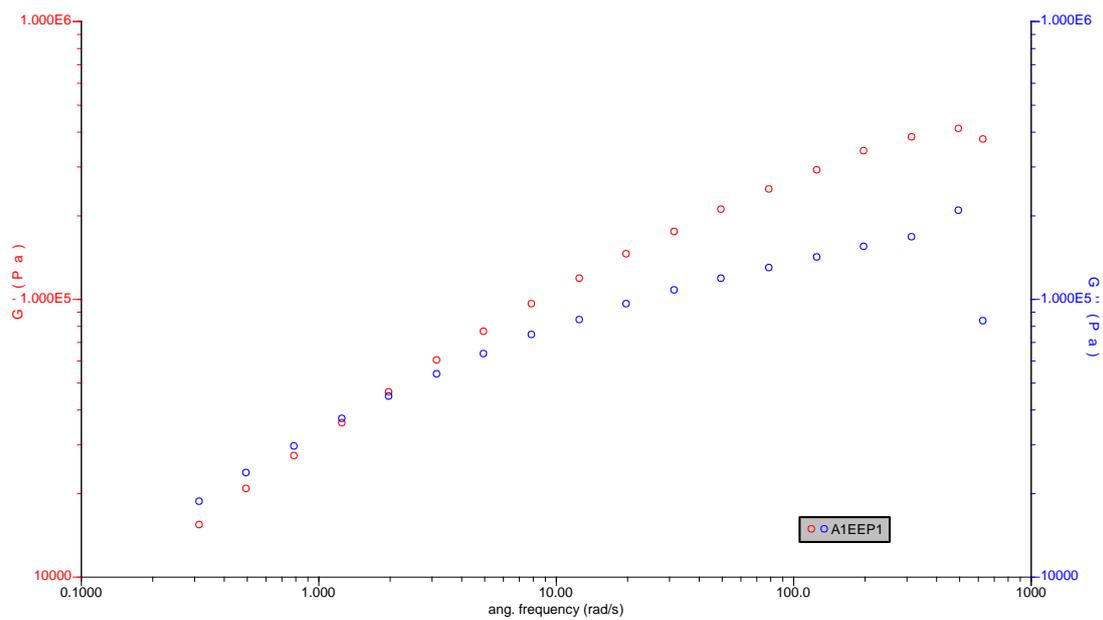


Figura X.8: Resultado do ensaio de *frequency sweep* para a amostra A1EEP1.

ANEXOS

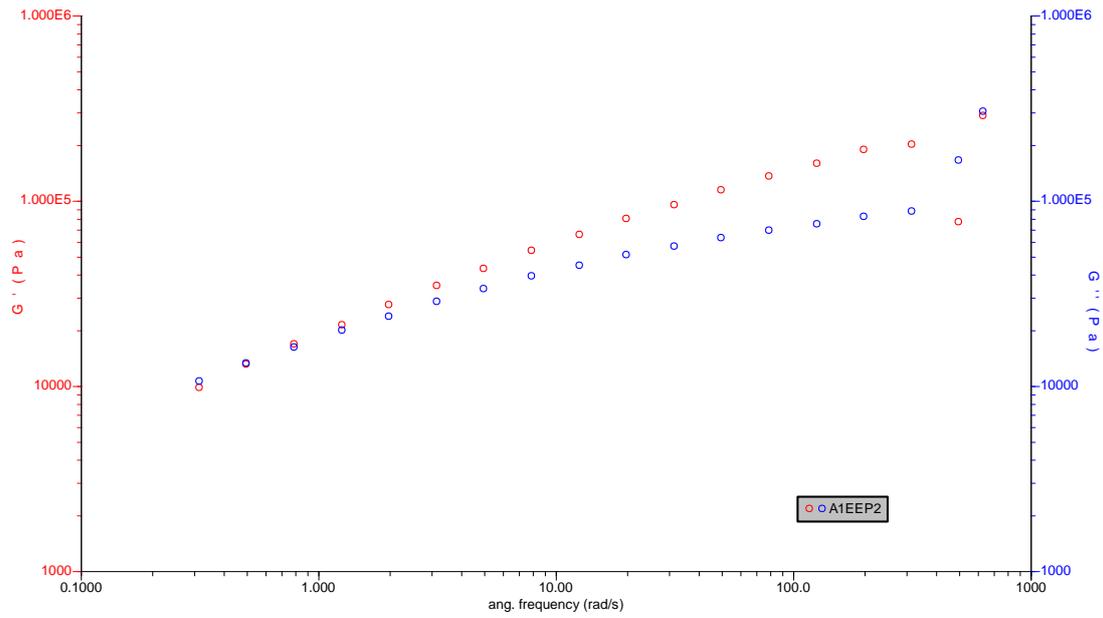


Figura X.9: Resultado do ensaio de *frequency sweep* para a amostra A1EEP2.

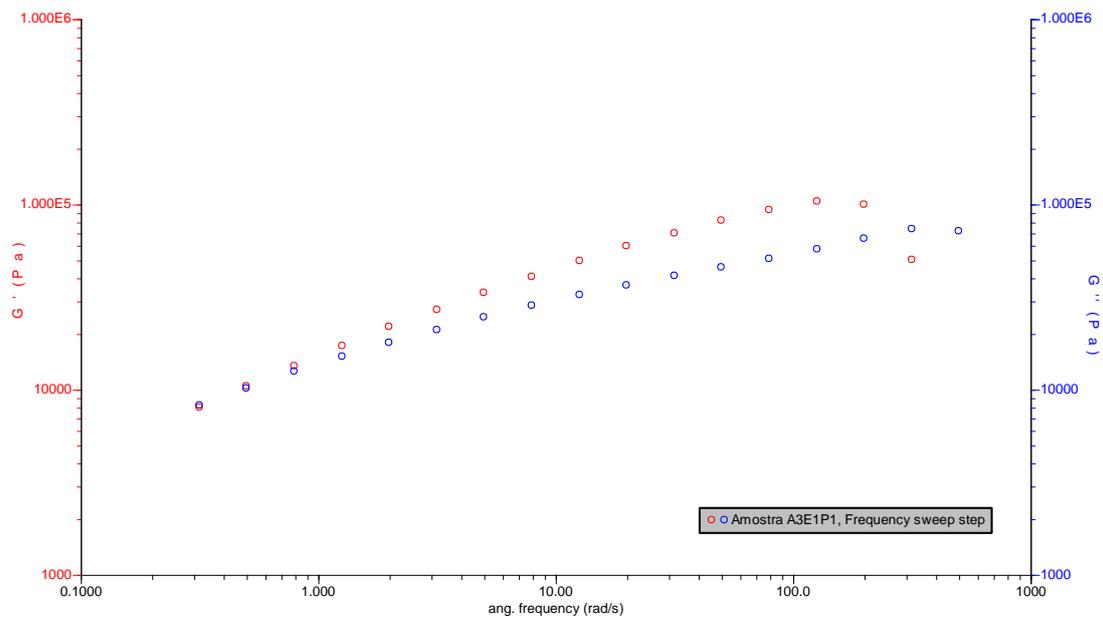


Figura X.10: Resultado do ensaio de *frequency sweep* para a amostra A3E1P1.

ANEXOS

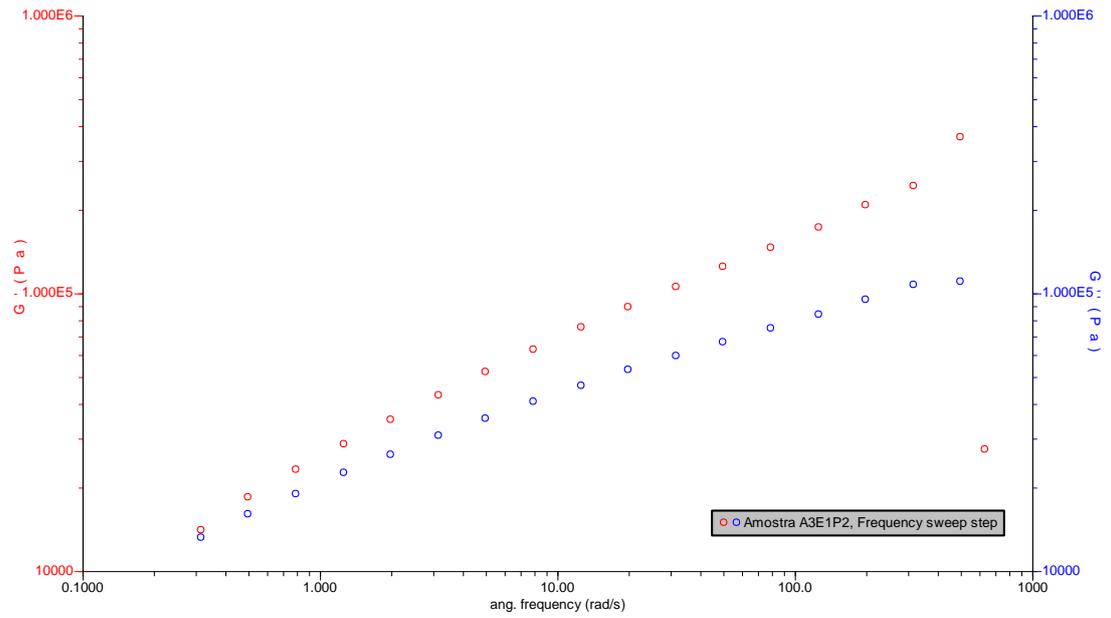


Figura X.11: Resultado do ensaio de *frequency sweep* para a amostra A3E1P2.

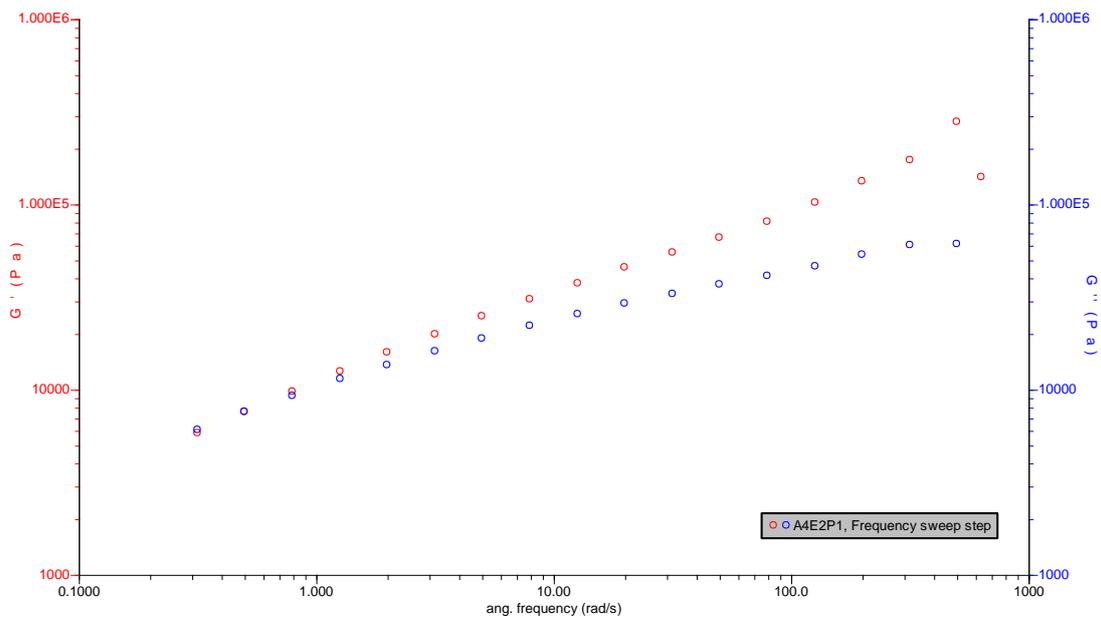


Figura X.12: Resultado do ensaio de *frequency sweep* para a amostra A4E2P1.

ANEXOS

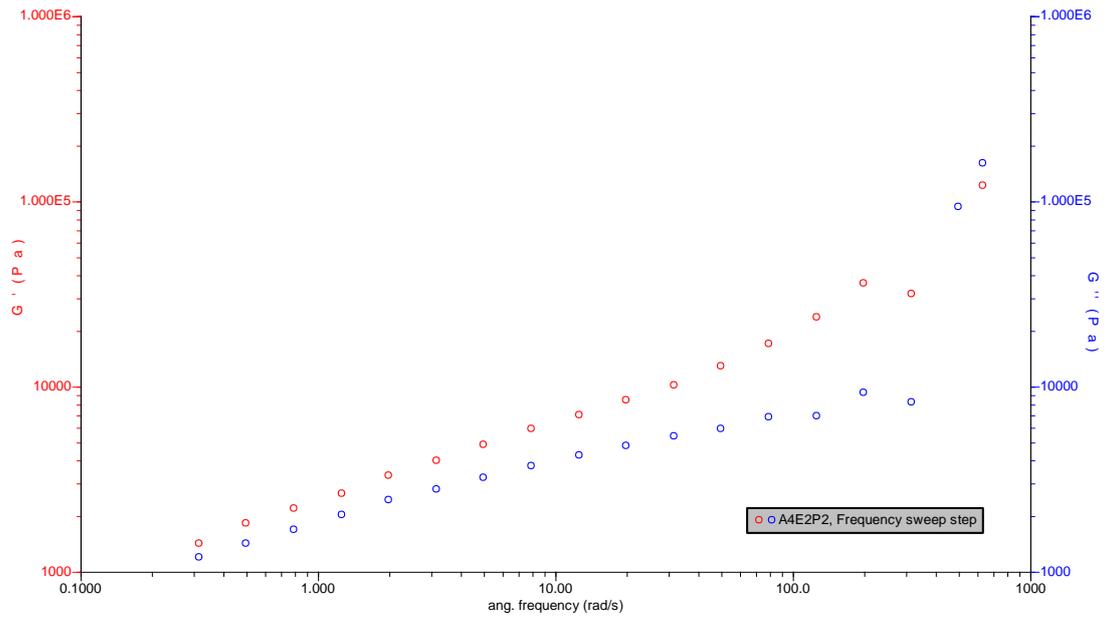


Figura X.13: Resultado do ensaio de *frequency sweep* para a amostra A4E2P2.

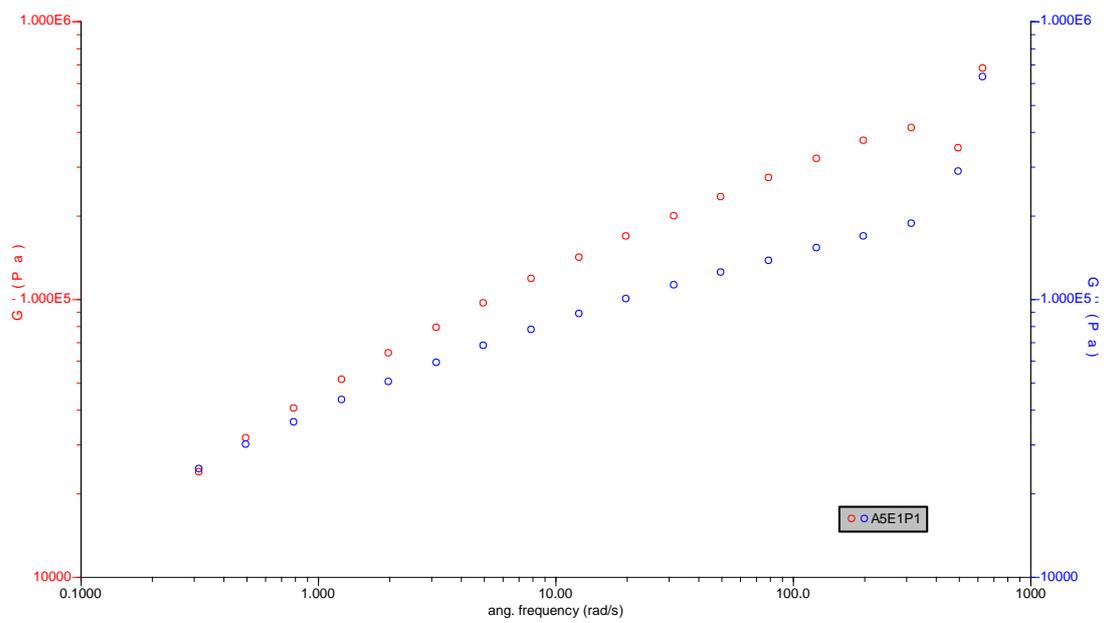


Figura X.14: Resultado do ensaio de *frequency sweep* para a amostra A5E1P1.

ANEXOS

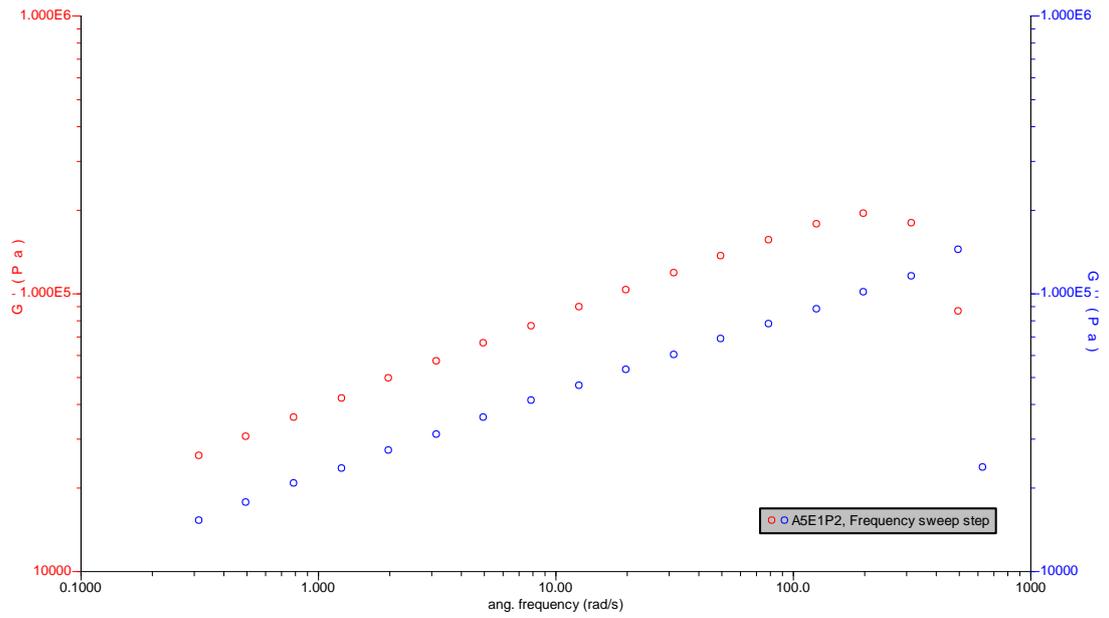


Figura X.15: Resultado do ensaio de *frequency sweep* para a amostra A5E1P2.

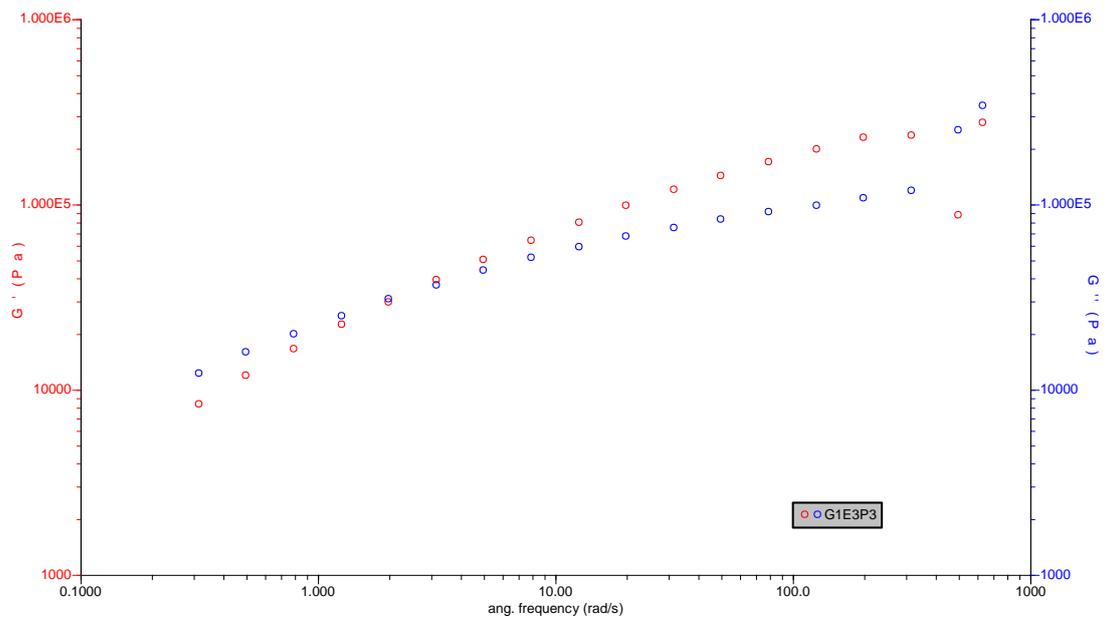


Figura X.16: Resultado do ensaio de *frequency sweep* para a amostra G1E3P3.

ANEXOS

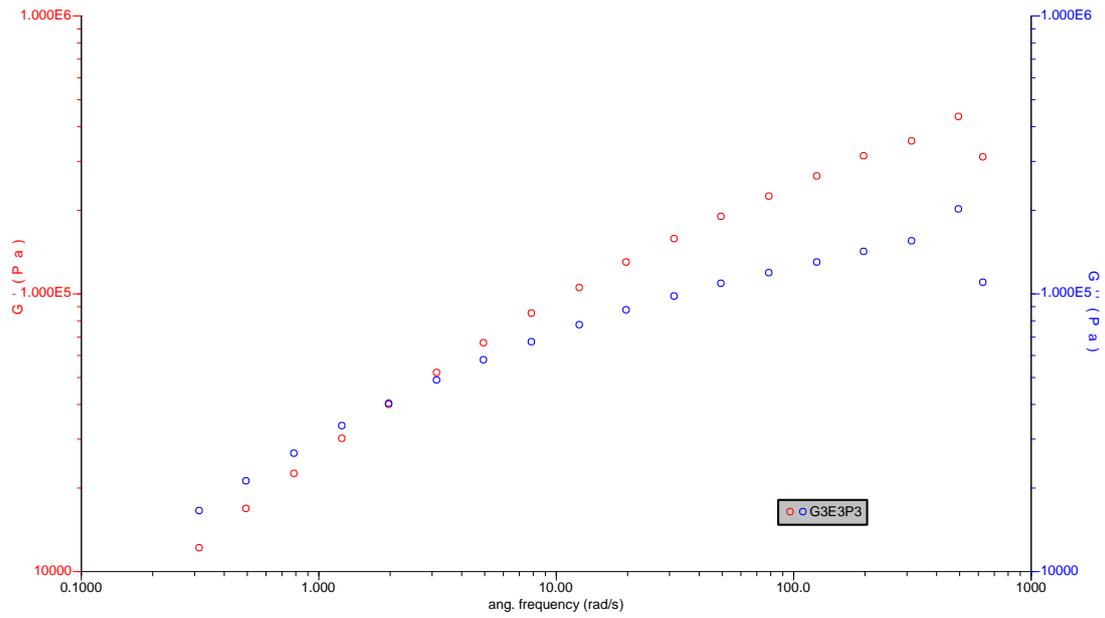


Figura X.17: Resultado do ensaio de *frequency sweep* para a amostra G3E3P3.

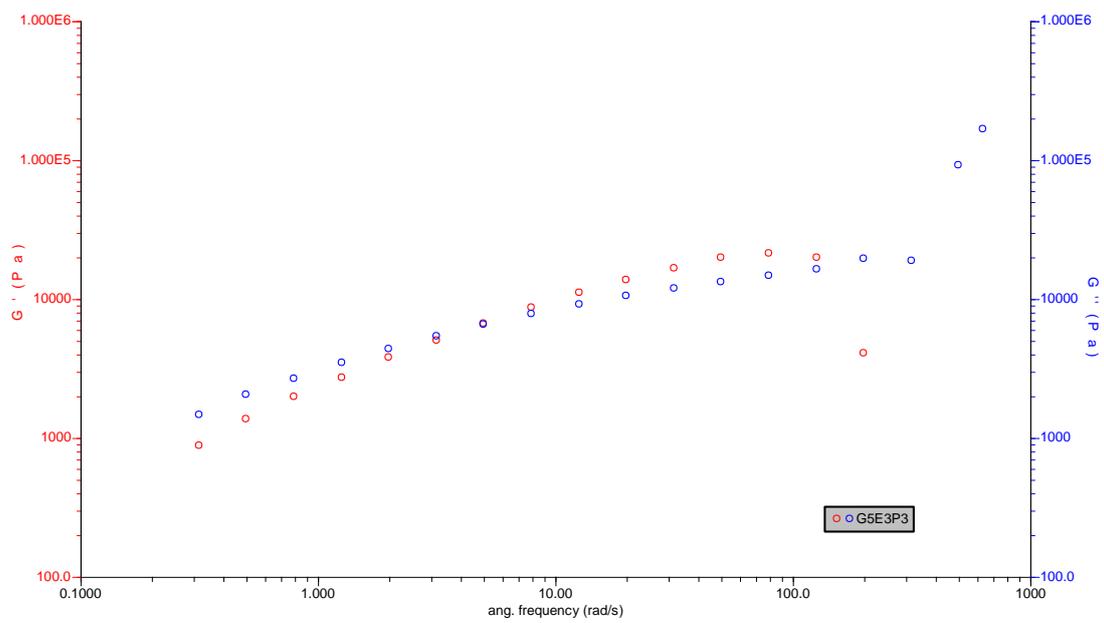


Figura X.18: Resultado do ensaio de *frequency sweep* para a amostra G5E3P3.

ANEXOS

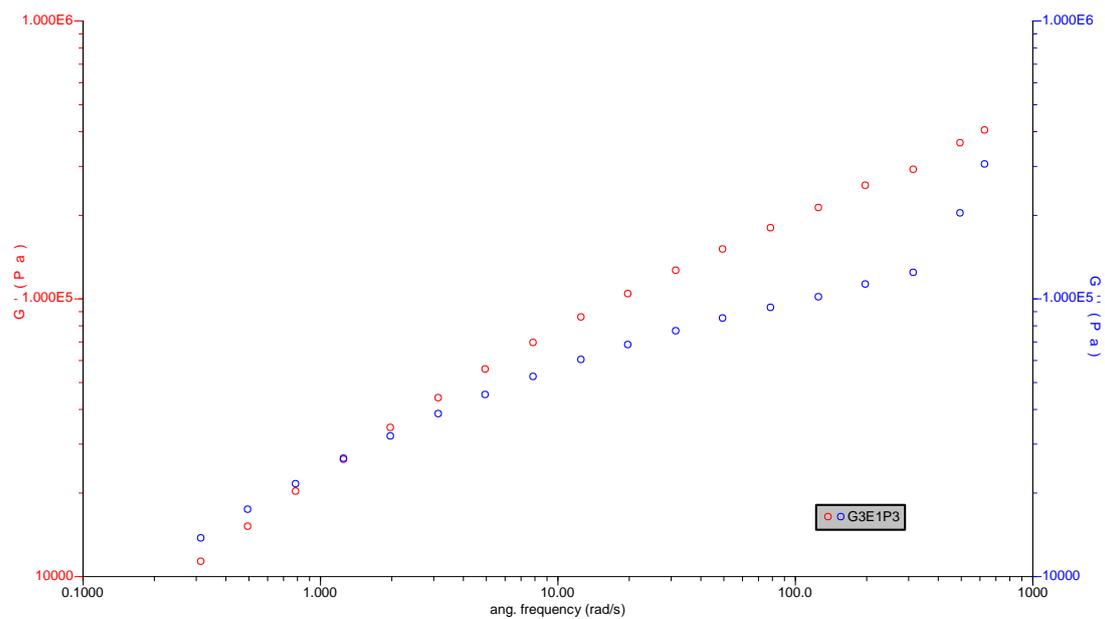


Figura X.19: Resultado do ensaio de *frequency sweep* para a amostra G3E1P3.

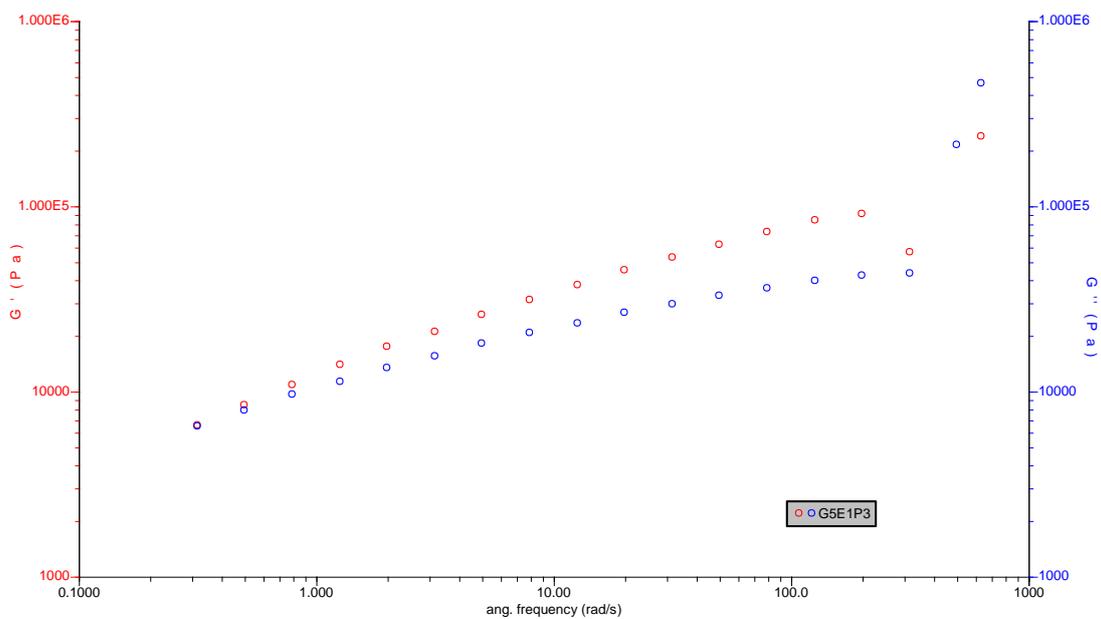


Figura X.20: Resultado do ensaio de *frequency sweep* para a amostra G5E1P3.

ANEXO XI – Resultados por MEV

As Figuras de XI.1 a XI.20 apresentam as micrografias, obtidas por MEV, para as amostras antes e após envelhecimento acelerado nas Etapas 1, 2 e 3.

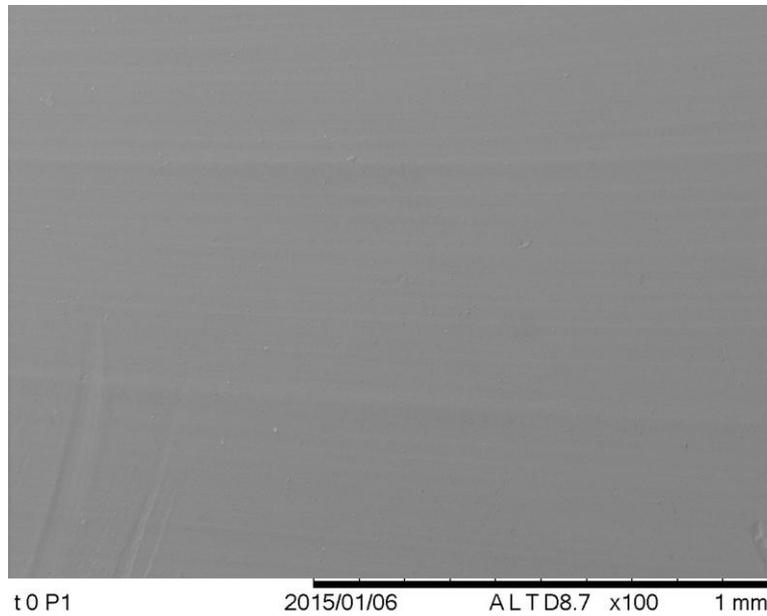


Figura XI.1: Micrografia para a amostra não envelhecida, retirada do isolador (A0E0P1).

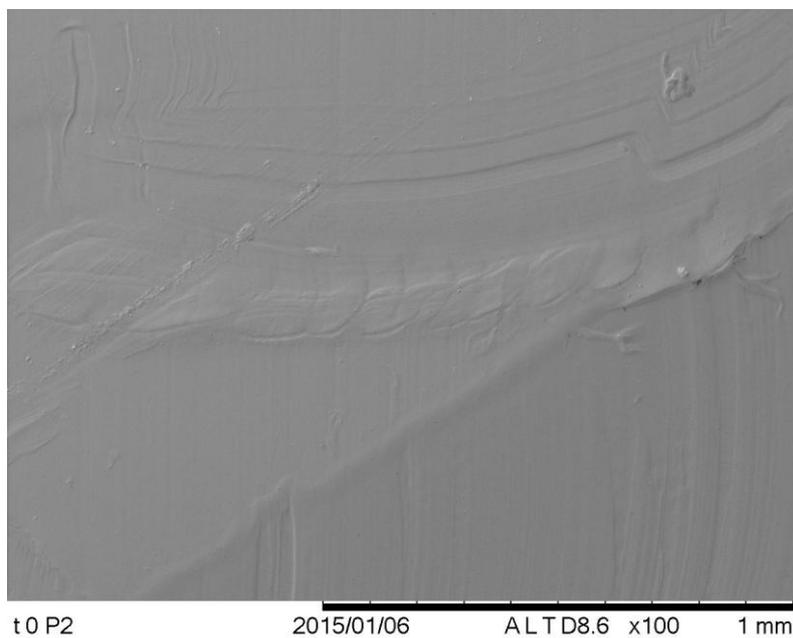


Figura XI.2: Micrografia para a amostra não envelhecida, retirada do isolador (A0E0P2).

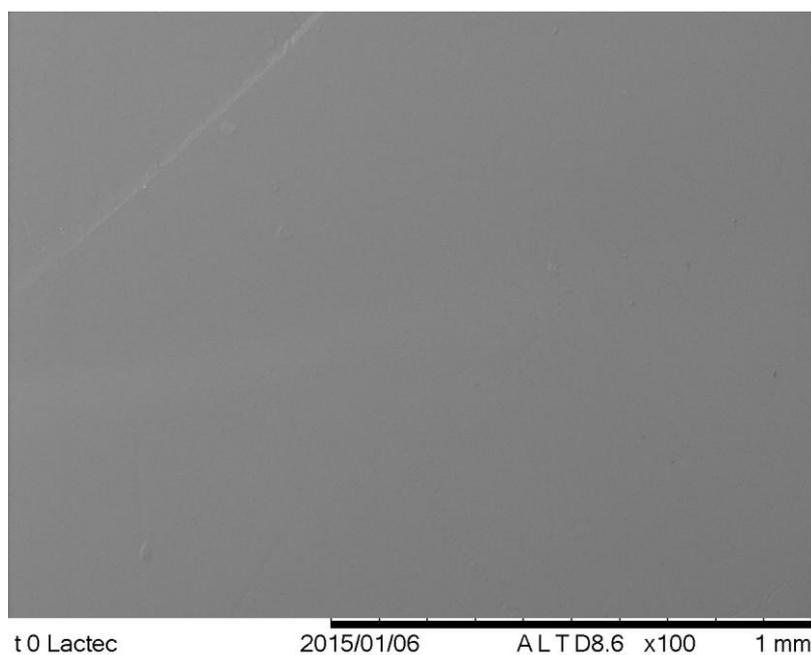


Figura XI.3: Micrografia para a amostra não envelhecida, retirada do corpo de prova no formato gravata borboleta (G0E0P0).

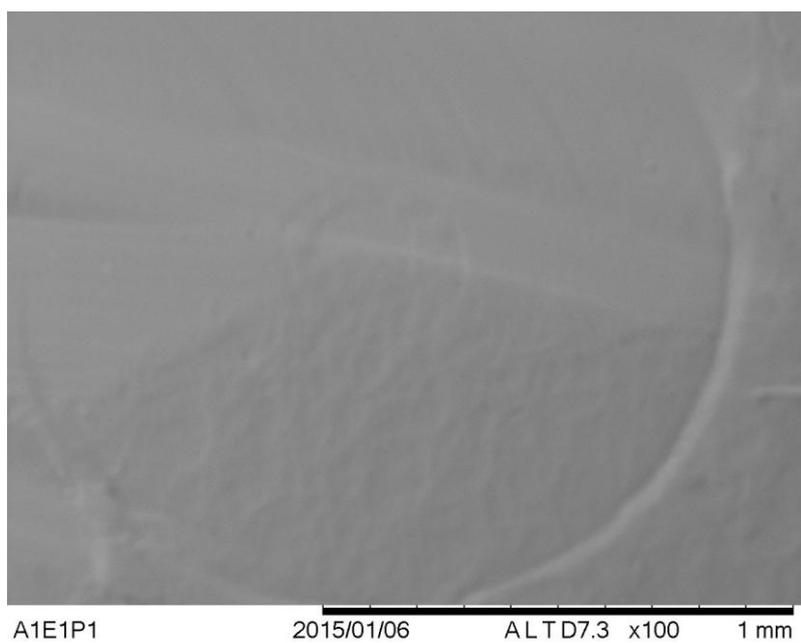
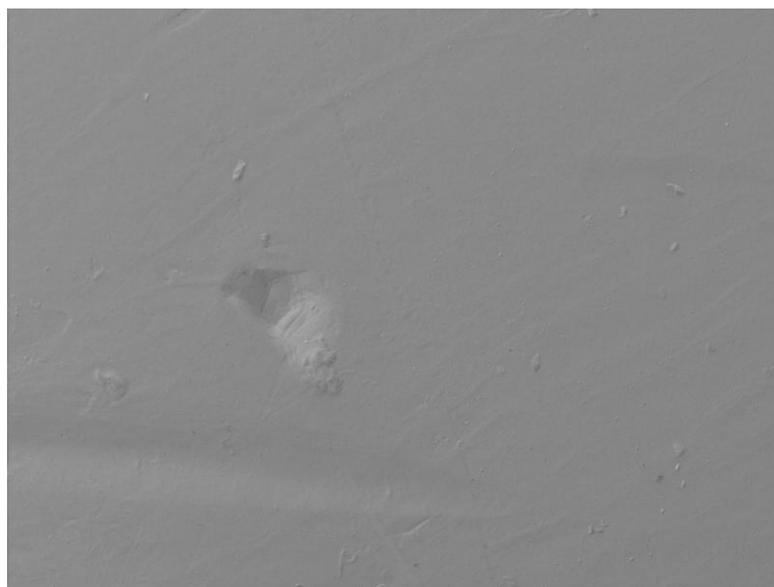
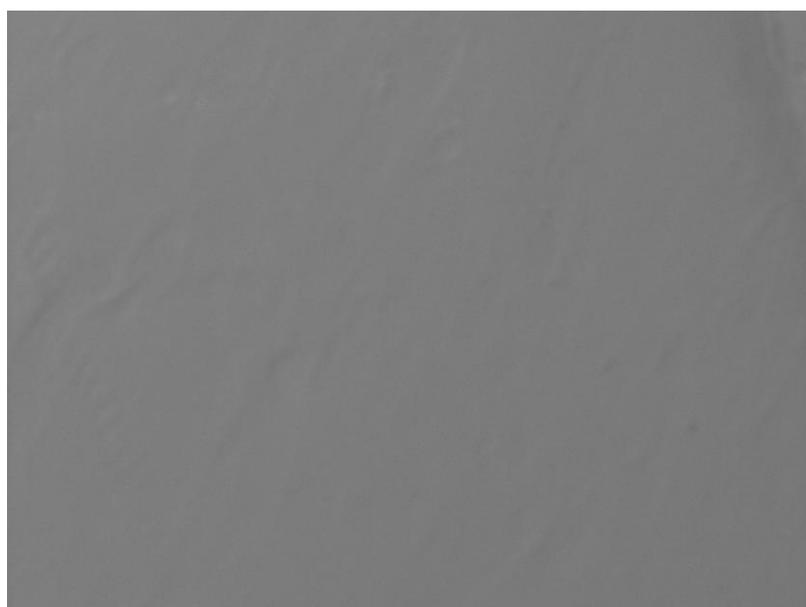


Figura XI.4: Micrografia para a amostra A1E1P1.



A1E1P2 2015/01/06 ALTD9.2 x100 1 mm

Figura XI.5: Micrografia para a amostra A1E1P2.



EE P1 2015/01/08 ALTD8.1 x100 1 mm

Figura XI.6: Micrografia para a amostra A1EE P1.

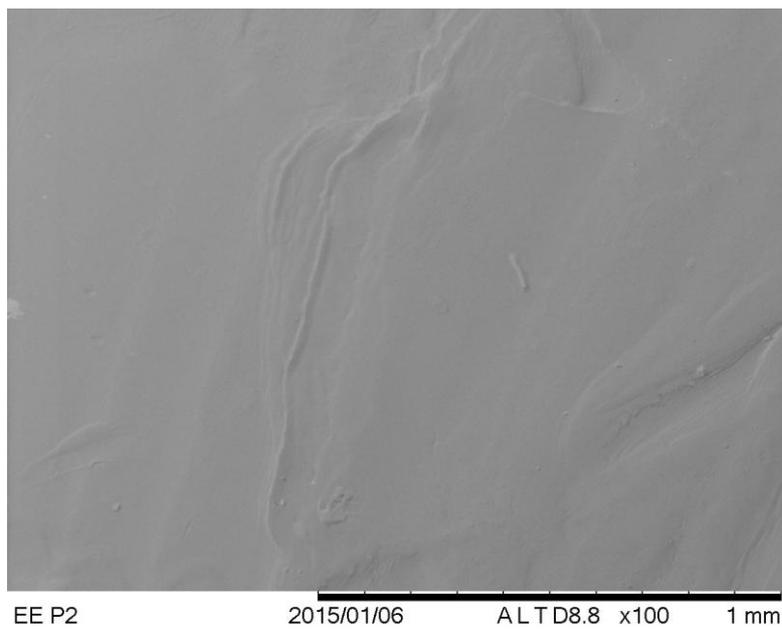


Figura XI.7: Micrografia para a amostra A1EE P2.

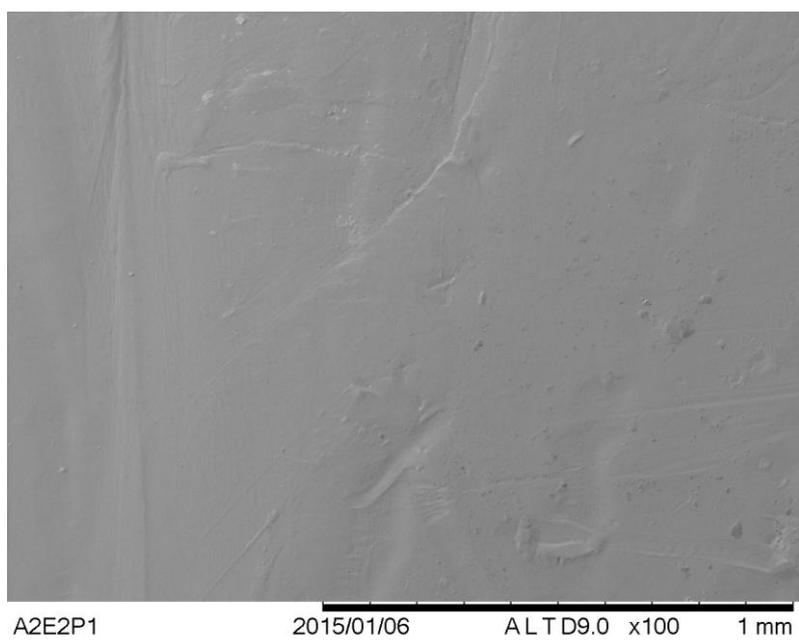


Figura XI.8: Micrografia para a amostra A2E2P1.



Figura XI.9: Micrografia para a amostra A2E2P2.

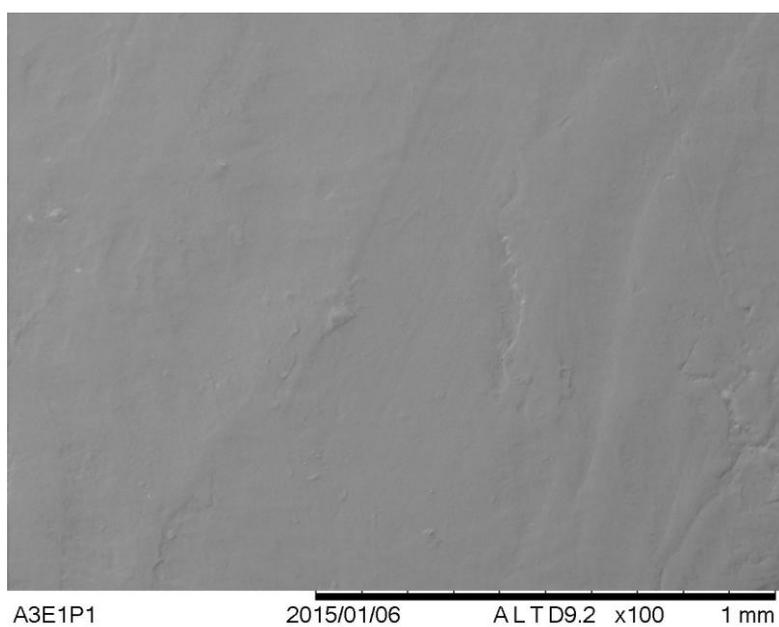


Figura XI.10: Micrografia para a amostra A3E1P1.

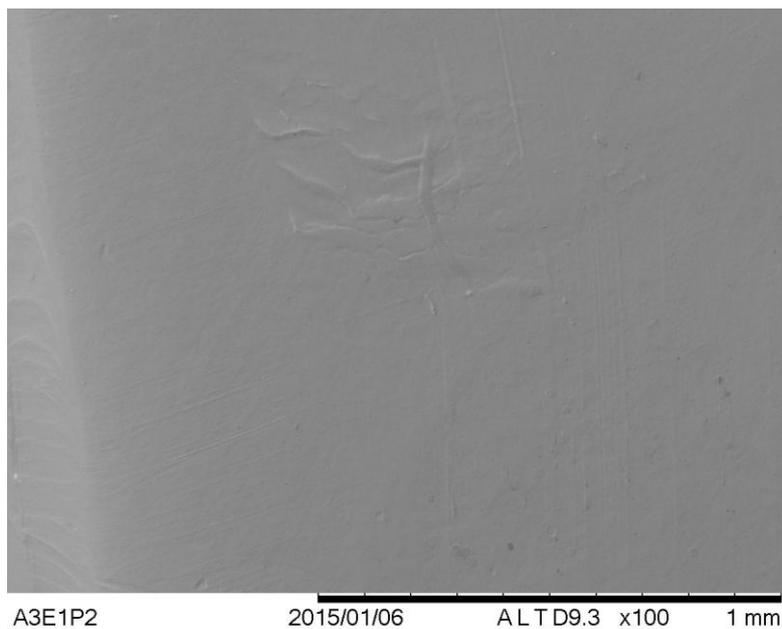


Figura XI.11: Micrografia para a amostra A3E1P2.

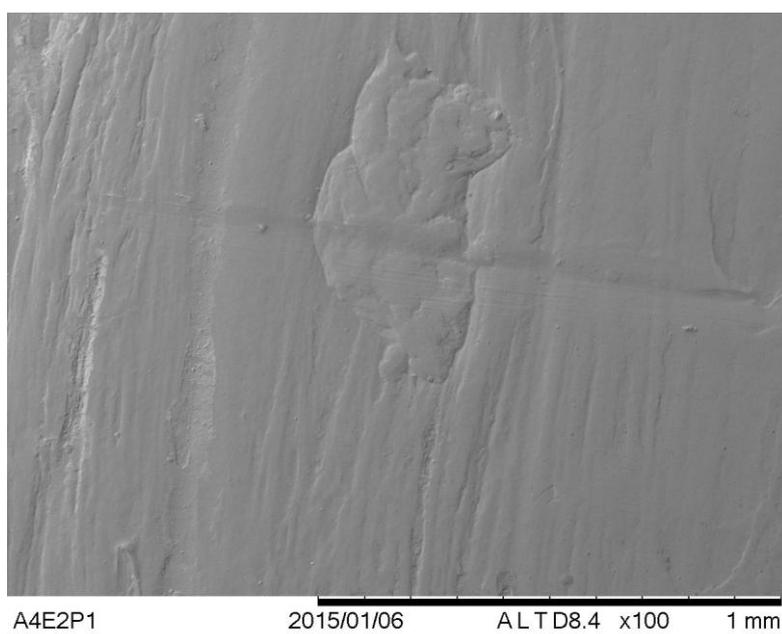


Figura XI.12: Micrografia para a amostra A4E2P1.

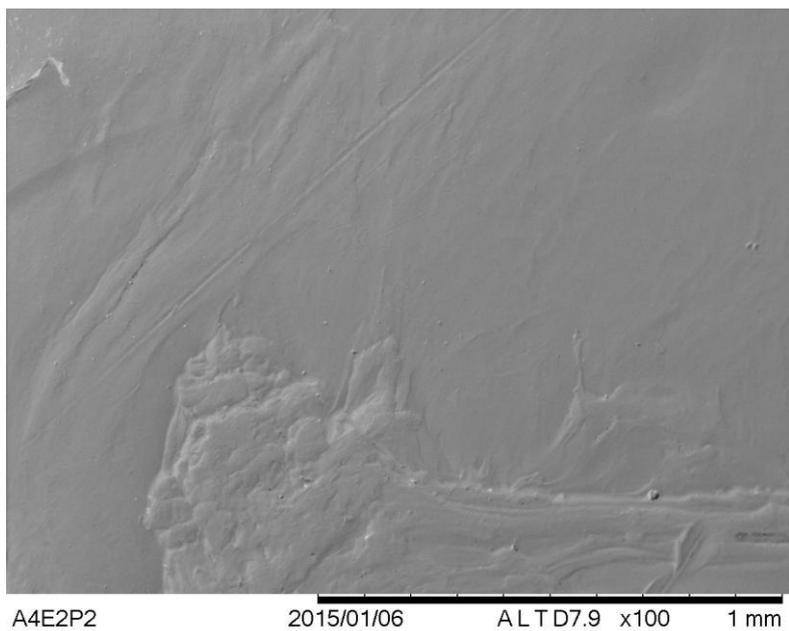


Figura XI.13: Micrografia para a amostra A4E2P2.

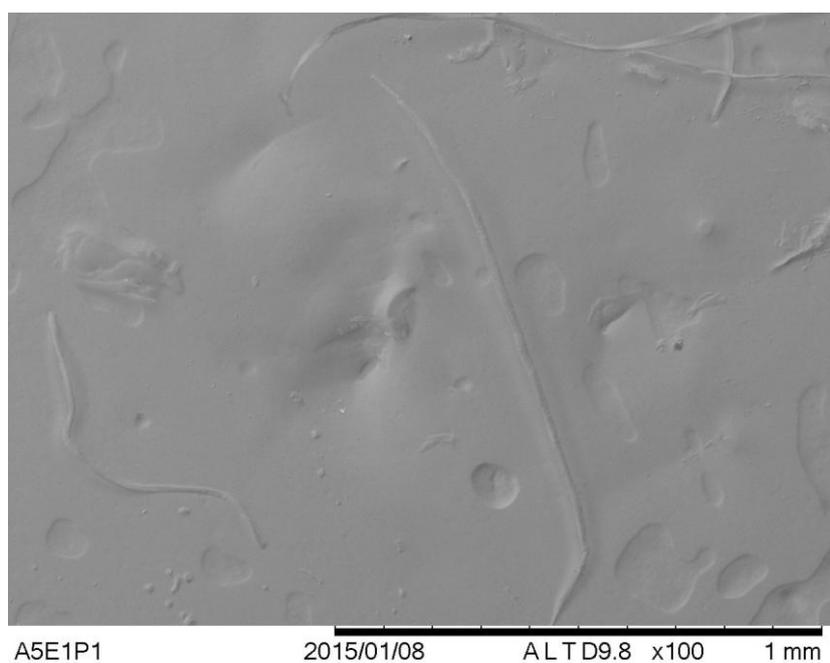


Figura XI.14: Micrografia para a amostra A5E1P1.



Figura XI.15: Micrografia para a amostra A5E1P2.

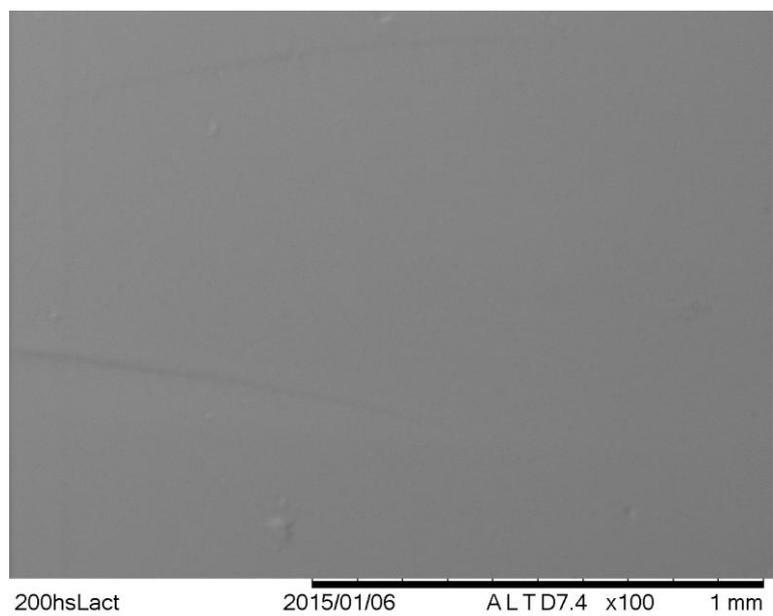


Figura XI.16: Micrografia para a amostra G1E3P3.

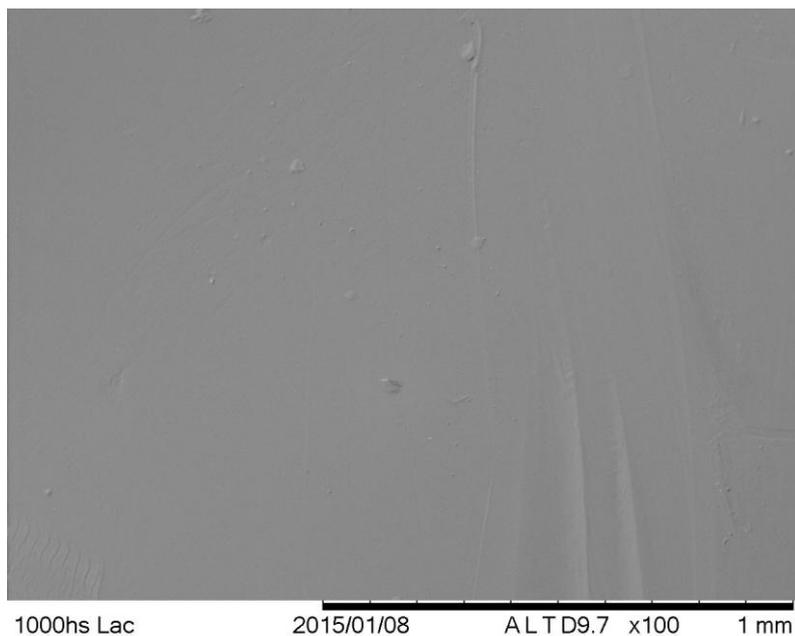


Figura XI.17: Micrografia para a amostra G3E3P3.

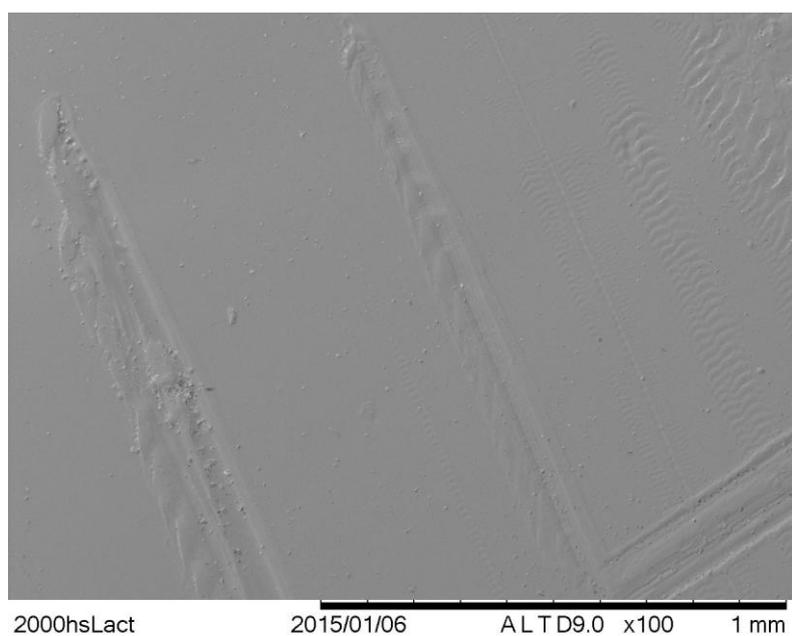


Figura XI.18: Micrografia para a amostra G5E3P3.

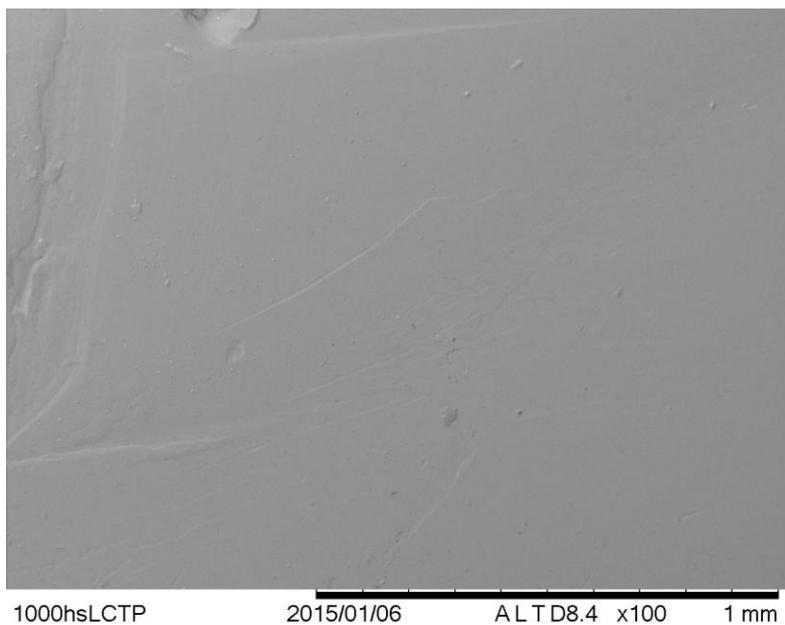


Figura XI.19: Micrografia para a amostra G3E1P3.

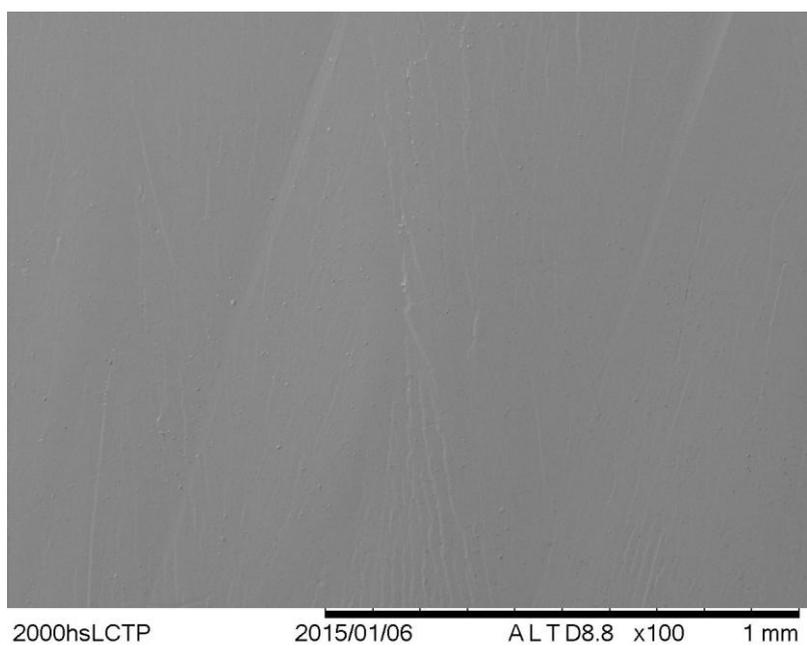


Figura XI.20: Micrografia para a amostra G5E1P3.

As Figuras de XI.21 a XI.40 apresentam os resultados, obtidos por MEV-EDS, para as amostras antes e após envelhecimento acelerado nas Etapas 1, 2 e 3.

ANEXOS

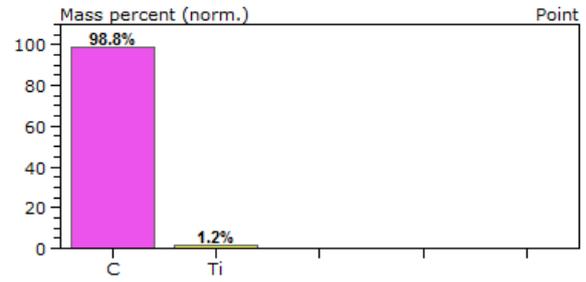
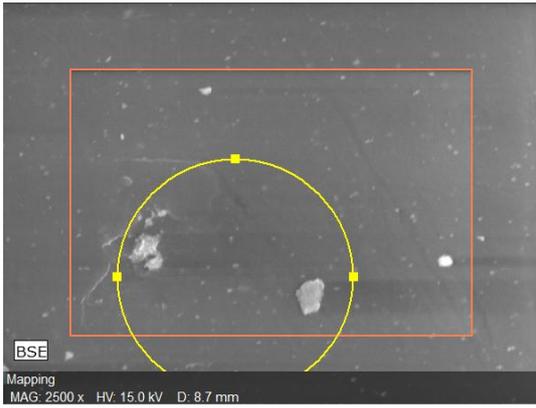


Figura XI.21: Resultado obtido por EDS para a amostra não envelhecida, A0E0P1.

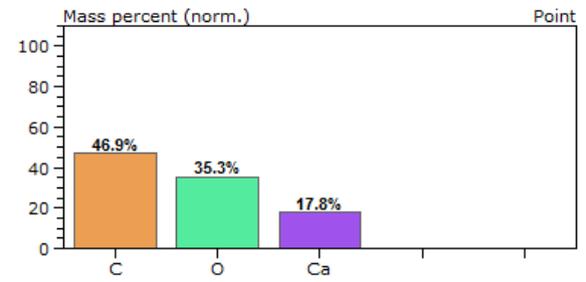
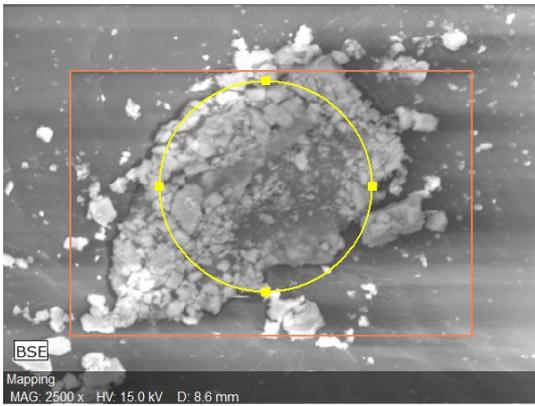


Figura XI.22: Resultado obtido por EDS para a amostra não envelhecida, A0E0P2.

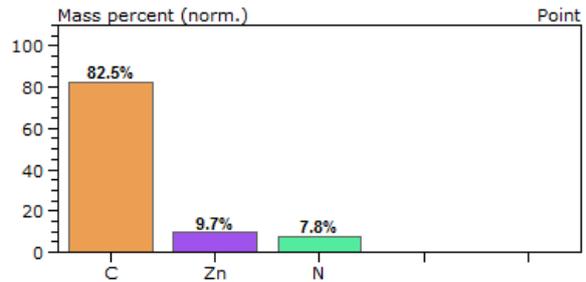


Figura XI.23: Resultado obtido por EDS para a amostra não envelhecida retirada do corpo de prova no formato gravata borboleta, G0E0P0.

ANEXOS

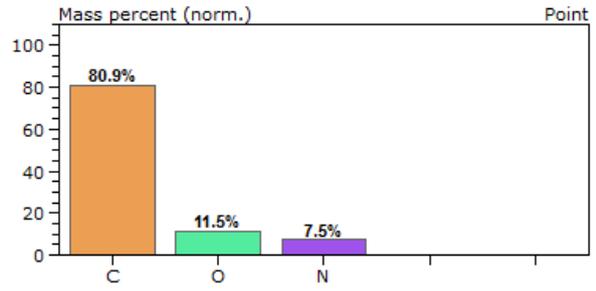


Figura XI.24: Resultado obtido por EDS para a amostra A1E1P1.

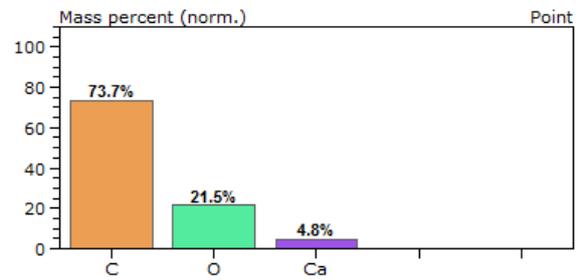
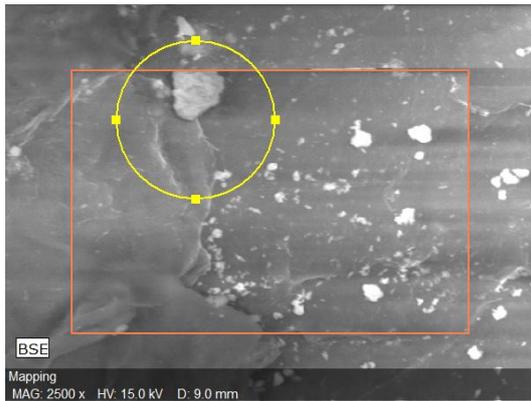


Figura XI.25: Resultado obtido por EDS para a amostra A1E1P2.



Spectrum: Point

Element	AN	Series	norm. [wt.%]	Atom. [at.%]
Carbon	6	K-series	66.98	77.36
Oxygen	8	K-series	21.53	18.67
Calcium	20	K-series	11.49	3.98
Total:			100.00	100.00

Figura XI.26: Resultado obtido por EDS para a amostra A1EEP1.

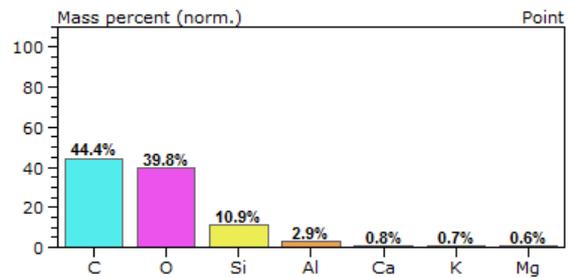
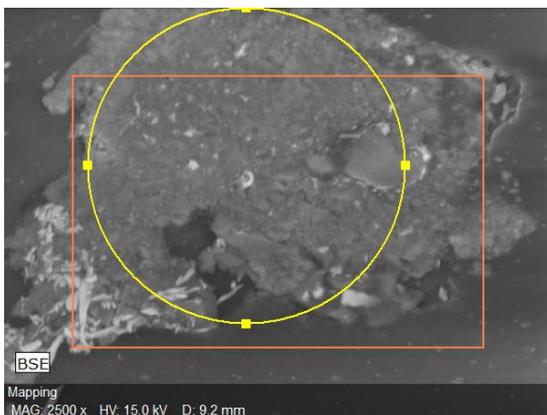


Figura XI.27: Resultado obtido por EDS para a amostra A1EEP2.

ANEXOS

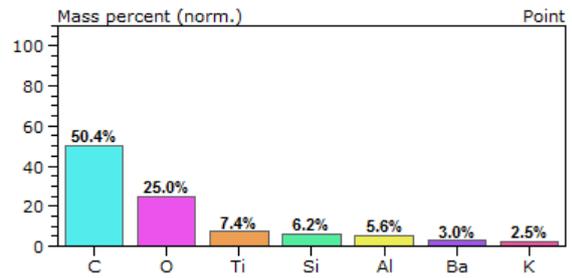
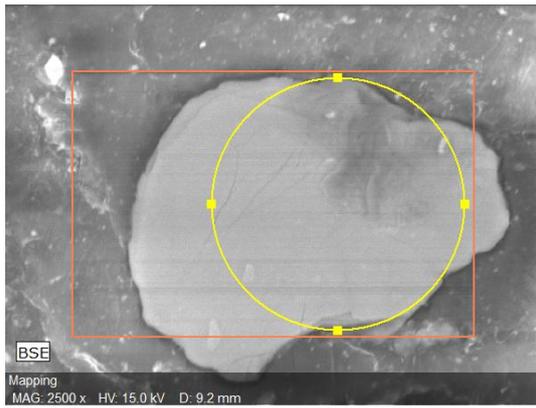


Figura XI.28: Resultado obtido por EDS para a amostra A2E2P1.

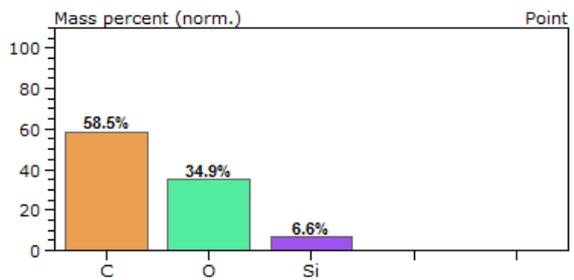
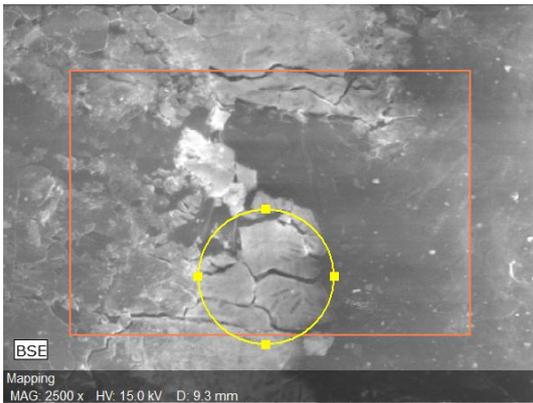


Figura XI.29: Resultado obtido por EDS para a amostra A2E2P2.

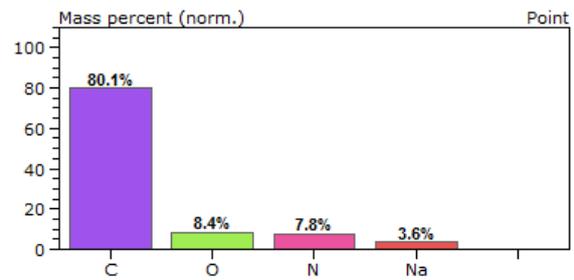
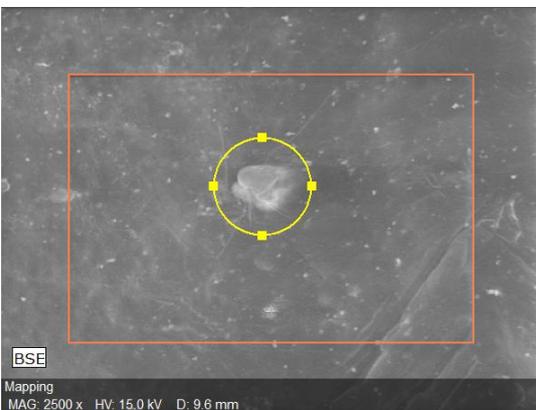


Figura XI.30: Resultado obtido por EDS para a amostra A3E1P1.

ANEXOS

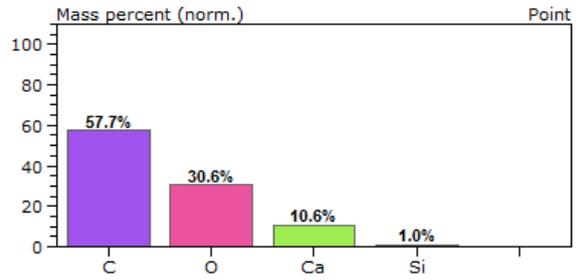


Figura XI.31: Resultado obtido por EDS para a amostra A3E1P2.

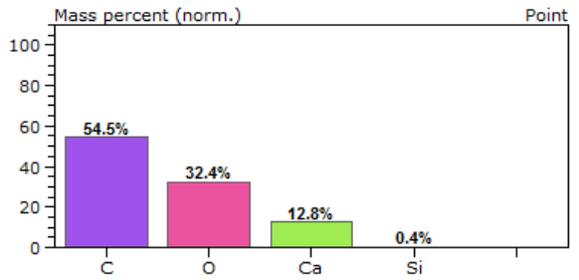
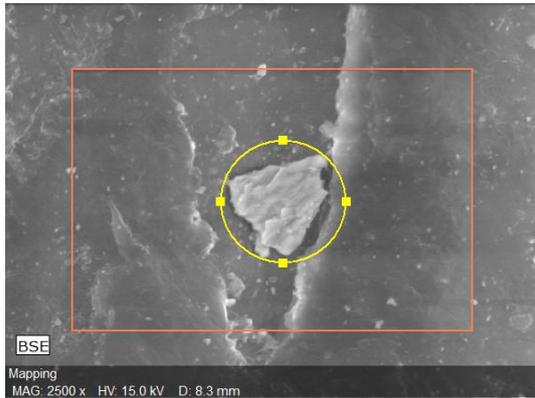


Figura XI.32: Resultado obtido por EDS para a amostra A4E2P1.

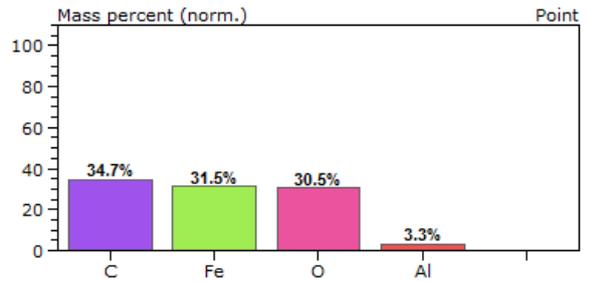
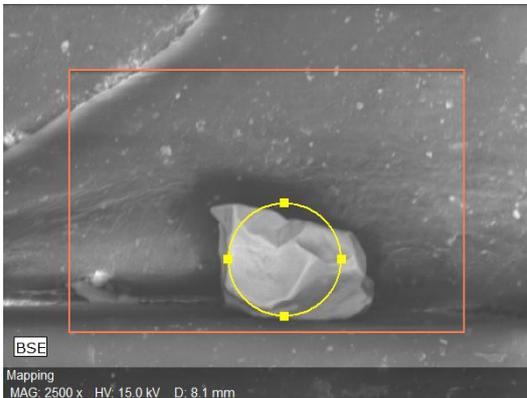


Figura XI.33: Resultado obtido por EDS para a amostra A4E2P2.

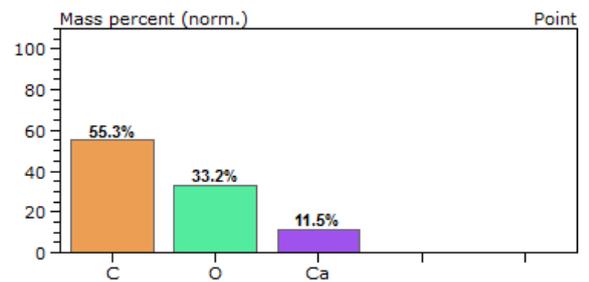


Figura XI.34: Resultado obtido por EDS para a amostra A5E1P1.

ANEXOS

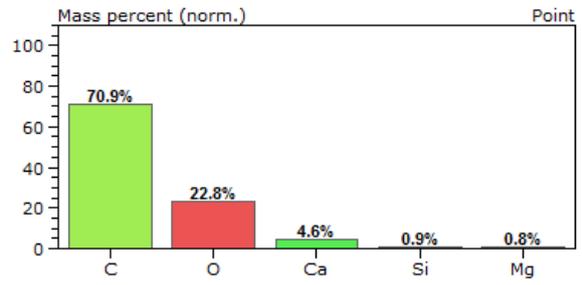
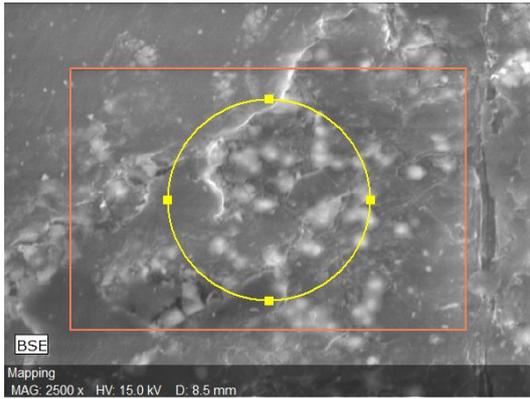


Figura XI.35: Resultado obtido por EDS para a amostra A5E1P2.

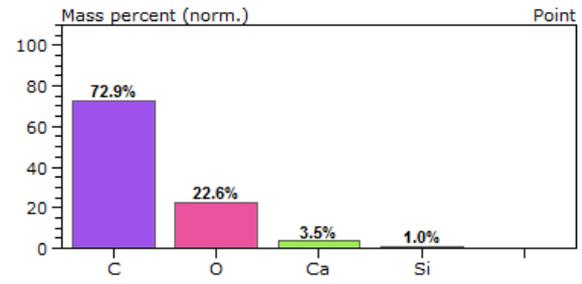
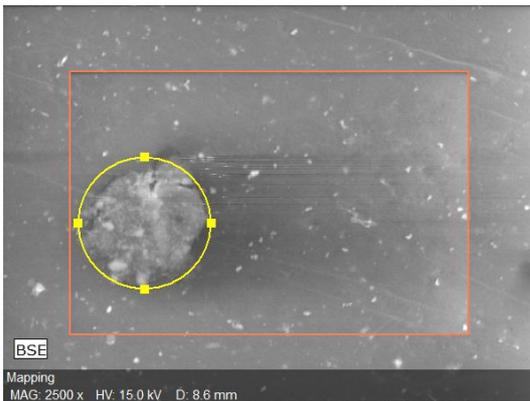


Figura XI.36: Resultado obtido por EDS para a amostra G1E3P3.

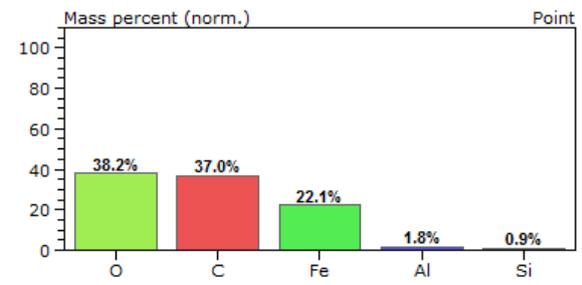
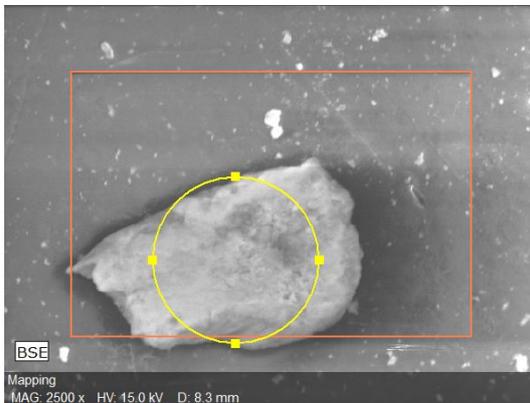


Figura XI.37: Resultado obtido por EDS para a amostra G3E3P3.

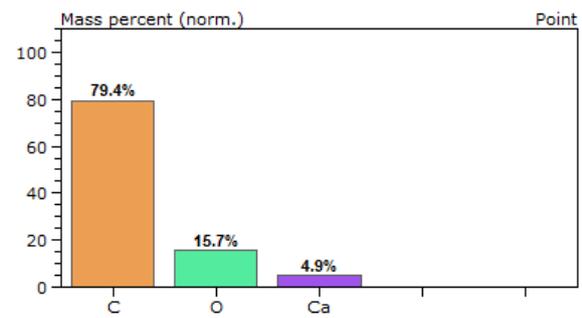
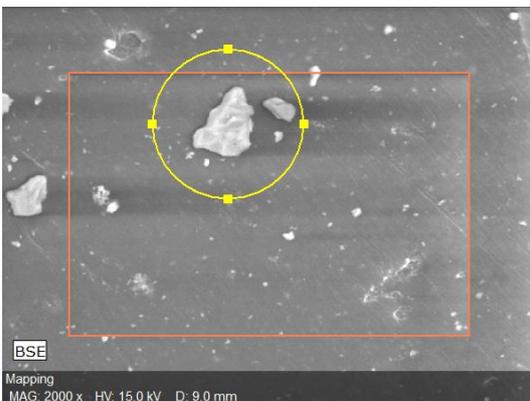


Figura XI.38: Resultado obtido por EDS para a amostra G5E3P3.

ANEXOS

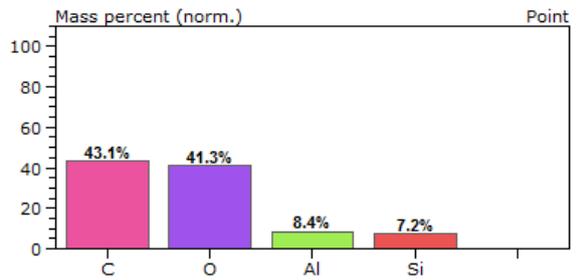
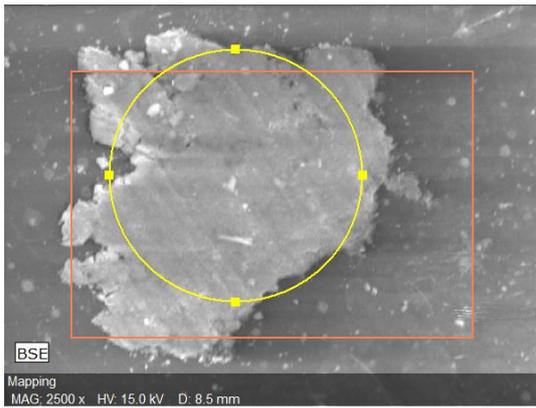


Figura XI.39: Resultado obtido por EDS para a amostra G3E1P3.

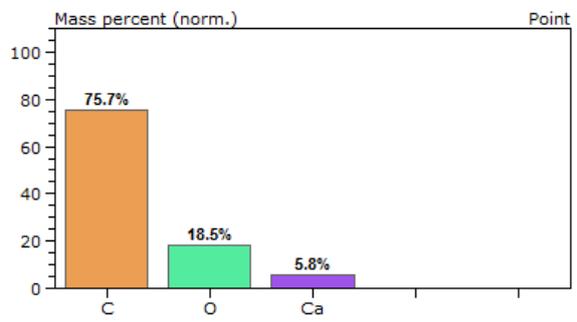
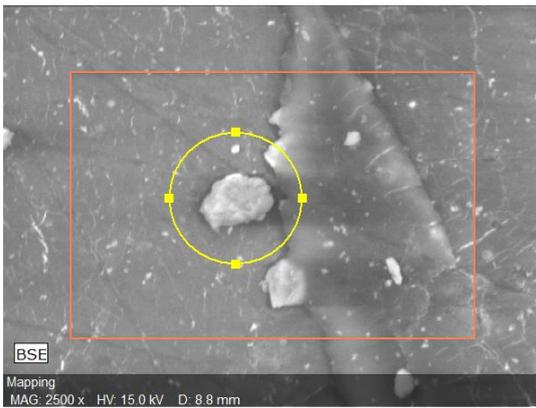


Figura XI.40: Resultado obtido por EDS para a amostra G5E1P3.

ANEXO XII – Resultados por TG

As Figuras de XII.1 a XII.18 apresentam as curvas TG obtidas do ensaio de decomposição, para as amostras antes e após envelhecimento acelerado nas Etapas 1, 2 e 3.

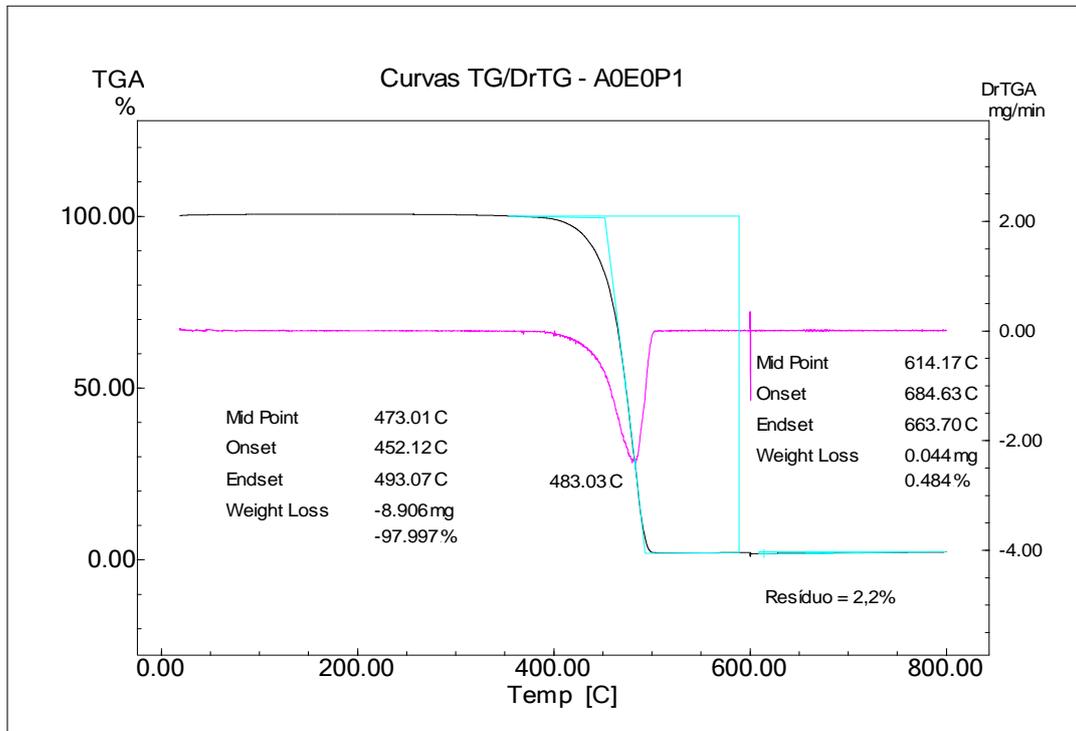


Figura XII.1: Curvas TG/DrTG para a amostra não envelhecida (AE0P1).

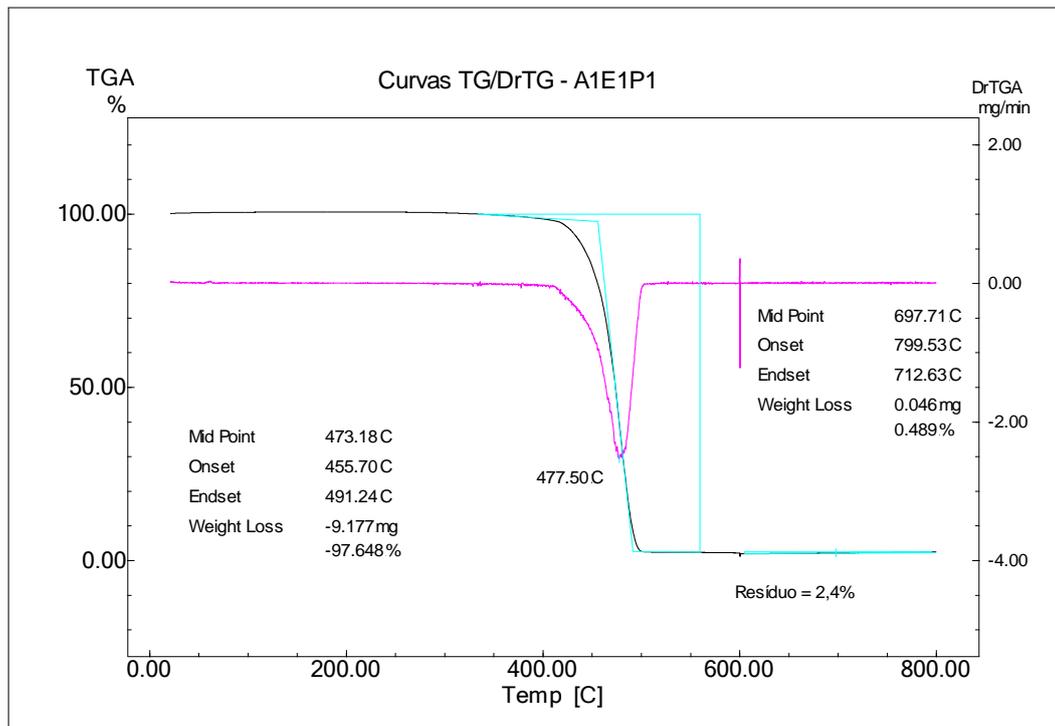


Figura XII.2: Curvas TG/DrTG para a amostra A1E1P1.

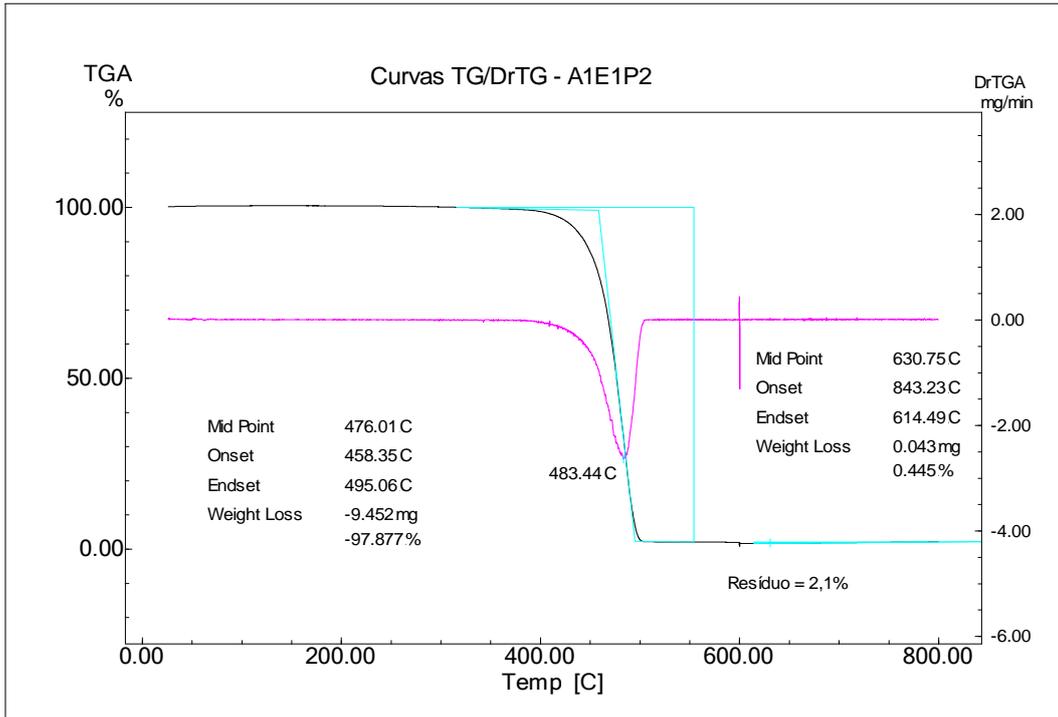


Figura XII.3: Curvas TG/DrTG para a amostra A1E1P2.

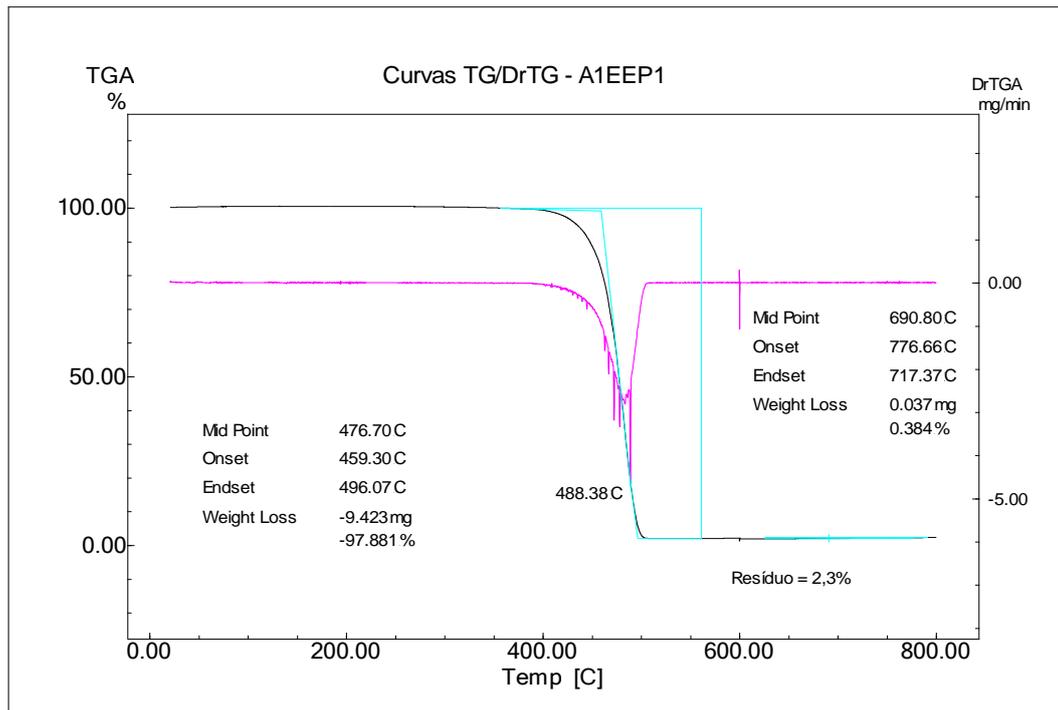


Figura XII.4: Curvas TG/DrTG para a amostra A1EEP1.

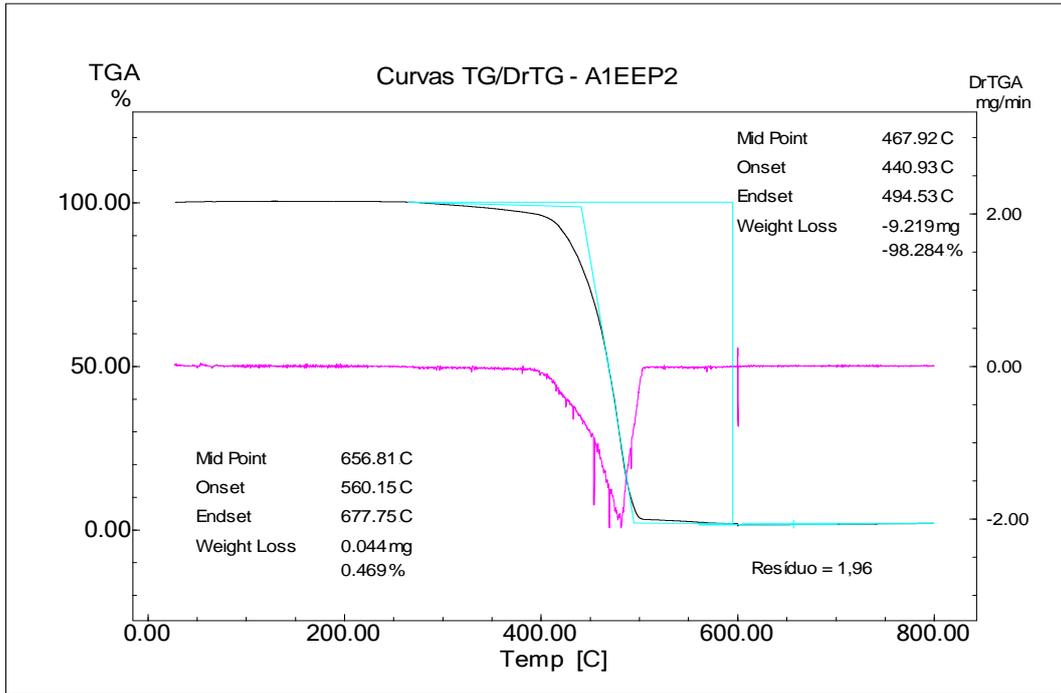


Figura XII.5: Curvas TG/DrTG para a amostra A1EEP2.

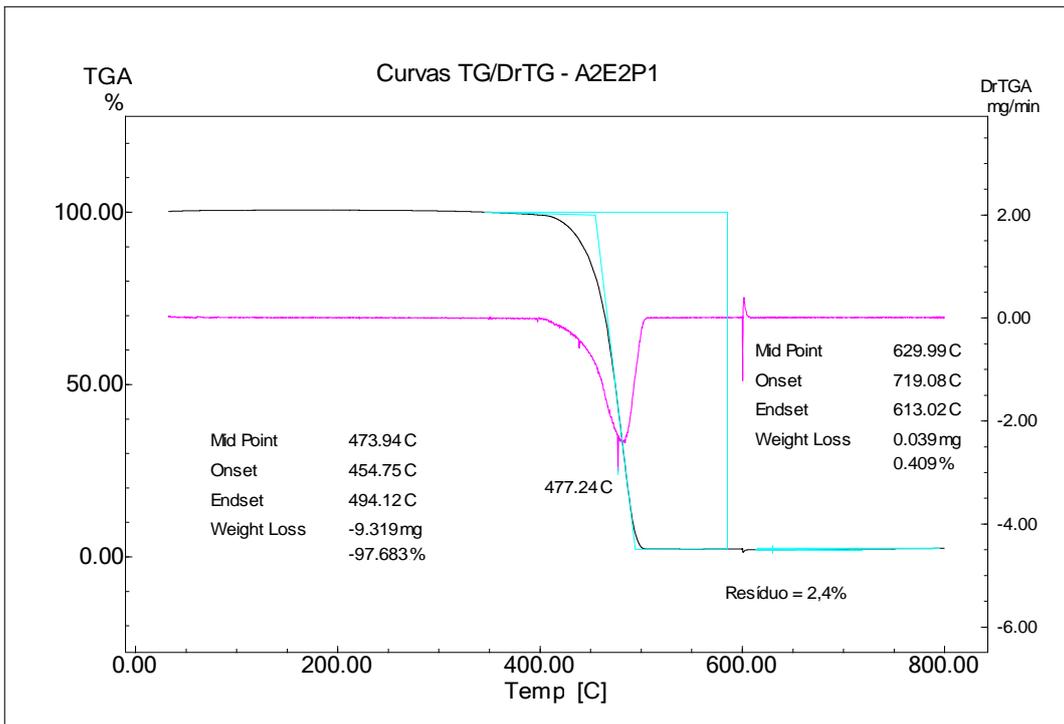


Figura XII.6: Curvas TG/DrTG para a amostra A2E2P1.

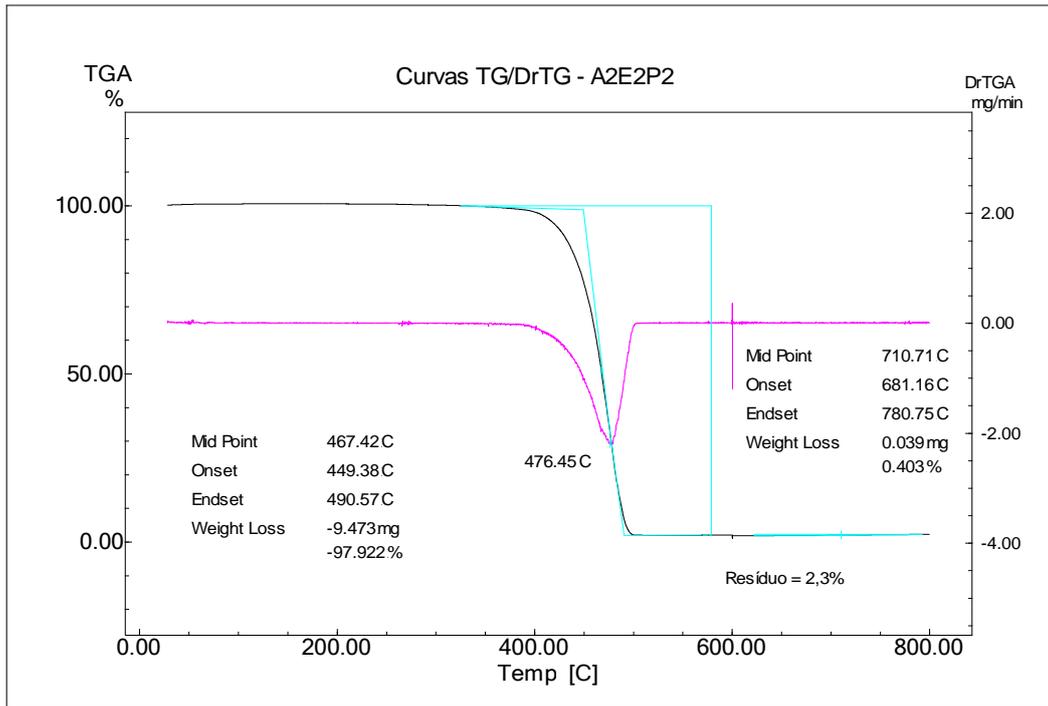


Figura XII.7: Curvas TG/DrTG para a amostra A2E2P2.

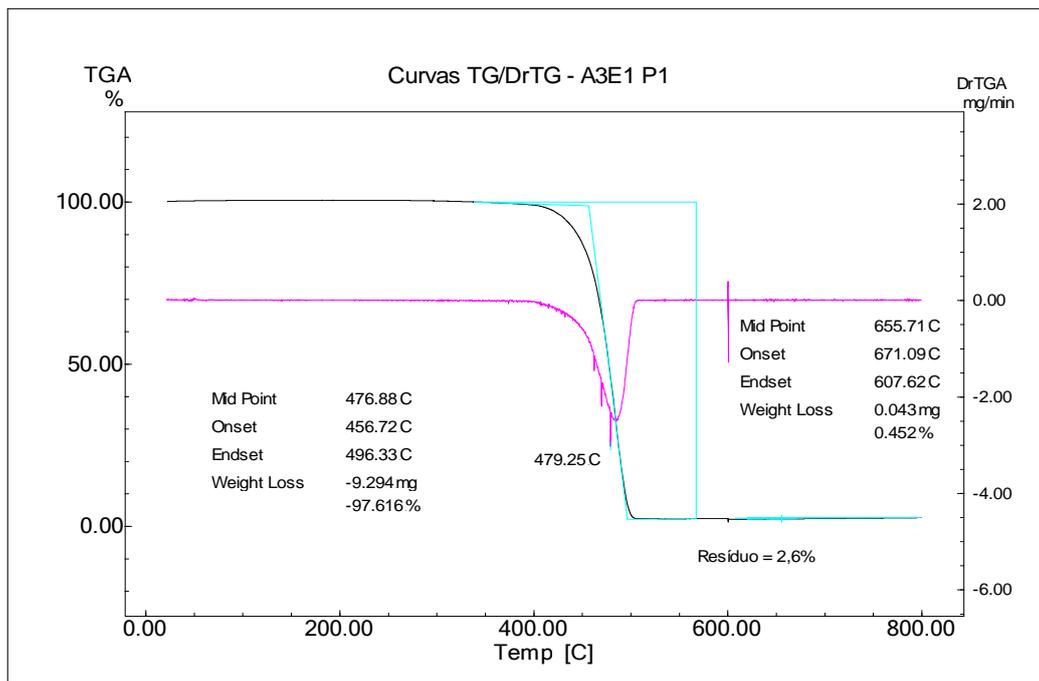


Figura XII.8: Curvas TG/DrTG para a amostra A3E1P1.

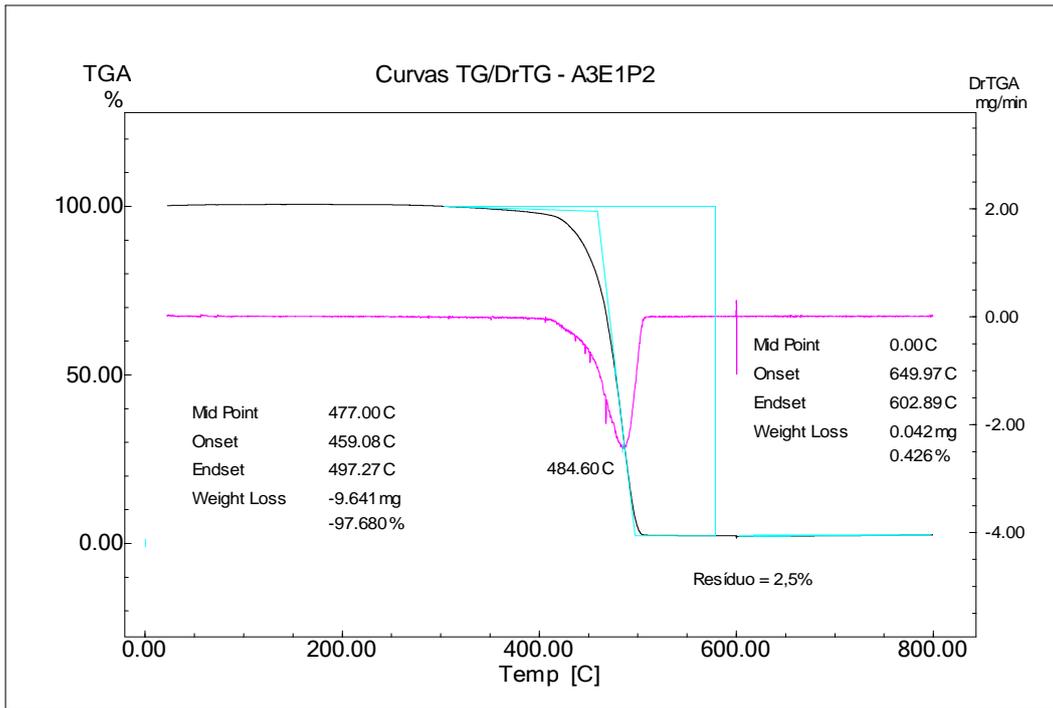


Figura XII.9: Curvas TG/DrTG para a amostra A3E1P2.

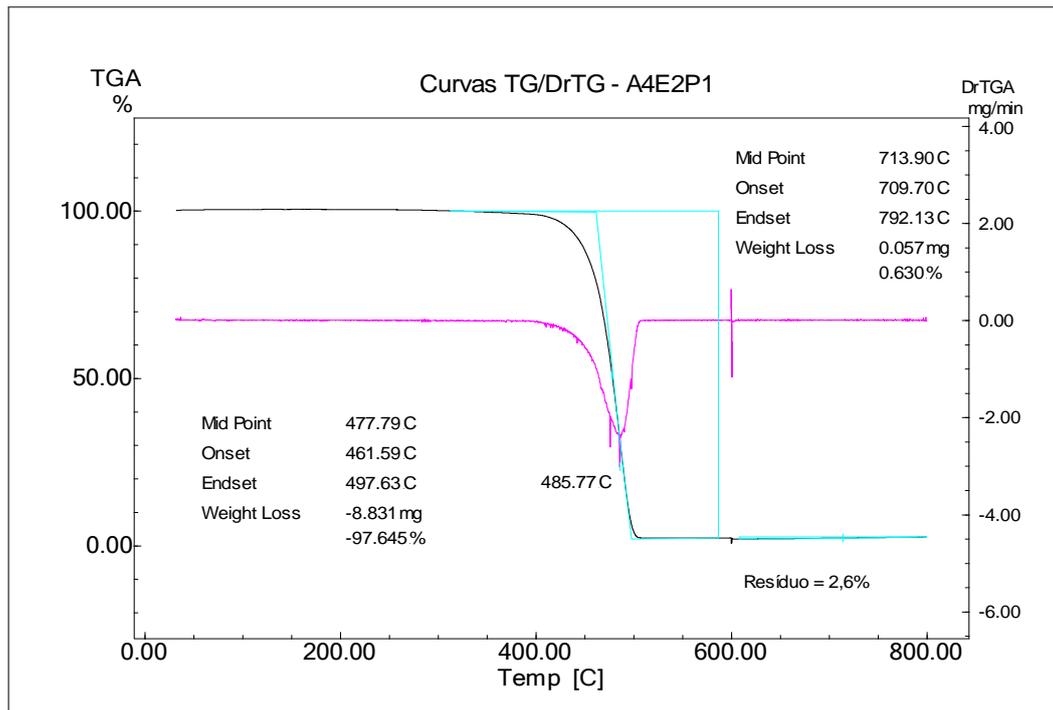


Figura XII.10: Curvas TG/DrTG para a amostra A4E2P1.

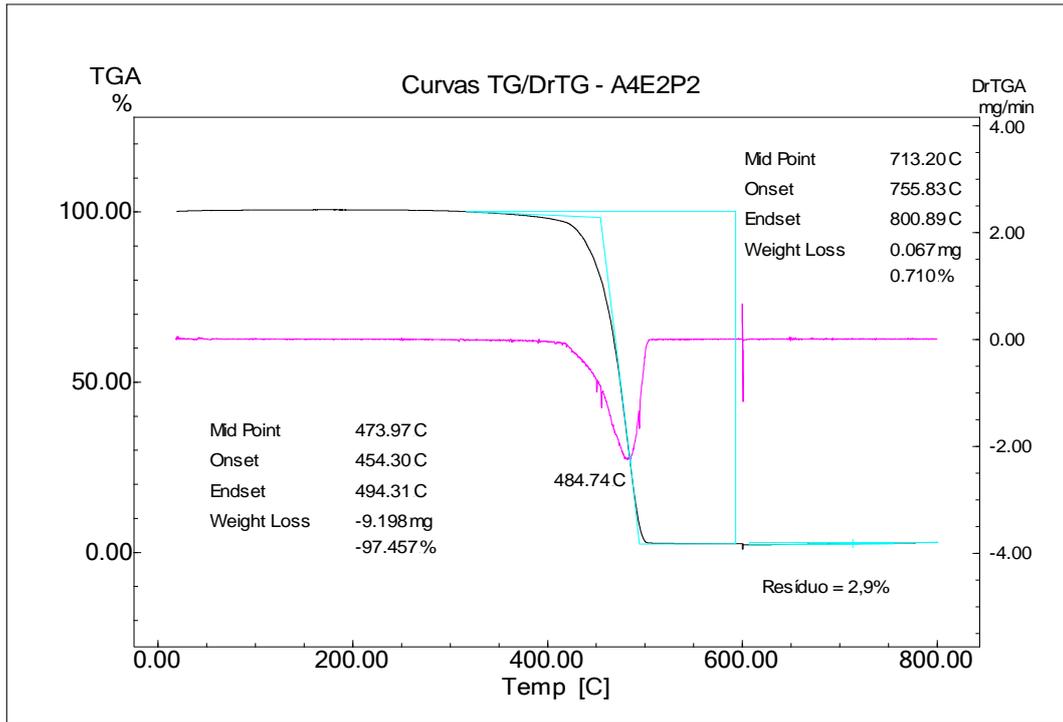


Figura XII.11: Curvas TG/DrTG para a amostra A4E2P2.

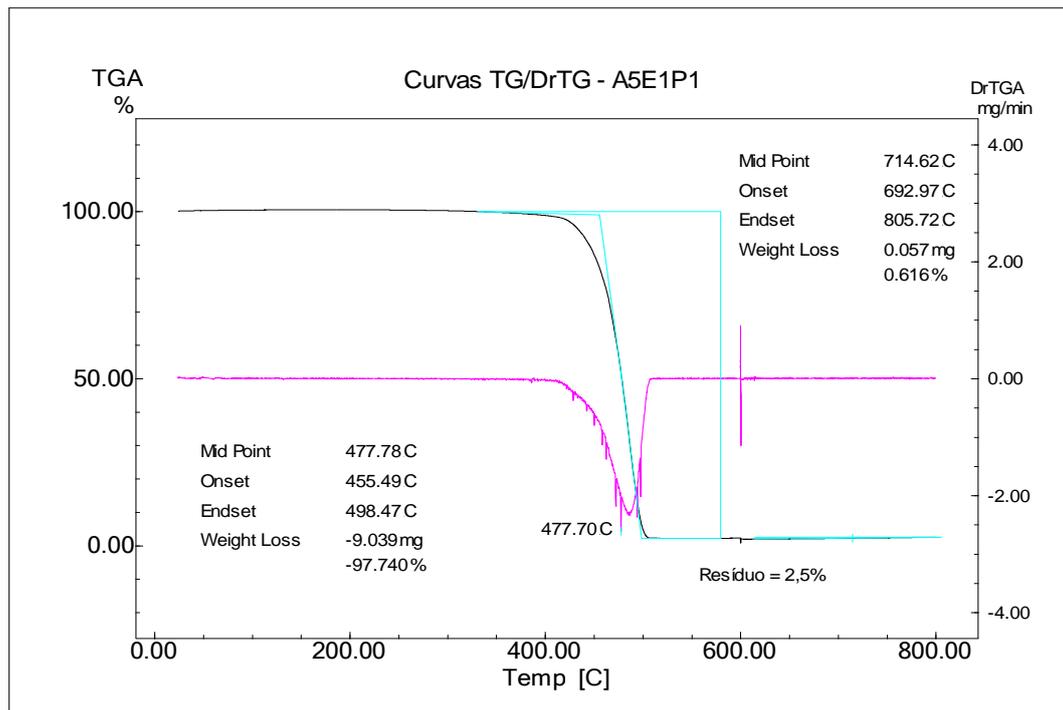


Figura XII.12: Curvas TG/DrTG para a amostra A5E1P1.

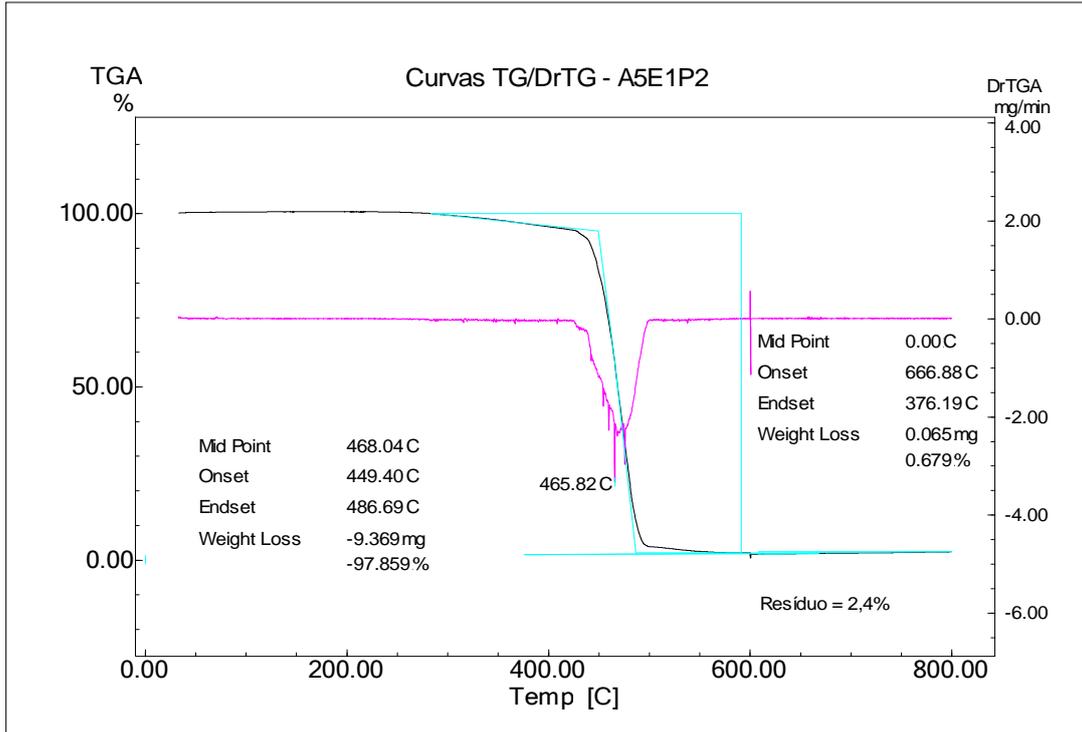


Figura XII.13: Curvas TG/DrTG para a amostra A5E1P2.

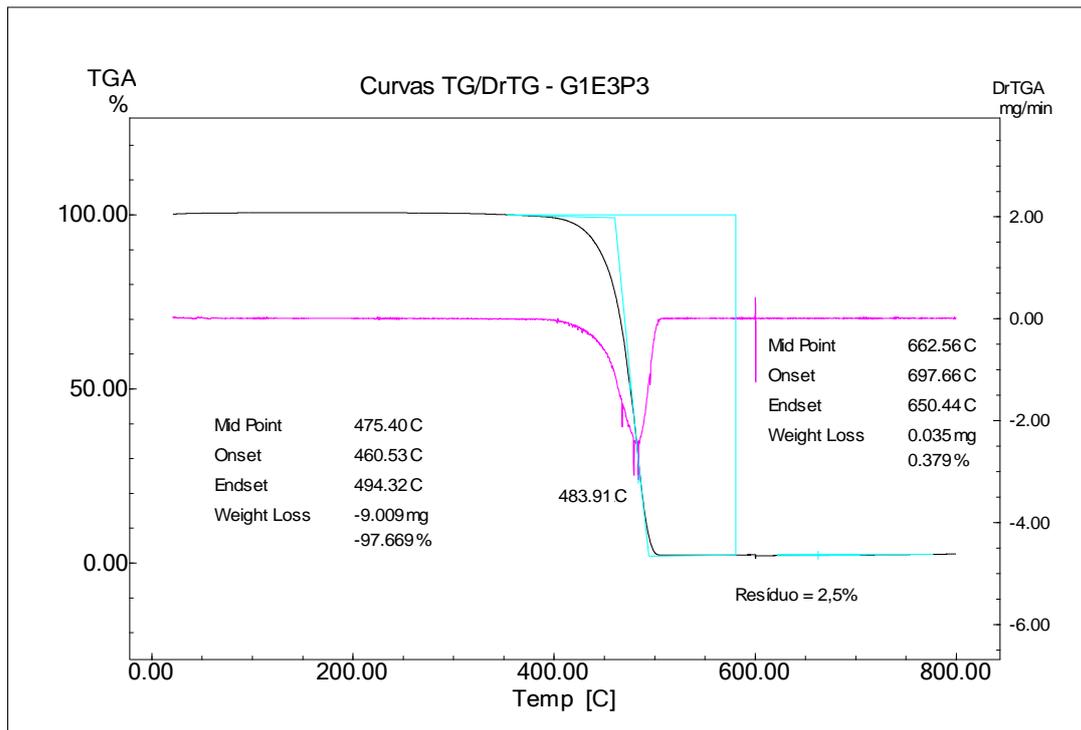


Figura XII.14: Curvas TG/DrTG para a amostra G1E3P3.

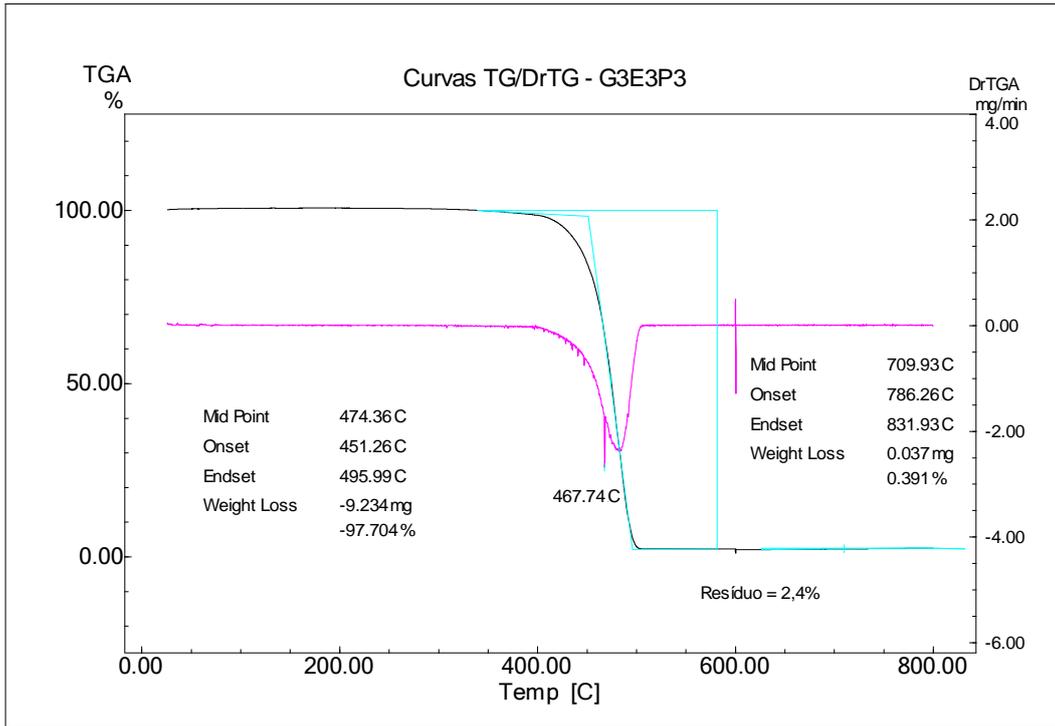


Figura XII.15: Curvas TG/DrTG para a amostra G3E3P3.

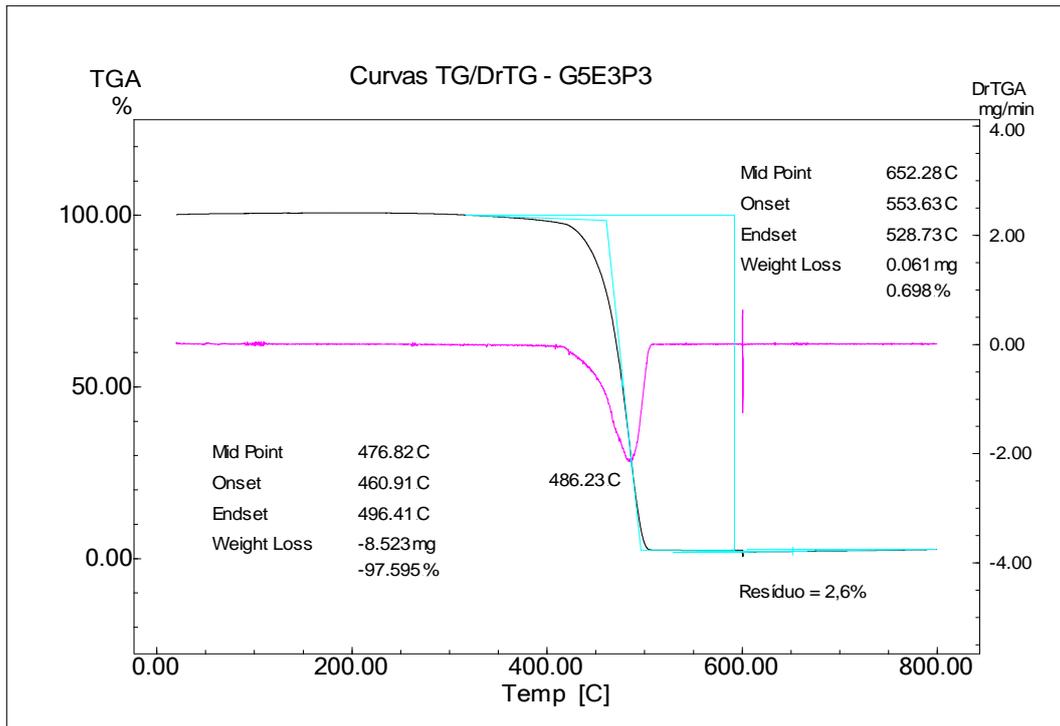


Figura XII.16: Curvas TG/DrTG para a amostra G5E3P3.

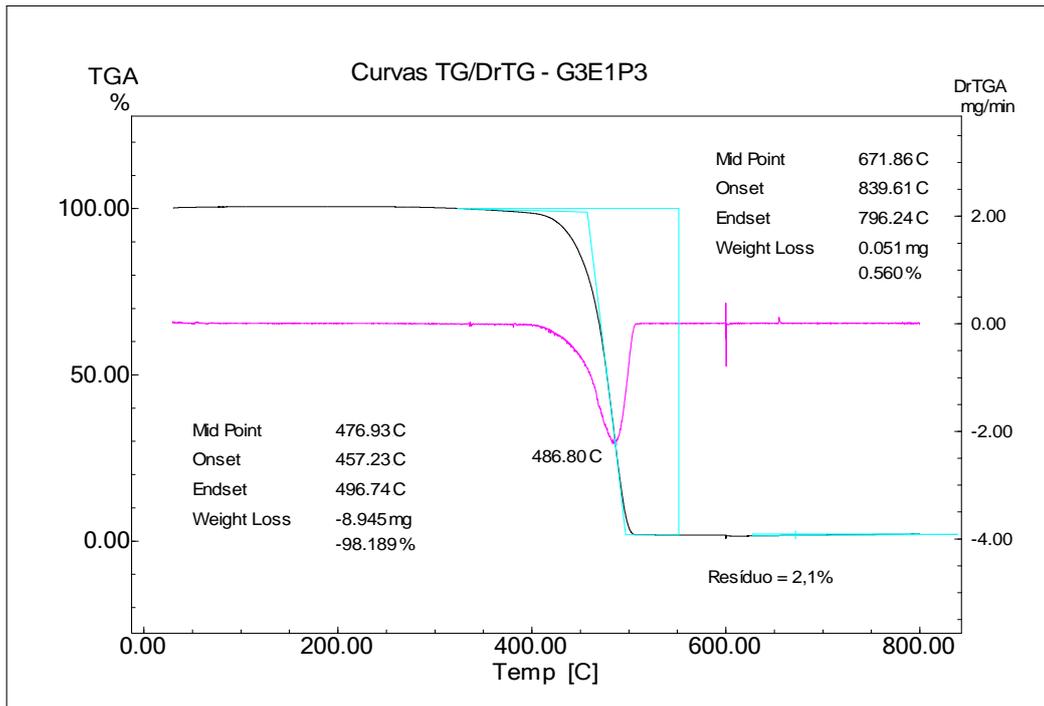


Figura XII.17: Curvas TG/DrTG para a amostra G3E1P3.

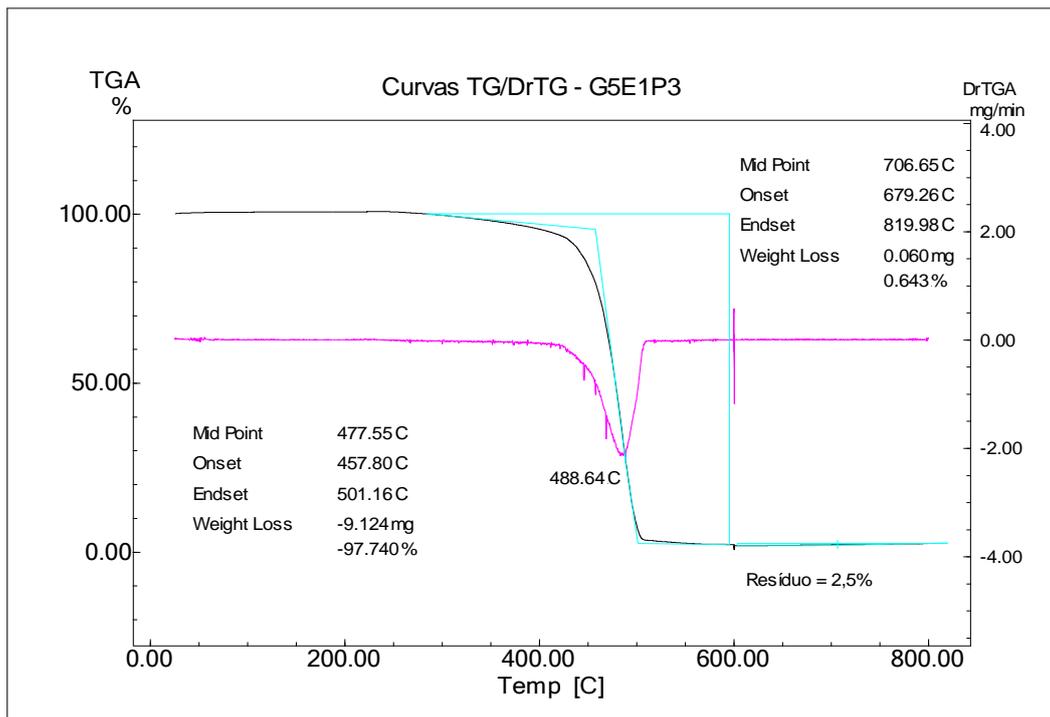


Figura XII.18: Curvas TG/DrTG para a amostra G5E1P3.

A Figura XII.19 apresenta as curvas do tempo de vida útil em função da temperatura, para as amostras envelhecidas na Etapa 1 (formato gravata) e amostra não envelhecida.

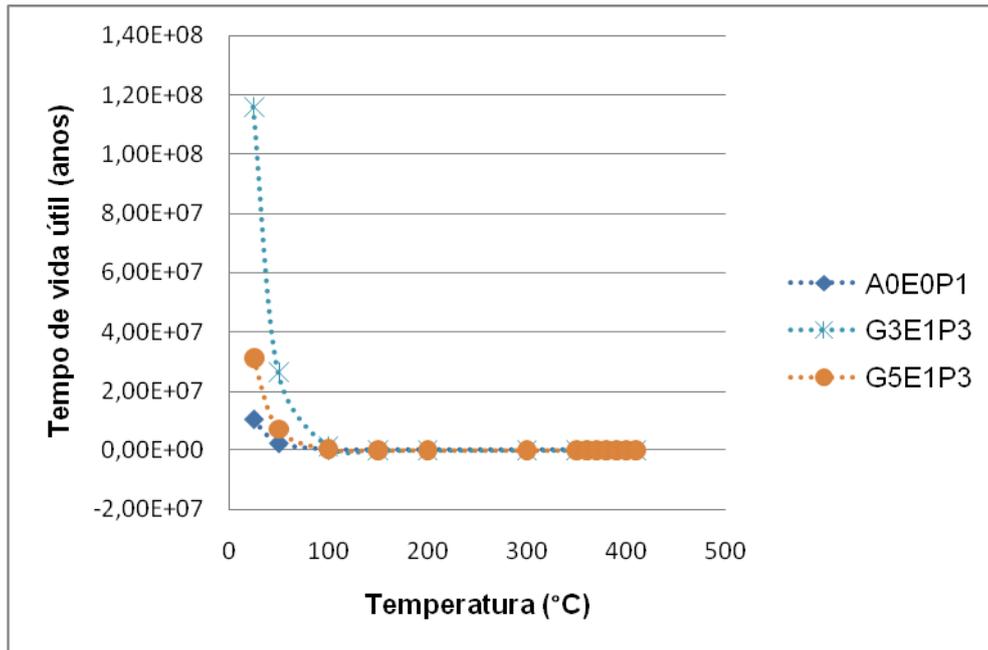


Figura XII.19: Comparação entre as curvas de tempo de vida útil em função da temperatura para as amostras envelhecidas na Etapa 1, no formato de corpo de prova gravata, e a amostra não envelhecida.

ANEXO XIII – Resultados por DSC

As Figuras de XIII.1 a XIII.56 apresentam as curvas obtidas no ensaio de DSC para as amostras não envelhecida e envelhecidas nas Etapas 1, 2 e 3.

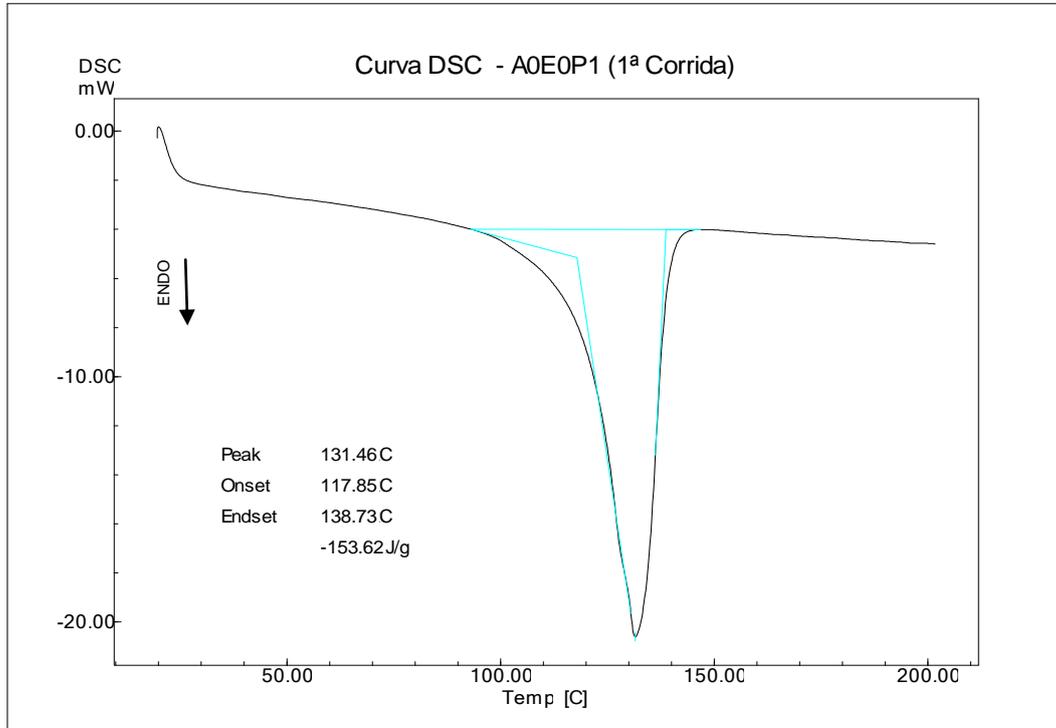


Figura XIII.1: Curva DSC para a amostra não envelhecida A0E0P1 (1ª corrida).

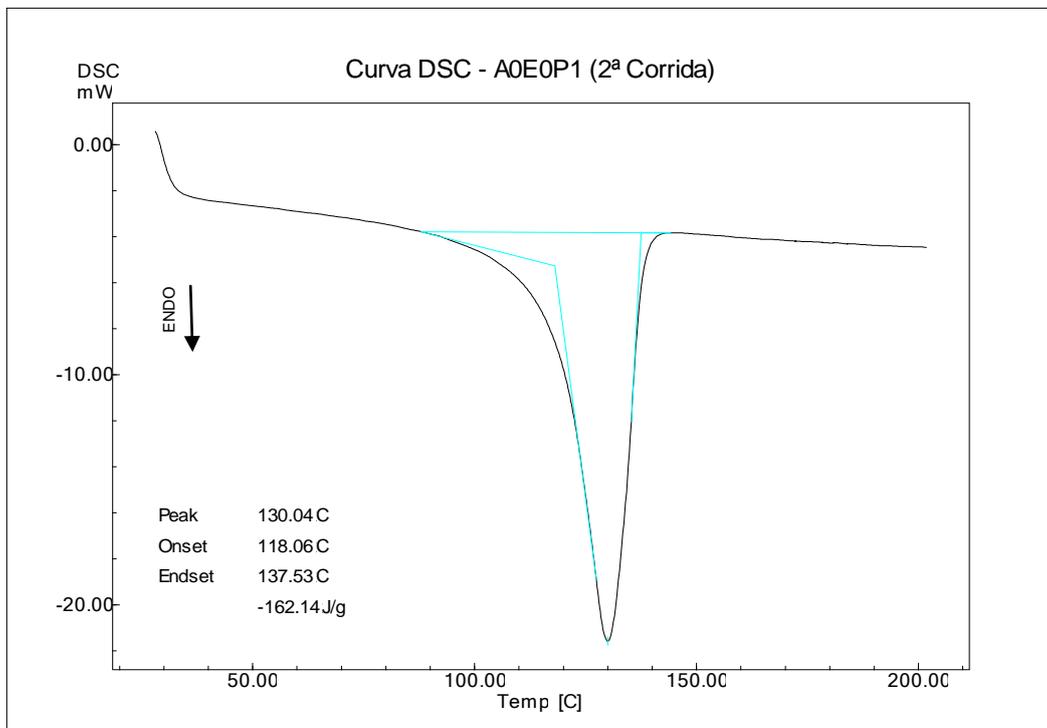


Figura XIII.2: Curva DSC para a amostra não envelhecida A0E0P1 (2ª corrida).

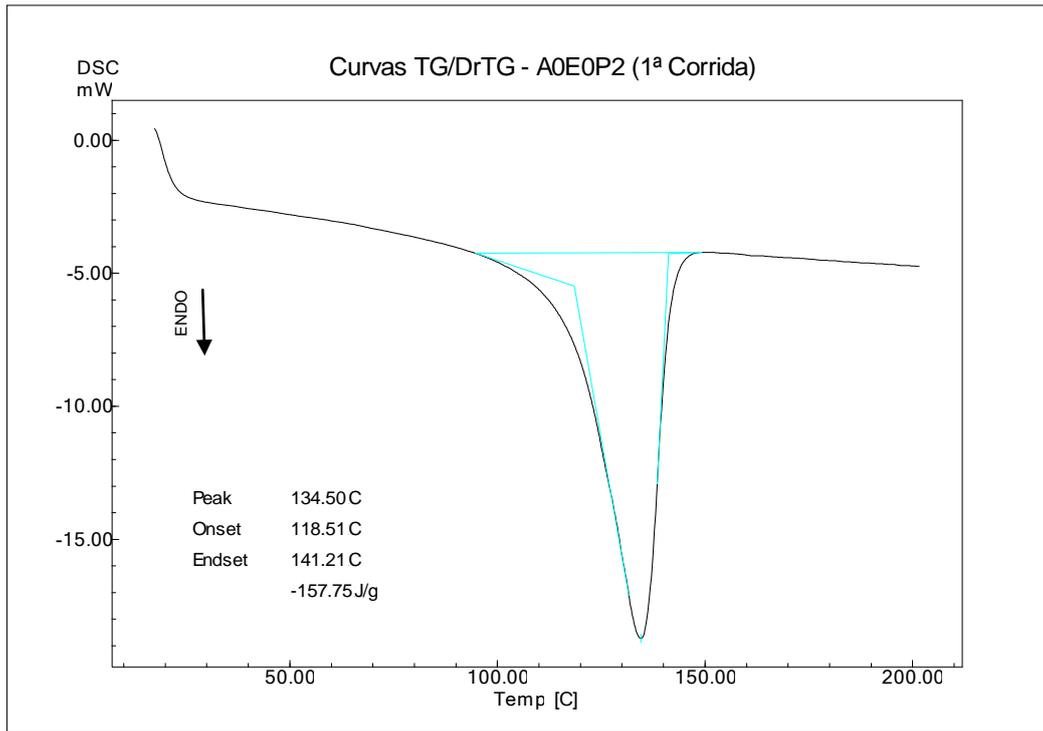


Figura XIII.3: Curva DSC para a amostra não envelhecida A0E0P2 (1ª corrida).

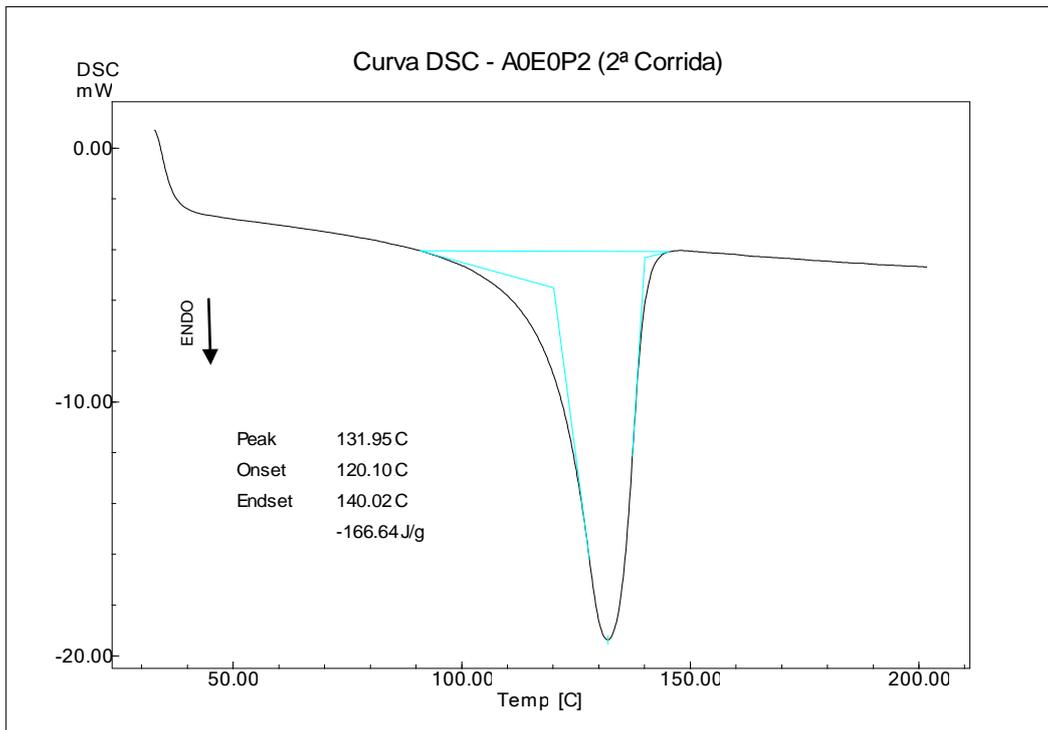


Figura XIII.4: Curva DSC para a amostra não envelhecida A0E0P2 (2ª corrida).

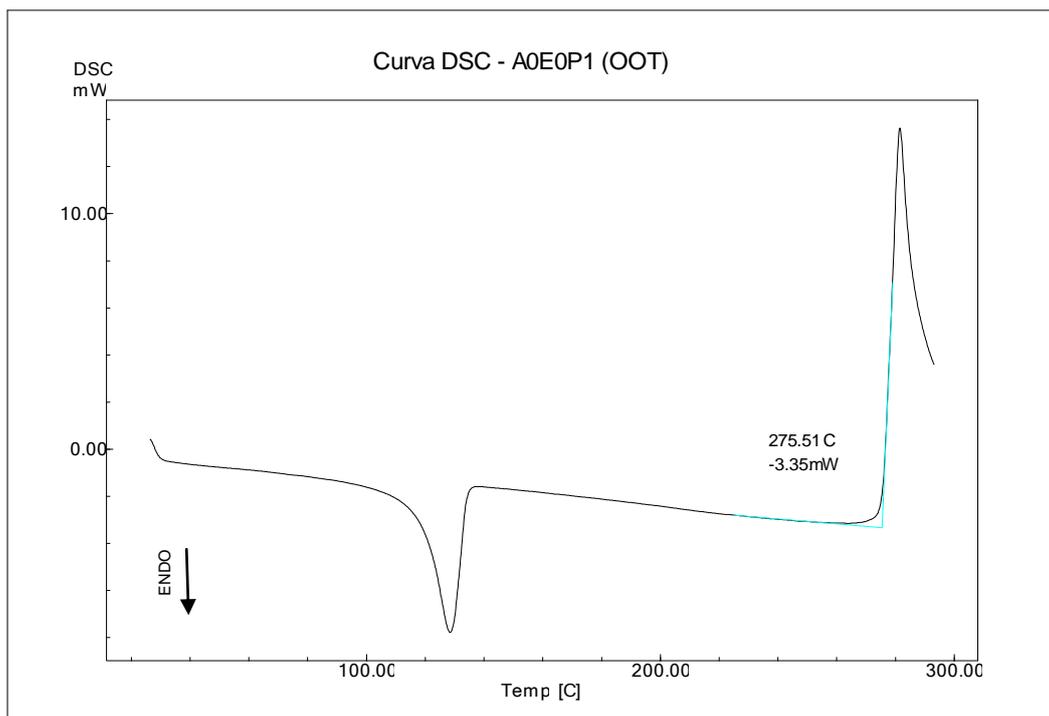


Figura XIII.5: Curva DSC (ensaio OOT) para a amostra não envelhecida A0E0P1.

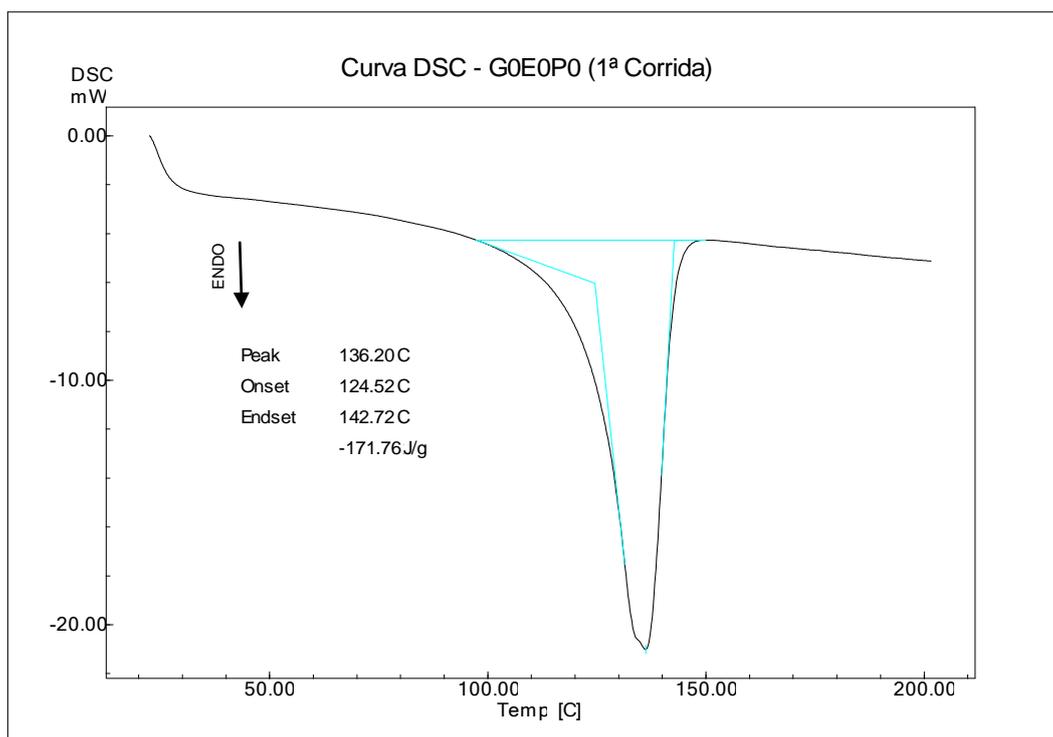


Figura XIII.6: Curva DSC para a amostra tempo zero G0E0P0 (1ª corrida).

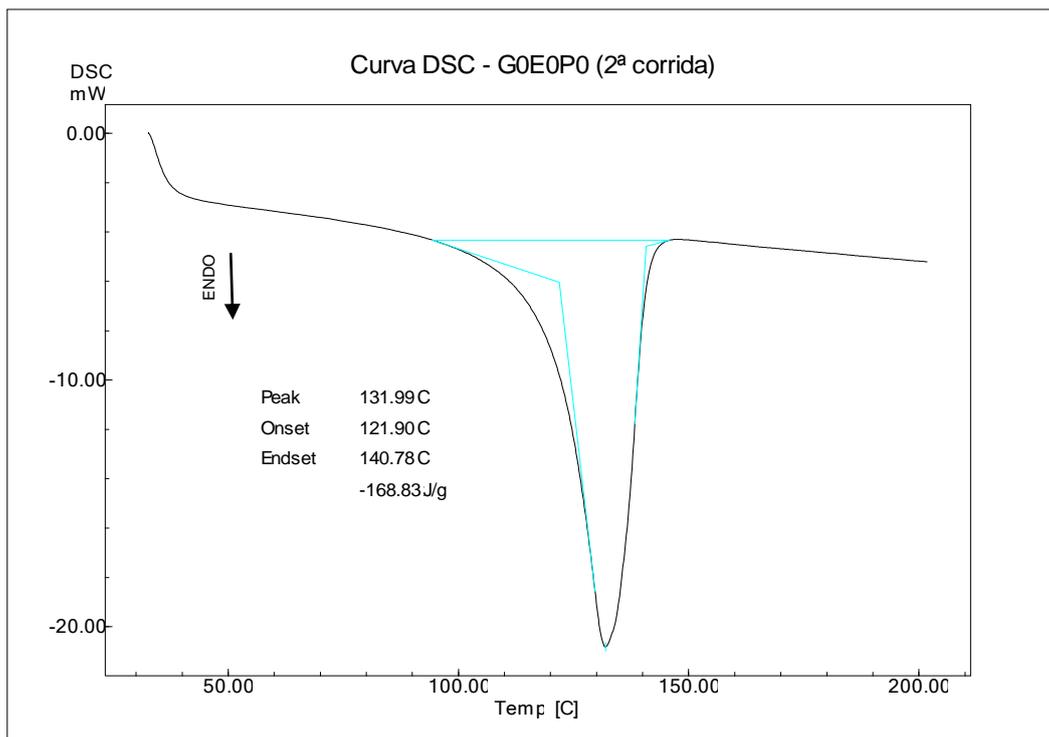


Figura XIII.7: Curva DSC para a amostra tempo zero G0E0P0 (2ª corrida).

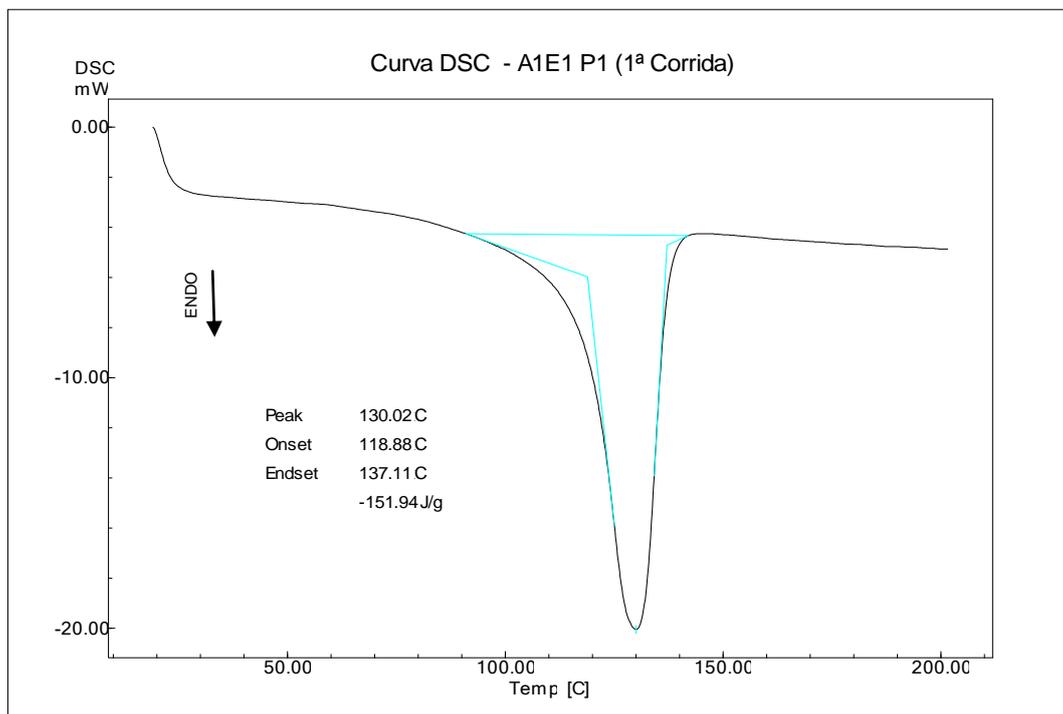


Figura XIII.8: Curva DSC para a amostra A1E1P1 (1ª corrida).

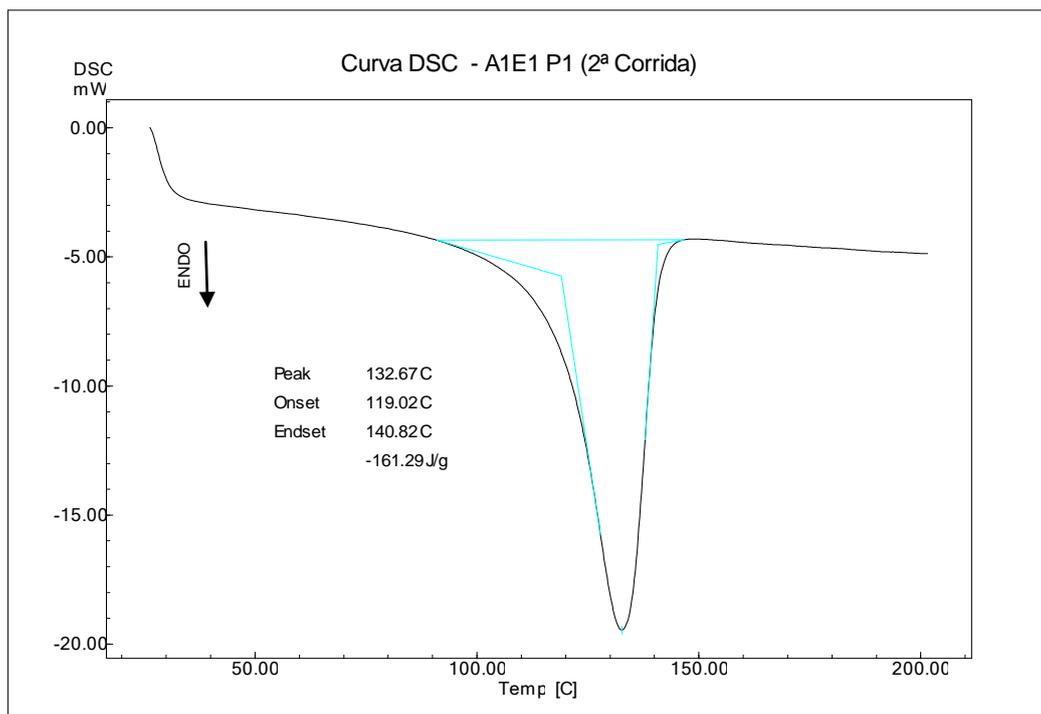


Figura XIII.9: Curva DSC para a amostra A1E1P1 (2ª corrida).

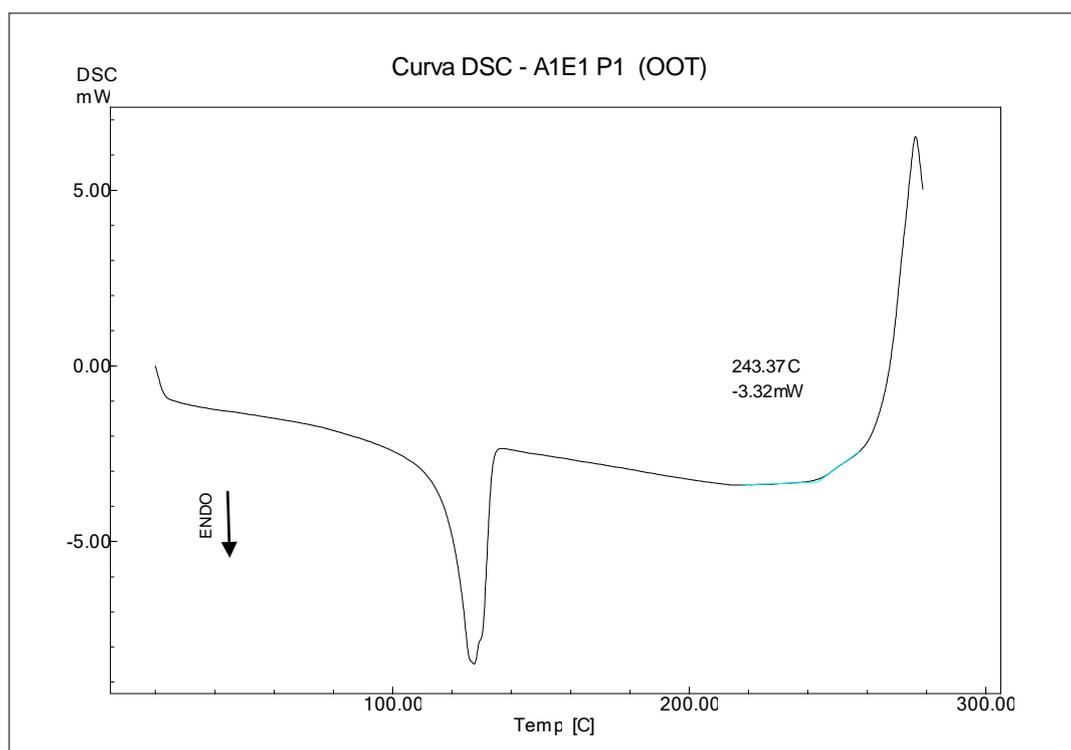


Figura XIII.10: Curva DSC (ensaio OOT) para a amostra A1E1P1.

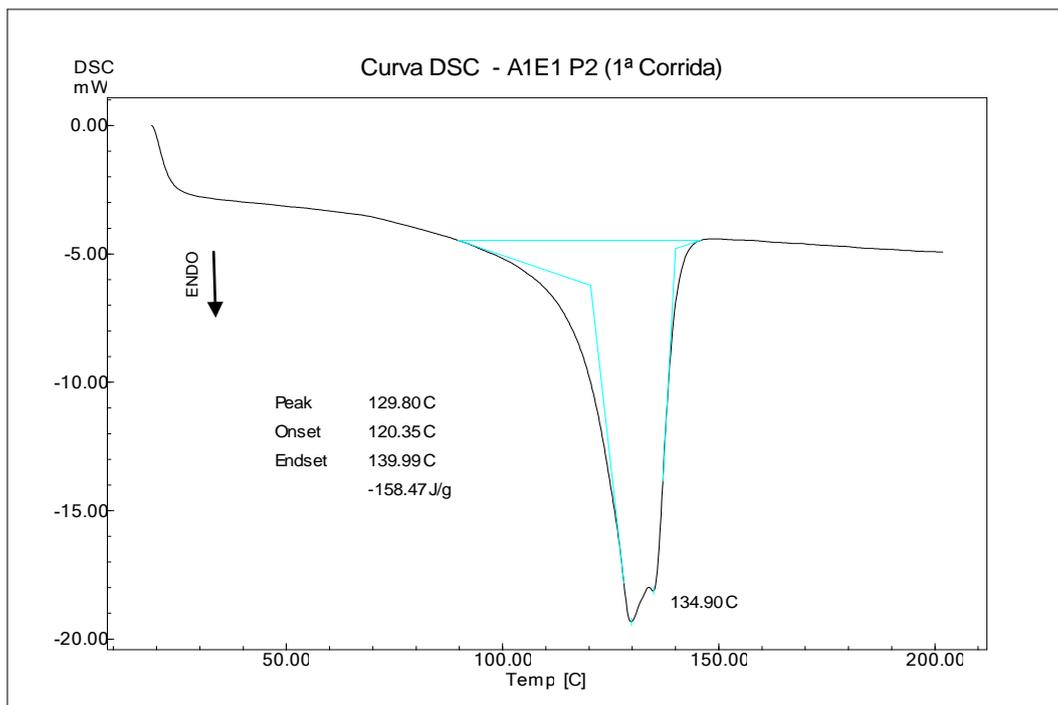


Figura XIII.11: Curva DSC para a amostra A1E1P2 (1ª corrida).

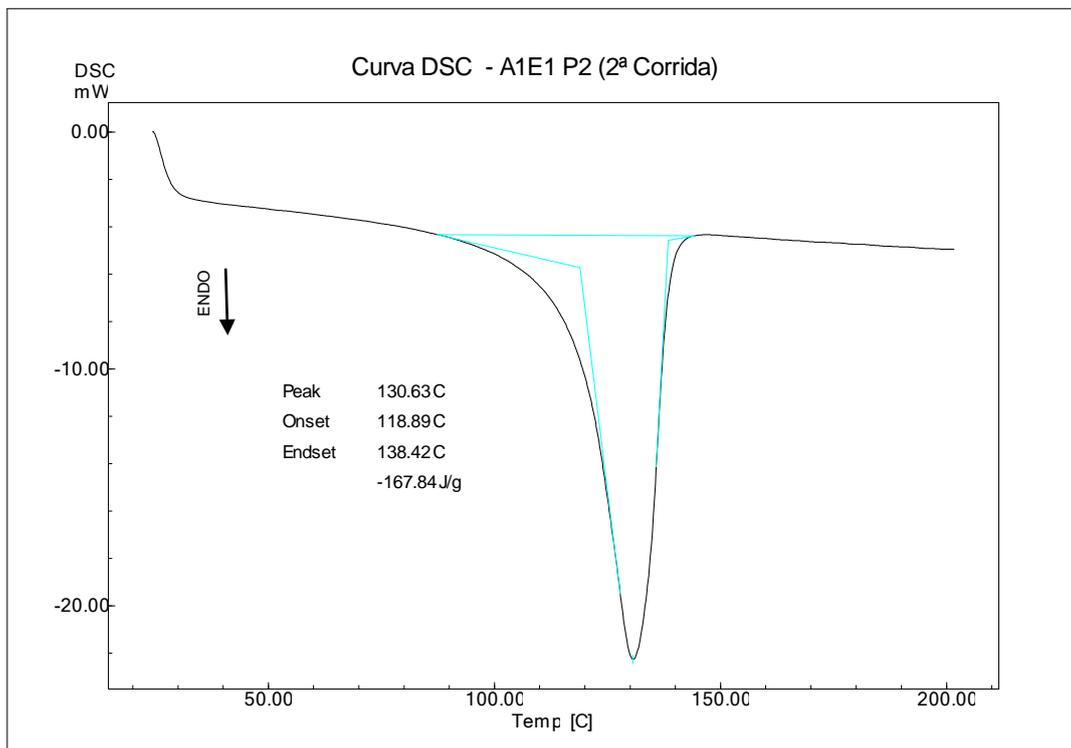


Figura XIII.12: Curva DSC para a amostra A1E1P2 (2ª corrida).

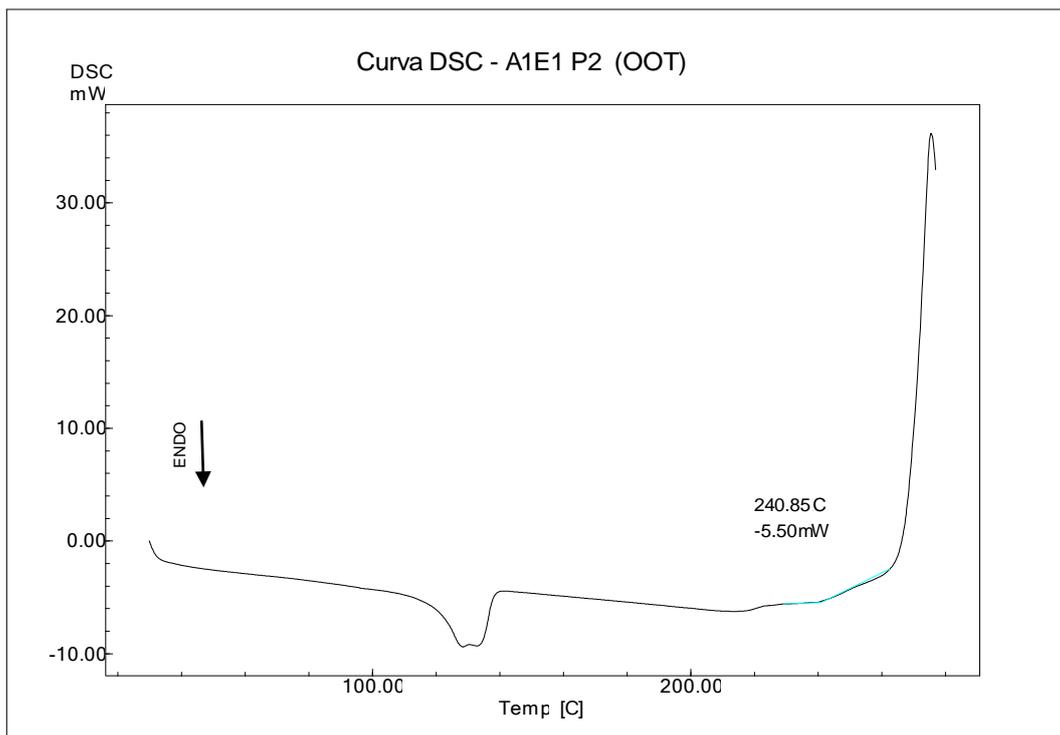


Figura XIII.13: Curva DSC (ensaio OOT) para a amostra A1E1P2.

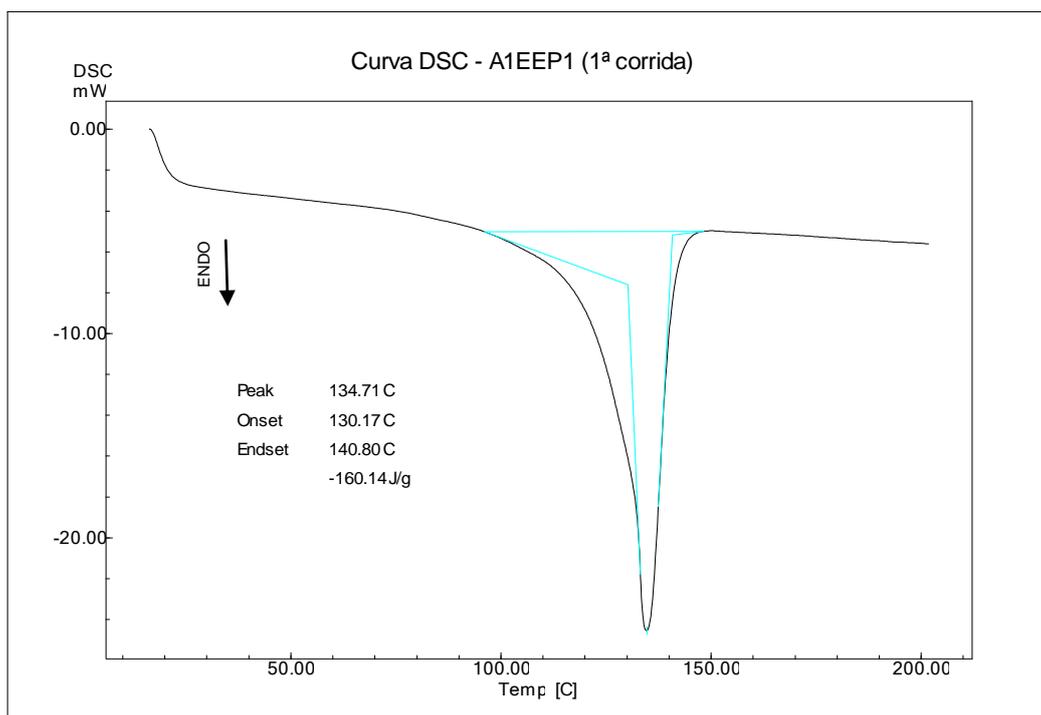


Figura XIII.14: Curva DSC para a amostra 200hs A1EEP1 (1ª corrida).

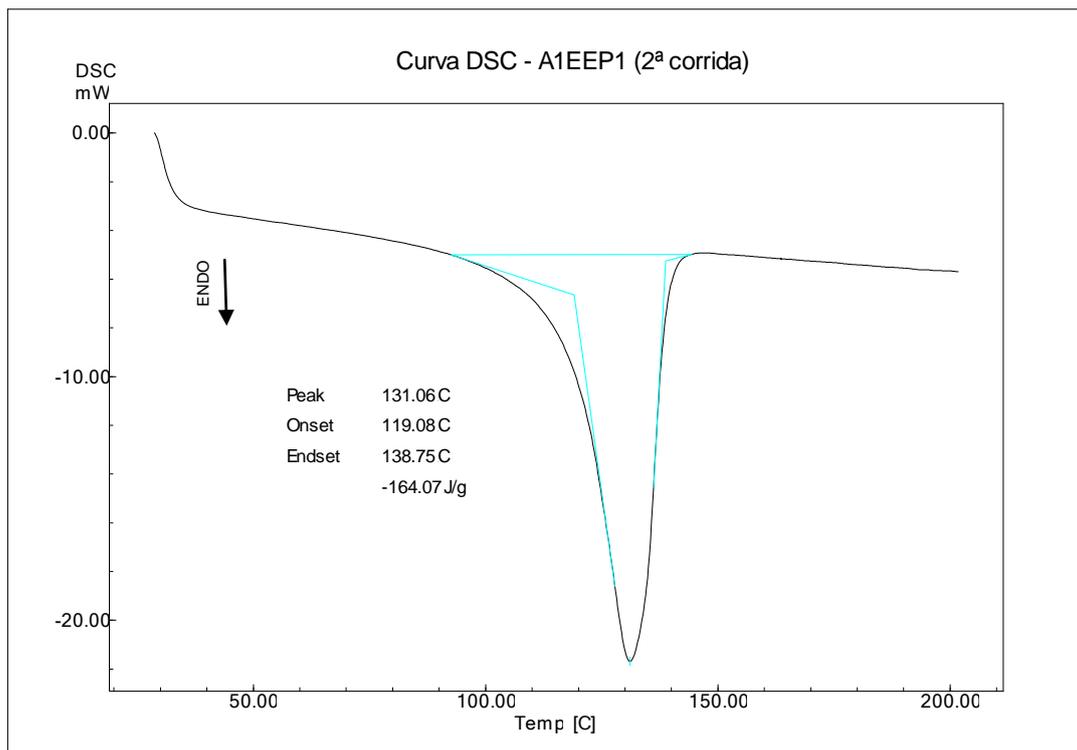


Figura XIII.15: Curva DSC para a amostra A1EEP1 (2ª corrida).

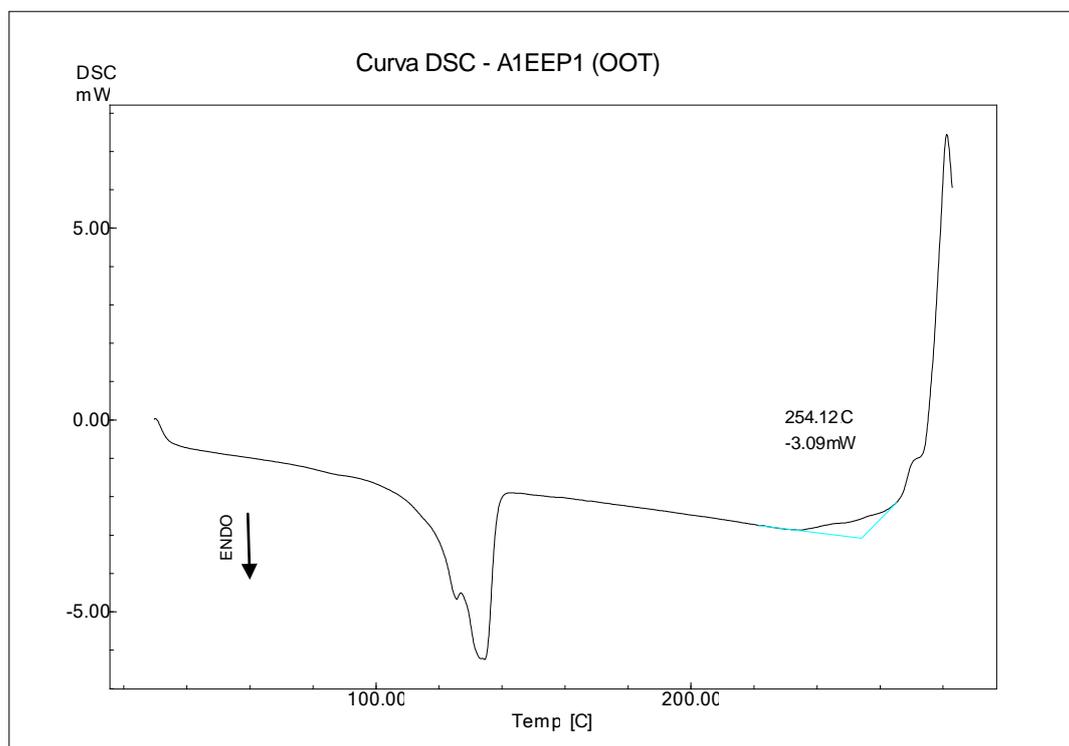


Figura XIII.16: Curva DSC (ensaio OOT) para a amostra A1EEP1.

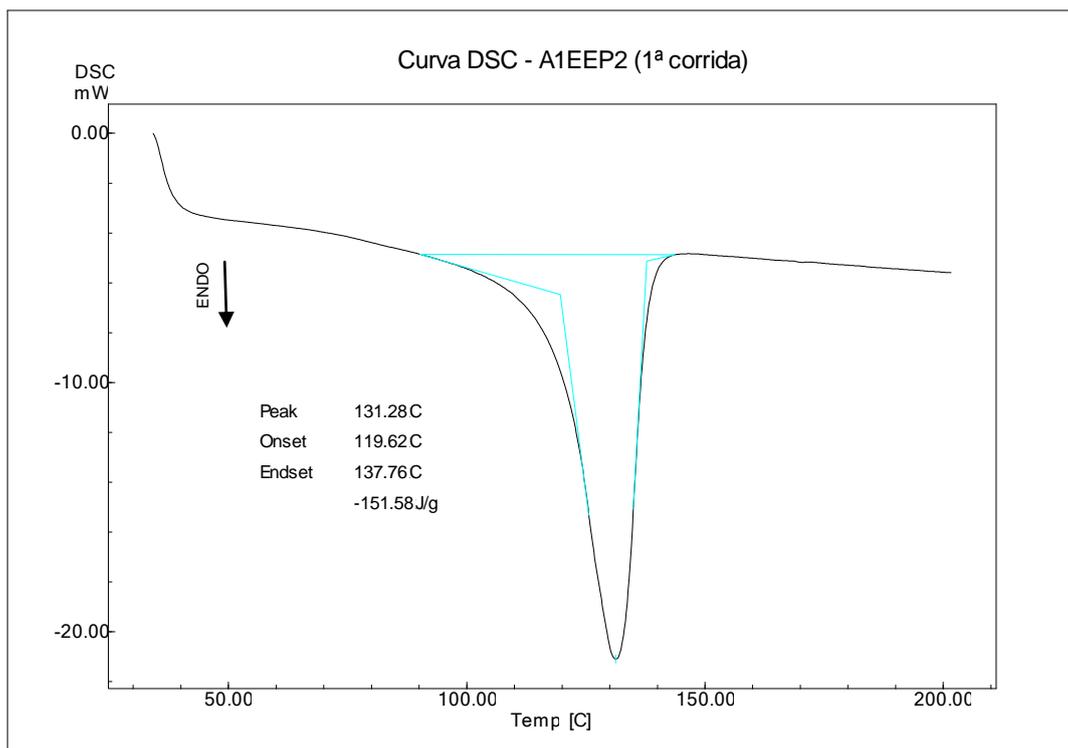


Figura XIII.17: Curva DSC para a amostra A1EEP2 (1ª corrida).

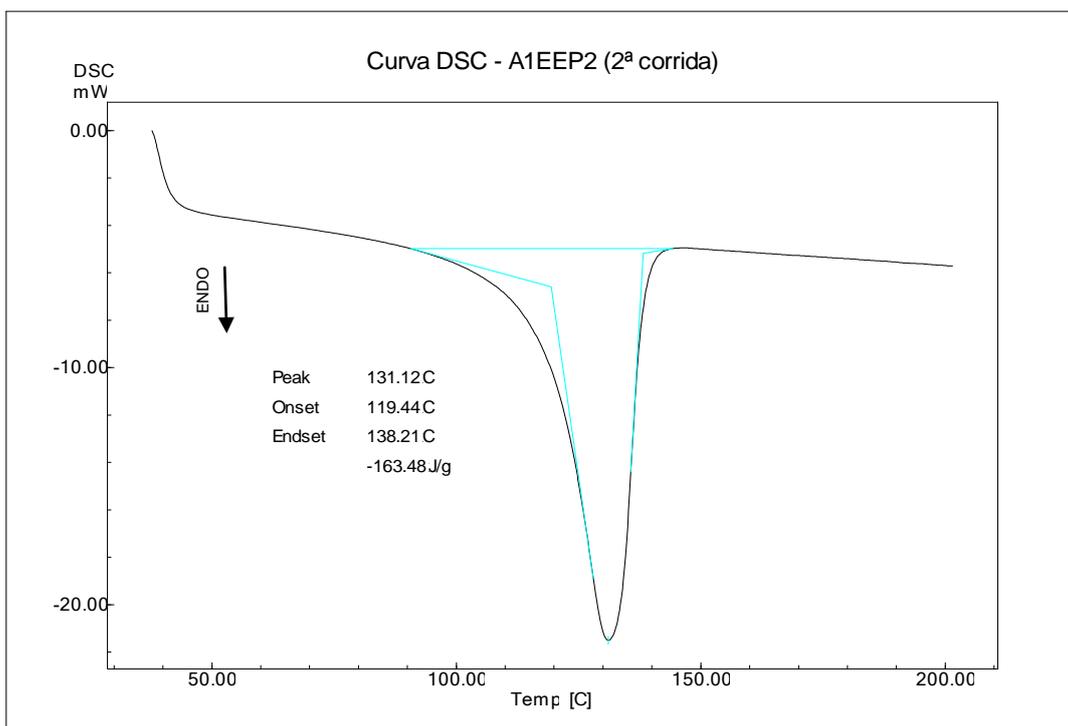


Figura XIII.18: Curva DSC para a amostra A1EEP2 (2ª corrida).

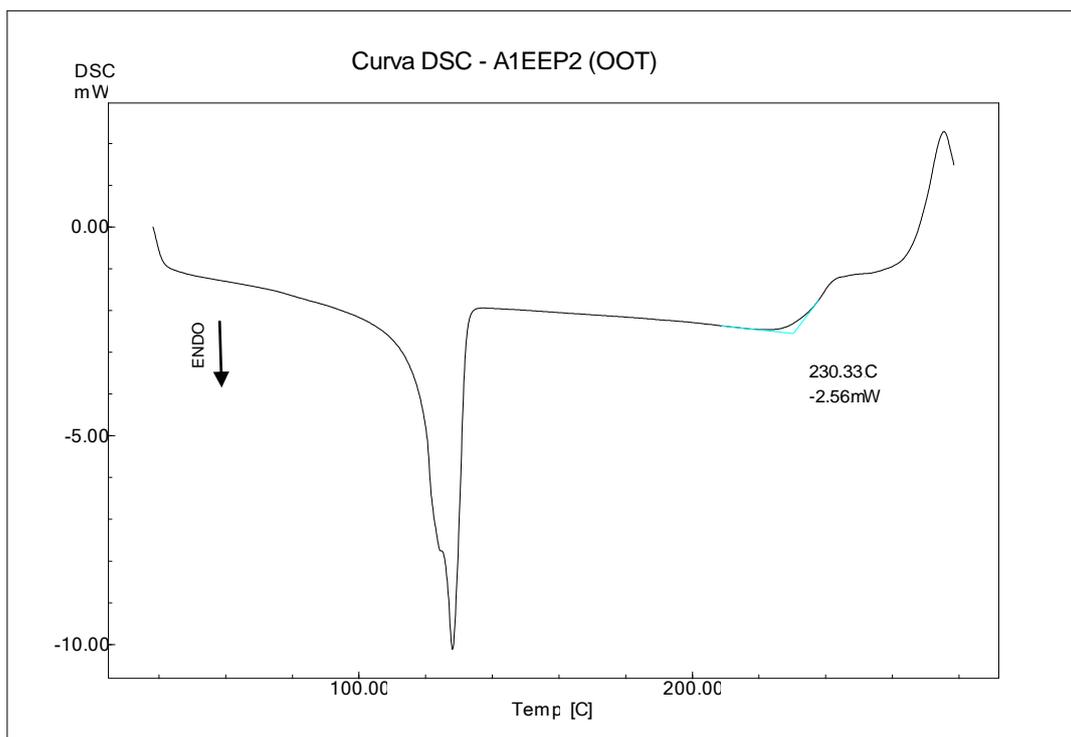


Figura XIII.19: Curva DSC (ensaio OOT) para a amostra A1EEP2.

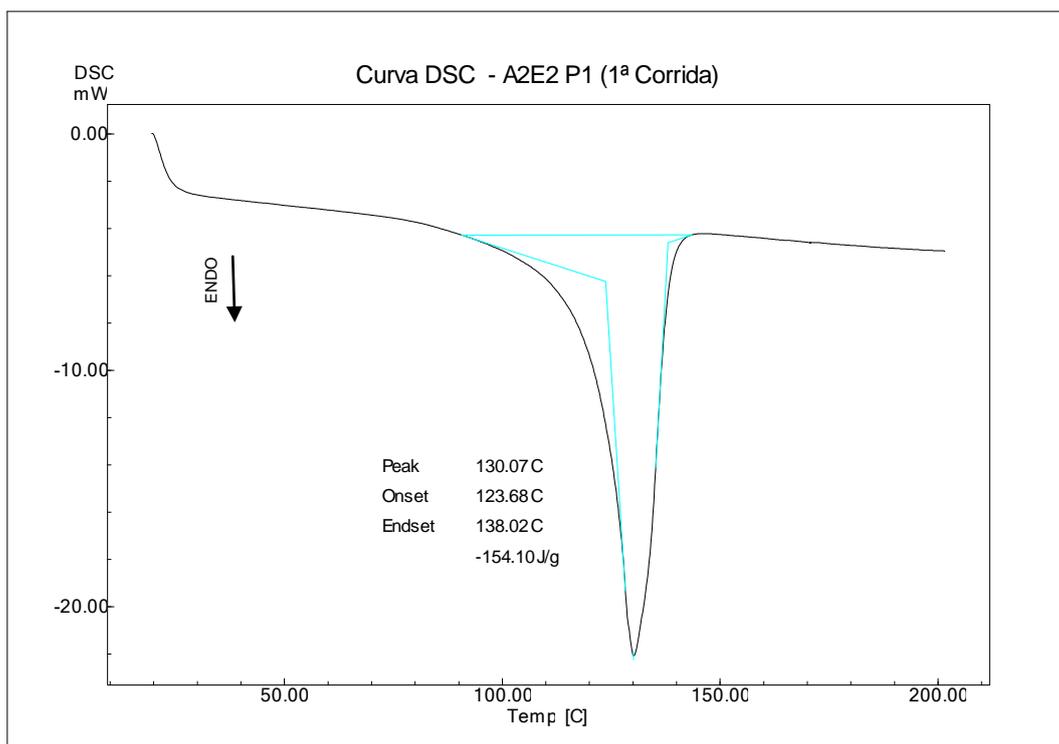


Figura XIII.20: Curva DSC para a amostra A2E2P1 (1ª corrida).

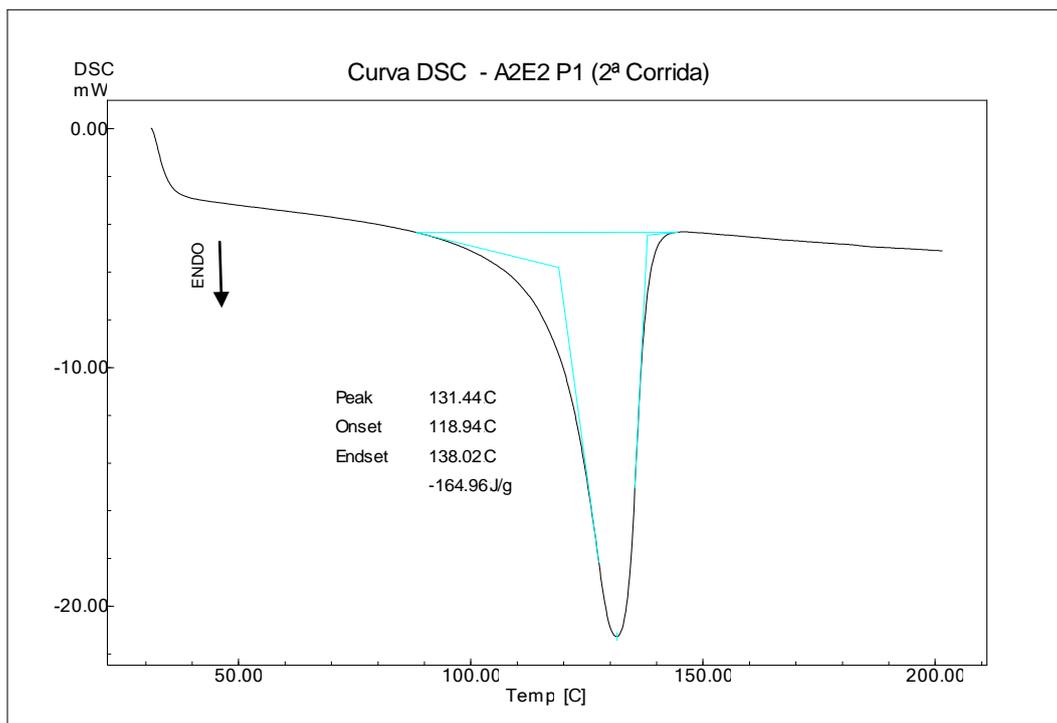


Figura XIII.21: Curva DSC para a amostra A2E2P1 (2ª corrida).

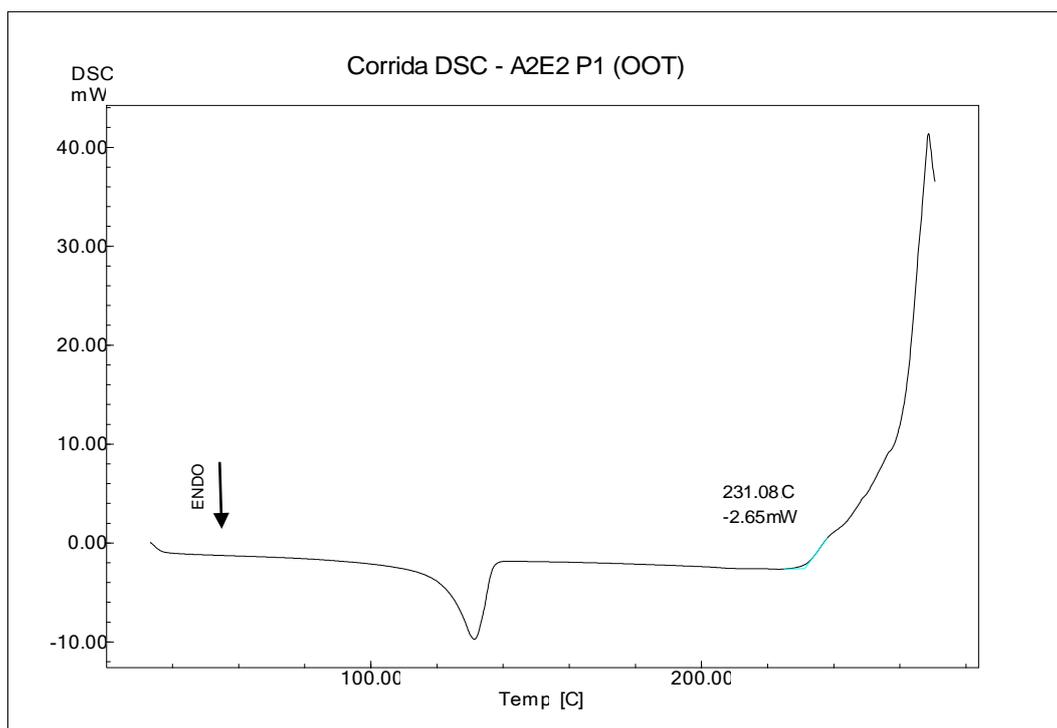


Figura XIII.22: Curva DSC (ensaio OOT) para a amostra A2E2P1.

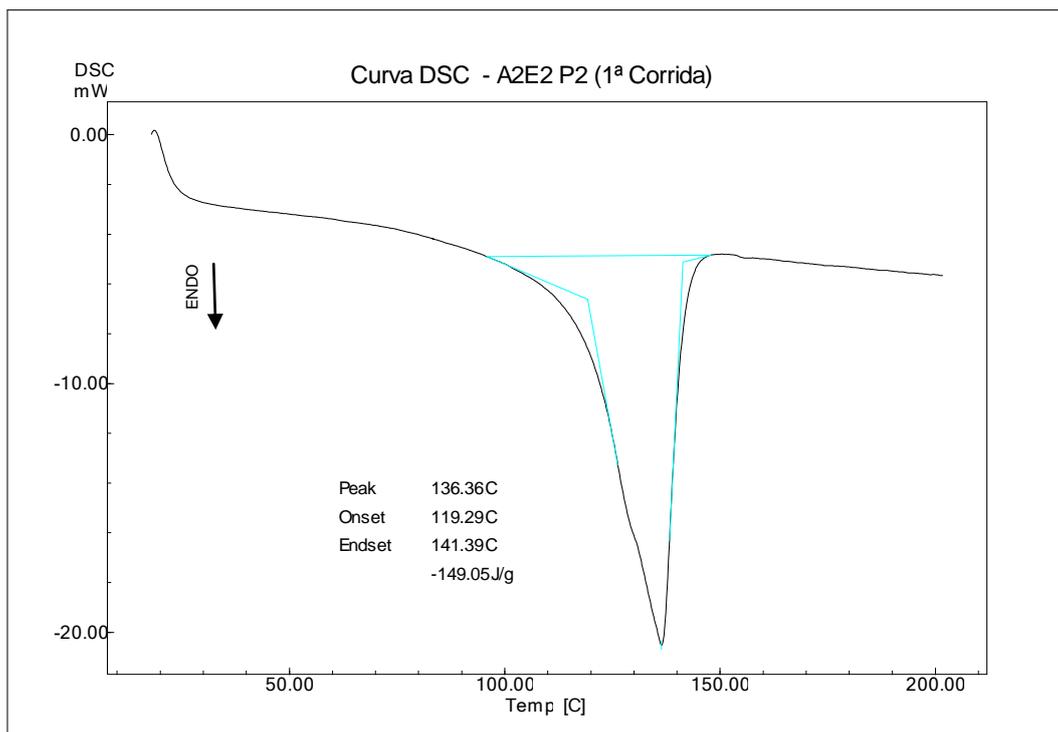


Figura XIII.23: Curva DSC para a amostra A2E2P2 (1ª corrida).

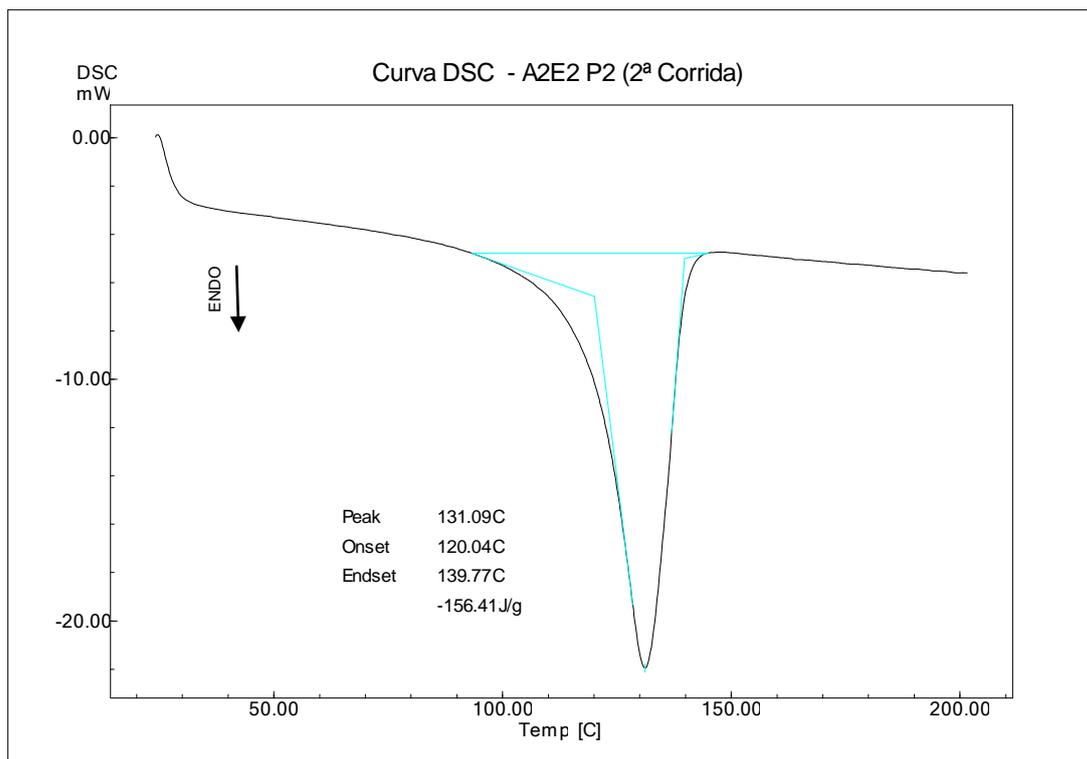


Figura XIII.24: Curva DSC para a amostra A2E2P2 (2ª corrida).

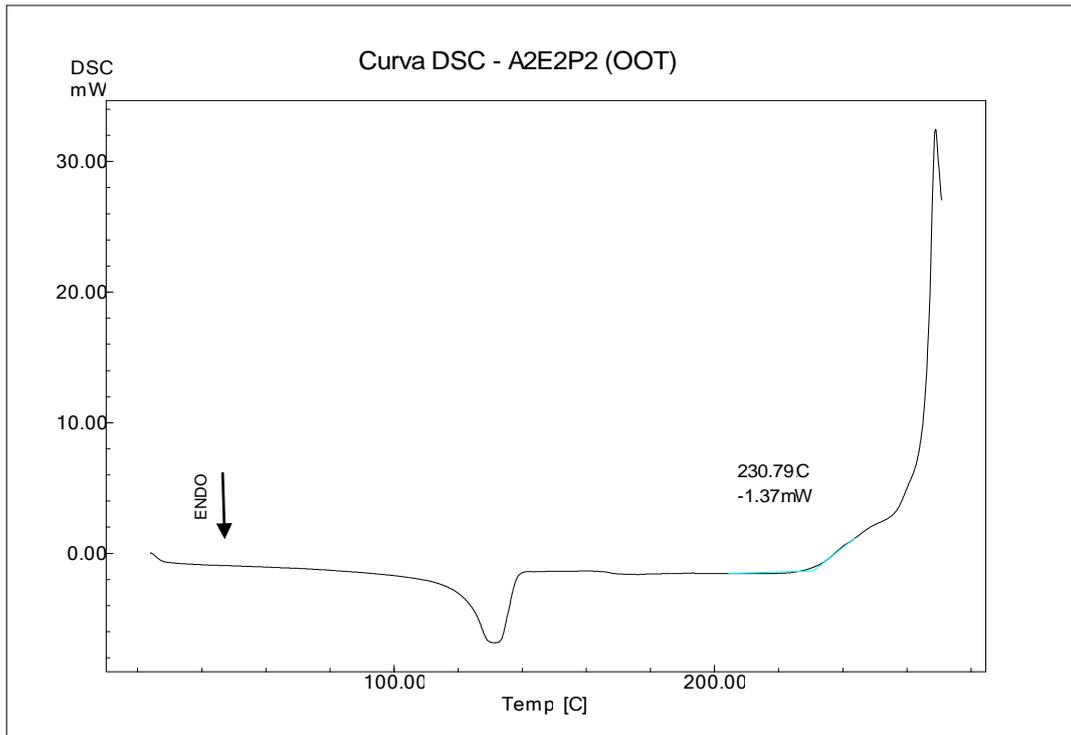


Figura XIII.25: Curva DSC (ensaio OOT) para a amostra A2E2P2.

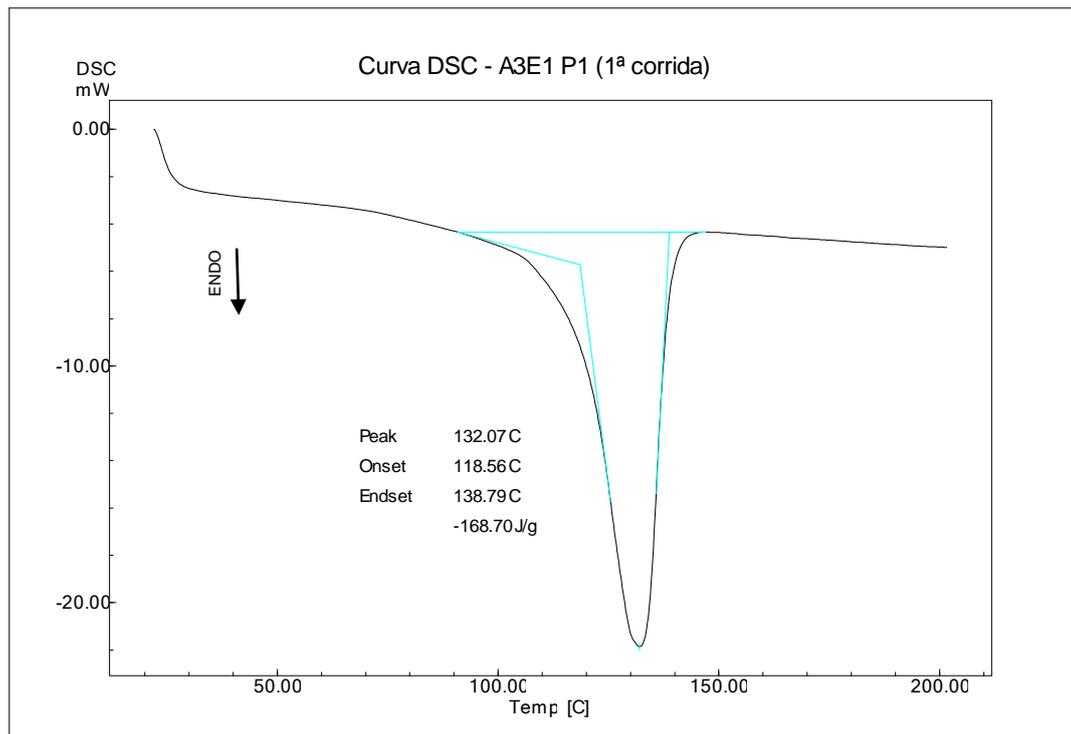


Figura XIII.26: Curva DSC para a amostra A3E1P1 (1ª corrida).

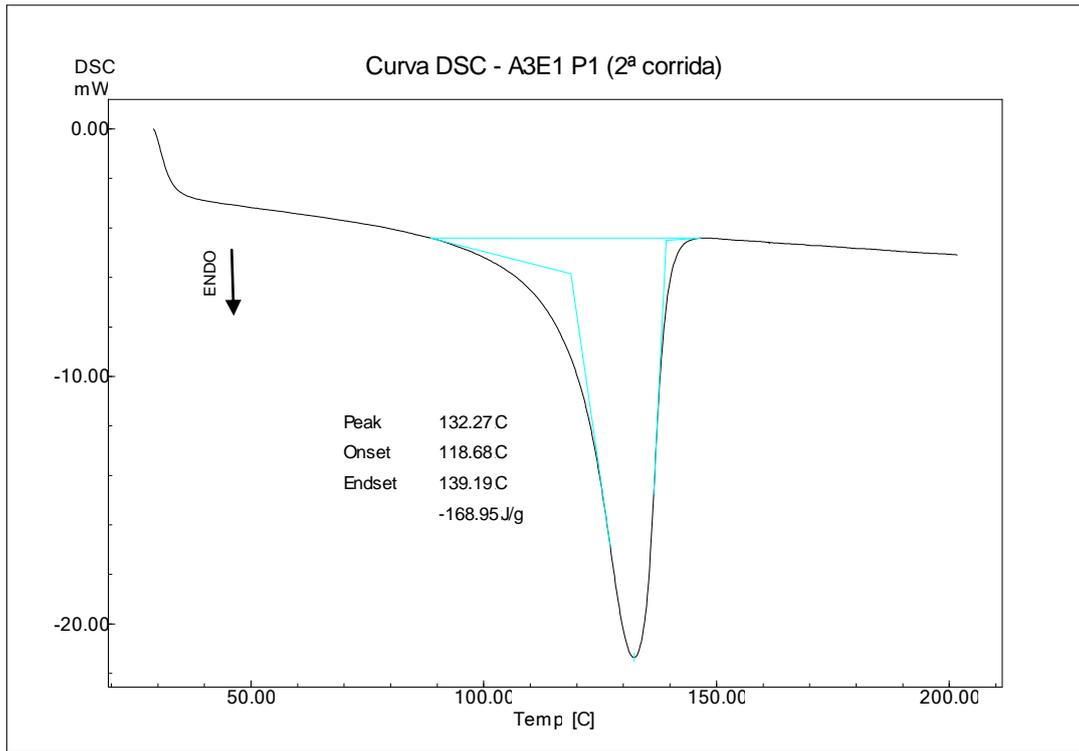


Figura XIII.27: Curva DSC para a amostra A3E1P1 (2ª corrida).

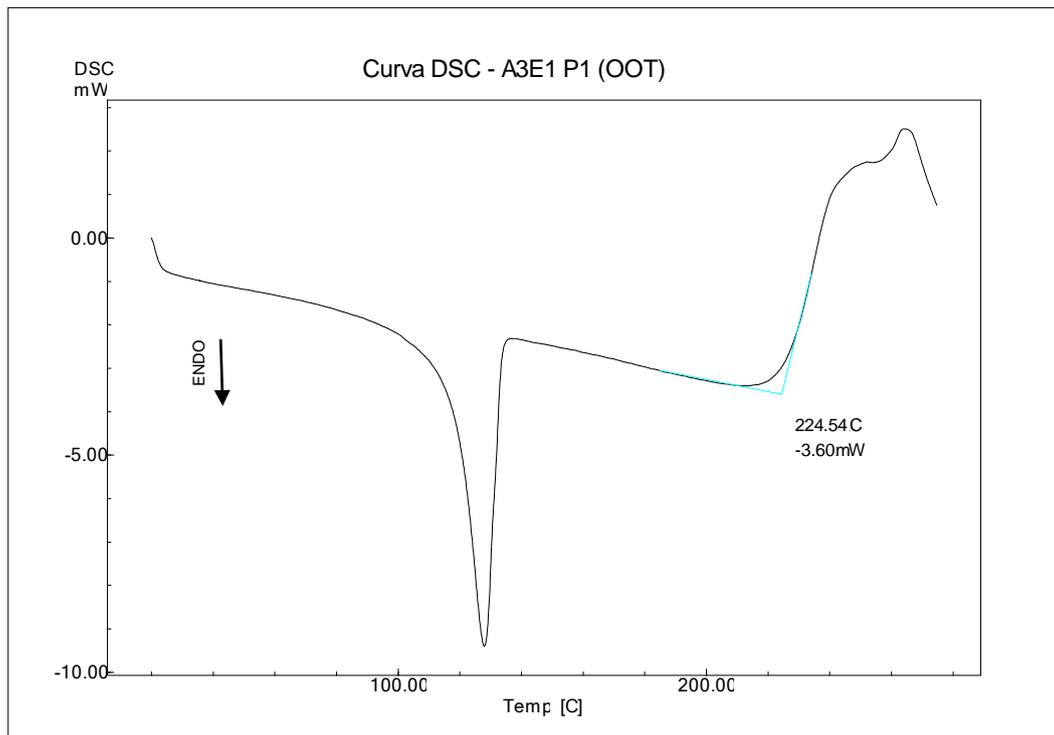


Figura XIII.28: Curva DSC (ensaio OOT) para a amostra A3E1P1.

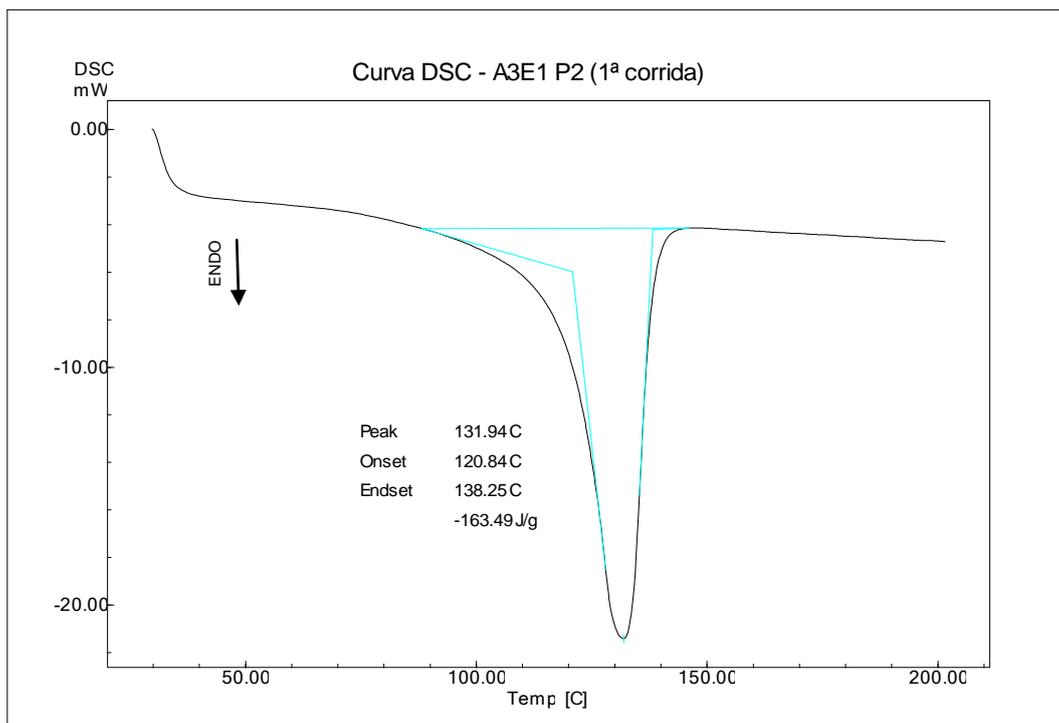


Figura XIII.29: Curva DSC para a amostra A3E1P2 (1ª corrida).

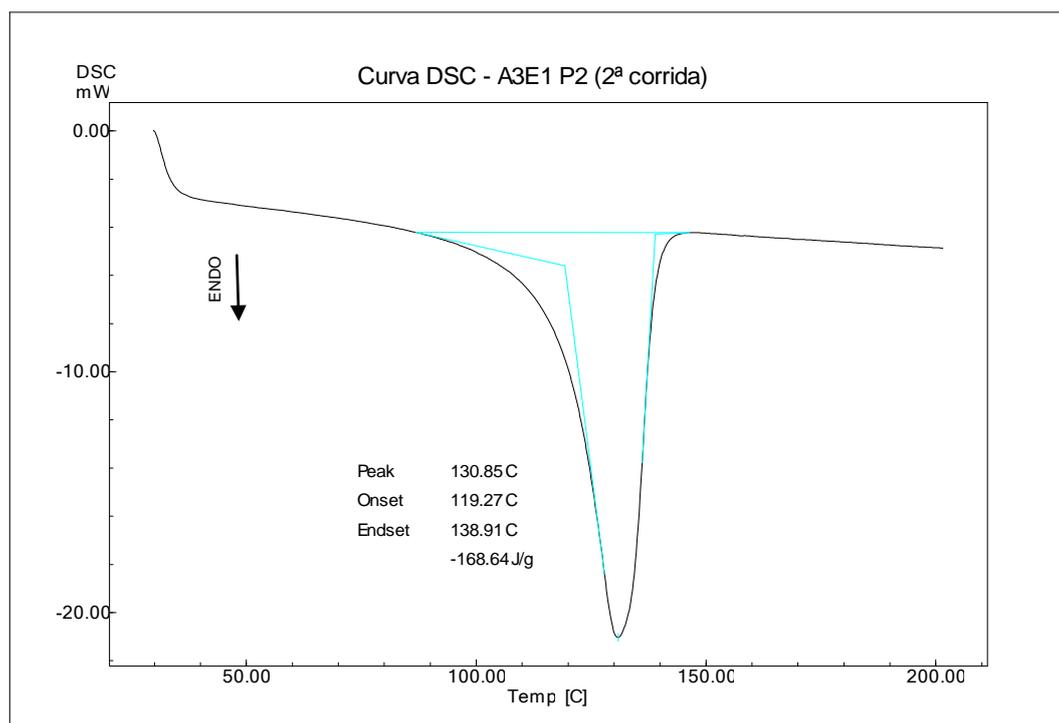


Figura XIII.30: Curva DSC para a amostra A3E1P2 (2ª corrida).

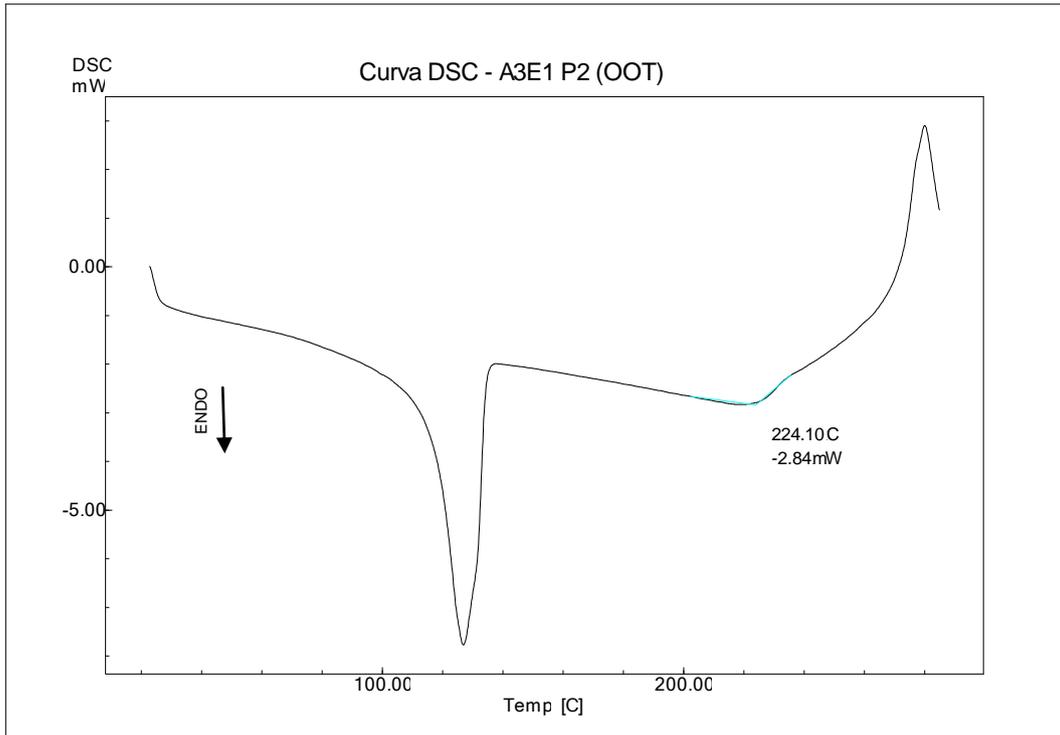


Figura XIII.31: Curva DSC (ensaio OOT) para a amostra A3E1P2.

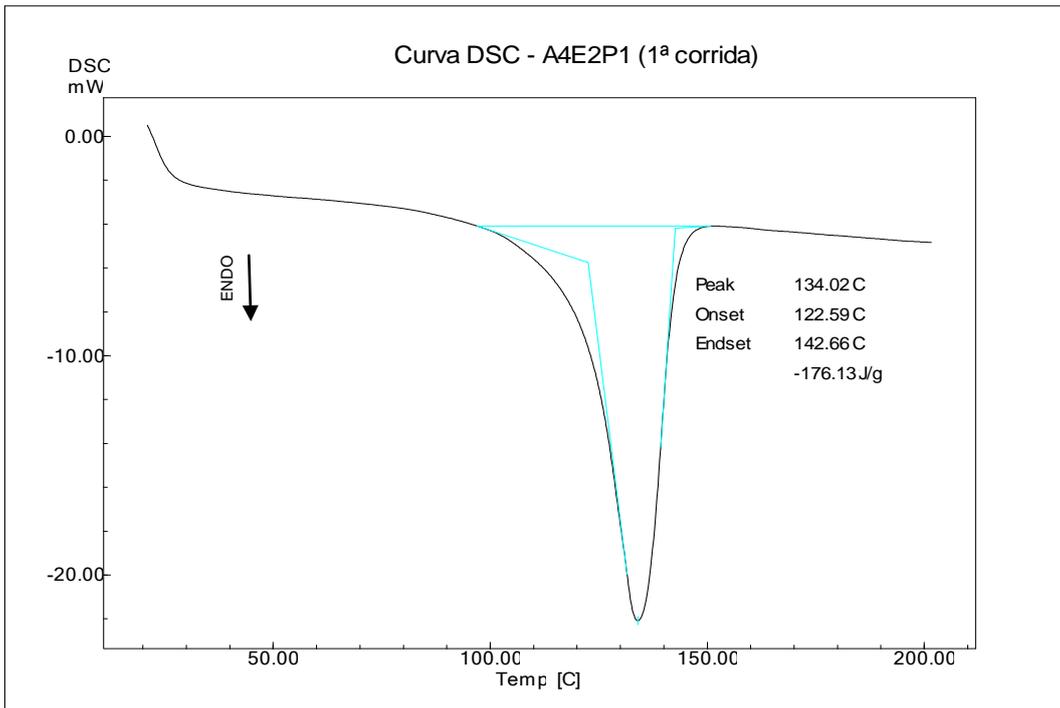


Figura XIII.32: Curva DSC para a amostra A4E2P1 (1ª corrida).

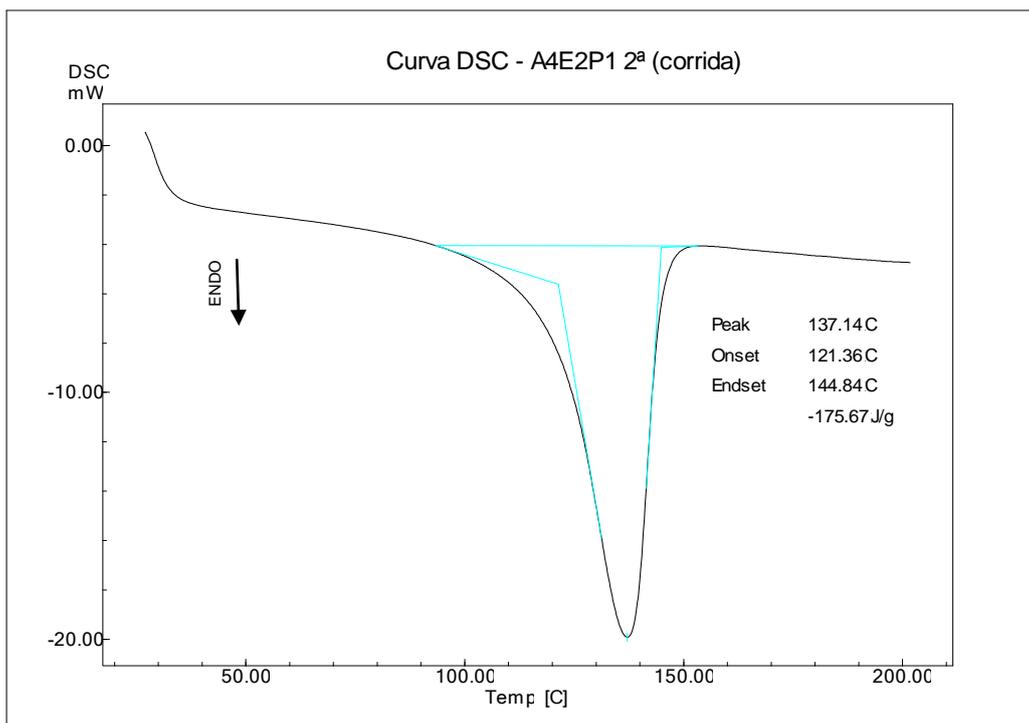


Figura XIII.33: Curva DSC para a amostra A4E2P1 (2ª corrida).

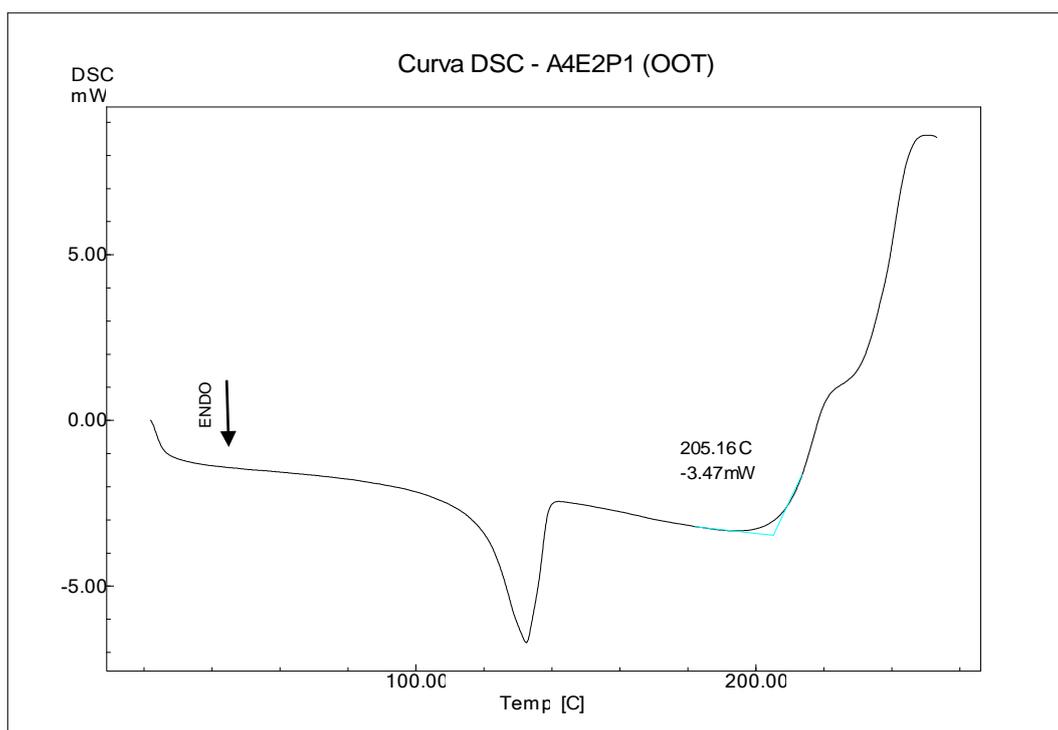


Figura XIII.34: Curva DSC (ensaio OOT) para a amostra A4E2P1.

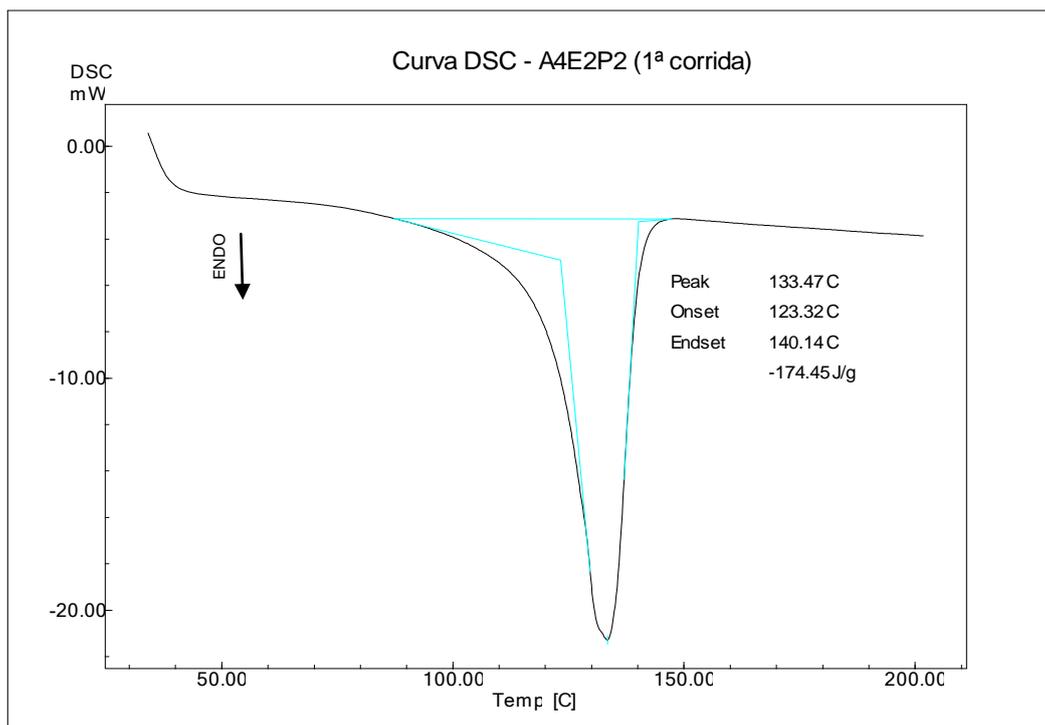


Figura XIII.35: Curva DSC para a amostra A4E2P2 (1ª corrida).

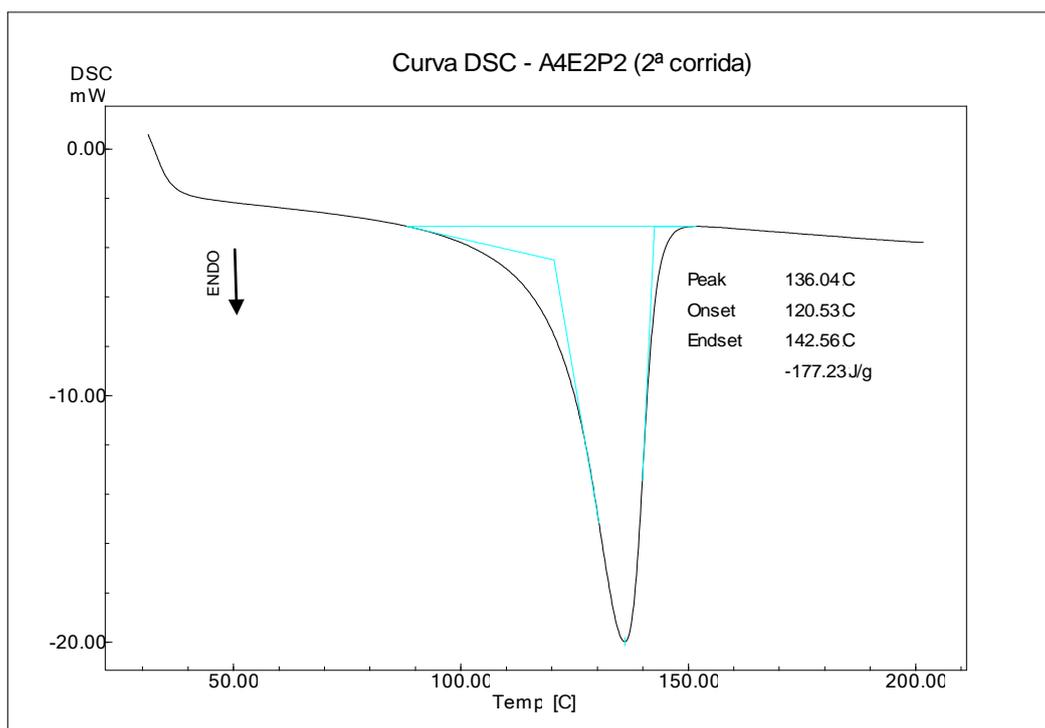


Figura XIII.36: Curva DSC para a amostra A4E2P2 (2ª corrida).

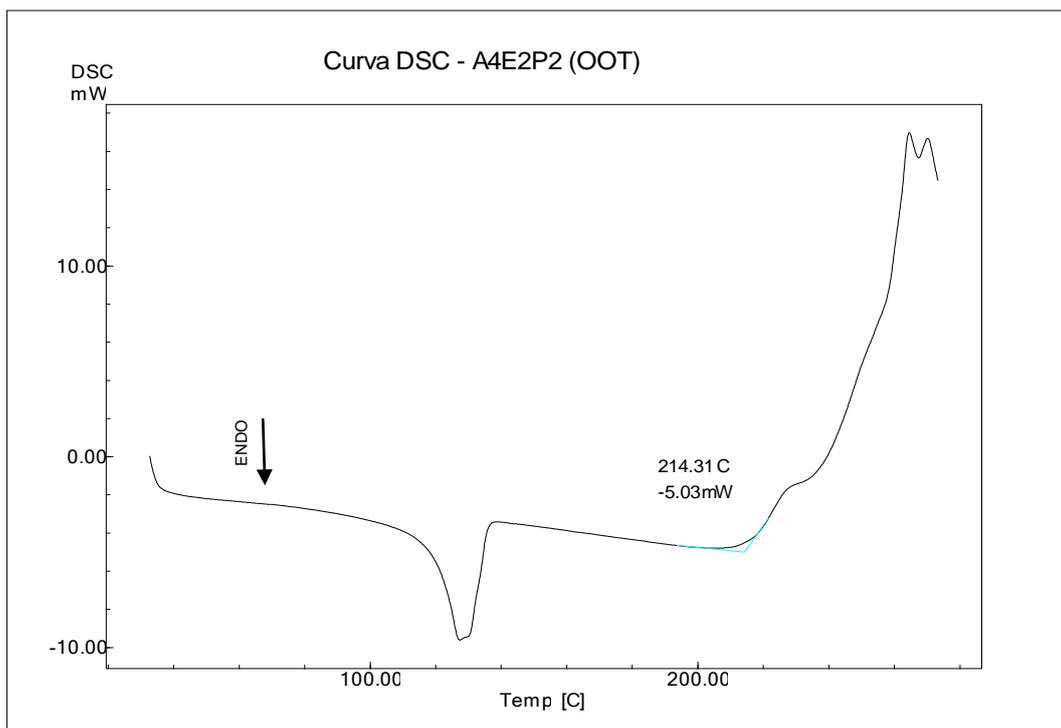


Figura XIII.37: Curva DSC (ensaio OOT) para a amostra A4E2P2.

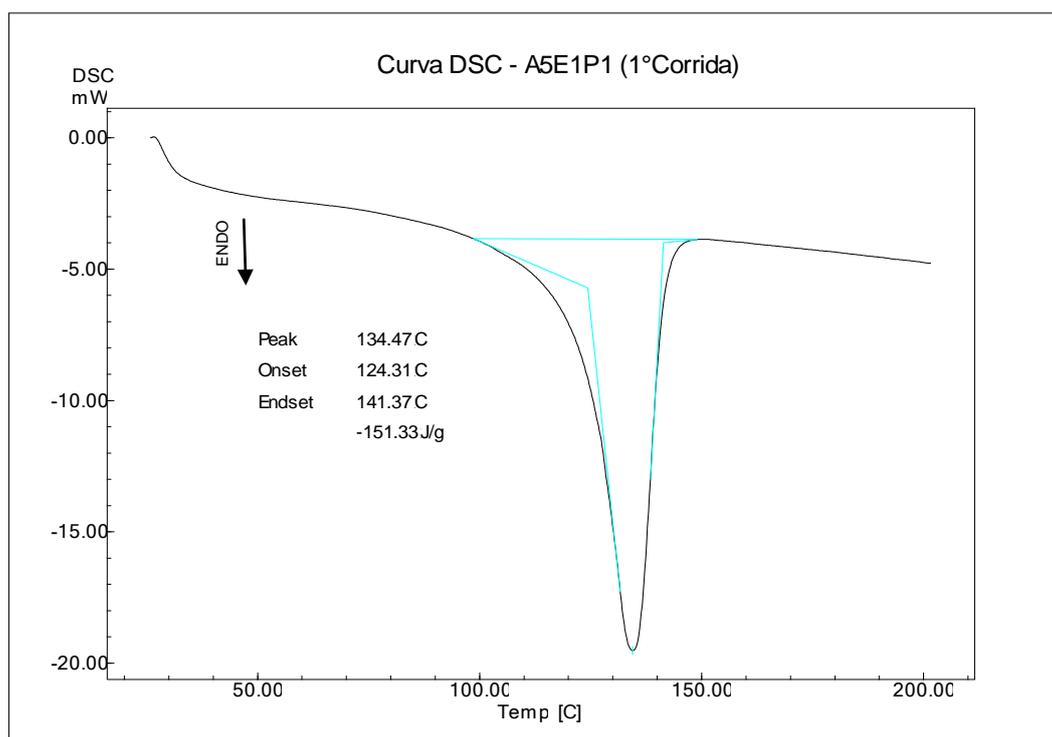


Figura XIII.38: Curva DSC para a amostra A5E1P1 (1ª corrida).

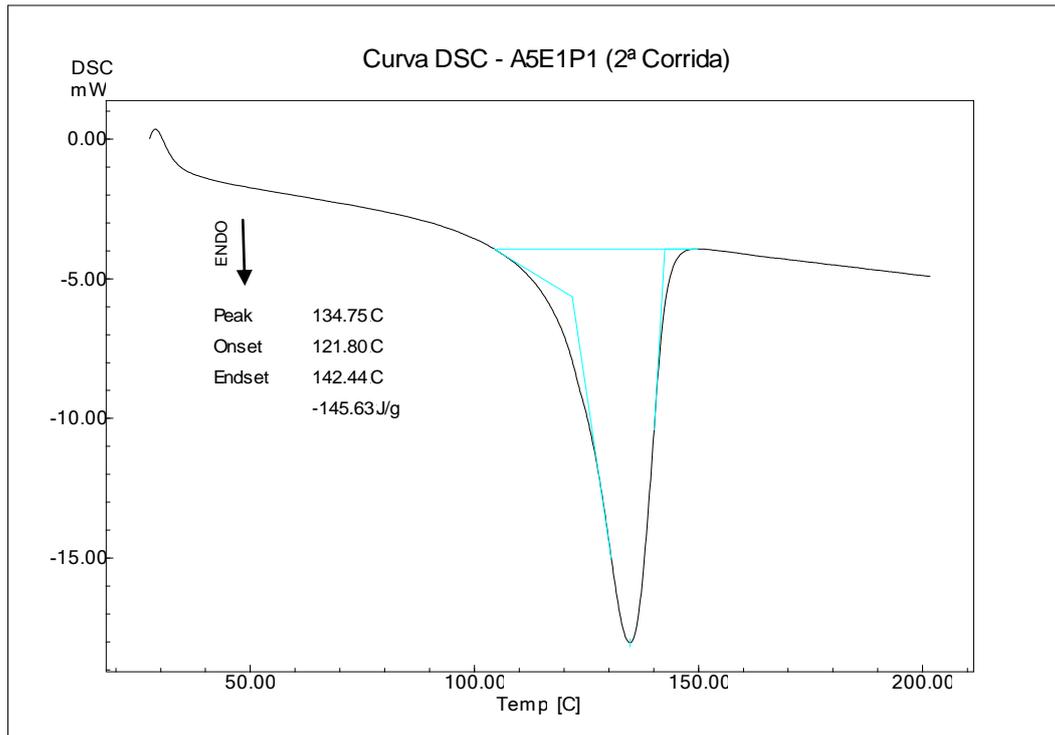


Figura XIII.39: Curva DSC para a amostra A5E1P1 (2ª corrida).

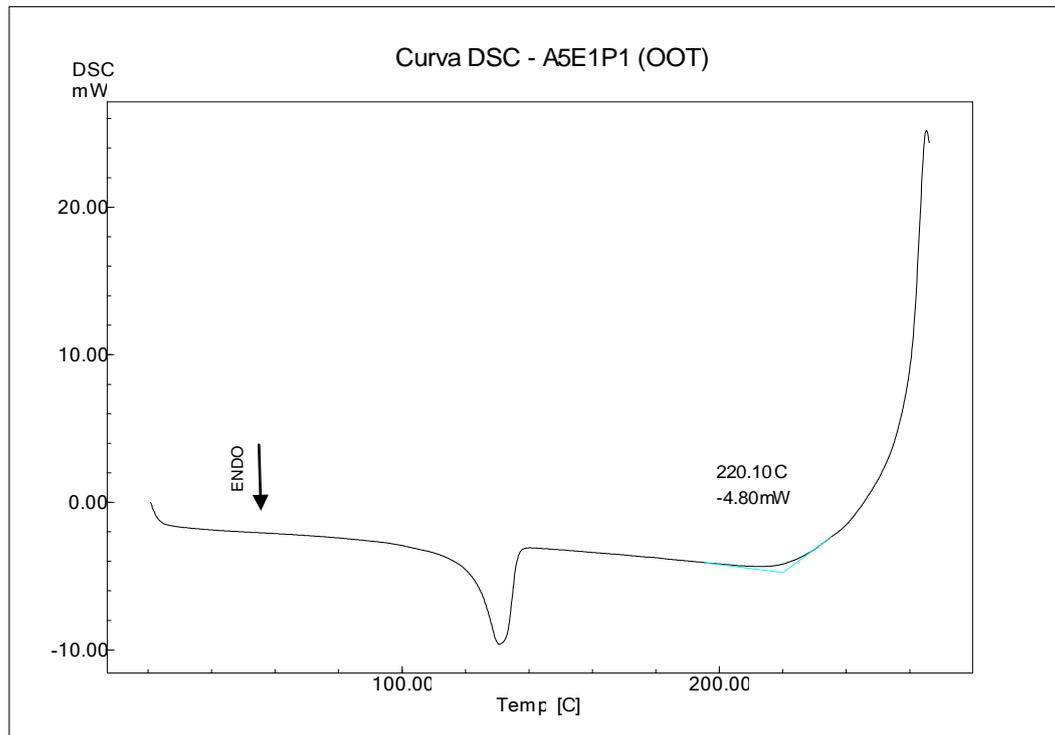


Figura XIII.40: Curva DSC (ensaio OOT) para a amostra A5E1P1.

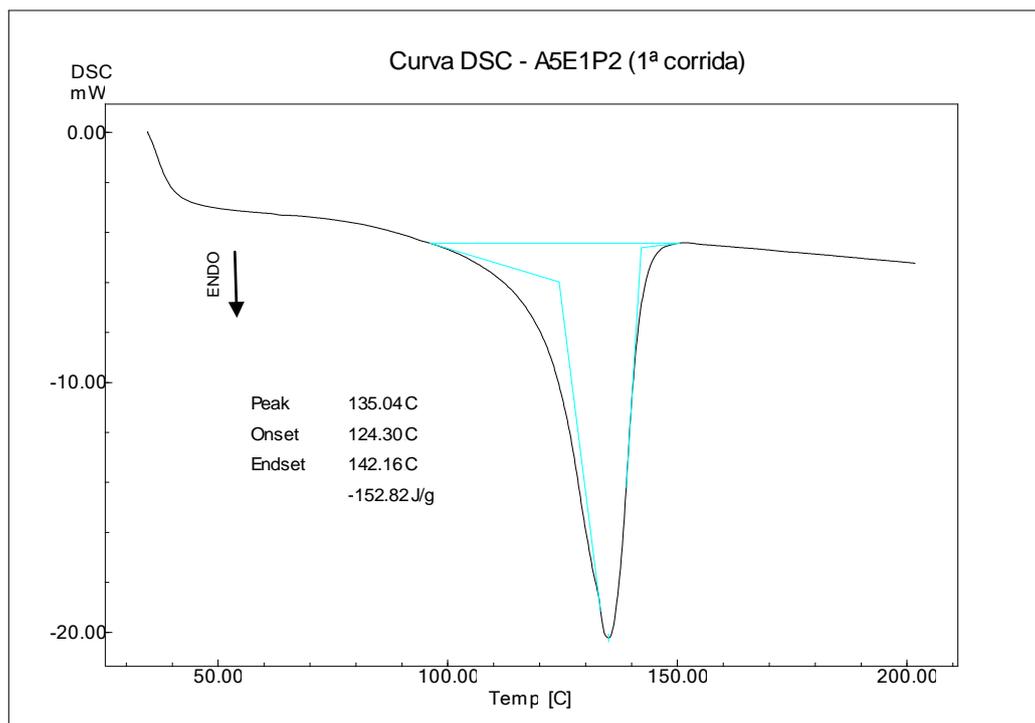


Figura XIII.41: Curva DSC para a amostra A5E1P2 (1ª corrida).

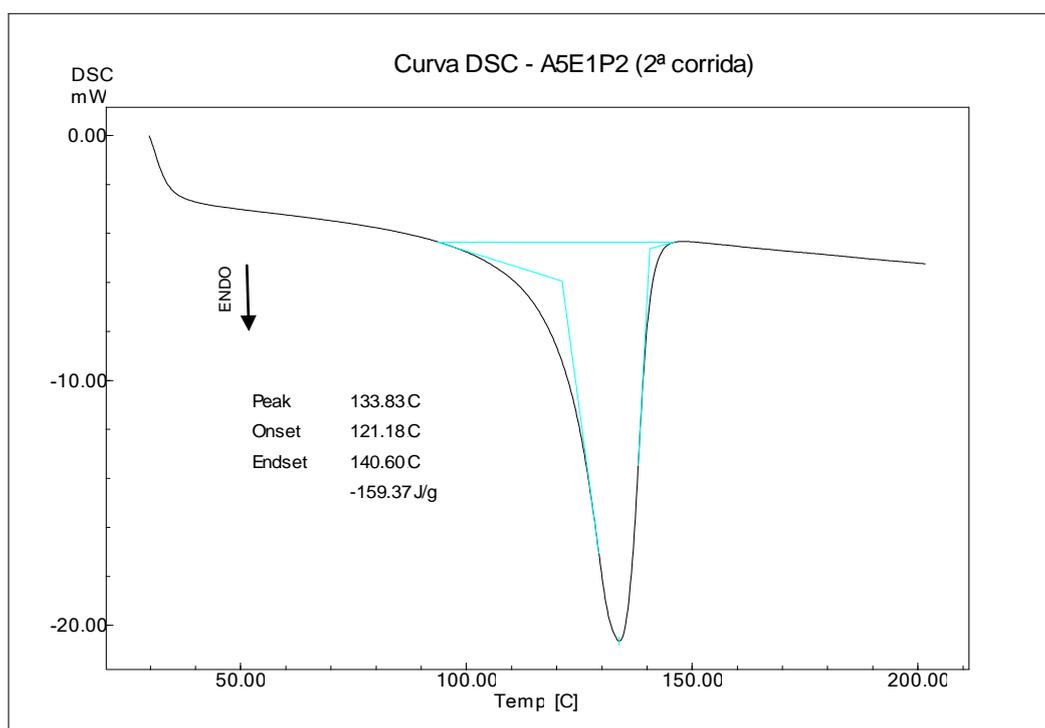


Figura XIII.42: Curva DSC para a amostra A5E1P2 (2ª corrida).

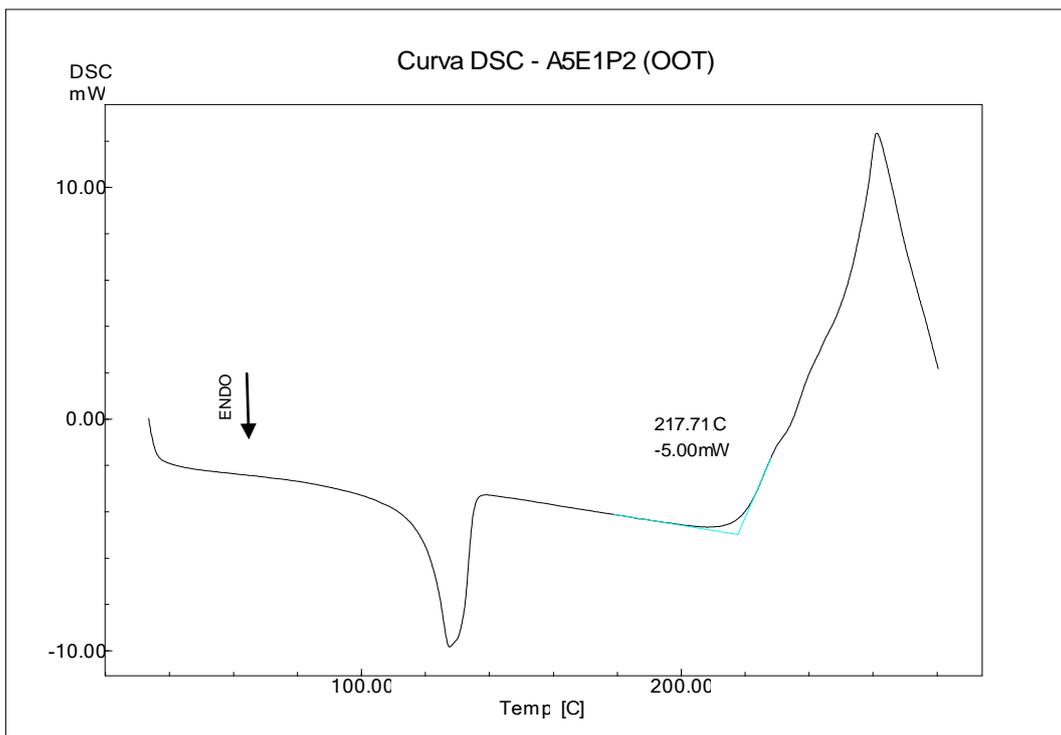


Figura XIII.43: Curva DSC (ensaio OOT) para a amostra A5E1P2.

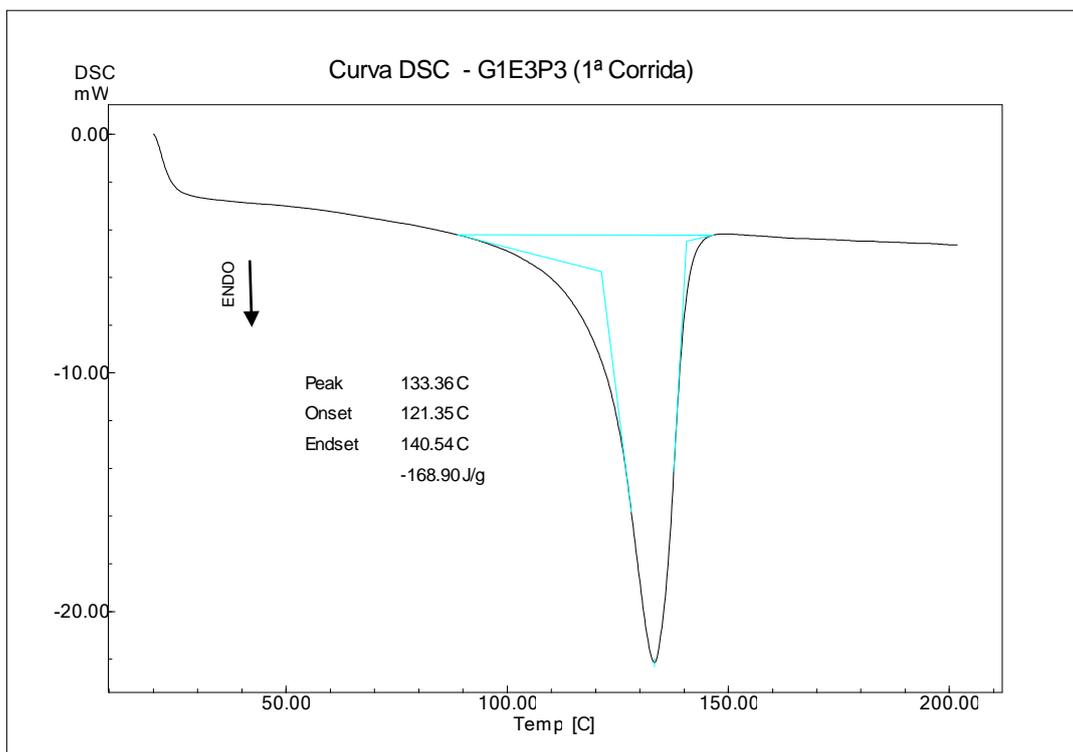


Figura XIII.44: Curva DSC para a amostra G1E3P3 (1ª corrida).

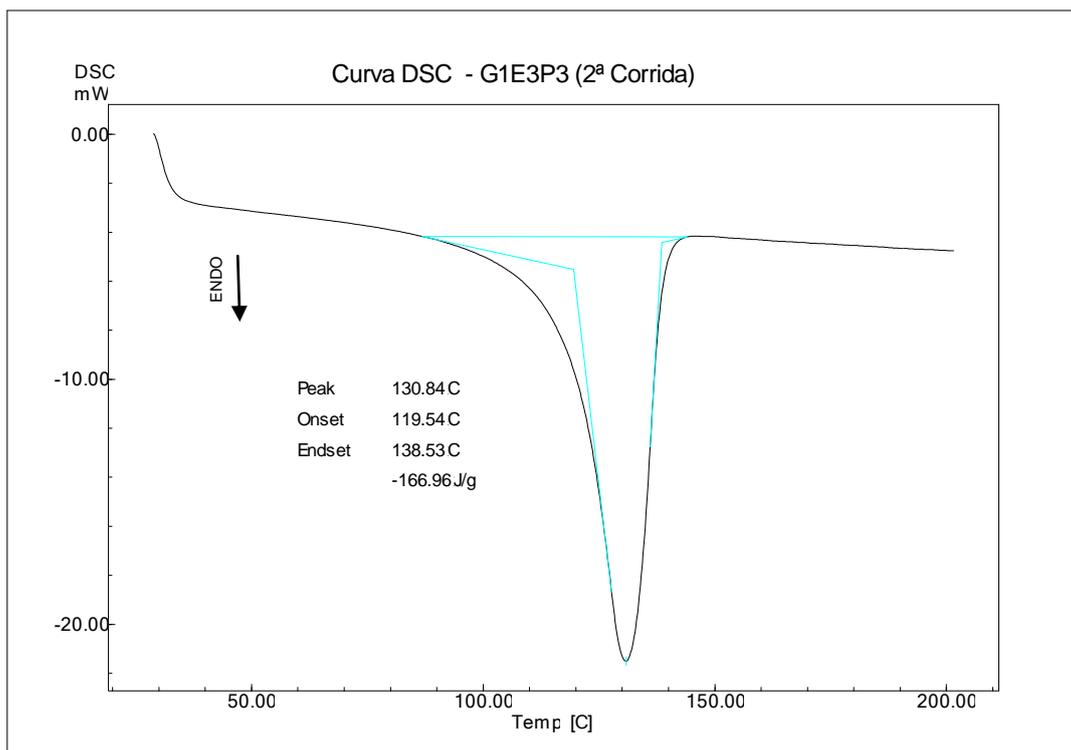


Figura XIII.45: Curva DSC para a amostra G1E3P3 (2ª corrida).

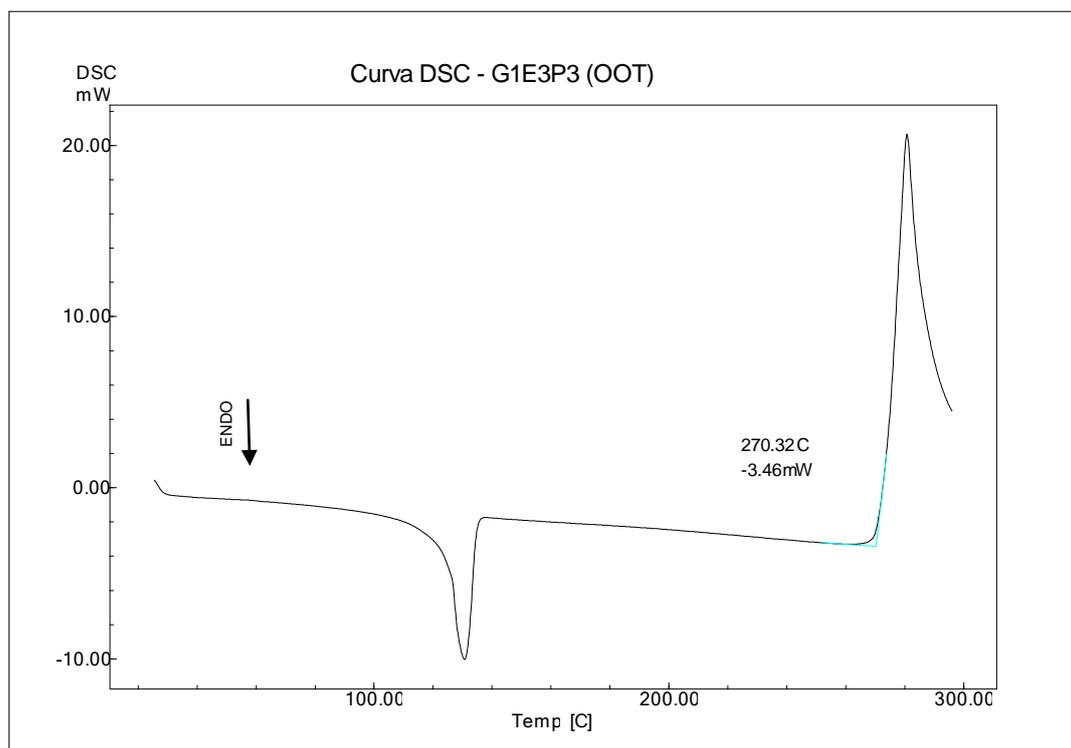


Figura XIII.46: Curva DSC (ensaio OOT) para a amostra G1E3P3.

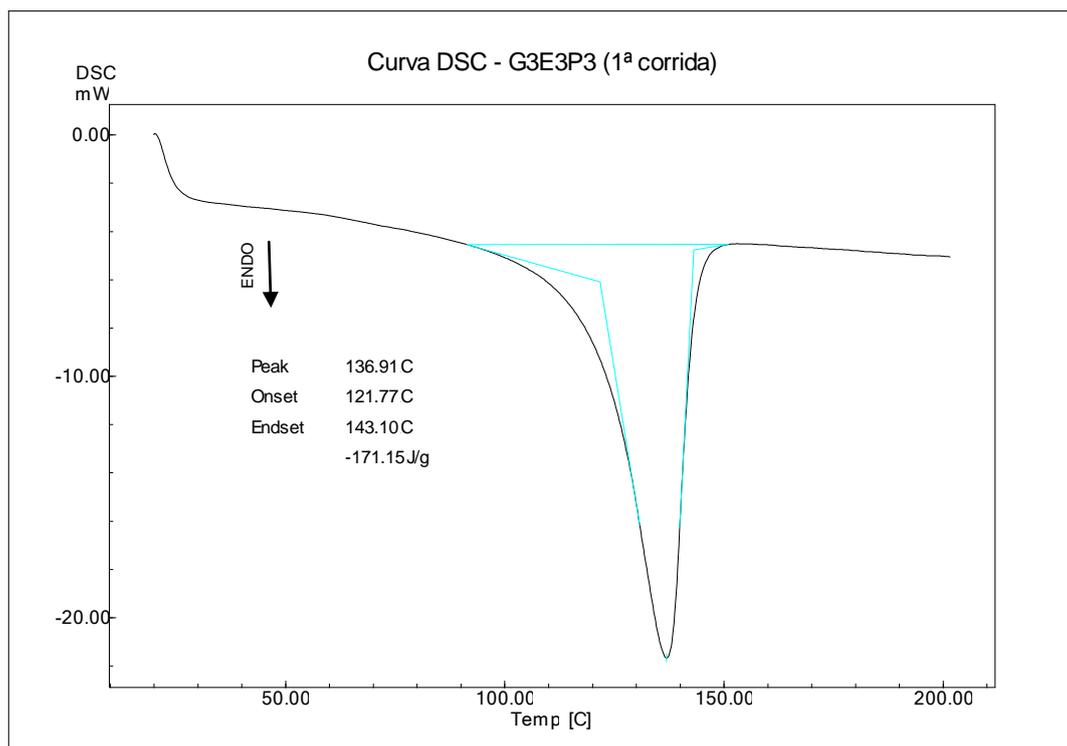


Figura XIII.47: Curva DSC para a amostra G3E3P3 (1ª corrida).

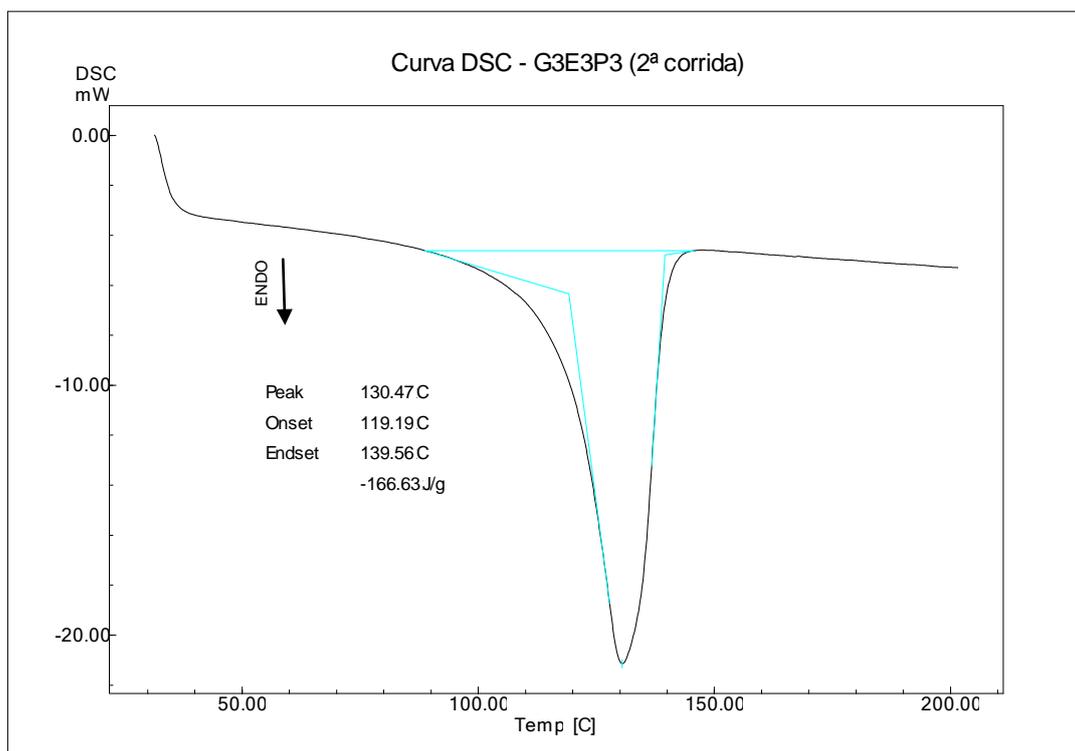


Figura XIII.48: Curva DSC para a amostra G3E3P3 (2ª corrida).

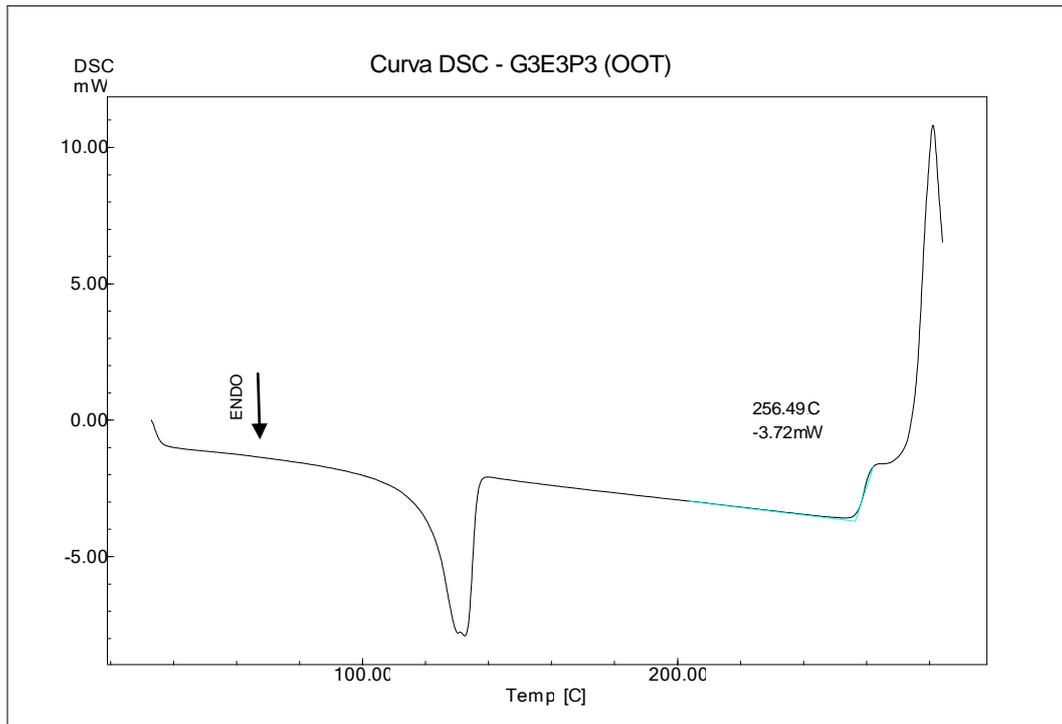


Figura XIII.49: Curva DSC (ensaio OOT) para a amostra G3E3P3.

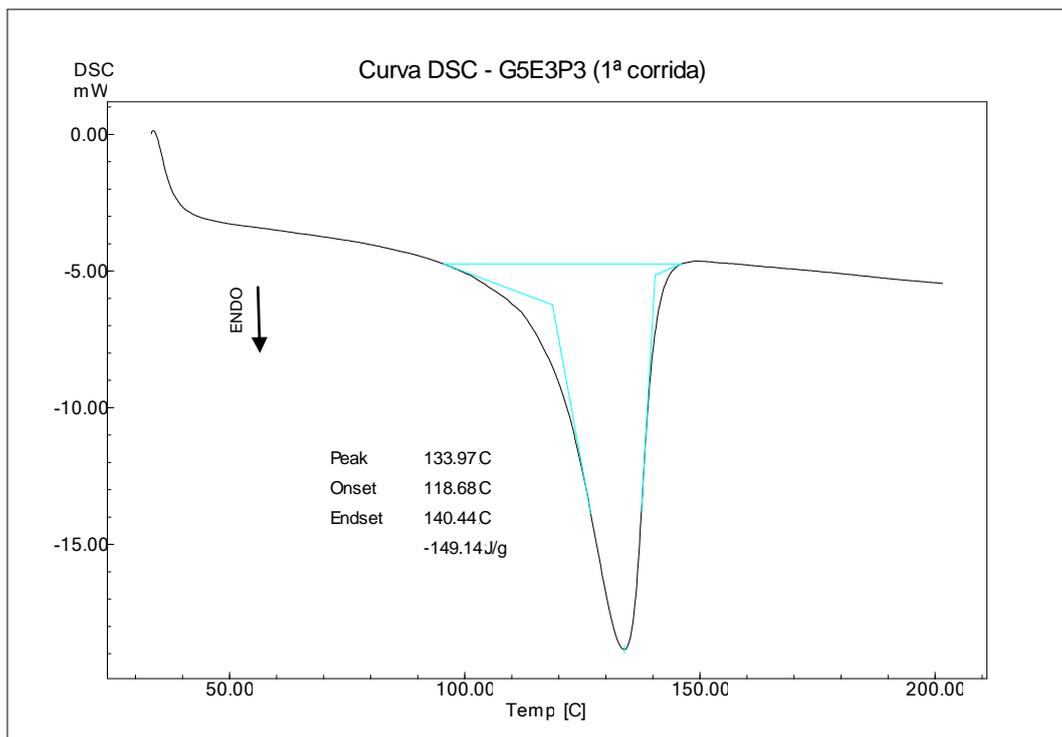


Figura XIII.50: Curva DSC para a amostra G3E3P3 (1ª corrida).

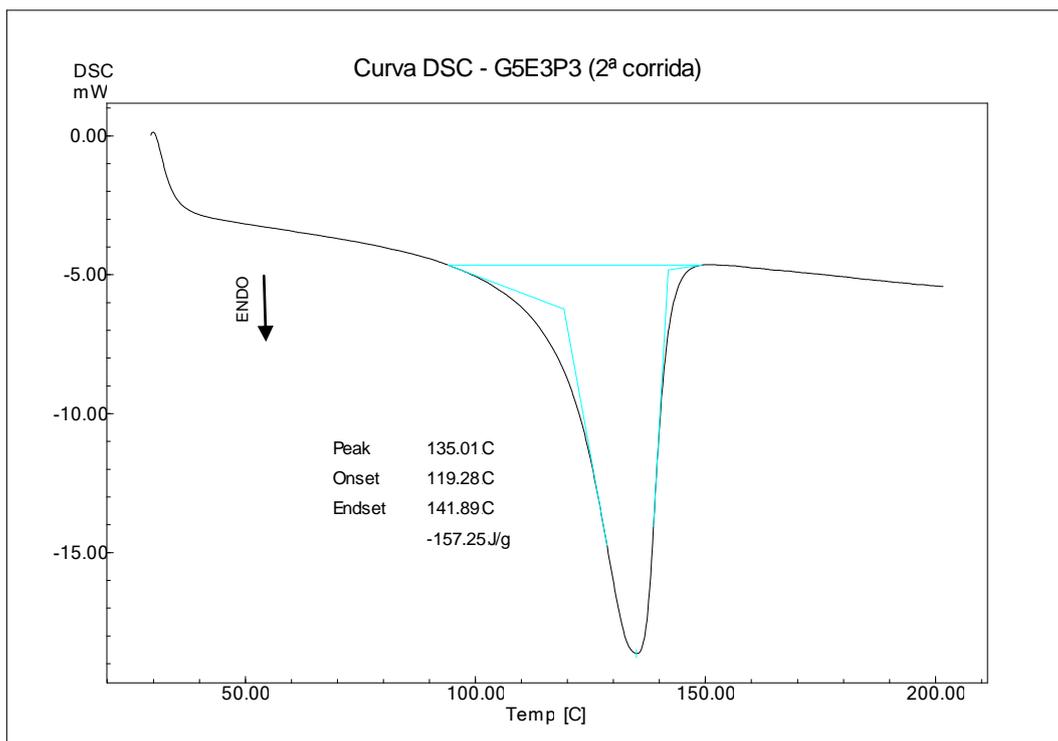


Figura XIII.51: Curva DSC para a amostra G3E3P3 (2ª corrida).

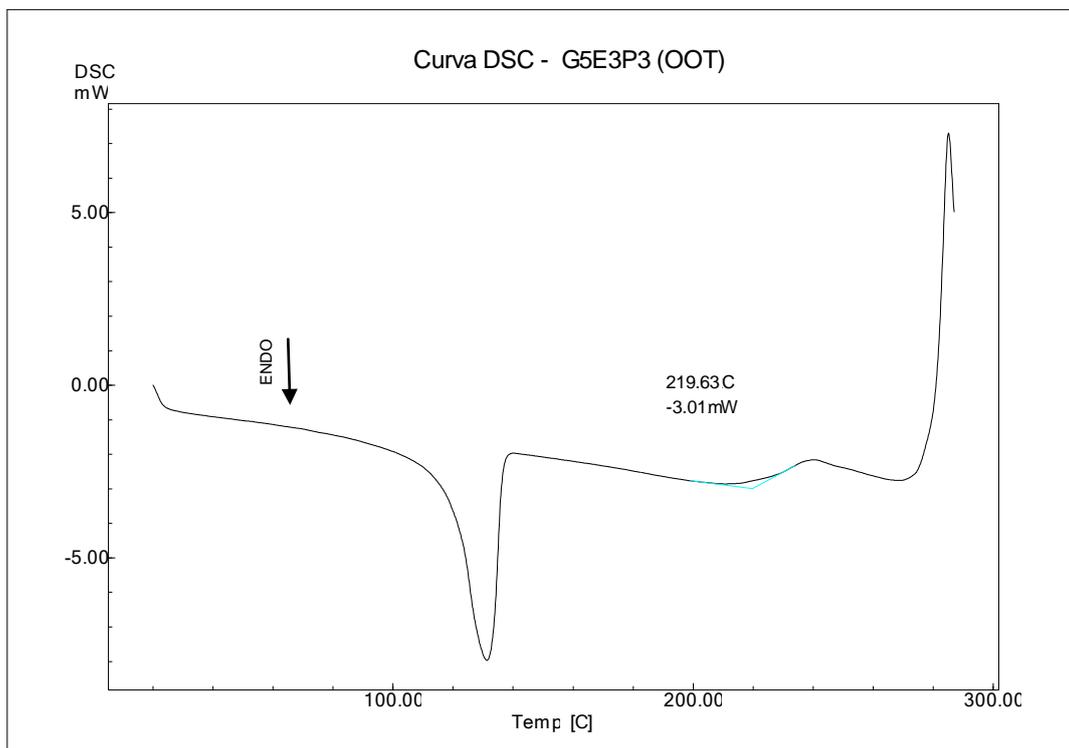


Figura XIII.52: Curva DSC (ensaio OOT) para a amostra G3E3P3.

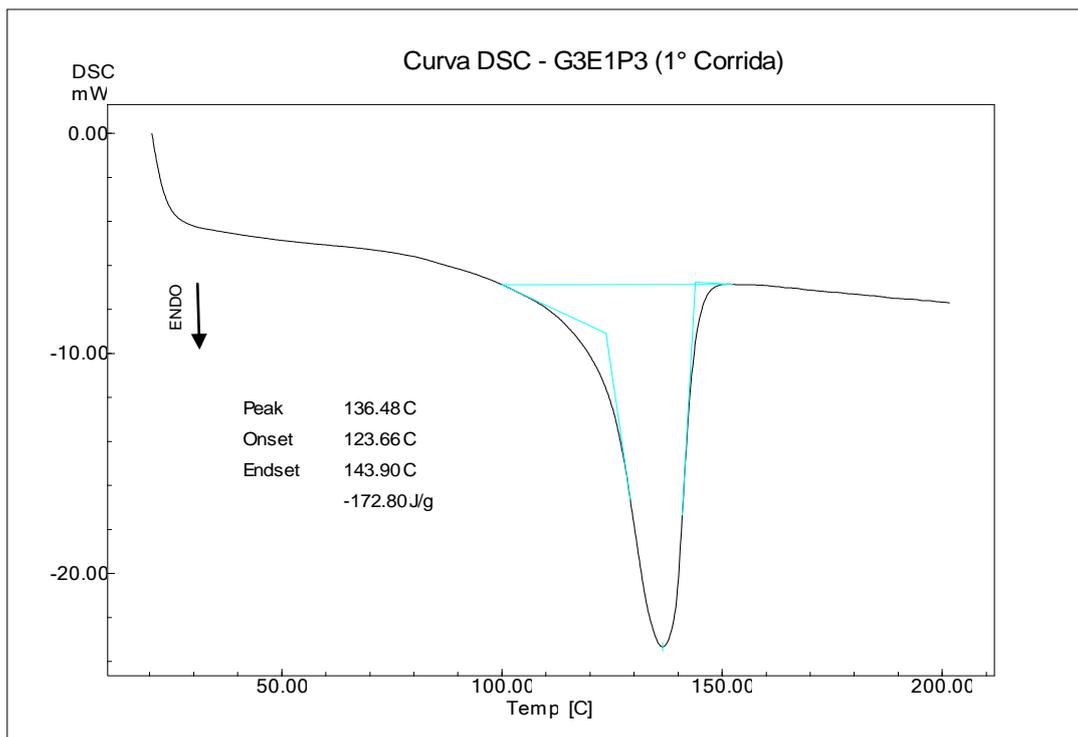


Figura XIII.53: Curva DSC para a amostra G3E1P3 (1ª corrida).

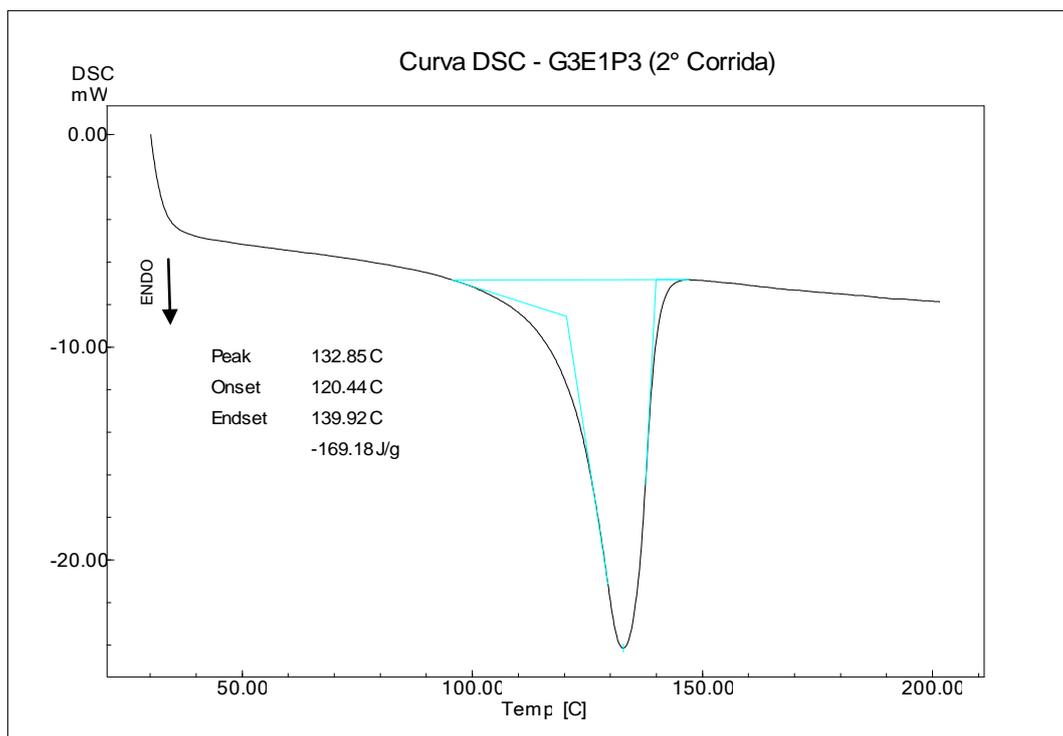


Figura XIII.54: Curva DSC para a amostra G3E1P3 (2ª corrida).

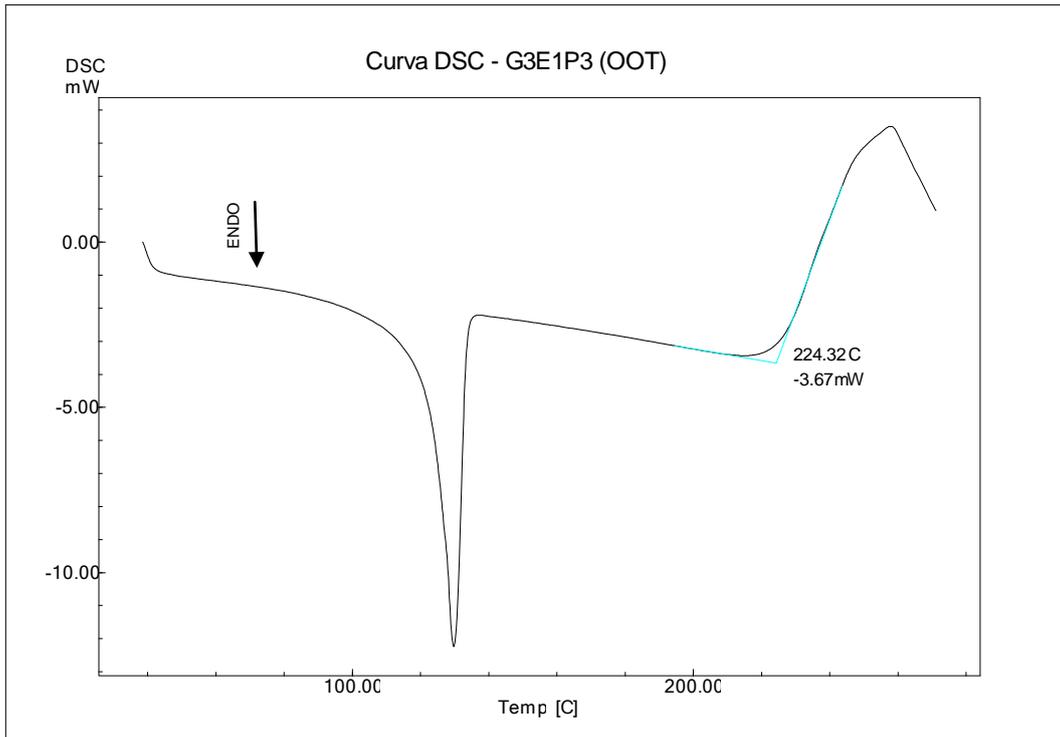


Figura XIII.55: Curva DSC (ensaio OOT) para a amostra G3E1P3.

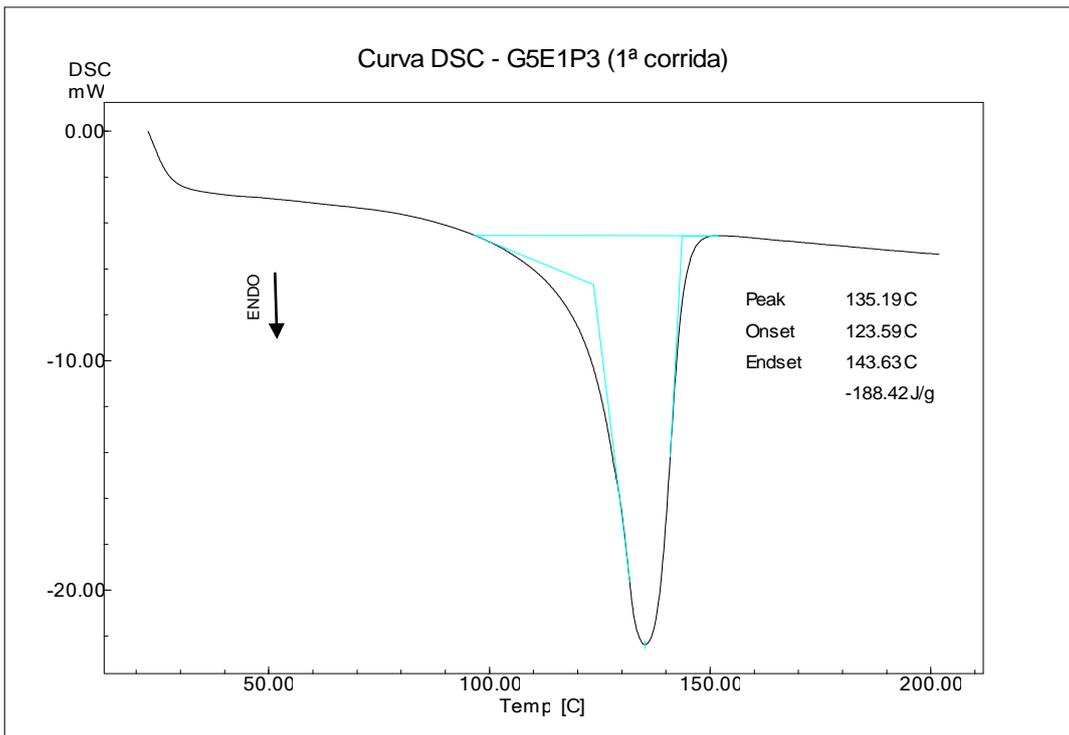


Figura XIII.56: Curva DSC para a amostra G5E1P3 (1ª corrida).

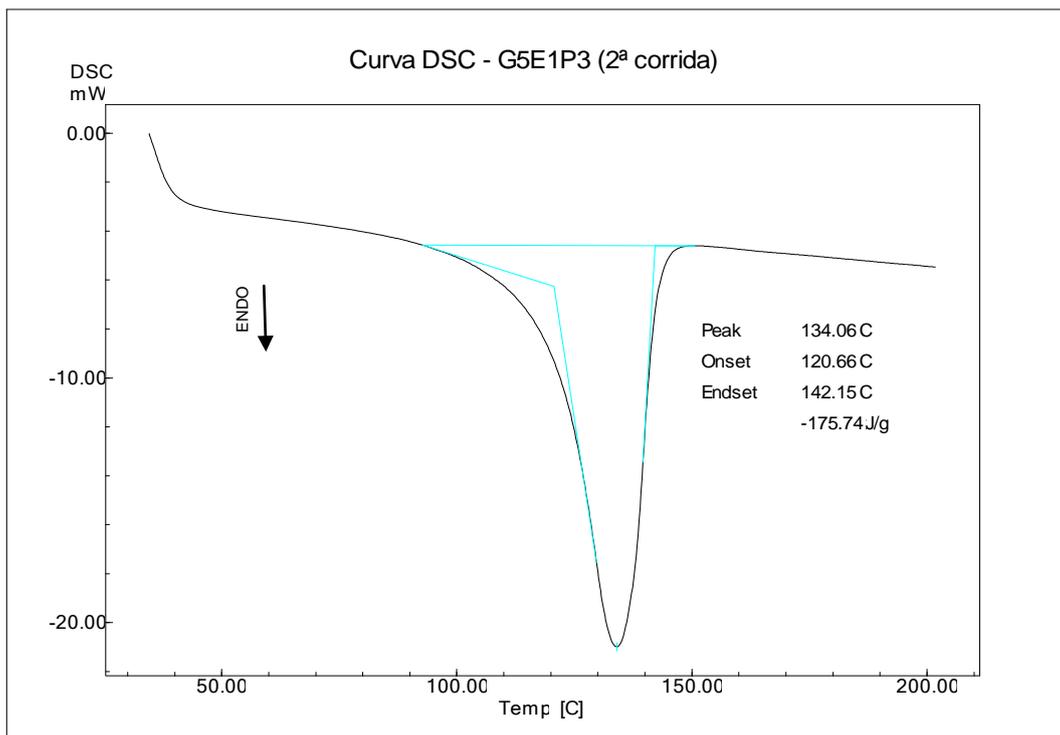


Figura XIII.57: Curva DSC para a amostra G5E1P3 (2ª corrida).

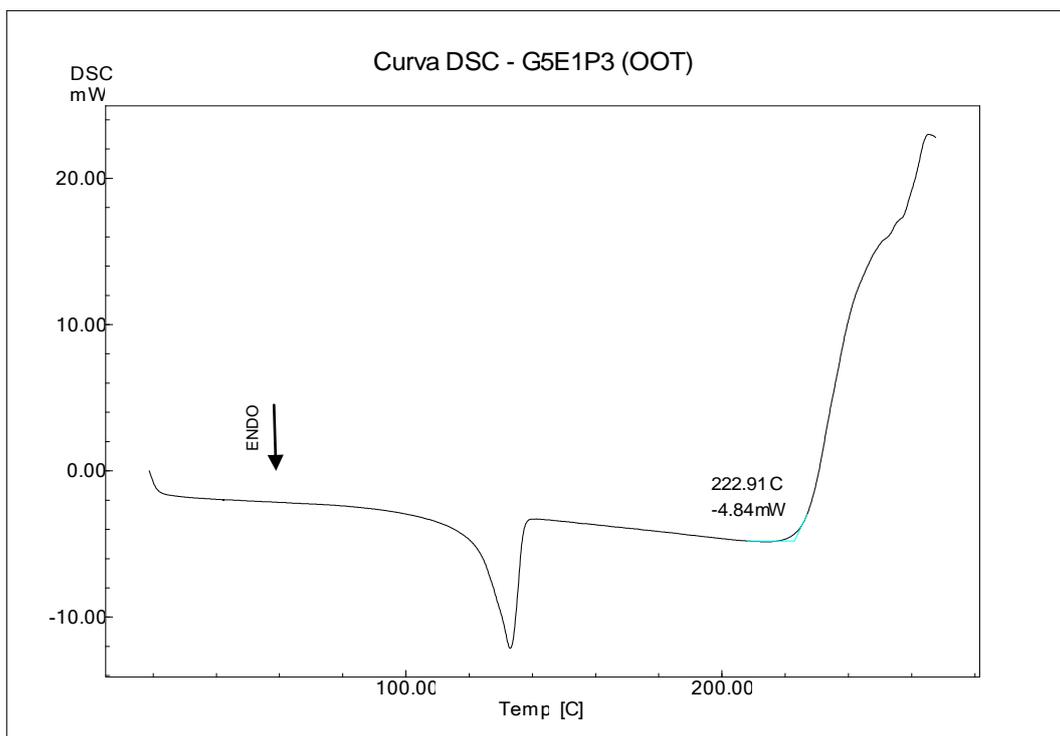


Figura XIII.58: Curva DSC para a amostra G5E1P3.

ANEXO XIV – Resultados do ensaio mecânico de tração

ANEXO XV – Resultados do ensaio de rigidez dielétrica