

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Márcio Eustáquio Pereira da Silva

**ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE
ACESSÓRIOS POLIMÉRICOS USADOS EM
REDES COMPACTAS**

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Geraldo de Sousa

Belo Horizonte – MG, Fevereiro de 2016.

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

Márcio Eustáquio Pereira da Silva

ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE ACESSÓRIOS
POLIMÉRICOS USADOS EM REDES COMPACTAS

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

Orientador: Prof. Dr. Ricardo Geraldo de Sousa
Belo Horizonte – MG, Fevereiro de 2016.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela vida, paciência, misericórdia e amor, pois sem a Autoridade do Senhor, esse dia não seria alcançado.

Ao professor Dr. Ricardo Geraldo de Sousa, meu agradecimento especial, pela orientação, companheirismo, apoio, incentivo e paciência ao longo dessa jornada. Sua contribuição foi muito importante para minha formação profissional.

Agradeço a minha mãe pelo apoio e incentivo constante durante essa caminhada, aos meus irmãos e familiares que de alguma maneira colaboraram para essa realização.

Aos professores do Grupo de Pesquisa em Géis e Polímeros do DEQ-UFMG, prof^a. Dra. Maria Elisa Scarpelli e prof. Dr. Roberto Freitas, pelo incentivo, confiança e apoio.

Ao aluno de iniciação científica Rafael Lara pelo o apoio e participação durante esta pesquisa, principalmente nos ensaios realizados.

A Dra. Cynthia Erbetta pelo incentivo, apoio e pelos conhecimentos compartilhados ao longo desses dois anos.

Agradeço a toda equipe do Laboratório de Ciência e Tecnologia em Polímeros da UFMG (LCTP-UFMG) pelo companheirismo, apoio e incentivo. Obrigado Alessandra, Ana Luisa, Emilene, Fabrício, Júlio, Karen, Laura, Marcela e Mariana.

À CEMIG, FAPEMIG e PETROBRAS pelo suporte financeiro, bem como a CEMIG pelas amostras de acessórios retiradas de serviço.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado.

RESUMO

Os acessórios poliméricos anel de amarração e espaçador losangular são utilizados em redes compactas de distribuição de energia. No presente trabalho, amostras de anéis elastoméricos foram submetidas ao envelhecimento acelerado por estresses ambiental e elétrico. Amostra de anel de amarração novo, amostras desse anel submetidas ao envelhecimento acelerado, amostra de anel envelhecido naturalmente em serviço durante 10 anos, amostras de espaçador losangular novo e amostras de espaçadores envelhecidos naturalmente em serviço durante 12 e 21 anos, foram caracterizadas por espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e teste de hidrofobicidade. Amostras de espaçadores também foram submetidas ao ensaio reológico para determinação da massa molar e amostras de anéis de amarração foram submetidas ao ensaio para determinação do grau de reticulação. Os resultados para os anéis de amarração mostraram alteração na composição da superfície da amostra envelhecida em serviço, bem como na superfície das amostras submetidas ao envelhecimento acelerado, quando comparados aos da amostra nova. As análises por FTIR e MEV indicaram que a simulação por estresse elétrico se mostrou mais agressiva para a superfície dos anéis quando comparada a simulação por estresse ambiental. Os espaçadores envelhecidos em serviço também apresentaram alteração na composição da superfície dessas amostras. A presença de oxigênio na superfície dos espaçadores, com formação de carbonila característica de grupamentos éster, foi observada por FTIR e espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS). Os espectros FTIR obtidos para amostras retiradas do interior desses acessórios não apresentaram indícios de degradação, indicando que a superfície desses materiais é a região mais susceptível a alterações.

Palavras-chave: Anel Elastomérico, Espaçador Losangular, Materiais Poliméricos, Degradação, Envelhecimento, Sistema Elétrico.

ABSTRACT

Polymeric mooring rings and lozenge spacers are used as accessories in compact power distribution networks. In this study, samples of elastomeric rings were subjected to accelerated aging by environmental and electric stresses. Sample of the mooring ring new, samples of this ring subjected to accelerated aging, sample of aged ring in service for 10 years, sample of lozenge spacer new and samples of spacers naturally aged in service during 12 and 21 years were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TGA), scanning electron microscopy (SEM) and hydrophobicity test. Samples of spacers were also subjected to rheological tests to determine the average molar mass as well as two samples of mooring rings were analysed to determination of degree of crosslinking. The results for the mooring ring showed change in the composition of the surface of the aged sample in service, as well as on the surface of the samples submitted to accelerated aging, compared to the sample new. The analysis by FTIR and MEV indicated that the simulation of electrical stress was more aggressive to the surface of the rings when compared the simulation of environmental stress. Spacers aged in service also showed abnormalities in the composition of the surface of these samples. The presence of oxygen on the surface of the spacers, with formation of carbonyl groups characteristic of ester, was observed by FTIR and energy dispersive x-ray spectrometer (EDS). Samples of inner of accessories were analysed by FTIR spectra showing no evidence of degradation and indicating that the surface of these materials is more likely to changes.

Keywords: Mooring Rings, Lozenge Spacers, Polymeric Materials, Degradation, Aging, Electric Systems.

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1. Introdução..... | 01 |
| 2. Objetivos..... | 03 |
| 3. Revisão Bibliográfica..... | 04 |
| 3.1. Redes de Distribuição de Energia Elétrica..... | 04 |
| 3.2. Acessórios Poliméricos..... | 06 |
| 3.3. Polietileno..... | 07 |
| 3.4. Borracha de Silicone..... | 10 |
| 3.5. Outros Elastômeros (Borrachas)..... | 13 |
| 3.6. Estado Cristalino e Borrachoso..... | 15 |
| 3.7. Sínteses de PEAD e de Borracha de Silicone..... | 17 |
| 3.8. Degradação de Polímeros..... | 19 |
| 3.8.1. Trilhamento Elétrico..... | 25 |
| 3.8.2. Degradação Térmica..... | 26 |
| 3.8.3. Degradação Mecânica..... | 26 |
| 3.9. Aditivos Empregados nos Polímeros..... | 27 |
| 3.9.1 Colorantes..... | 27 |
| 3.9.2. Fotoestabilizador..... | 28 |
| 3.9.3. Retardante de Chama..... | 29 |
| 3.9.4. Carga de Enchimento..... | 29 |
| 3.9.5. Antioxidantes..... | 30 |
| 3.9.6 Cargas de Processamento..... | 30 |
| 3.10. Métodos de Caracterização de Polímeros..... | 32 |
| 3.10.1. Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)..... | 32 |
| 3.10.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)..... | 33 |
| 3.10.3. Análise Termogravimétrica (TGA)..... | 34 |
| 3.10.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 34 |
| 3.10.5. Teste de Hidrofobicidade..... | 35 |
| 4. Metodologia..... | 39 |
| 4.1. Primeira Fase (Anel de Amarração)..... | 40 |
| 4.2. Segunda Fase (Espaçador Losangular)..... | 46 |
| 4.3. Condições de Operação das Câmaras de Envelhecimento Acelerado..... | 50 |

| | |
|---|-----|
| 5. Resultados e Discussão..... | 52 |
| 5.1. Primeira Fase (Anel de Amarração)..... | 52 |
| 5.1.1. Análise por FTIR..... | 53 |
| 5.1.2. Teste de Hidrofobicidade..... | 60 |
| 5.1.3 Análise Térmica (TGA e DSC)..... | 61 |
| 5.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 64 |
| 5.1.5. Determinação do Grau de Reticulação..... | 66 |
| 5.1.6. Reação de Degradação..... | 67 |
| 5.2. Segunda Fase (Espaçador Losangular)..... | 69 |
| 5.2.1. Análise por FTIR..... | 70 |
| 5.2.2. Teste de Hidrofobicidade..... | 73 |
| 5.2.3 Análise Térmica (TGA e DSC)..... | 75 |
| 5.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 77 |
| 5.2.5. Ensaio Reológico..... | 80 |
| 5.2.6. Reação de Degradação..... | 81 |
| 6. Conclusões..... | 84 |
| 7. Sugestões para Trabalhos Futuros..... | 88 |
| 8. Referências Bibliográficas..... | 89 |
| ANEXO A – Resultados referentes aos Anéis de Amarração..... | 95 |
| ANEXO B – Resultados referentes aos Espaçadores Losangulares..... | 130 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1: Ilustração comparativa da área de poda de uma rede convencional (esquerda) com uma rede compacta (direita) [Segatto, 2008]..... | 06 |
| Figura 2: Fotografias: (A) modelo novo de espaçador losangular com garras, (B) modelo antigo de espaçador losangular, (C) separador vertical e (D) seus usos em redes compactas [Segatto, 2008; PLP do Brasil, acessado em 2015]..... | 07 |
| Figura 3: Fotografias: (A) anel de amarração e (B) seu uso na fixação de isolador tipo pino [PLP do Brasil, acessado em 2015]..... | 07 |
| Figura 4: Representação das estruturas: (A) PELBD, (B) PEBD e (C) PEAD [Coutinho, 2003]..... | 09 |
| Figura 5: Representação comparativa entre as estruturas: (A) borracha natural e (B) borracha de silicone [Elastotec, acessado em 2015]..... | 11 |
| Figura 6: Representações das estruturas: (A) monômero dimetilsiloxano e (B) borracha de silicone com ligações cruzadas [Elastotec, acessado em 2015; Cosser, 2009]..... | 12 |
| Figura 7: Representação das estruturas: (A) PMQ, (B) VMQ e (C) FVMQ [Elastotec, acessado em 2015]..... | 13 |
| Figura 8: Representação da reação de polimerização do polietileno em que R é uma espécie ativa ou catalisador [Callister, 2002; Odian, 2004]..... | 18 |
| Figura 9: Representação da sequência de reações para a polimerização da borracha de silicone [Elastotec, acessado em 2015]..... | 19 |
| Figura 10: Fotografia de espaçador losangular rompido em serviço..... | 20 |
| Figura 11: Representação de reações que levam à cisão de cadeia e à formação de grupos carbonila em uma poliolefina [Fechine, 2006]..... | 22 |
| Figura 12: Representação: (A) doação de carga negativa por grupos metila e (B) fenômeno de hiperconjugação entre as ligações σ e orbitais Pz [Corrêa, 2013]..... | 23 |
| Figura 13: Representação de reações de degradação da borracha de silicone por meio da radiação UV [Silva, 2009]..... | 24 |
| Figura 14: Fotografia de parte do espaçador losangular que sofreu a ação do trilhamento elétrico em sua superfície [Hartmann, 2008]..... | 25 |
| Figura 15: Representação da estrutura do negro de fumo [Saron, 2006]..... | 28 |
| Figura 16: Representação de reação antioxidante com fosfito [Mesquita, 2010]..... | 30 |

| | |
|--|----|
| Figura 17: Representação da interação da carga de sílica pirogênica com a borracha de silicone [Elastotec, acessado em 2015]..... | 31 |
| Figura 18: Ilustração da repulsão de gotas de água por grupos metil da borracha de silicone [Silva, 2009]..... | 36 |
| Figura 19: Representação da recuperação da hidrofobicidade do PDMS: (A) superfície hidrofílica de óxido de silício e (B) microfissuras permitindo a migração de cadeias de PDMS para a superfície [Hillborg, 2001]..... | 37 |
| Figura 20: Fotografia mostrando a superfície do anel de amarração elastomérico: (A) parte plana do anel onde a gota é depositada e (B) o ângulo de contato (θ_c) de 103° (esquerda) e 105° (direita)..... | 38 |
| Figura 21: Fotografia mostrando a superfície plana do espaçador losangular onde a gota d'água é depositada: (A) parte plana do antigo modelo de espaçador, com indicação do ângulo interno de 73° à esquerda e 70° à direita (figura interna indicada pela seta preta), bem como da indicação do berço do espaçador (seta branca) e (B) parte plana do novo modelo de espaçador, com indicação do ângulo interno de 78° à esquerda e 75° à direita (figura interna indicada pela seta vermelha)..... | 48 |
| Figura 22: Fotografia mostrando anéis de amarração: (A) metade do anel de amarração tomado como referência de anel novo, (B) anel de amarração retirado depois de 10 anos em serviço apresentando grande deformação permanente e (C) anel de amarração retirado do estresse elétrico apresentando pequena deformação permanente..... | 53 |
| Figura 23: Espectros FTIR para as amostras AS e AN..... | 54 |
| Figura 24: Espectros FTIR para as amostras ACX, ACD, AEM e AED..... | 56 |
| Figura 25: Espectros FTIR para a amostra ACD retirada depois de 51 dias do estresse ambiental, contando com os últimos 13 dias em dessecador..... | 59 |
| Figura 26: Espectros FTIR para o interior das amostras AN, AS, ACX, ACD, AEM e AED..... | 59 |
| Figura 27: Curvas TGA para as amostras AN, AS, ACX, ACD, AEM e AED..... | 62 |
| Figura 28: Curvas DSC para as amostras AN, AS, ACX, ACD, AEM e AED..... | 64 |
| Figura 29: Micrografias para as amostras: (a) AN, (b) AS, (c) ACX, (d) ACD, (e) AEM e (f) AED..... | 65 |
| Figura 30: Representação de proposta para a reação de formação da função álcool (secundário) observada para a amostra AS, em que a carbonila alquil-cetona parece ser uma espécie intermediária..... | 68 |

| | |
|--|----|
| Figura 31: Fotografia mostrando a superfície dos espaçadores envelhecidos em serviço: (A) setas vermelhas indicando a presença de alternância na coloração superficial na amostra ELS03, (B) setas azuis indicando a presença de alternância na coloração superficial na amostra ELS94..... | 69 |
| Figura 32: Fotografia mostrando o berço dos espaçadores envelhecidos em serviço: (A) seta vermelha indicando a presença de alternância na coloração superficial na amostra ELS03, (B) seta azul indicando a presença de trilhamento elétrico na superfície do berço (amostra ELS94)..... | 70 |
| Figura 33: Espectros FTIR para as amostras ELNA, ELNN, ELS03 e ELS94..... | 71 |
| Figura 34: Espectros FTIR para o interior das amostras ELNA, ELNN, ELS03 e ELS94..... | 73 |
| Figura 35: Curvas TGA para as amostras ELNA, ELNN, ELS03 e ELS94..... | 75 |
| Figura 36: Curvas DSC para as amostras ELNA, ELNN, ELS03 e ELS94..... | 77 |
| Figura 37: Micrografias para as amostras: (a) ELNA, (b) ELNN, (c) ELS03 e (d) ELS94..... | 78 |
| Figura 38: Curvas $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ comparativas para as amostras ELNA, ELNN, ELS03 e ELS94..... | 81 |
| Figura 39: Representação de proposta para a reação de formação da função éster observada para as amostras ELS03 e ELS94, com a presença de possíveis etapas intermediárias..... | 82 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Comparação entre propriedades do PEAD, PEBD e PELBD [Coutinho, 2003]..... | 09 |
| Tabela 2: Comparação entre as energias das ligações Si-O, C-C e energia da radiação UV [Siemens, acessado em 2015]..... | 24 |
| Tabela 3: Técnicas de caracterização e codificação para as amostras de anel elastomérico..... | 42 |
| Tabela 4: Técnicas de caracterização e codificação para as amostras de espaçadores losangulares..... | 47 |
| Tabela 5: Ângulo médio e desvio padrão obtidos no teste de hidrofobicidade..... | 60 |
| Tabela 6: Resultados de TGA e DSC para as amostras de anel elastomérico..... | 63 |
| Tabela 7: Valores percentuais de elementos químicos identificados por meio de EDS/MEV, para as amostras de anel elastomérico..... | 66 |
| Tabela 8: Valores percentuais para o grau de reticulação..... | 67 |
| Tabela 9: Ângulo médio e desvio padrão para as amostras submetidas ao teste de hidrofobicidade..... | 74 |
| Tabela 10: Resultados de TGA e DSC para as amostras de espaçador..... | 76 |
| Tabela 11: Valores percentuais de elementos químicos identificados por meio de EDS/MEV, para as amostras de espaçador..... | 79 |

LISTA DE FLUXOGRAMAS

| | |
|---|----|
| Fluxograma 1: Representação esquemática das duas etapas do trabalho..... | 40 |
| Fluxograma 2: Representação da retirada de corpos de prova da amostra ACX para análise por FTIR, em função do tempo após envelhecimento acelerado por estresse ambiental..... | 44 |

NOTAÇÃO

ASTM – Sociedade Americana de Testes e Materiais

ATH – Alumina Tri-hidratada

CEMIG – Companhia Energética de Minas Gerais

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

DTG – Derivada da Curva TG

EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

FTIR – Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

FVMQ – Borracha de Silicone Fluorada

Me – Grupo Metil

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

Mw – Massa Molar Ponderal Média

OIT – Temperatura de Indução Oxidativa

OOT – Temperatura de Início de Oxidação

PDMS – Polidimetilsiloxano

PEAD – Polietileno de Alta Densidade

PEBD – Polietileno de Baixa Densidade

PELBD – Polietileno Linear de Baixa Densidade

PMQ – Borracha de Silicone Fenílico

RDP – Rede de Distribuição Protegida (ou simplesmente Rede Compacta)

SR – Borracha de Silicone

Tc – Temperatura de Cristalização

Tg – Temperatura de Transição Vítrea

TGA – Análise Termogravimétrica

Tid – Temperatura de Início de Decomposição

Tm – Temperatura de Fusão Cristalina

UV – Ultravioleta

VMQ – Borracha de Silicone Vinílico

XLPE – Polietileno Reticulado

ΔH_m – Entalpia de Fusão Cristalina

θ_c – Ângulo de Contato Interno da Gota

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros representam uma grande contribuição da química para o desenvolvimento industrial do século XX. Em torno de 1920, Staudinger apresentou trabalho em que considerava, embora sem provas, que a borracha natural e outros produtos de síntese, de estrutura química até então desconhecida, eram na verdade materiais consistindo de moléculas de cadeias longas e não agregados coloidais de pequenas moléculas, como se pensava naquela época. Somente em 1928 foi definitivamente reconhecido pelos cientistas que os polímeros eram substâncias de elevada massa molar [Mano, 1999].

Desde a descoberta dos polímeros, muitos estudos vêm sendo realizados para ampliar sua capacidade de aplicação. A grande maioria desses polímeros está no nosso dia a dia e são usados para confeccionar artefatos plásticos ou elastoméricos, no vestuário, embalagens de alimentos, em meios de transporte, de comunicação, peças e acessórios para o sistema elétrico, entre outros [De Paoli, 2008; Kriston, 2010].

Os polímeros são largamente usados como isoladores no setor elétrico. Nesse setor, observa-se que o padrão convencional de rede aérea de distribuição urbana utilizada no Brasil emprega condutores nus apoiados sobre isoladores fixados em cruzetas de madeira. Esse tipo de rede apresenta uma saturação tecnológica quanto ao nível de confiabilidade exigido pela sociedade [Hartmann, 2008].

Para atender às exigências dos consumidores, as concessionárias de energia elétrica realizam grandes esforços no desenvolvimento e implantação de novas redes de distribuição a custos compatíveis com a realidade nacional. No Brasil, uma das alternativas que vêm sendo implantada desde os últimos 25 anos é a utilização de Redes Compactas, padrão RDP (Redes de Distribuição Protegidas) [Hartmann, 2008].

A Rede Aérea Compacta Protegida, conhecida também como Rede *Spacer Cable* ou simplesmente Rede Compacta, foi desenvolvida pela empresa Hendrix W&C. Basicamente essa rede é composta por três condutores cobertos, mas não isolados, apoiados em espaçadores ou em separadores, sustentados por um cabo mensageiro de aço e seus acessórios [Segatto, 2008].

Na construção da rede compacta são necessários acessórios para fixação, separação e conexão dos cabos e, também, para a proteção de certos pontos vivos da rede (pontos que podem ficar sem cobertura polimérica isolante). Os materiais normalmente usados na fabricação dos acessórios são polímeros compatíveis com os dos cabos. São acessórios da

rede compacta os espaçadores poliméricos, o anel de amarração, etc. [Fagundes, 2008].

Os espaçadores têm como função manter o limite de separação entre os cabos. Normalmente confeccionados em polietileno de alta densidade (PEAD), possui dois formatos para adaptação em pontos diferentes da rede, losangular e vertical. O anel de amarração é projetado para fixar cabos cobertos e cabos mensageiros instalados em espaçadores verticais e losangulares, e também para amarração de cabos cobertos instalados em isoladores tipo pino, sendo confeccionados em borracha de silicone [Fagundes, 2008].

No Brasil, a utilização e desenvolvimento das redes compactas com cabos cobertos teve início na década de 1990, sendo priorizada sua instalação em regiões arborizadas onde os frequentes contatos do cabo com a arborização exigiam das redes elevada resistência ao trilhamento elétrico. Ao longo desse período de desenvolvimento dos cabos e acessórios, várias concessionárias de distribuição de energia elétrica realizaram experiências de campo e de laboratório objetivando avaliar o melhor conjunto para suportar as condições adversas de um ambiente mais agressivo [Pinheiro, 2008].

Muitas pesquisas são realizadas para avaliar o comportamento de materiais poliméricos usados no setor elétrico. Nos estudos de Hartmann (2008), o anel de amarração em borracha de silicone se mostrou mais resistente que os anéis confeccionados em borracha de etileno propileno, o que levou a empresa Copel a adotar os anéis de borracha de silicone em suas instalações de redes de distribuição de energia elétrica [Hartmann, 2008].

Os equipamentos usados na construção da rede compacta estão 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, de forma a garantir o bom desempenho da rede [Hartmann, 2008]. Um baixo desempenho dos acessórios poliméricos acarreta uma precoce substituição desses materiais, o que aumenta o custo de manutenção dessas instalações.

Com o intuito de evitar interrupções no fornecimento de energia elétrica, devido aos problemas de envelhecimento dos acessórios poliméricos, torna-se importante conhecer os mecanismos de degradação desses materiais. Nesse sentido, o presente trabalho é importante para conhecer o processo de degradação dos acessórios por meio de sua respectiva caracterização, bem como identificar o fator que mais afeta seu envelhecimento, seja o estresse ambiental e/ou o estresse elétrico. Além disso, talvez essa pesquisa possa contribuir para um planejamento mais eficaz na manutenção das redes compactas das empresas distribuidoras de energia elétrica no Brasil.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é caracterizar os acessórios anel de amarração e espaçador losangular utilizados em redes compactas do setor elétrico, bem como estudar a degradação desses acessórios por meio do envelhecimento natural (anel e espaçador) e da simulação por envelhecimento acelerado ambiental e elétrico (anel).

Objetivos específicos:

- Caracterizar os acessórios poliméricos anel de amarração e espaçador losangular por meio das técnicas de espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier, termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial, microscopia eletrônica de varredura e teste de hidrofobicidade;
- Investigar como as condições de envelhecimento acelerado por estresse ambiental e elétrico contribuem para a degradação dos anéis de amarração e verificar se a degradação é apenas superficial, bem como se o processo de degradação continua após a retirada desses estresses;
- Comparar os resultados de caracterização dos anéis de amarração submetidos ao envelhecimento acelerado com os resultados referentes aos anéis envelhecidos naturalmente e detectar possíveis correlações entre os dois tipos de envelhecimento;
- Verificar se o grau de reticulação pode contribuir no entendimento do possível mecanismo de degradação dos anéis de amarração;
- Comparar os resultados de caracterização dos espaçadores novos e envelhecidos naturalmente em serviço e detectar alterações que sejam indicativas de degradação;
- Estudar o impacto do envelhecimento natural na superfície do espaçador quanto à propriedade de repulsão de água, bem como verificar se a degradação é apenas superficial;
- Verificar se a massa molar do espaçador losangular influencia nos possíveis processos degradativos das amostras envelhecidas naturalmente;
- Identificar quais caracterizações dos anéis elastoméricos e dos espaçadores losangulares, envelhecidos artificial e naturalmente, podem ser consideradas como evidências principais do processo de degradação desses acessórios.

3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

Neste capítulo serão abordados conceitos importantes para o desenvolvimento do tema, tais como: redes de distribuição de energia elétrica, principais polímeros usados nos acessórios das redes compactas, degradação e aditivos desses polímeros e métodos de caracterização de polímeros. Este trabalho tem como foco os acessórios anel de amarração e espaçador losangular usados em redes compactas.

3.1. Redes de Distribuição de Energia Elétrica

Existem três tipos de redes de distribuição aérea de energia elétrica: convencional, compacta e isolada.

A rede de distribuição aérea convencional é caracterizada por condutores nus, apoiados sobre cruzeta de madeira e isoladores de vidro e/ou porcelana. Essa rede de distribuição fica totalmente desprotegida contra as influências do meio ambiente, apresenta alta taxa de falhas e exige que sejam feitas podas nas árvores, isto porque, se um galho tocar no condutor, poderá provocar a operação dos equipamentos de proteção, mas, caso continue em contato com ele, pode ocasionar o desligamento da rede (ou circuito) [Fortes, 2010].

A rede de distribuição aérea isolada é mais complexa, pois apresenta três condutores isolados, blindados, trançados e reunidos em torno de um cabo mensageiro de sustentação. Esse tipo de rede aérea, apesar do custo mais elevado, apresenta os seguintes benefícios: redução significativa das interrupções no fornecimento de energia elétrica; maior segurança em locais com maior fluxo de pessoas; supressão ou redução significativa na poda de árvores e confinamento do campo elétrico [Erbetta, 2015].

A rede de distribuição aérea compacta ou rede compacta (padrão RDP) é constituída de rede primária com cabos cobertos e com espaçadores poliméricos. Esses espaçadores são instalados em intervalos de oito a dez metros, apoiando os condutores que ficam dispostos em um arranjo triangular compacto, sendo esses cabos protegidos com cobertura polimérica, não podendo ser considerados como “isolados eletricamente” por não terem seu campo elétrico confinado no seu interior [Fortes, 2010].

O uso nas redes compactas de alguns materiais diferentes daqueles que são utilizados nas redes aéreas convencionais, como cabos cobertos, espaçadores poliméricos, suportes específicos, entre outros, acabam por acarretar um custo mais elevado de construção quando

comparados àqueles que são verificados usualmente nas redes convencionais. Ressalta-se que do ponto de vista operacional, a rede compacta exige mão de obra mais qualificada, pois as características construtivas dessas redes tornam a detecção de defeitos mais difícil. No entanto, a utilização de redes de distribuição compactas proporciona benefícios em relação aos serviços de manutenção, pois a demanda por esses serviços e o número de falhas no sistema elétrico é bem menor quando comparado à rede convencional [Ribeiro, 2008].

A aplicação da rede compacta na distribuição de energia elétrica se destaca em regiões arborizadas ou em locais que exigem maior segurança e confiabilidade. Em geral, são indicadas nas seguintes situações:

- Locais com frequência elevada de desligamentos provocados por interferência da arborização com a rede e por descargas atmosféricas;
- Locais com frequentes ocorrências de objetos lançados à rede, por exemplo, por vandalismo;
- Estruturas com congestionamento de alimentadores.

Outras vantagens oferecidas pelas redes compactas são a redução do espaço físico ocupado e a melhor estética da rede [Ribeiro, 2008].

As redes compactas permitem uma convivência mais harmoniosa entre a rede de distribuição de energia e a arborização, reduzindo-se substancialmente o volume de poda das árvores. Os condutores da rede compacta são protegidos com material que permite eventuais toques com galhos de árvores e outros objetos, mesmo assim ela deve ser tratada como rede primária nua para todos os aspectos de segurança que envolvam construção, operação e manutenção [NTE-001, 2013].

Uma comparação entre área de poda de árvore localizada em rede convencional e em rede compacta é apresentada na Figura 1. O espaço reduzido na poda em redes compactas não agride a árvore ao ponto de comprometer sua existência, bem como proporciona melhor visual ao ambiente urbano.

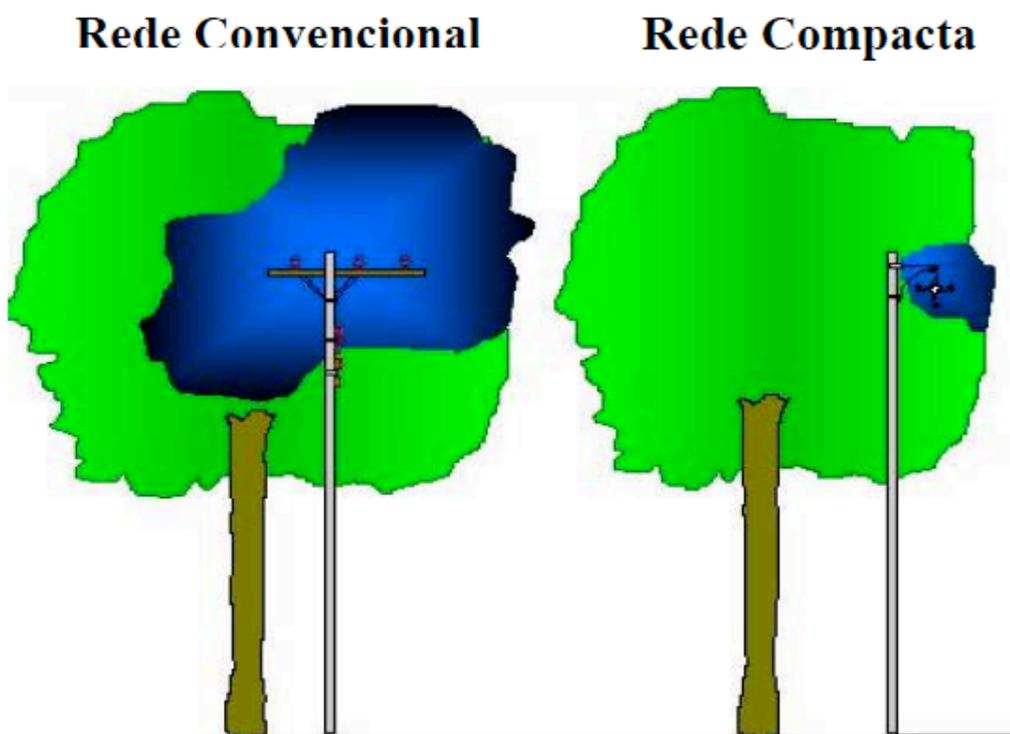


Figura 1: Ilustração comparativa da área de poda de uma rede convencional (esquerda) com uma rede compacta (direita) [Segatto, 2008].

3.2. Acessórios Poliméricos

Na construção da rede compacta são necessários acessórios para fixação, separação e conexão dos cabos. Os materiais normalmente usados na fabricação dos acessórios são polímeros compatíveis com os dos cabos, sendo algumas vezes constituídos do mesmo tipo de polímero [Fagundes, 2008]. São acessórios da rede compacta, abordados neste trabalho, os espaçadores/separadores poliméricos e o anel de amarração.

Os espaçadores/separadores têm como função manter o limite de separação entre os cabos. Esses acessórios consistem em uma peça monobloco moldada em polietileno de alta densidade que deveriam atender aos requisitos normalizados, tais como: ser resistentes ao trilhamento elétrico, às intempéries, aos raios ultravioletas, entre outros. São produzidos em dois formatos para separação elétrica dos condutores de fase da rede compacta [Fagundes, 2008; Pinheiro, 2008]. Os espaçadores losangular e vertical e seus usos em redes compactas são apresentados na Figura 2, sendo o uso do espaçador losangular mais comum ao longo das linhas de distribuição, enquanto que o separador vertical é mais usado em situações de cruzamento de rede.

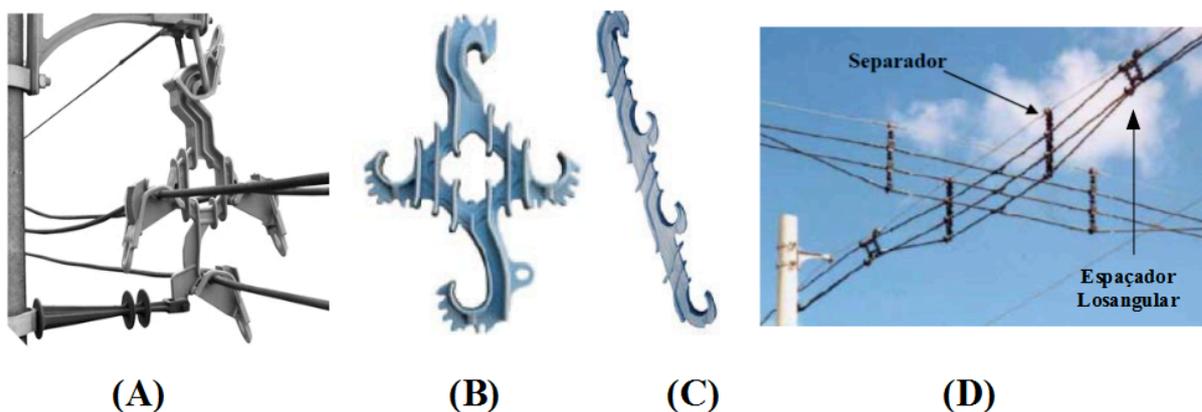


Figura 2: Fotografias: (A) modelo novo de espaçador losangular com garras, (B) modelo antigo de espaçador losangular, (C) separador vertical e (D) seus usos em redes compactas [Segatto, 2008; PLP do Brasil, acessado em 2015].

O anel de amarração é confeccionado em borracha de silicone (polidimetilsiloxano), sendo usado para fixação dos cabos cobertos e cabos mensageiros instalados em espaçadores verticais e losangulares e, também, para amarração de cabos cobertos instalados em isoladores tipo pino [Fagundes, 2008]. O anel de amarração e seu uso para amarração do isolador tipo pino é apresentado na Figura 3.

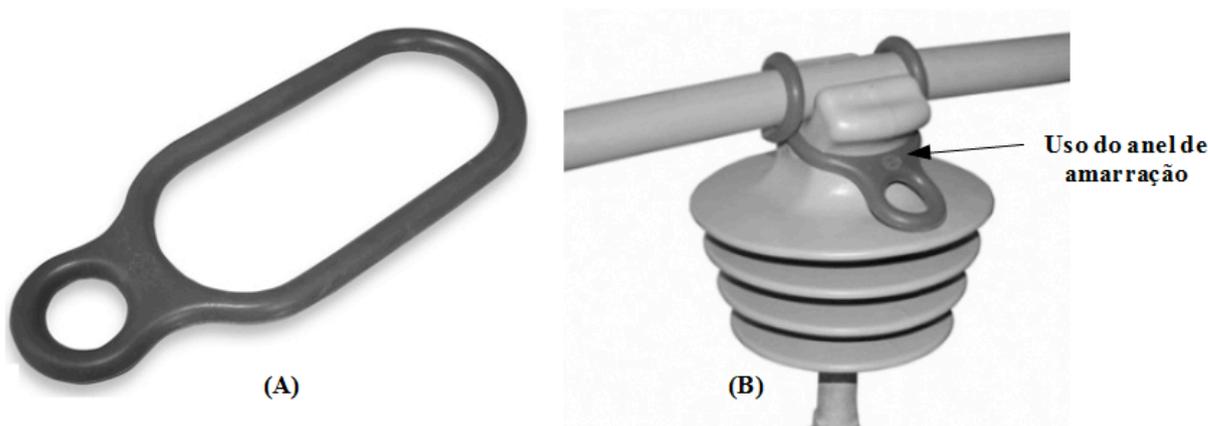


Figura 3: Fotografias: (A) anel de amarração e (B) seu uso na fixação de isolador tipo pino [PLP do Brasil, acessado em 2015].

3.3. Polietileno

O polietileno é um polímero parcialmente cristalino, flexível, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. As

menores unidades cristalinas, lamelas, são planares e consistem de cadeias perpendiculares ao plano da cadeia principal e dobradas em zig-zag, para cada 5 a 15 nm. Embora possam existir defeitos na estrutura esses são pouco frequentes. Os polietilenos são inertes à maioria dos produtos químicos comuns, devido à sua natureza parafínica, sua alta massa molar e sua estrutura parcialmente cristalina. Em temperaturas abaixo de 60 °C são parcialmente solúveis em muitos solventes orgânicos [Coutinho, 2003].

Em condições normais, os polímeros etilênicos não são tóxicos, podendo inclusive ser usados em contato com produtos alimentícios e farmacêuticos. No entanto, o uso de certos aditivos pode deixar esses polímeros agressivos (apresentar toxicidade).

O polietileno pode ser classificado em relação a diversos aspectos, como, por exemplo, pela sua densidade, pelo tipo de processo usado em sua fabricação, pela sua estrutura molecular (lineares, ramificados e reticulados), entre outros.

As propriedades do polietileno variam significativamente com o grau de ramificação. Estas podem ser longas ou curtas e de espaçamento variável, dependendo do processo de polimerização empregado. A presença de ramificações é responsável pelas diferenças em propriedades físicas encontradas entre os diversos tipos de polietileno, tais como densidade, dureza, flexibilidade e viscosidade do fundido [Akcelrud, 2007]. O principal efeito das cadeias laterais é inibir a cristalização e plastificar internamente o polímero. Assim, quanto maior o grau de ramificação menor a cristalinidade e menor a coesão intermolecular.

O polietileno de baixa densidade (PEBD) apresenta em média três ramificações longas e vinte a trinta ramificações curtas (normalmente devido aos grupos metila, etila, butila) a cada 1000 átomos de carbono. O polietileno de alta densidade (PEAD) não apresenta ramificações longas, apenas curtas. Para cada 1000 átomos de carbono, o PEAD obtido pelo processo Ziegler-Natta contém de cinco a sete etilas, enquanto o obtido pelo processo Phillips contém três metilas, em média, ao longo da cadeia. De forma intermediária, situa-se o polietileno linear de baixa densidade (PELBD), que somente possui ramificações curtas, porém em maior grau que PEAD [Akcelrud, 2007]. A estrutura desses polímeros é representada na Figura 4.

Outro importante tipo de polietileno é o polietileno reticulado (XLPE), geralmente obtido a partir do entrecruzamento de cadeias do PEBD. Esse material é usado em isolamento de cabos elétricos porque a reticulação aumenta a resistência mecânica, térmica e ao envelhecimento, sem afetar as boas características dielétricas (isolamento) do polietileno [Akcelrud, 2007].

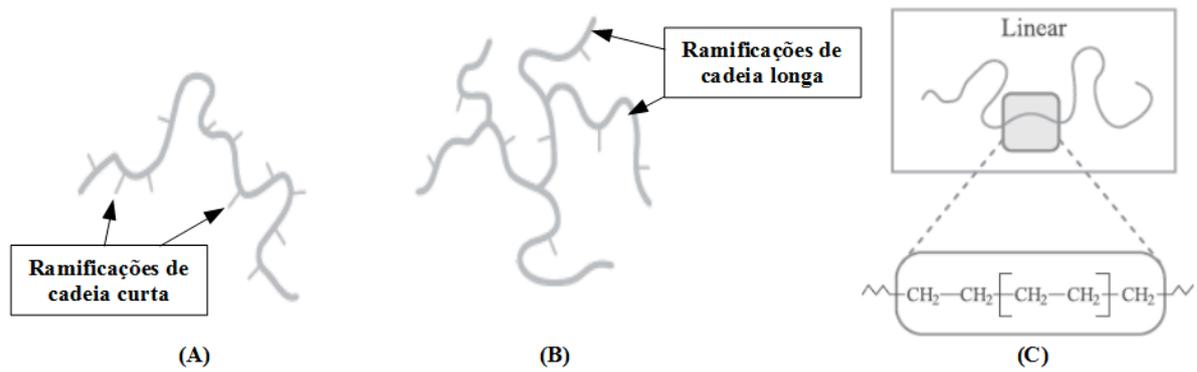


Figura 4: Representação das estruturas: (A) PELBD, (B) PEBD e (C) PEAD [Coutinho, 2003].

Os pontos de ramificação são os mais lábeis à oxidação, devido à presença do carbono terciário (forma um radical livre mais estável) sendo essa a razão do polietileno de alta densidade ser mais resistente à oxidação quando comparado ao polietileno de baixa densidade [Akcelrud, 2007]. Uma comparação entre as principais propriedades de três tipos de polietileno é apresentada na Tabela 1.

Tabela1: Comparação entre propriedades do PEAD, PEBD e PELBD [Coutinho, 2003].

| Propriedade | PEBD | PELBD | PEAD |
|---------------------------------|------|-----------|-----------|
| Temperatura de fusão (°C) | 110 | 120-130 | >130 |
| Densidade (g cm ⁻³) | 0,92 | 0,92-0,94 | 0,94-0,97 |
| Resistência à tração (MPa) | 24 | 37 | 43 |

O PEAD é usado como material isolante em vários componentes da rede compacta, tais como o isolador tipo pino e os espaçadores losangular e vertical. Contudo, apresenta muitas outras aplicações em diferentes segmentos da indústria de transformação de plásticos, abrangendo os processamentos de extrusão e moldagem por sopro e por injeção, entre outros.

Pelo processo de moldagem por injeção, o PEAD é utilizado para a confecção de baldes e bacias, bandejas para pintura, banheiras infantis, brinquedos, conta-gotas para bebidas, jarros d'água, potes para alimentos, assentos sanitários, bandejas, tampas para garrafas e potes, engradados, boias para raias de piscina, caixas d'água, entre outros.

Pelo processo de moldagem por sopro destaca-se a utilização na confecção de bombonas, tanques e tambores de 60 a 250 litros (onde são exigidas principalmente resistência à queda, ao empilhamento e a produtos químicos) e frascos e bombonas de 1 a 60

litros (onde são embalados produtos que requeiram alta resistência ao fissuramento sob tensão). Também é utilizado na confecção de frascos que requeiram resistência a formação de fissuras por tensão ambiental, tais como: embalagens para detergentes, cosméticos e defensivos agrícolas, tanques para fluido de freio e outros utilizados em veículos e na confecção de peças onde é exigido um produto atóxico, como, por exemplo, brinquedos.

Por extrusão, é aplicado em isolamento de fios telefônicos, sacos para congelados, revestimento de tubulações metálicas, dutos e tubos para redes de saneamento e de distribuição de gás, emissários de efluentes sanitários e químicos, dutos para mineração e dragagem, barbantes de costura, redes para embalagem de frutas, fitas decorativas, sacos para lixo e sacolas de supermercados [Coutinho, 2003].

3.4. Borracha de Silicone

Borrachas de silicone são elastômeros sintéticos que proporcionam um excelente balanço entre propriedades químicas, mecânicas e resistência à ampla gama de temperaturas, características essas muito requeridas em diversas aplicações industriais e automotivas. Esses materiais apresentam singular desempenho em artefatos submetidos a altas e baixas temperaturas (entre -65 °C e 300 °C) [Coser, 2009], mantendo estabilidade à radiação ultravioleta (UV), flexibilidade, resistência a produtos químicos e a intempéries, propriedades de isolamento elétrico e capacidade de vedação em anéis e retentores.

Considerando-se a variedade de famílias e tipos de elastômeros especiais existentes à disposição das indústrias transformadoras, as borrachas de silicone reservam certa distinção, pois é originária de materiais inorgânicos, como a areia. Basicamente sua estrutura química consiste de silício e oxigênio (Si-O), elementos que formam sua cadeia polimérica. Essa formação estrutural das borrachas de silicone é que responde pelas propriedades de excelente resistência à larga faixa de temperaturas, bem como as de resistir à oxidação e à degradação pelo ozônio. Basicamente essas são as principais diferenças características das borrachas de silicone (polisiloxanos) comparadas com os elastômeros de hidrocarbonetos (polímeros orgânicos) [Elastotec, acessado em 2015].

A ligação silício-oxigênio é similar às estruturações encontradas em materiais altamente estáveis como o quartzo, o vidro e a areia, o que fornece um excelente desempenho à intempéries, efeito corona e irradiações. Muitos polímeros orgânicos (hidrocarbônicos) contêm em suas estruturas poliméricas primárias insaturações (duplas ligações) e essas são

sensíveis à oxidação e ao ataque de oxigênio. Nesse sentido, o oxigênio se liga ao átomo de carbono com o rompimento da ligação π e, por consequência, o estado de oxidação (nox) desse carbono se altera. Na cadeia estrutural da borracha de silicone verifica-se a inexistência de insaturações, resultando em um polímero resistente a tais condições ambientais [Elastotec, acessado em 2015]. Uma representação comparativa entre as estruturas da borracha natural (hidrocarboneto) e da borracha de silicone é apresentada na Figura 5.

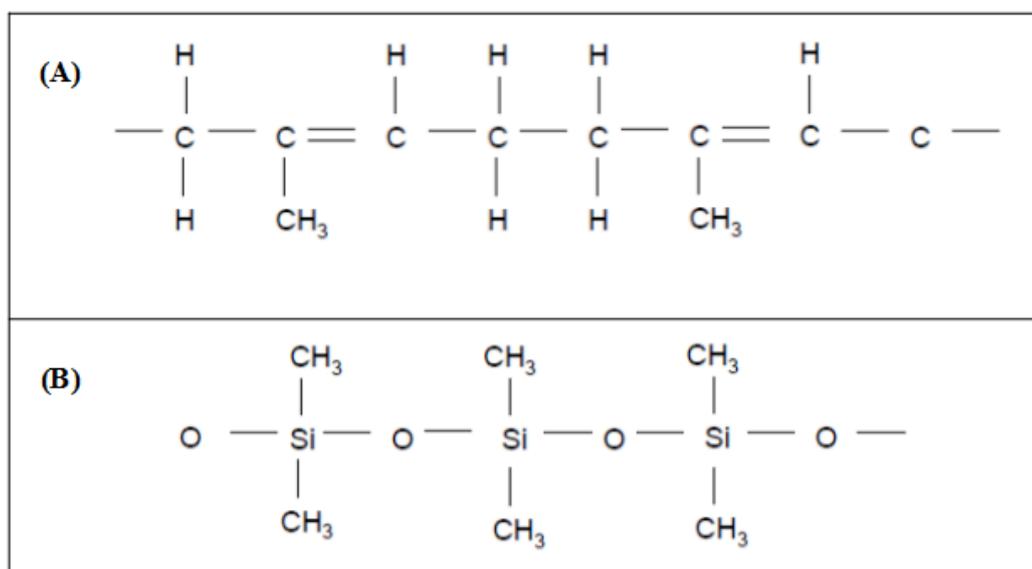


Figura 5: Representação comparativa entre as estruturas: (A) borracha natural e (B) borracha de silicone [Elastotec, acessado em 2015].

O silicone, mais precisamente chamado siloxano ou polisiloxano, é um polímero com fórmula química $[\text{R}_2\text{SiO}]_n$, em que R é um radical orgânico, como, por exemplo, metil, etil, fenil ou fluoralquil. A borracha de silicone (SR) é composta de dimetilsiloxano, que contém radicais metila. Os dois radicais metila ligados ao átomo de silício podem ser substituídos por outros radicais, produzindo vários tipos de silicone [Coser, 2009]. A borracha de silicone pode ser submetida a reações com peróxidos, o que pode resultar em uma estrutura reticulada (vulcanizada). Esse tipo de estrutura (com ligações cruzadas) permite que o material, ao ser submetido a tensões, possa recuperar as dimensões originais, após a retirada dessa tensão [Elastotec, acessado em 2015]. A representação da estrutura do monômero dimetilsiloxano, bem como a representação da estrutura da borracha de silicone vulcanizada, são apresentadas na Figura 6.

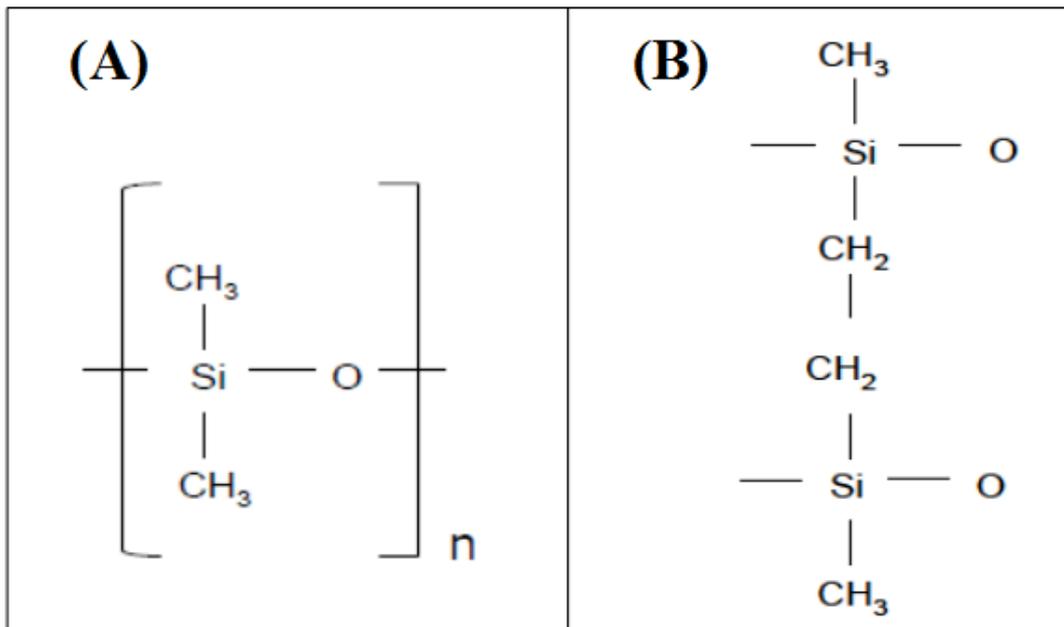


Figura 6: Representações das estruturas: (A) monômero dimetilsiloxano e (B) borracha de silicone com ligações cruzadas [Elastotec, acessado em 2015; Coser, 2009].

A borracha de silicone fenílico (PMQ) é produzida por meio da substituição de 5 a 10% dos radicais metila por radicais fenila, obtendo-se os metil fenil siloxanos. Os silicones fenílicos oferecem artefatos com excelentes propriedades de resistência a baixas temperaturas, mantendo-se flexíveis até próximo a $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Borrachas de silicone fenílico podem ser conformadas em artefatos pelos diversos métodos tradicionais da indústria de borracha, tais como: moldagem por compressão, injeção, extrusão e calandragem.

A borracha de silicone vinílico (VMQ) é produzida pela substituição de 1 % dos radicais metila por radicais vinila, obtendo-se os vinil metil siloxanos. Artefatos produzidos com VMQ apresentam excelentes propriedades de baixa deformação permanente a compressão, pois os radicais vinila proporcionam elevado estado de cura (vulcanização) pela excelente eficiência da interação entre a borracha de silicone vinílico e os peróxidos orgânicos. Alguns tipos de borrachas de silicone vinílico necessitam de pós-cura para melhorar alguma propriedade em seus artefatos.

A borracha de silicone fluorada (FVMQ) é produzida por meio da substituição de 50% dos radicais metil por radicais trifluorpropil, obtendo-se os flúor silicones. As borrachas de silicone fluoradas são mais resistentes a solventes não polares, tipo hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos. Os flúor silicones são normalmente empregados na fabricação de artefatos como: anéis, gaxetas, diafragmas e outras peças que tenham contato com óleos e

combustíveis derivados de petróleo, geralmente em baixas ou altas temperaturas (-50 a 240°C). Artigos produzidos a base de FVMQ não devem ser usados em contato com solventes polares do tipo álcoois, cetonas ou ésteres, pois se degradam nesses solventes. Nessas aplicações são mais indicados os VMQ [Elastotec, acessado em 2015]. A representação das estruturas do PMQ, VMQ e do FVMQ é mostrada na Figura 7.

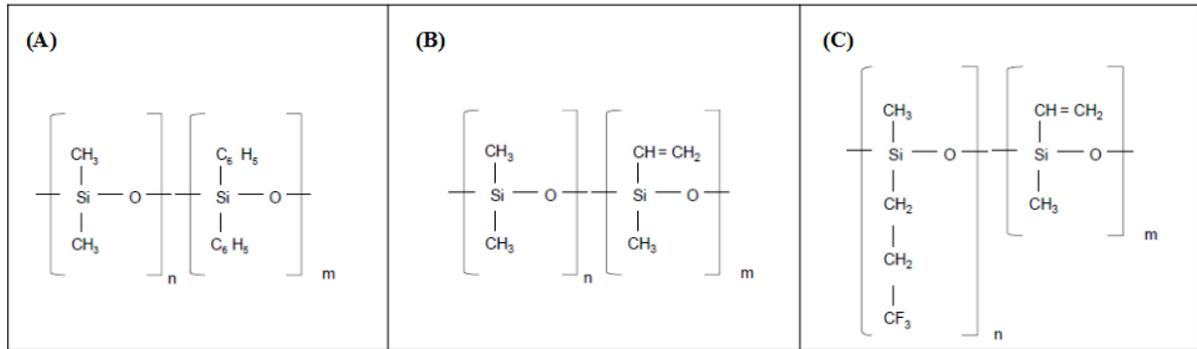


Figura 7: Representação das estruturas: (A) PMQ, (B) VMQ e (C) FVMQ [Elastotec, acessado em 2015].

3.5. Outros Elastômeros (Borrachas)

As borrachas (elastômeros) apresentam padrões de comportamento único, que não são encontrados em outra classe de materiais. O estado borrachoso é caracterizado por grande capacidade de deformação associada a completa recuperação [Akcelrud, 2007]. A borracha natural, por exemplo, pode ser estirada rapidamente de cinco a dez vezes o seu comprimento original, sem se romper. Mesmo com estiramento da ordem de 400 a 500 %, essa borracha mantém sua capacidade de recuperação espontânea às dimensões originais, com praticamente nenhuma deformação residual [Akcelrud, 2007].

A borracha natural é um polímero que possui configuração química muito regular, constituída de uma cadeia de poli(*cis*-1,4-isopreno) de massa molar da ordem de 10^5 a 10^6 . Quando a cadeia é *trans*-poli-isoprênica, o produto não é borrachoso, mas altamente cristalino e muito mais duro [Mano, 1999]. A borracha natural apresenta propriedades únicas devido a sua estrutura intrínseca, alta massa molar e presença de outros componentes minoritários como proteínas, carboidratos, lipídios e minerais presentes no látex. Cerca de 25000 plantas produzem o látex, mas o látex da *Hevea Brasiliensis* se constitui de uma importante fonte comercial de látex da borracha natural [Rippel, 2009].

A borracha natural vem sendo utilizada em aplicações como adesivos, pneumáticos, luvas descartáveis, material cirúrgico (tubos intravenosos, seringas, estetoscópios, cateteres e esparadrapos), preservativos, pisos e revestimentos, impermeabilização de fios e tecidos, entre outros. O látex natural centrifugado é aplicado na confecção dos mais variados produtos, de acordo com a tecnologia disponível [Rippel, 2009]. Após o processo de vulcanização (reticulação), a borracha natural é muito utilizada na confecção de pneus de grande porte para tratores, aviões, etc. [Mano, 1999].

As borrachas sintéticas, diferentemente da borracha natural, são obtidas em sua grande maioria do petróleo. Um exemplo é a borracha de estireno-butadieno, que é bastante parecida com a borracha natural, embora menos elástica e mais homogênea. A vulcanização é realizada em temperaturas que vão desde 120 °C até 170 °C, sendo que seu uso ocorre em uma faixa de temperatura que vai de -5 °C a +75 °C. As propriedades físico-químicas são aperfeiçoadas por meio da adição de cargas reforçadoras como o negro de fumo e a sílica precipitada. É a borracha mais consumida no mundo, pois é utilizada na fabricação da maior parte de pneus, além de artefatos para as mais variadas aplicações [Grison, 2010].

Outro importante elastômero é o polibutadieno, que é uma borracha mais resiliente (capacidade de devolver a energia mecânica recebida), embora suas propriedades mecânicas sejam fracas em comparação com outros materiais poliméricos. Quando é adicionado à borracha natural melhora sua resiliência e viabiliza a vulcanização em temperaturas superiores a 145 °C sem que ocorra a decomposição da borracha natural. A borracha de polibutadieno não é resistente aos derivados de petróleo, ao ozônio e à radiação ultravioleta, o que nesse último caso inviabiliza aplicações em ambientes externos, como na confecção de acessórios para o setor elétrico. A vulcanização é realizada com enxofre proporcionando um material termorrígido com baixa elasticidade e alta resistência a abrasão, tendo como importante aplicação à produção de pneumáticos [Grison, 2010; Mano, 1999].

A borracha de etileno-propileno é outro exemplo de elastômero sintético que apresenta boa resistência ao ozônio, à radiação ultravioleta e à temperaturas em condições de trabalho de até 140 °C, mas não é bem resistente aos derivados de petróleo. Pelo seu elevado teor de poliolefinas (etileno + propileno), esse elastômero se mostra resistente a grande variedade de solventes usados na indústria, como o acetato de etila. Uma mistura importante desse polímero com outro material foi desenvolvida pela empresa Uniroyal, sendo o produto denominado de Royaltherm. Esse material é uma mistura de etileno-propileno com 40 % de elastômero de silicone, o que proporcionou aumento da resistência ao ozônio, à radiação UV e

ao aumento da temperatura de trabalho para valores pouco acima de 150 °C [Grison, 2010]. Devido à resistência do etileno-propileno à intempéries, essa borracha já foi usada na fabricação do anel de amarração. Contudo, a borracha de silicone se mostrou mais resistente à degradação, o que levou a substituição do etileno-propileno pelo silicone na confecção do anel de amarração [Hartmann, 2008].

Novos materiais vêm sendo desenvolvidos por meio da adição de nanomateriais aos elastômeros, como a adição de nano partículas de argila à borracha natural, a qual pode proporcionar melhorias em propriedades, tais como: elasticidade, resistências à solventes, à radiação ultravioleta, à chama, entre outras [Rippel, 2009]. Além disso, as sínteses de copolímeros de silicone e variadas estruturas orgânicas permitiram a obtenção de materiais com melhorias das seguintes propriedades: baixas temperaturas de transição vítrea (-120 °C), boa estabilidade térmica e à degradação oxidativa, excelentes características de isolamento elétrico, alta repelência a água (hidrofobicidade), bem como possibilidade de biocompatibilidade [Yilgor, 2014].

3.6. Estado Cristalino e Borrachoso

O estado cristalino para os polímeros é intrínseco a esses materiais, pois diferentemente de moléculas de baixa massa molar, metais ou vidros, os polímeros não formam sólidos totalmente cristalinos, mas sólidos com uma fase cristalina e uma fase amorfa. A relação estequiométrica entre essas fases é chamada de grau de cristalinidade, sendo expressa em porcentagem. Nas fases cristalinas, pode-se ter a formação de cristalitos com diferentes morfologias, pois no estado cristalino, as cadeias adotam a conformação de menor energia, que possibilita a maior interação entre elas. Os polímeros também podem apresentar, no estado sólido, uma estrutura com cadeias moleculares dispostas em um arranjo desordenado, caracterizando um polímero totalmente amorfo (vítreo) [De Paoli, 2008; Akcelrud, 2007].

O polietileno de alta densidade, por ser uma molécula linear com poucas ramificações, apresenta interações intermoleculares que permitem a formação de lamelas, que são plaquetas formadas pela adição sucessiva de cadeias dobradas do polímero. Em contrapartida, a presença de ramificações, copolimerizações, bem como o crescimento da cadeia carbônica durante a síntese do polímero, são fatores que impedem a cristalização. A cristalização completa de polímeros de alta massa molar, mesmo com alto grau de perfeição estrutural, só

ocorre em condições muito especiais em escala de laboratório. Na prática, a cristalização é sempre parcial, e o sistema forma um polímero semicristalino, cujo grau de cristalinidade depende de fatores externos, tais como condições de processamento e história térmica, além dos fatores estruturais mencionados anteriormente [Akcelrud, 2007].

O grau de cristalinidade pode ser controlado pela taxa de resfriamento durante o processamento ou pelo uso de aditivos chamados de agentes nucleantes, como o talco. O grau de cristalinidade afeta diversas propriedades finais de um polímero, como transparência à luz e propriedades mecânicas de tração e impacto. A maior transparência à luz pode alterar a degradabilidade fotoquímica de filmes ou peças de menor espessura. O maior ou menor número de reflexões sofridas pela luz – durante sua passagem pelo polímero – poderá aumentar a interação da luz com a matéria, alterando sua estabilidade fotoquímica. Logo, o grau de cristalinidade não é diretamente ligado aos processos degradativos, mas pode afetar de forma indireta as reações que ocorrem nesse processo [De Paoli, 2008].

Os polímeros amorfos (vítreos), diferentemente dos polímeros semicristalinos, apresentam as cadeias moleculares grandes o suficiente para formar pontos de embaraçamento, restringindo o escoamento. Esses pontos são de grande importância para as propriedades reológicas (propriedades de deformação e escoamento), e para o comportamento mecânico do material. A maior parte dos materiais não poliméricos existe no estado sólido, líquido e gasoso, e as mudanças de estado são bem definidas (temperatura de fusão e ebulição). Contudo, o comportamento dos polímeros vítreos é mais complexo, pois em temperaturas acima da condição vítrea, eles se apresentam como borrachas e não como líquidos. A temperatura na qual o polímero vítreo passa para o estado borrachoso é chamada de temperatura de transição vítrea (T_g). A temperatura na qual um polímero semicristalino passa para o estado líquido é chamada de temperatura de fusão (T_m), sendo essa correspondente à fase cristalina. Os polímeros vítreos não apresentam T_m , pois não possuem cristalinidade, enquanto a T_g está associada à parte amorfa de polímeros semicristalinos [Akcelrud, 2007].

O estado borrachoso (elastomérico) é caracterizado por grande capacidade de deformação associado à completa recuperação. O comportamento ideal requer: deformação instantânea sob tensão sem dissipação de energia como o calor; recuperação instantânea com a retirada da tensão; e completo retorno às dimensões originais. Somente os materiais poliméricos são capazes de se apresentar nesse estado, sendo necessários dois requisitos para isso ocorrer [Akcelrud, 2007]:

- 1°. Suas cadeias devem ser muito longas e altamente flexíveis;
- 2°. Elas devem estar ligadas entre si, formando um retículo tridimensional.

O primeiro requisito está relacionado à capacidade de sofrer grandes deformações, pois somente moléculas grandes possuem um grande número de arranjos espaciais, que agindo aditivamente são capazes de alterar o comprimento. O segundo requisito está relacionado com a recuperação (volta ao estado inicial após a força externa ser retirada), pois quando as cadeias estão interligadas por meio de ligação covalente, formando um retículo, as cadeias não deslizarão umas sobre as outras, e a energia aplicada ficará armazenada propiciando uma tensão interna, o que permitirá o retorno da conformação original após o fim do esforço. Resumidamente, pode-se dizer que os requisitos para o comportamento borrachoso ou elastomérico são: alta massa molar, para que os movimentos cooperativos segmentais entre as cadeias possam atender as solicitações de deformação externa, acesso a diferentes conformações (flexibilidade e ausência de restrições ao movimento) e reticulação (ligações cruzadas entre as cadeias), para que não ocorra deslizamento irreversível após a retirada da força externa [Akcelrud, 2007].

3.7. Sínteses de PEAD e de Borrachas de Silicone

Os polietilenos podem ser produzidos via polimerização por adição do etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$). A maior parte do etileno é proveniente do petróleo, por meio do craqueamento da nafta que é oriunda do refino do petróleo, mas pode ser obtido também a partir do gás natural [Mesquita, 2010]. A representação do mecanismo simplificado para síntese de polietilenos é apresentada na Figura 8.

As borrachas de silicone são produzidas por meio da cloração do silício seguida da etapa de eliminação do cloro e polimerização. O processo se inicia com a redução da sílica (areia) para silício elementar, que é submetido à reação química com cloreto de metila em temperatura de 300 °C e na presença de catalisador a base de cobre, resultando na formação de silano-metilclorado, que é fracionado, destilado e separado dentro da classificação mono, di ou tri contraparte de cloro funcional no clorosilano [Elastotec, acessado em 2015].

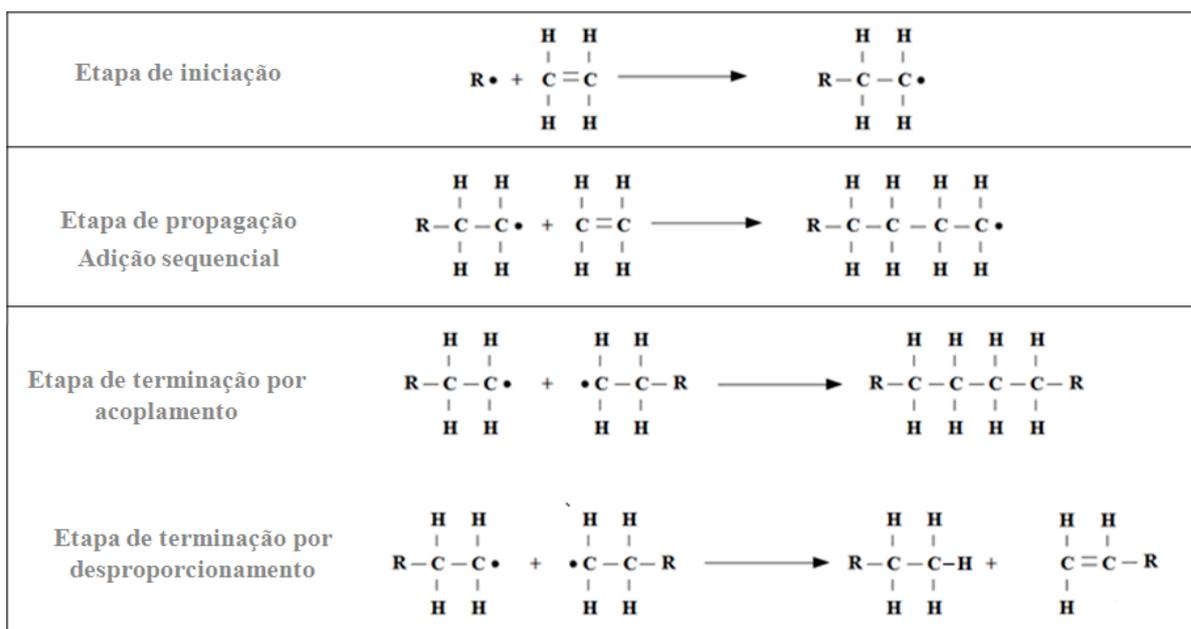


Figura 8: Representação da reação de polimerização de polietileno em que R é uma espécie ativa ou catalisador [Callister, 2002; Odian, 2004].

Depois da destilação, os dimetil dicloro silanos são hidrolisados para formação de silanóis, que rapidamente se condensam em siloxanos cíclicos e siloxanos de baixa massa molar, sendo submetidos à reação com hidróxido de potássio para produzir os siloxanos cíclicos, principalmente o dimetil tetrâmero ou D₄, que é a base de toda borracha de dimetilsiloxano. Nessa fase a borracha de dimetilsiloxano apresenta-se como um líquido claro de baixa viscosidade [Elastotec, acessado em 2015].

Na polimerização, a partir da abertura do anel do cíclico tetrâmero D₄ com substâncias químicas básicas extremamente fortes, obtém-se um polímero linear cuja massa molar é controlada pela adição de siloxanos monofuncionais, que tem a função de interromper o crescimento das cadeias poliméricas [Elastotec, acessado em 2015]. O mecanismo para síntese da borracha de silicone é representado na Figura 9.

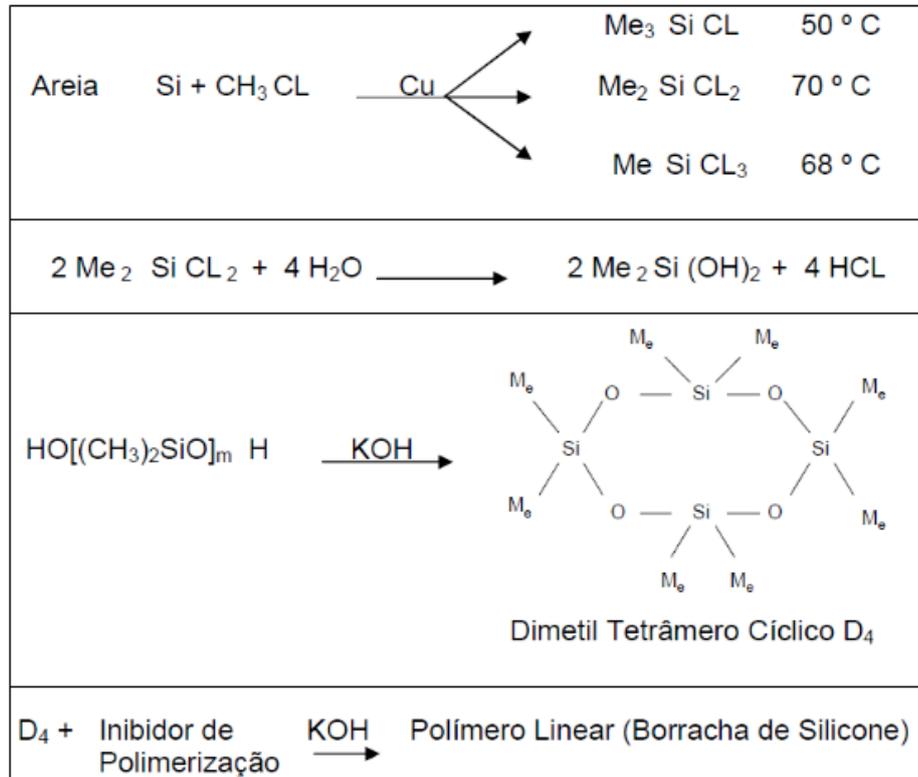


Figura 9: Representação da sequência de reações para a polimerização da borracha de silicone [Elastotec, acessado em 2015].

3.8. Degradação de Polímeros

Os materiais poliméricos usados em redes de distribuição estão submetidos às intempéries climáticas de cada região, o que pode impactar nos processos de degradação desses materiais. A suportabilidade dielétrica de uma superfície isolante se reduz substancialmente quando submetidas 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. A atmosfera poluída é entendida, do ponto de vista elétrico, como o meio que durante certo período de tempo vai propiciar a formação, sobre uma superfície isolante, de uma camada constituída por substâncias que dissolvidas em água produzem soluções condutoras.

A rigidez dielétrica superficial, nesses casos, reduz-se drasticamente, podendo ocorrer centelhamento e, conseqüentemente, falhas no sistema elétrico. O clima tropical apresenta-se mais agressivo para os isoladores poliméricos, pois a umidade pode favorecer a formação de uma camada condutora, tendo como resultado um nível de atividade elétrica mais acentuada. Estudos para avaliação dos níveis de poluição têm sido realizados em diversos países, pois as

concessionárias necessitam conhecer os níveis de poluição das regiões por elas atendidas de modo a permitir a correta seleção dos equipamentos a serem utilizados e reduzir o índice de falhas e custos de manutenção [Mello, 2015].

A degradação é entendida como qualquer reação química que altera a “qualidade de interesse” de um material polimérico ou de um composto polimérico. Como “qualidade de interesse” entende-se a característica inerente ao uso de um determinado artefato polimérico. Podem ser considerados, por exemplo, a flexibilidade, a resistência elétrica, o aspecto visual, a resistência mecânica, a dureza, etc. [De Paoli, 2008]. Um exemplo de perda de “qualidade de interesse”, neste caso, perda de resistência mecânica, pode ser visto na fotografia mostrada na Figura 10. O espaçador polimérico se rompeu quando em serviço.

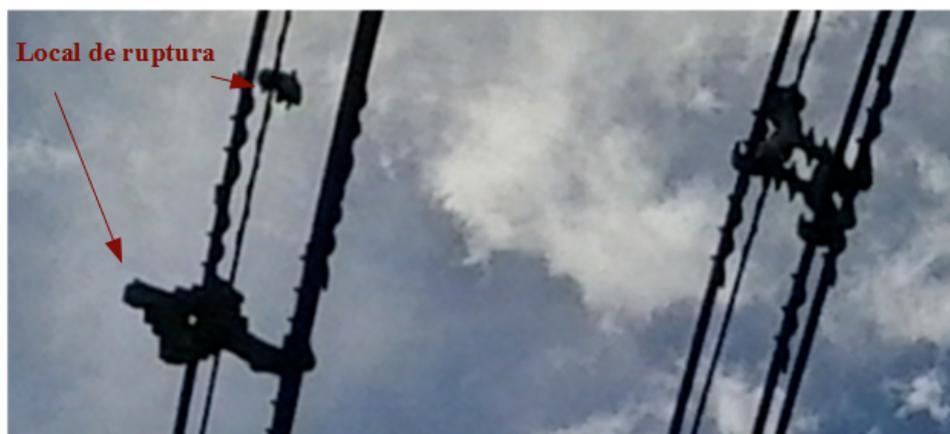


Figura 10: Fotografia de espaçador losangular rompido em serviço.

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 envelhecimento. O comportamento dos polímeros, em termos de degradação e estabilização, pode ser determinado durante sua produção e/ou sua primeira conformação. As reações de

degradação poderão se propagar durante o uso do artefato e definirão a sua vida útil [De Paoli, 2008].

A avaliação da degradação em materiais poliméricos pode ser feita por meio da caracterização de amostras envelhecidas naturalmente ou amostras submetidas a simulações de estresses em laboratório. Embora os procedimentos de laboratório sejam amplamente aplicados em estudos de degradação de polímeros, a exposição natural é o fator de degradação que realmente contém as verdadeiras condições de uso. Contudo, a exposição ao estresse natural é um procedimento de longa duração e de difícil replicação das mesmas condições em laboratório. A variabilidade de elementos da natureza é o aspecto que mais dificulta a simulação em laboratório, onde geralmente se utilizam condições padronizadas e controladas. Em contrapartida, as simulações artificiais de estresses podem evidenciar quais fatores são mais determinantes na durabilidade dos materiais. Por exemplo, após submeter um polímero ao estresse por radiação ultravioleta (UV), pode-se determinar os produtos decorrentes dessa degradação e comparar com os obtidos a partir de materiais idênticos retirados de serviço, algo que possibilita a geração de possíveis correlações [Fechine, 2006, Paiva, 2010].

Um fator climático importante para avaliar a degradação de materiais poliméricos usados no setor elétrico é a radiação solar. Sabe-se que o polietileno não absorve radiação ultravioleta em valores superiores a ~250 nm. Como a radiação solar que alcança a superfície terrestre possui comprimentos de onda superiores a 290 nm, 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 fotooxidativas, que geram grupos químicos como carbonila e hidroperóxidos e provocam reações de cisão de cadeia e/ou de reticulação [Fechine, 2006]. A representação de reação de formação de carbonila em uma poliolefina, por mecanismo radicalar iniciado por radiação UV, é apresentada na Figura 11.

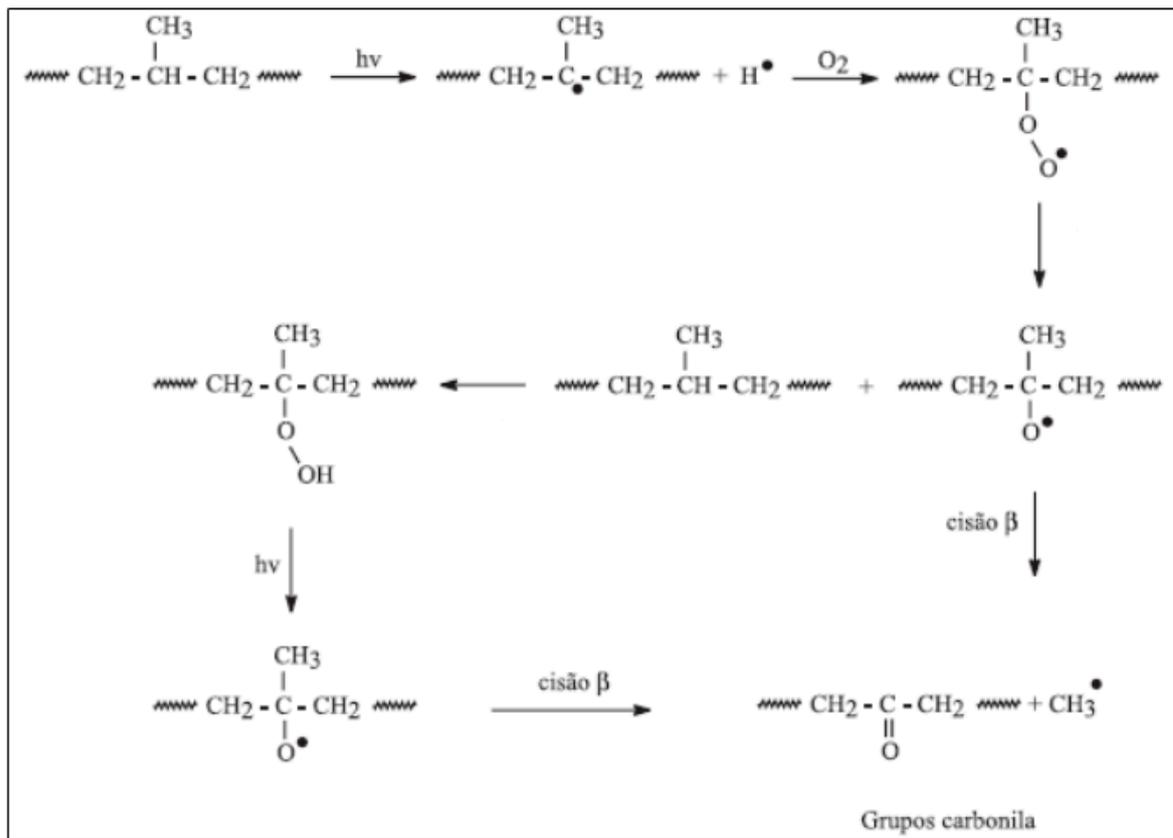


Figura 11: Representação de reações que levam à cisão de cadeia e à formação de grupos carbonila em uma poliolefina [Fechine, 2006].

É possível observar na Figura 11 que a formação de radical terciário é importante para o processo de degradação polimérica. A presença desses 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 existir nos pontos onde há ramificação da cadeia ou substituintes, como no caso do polietileno de baixa densidade e do polipropileno. A ordem de estabilidade segue a seguinte sequência: polietileno de alta densidade > polietileno linear de baixa densidade > polietileno de baixa densidade > polipropileno [De Paoli, 2008].

Em reações radiculares, as espécies intermediárias mais estáveis - como os radicais terciários em cadeias carbônicas - são estabilizados pela hiperconjugação [Solomons, 2012]. Esse fenômeno é mais comumente citado na literatura para explicar a estabilidade dos carbocátions terciários. Os carbocátions podem ser estabilizados por dispersão da carga positiva por ação do efeito indutor e por hiperconjugação de outros átomos e grupos presentes. Os carbocátions terciários são mais estabilizados que os secundários, e os

secundários mais estabilizados que os primários, devido aos efeitos dos grupos alquila adjacentes [Corrêa, 2013].

Os grupos alquila, como o metila, doadores de carga negativa δ^- , dispersam a carga positiva sobre outros átomos (carga inicialmente localizada somente em um carbono), tornando o sistema mais estável. A hiperconjugação é uma estabilização resultante da interação de orbitais σ com orbitais p e π . A representação da doação de carga negativa por grupos metila, bem como a hiperconjugação, é apresentada na Figura 12. Nessa figura, observa-se a hiperconjugação no carbocátion etila, mostrando que a carga positiva é dispersa sobre o sistema, a ligação C-H é enfraquecida e a ligação dupla passa a ter caráter intermediário entre dupla e simples [Corrêa, 2013].

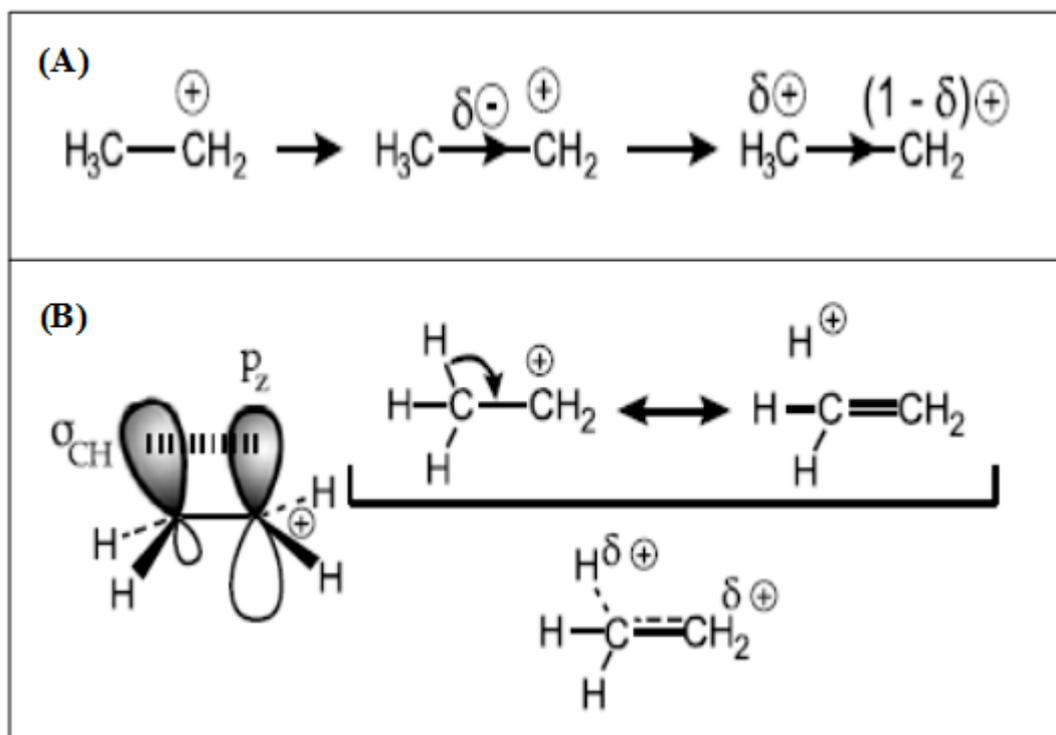


Figura 12: Representação: (A) doação de carga negativa por grupos metila e (B) fenômeno de hiperconjugação entre as ligações σ e orbitais P_z [Corrêa, 2013].

Em relação à borracha de silicone, a radiação solar não afetaria diretamente as ligações Si-O do polidimetilsiloxano, pois essas ligações possuem energia superior às ligações C-C. Uma comparação do valor dessas energias de ligação é apresentada na Tabela 2, sendo a ligação C-C em moléculas epóxis (moléculas com oxigênio na estrutura). Desta forma, o efeito da radiação UV seria em aditivos cromóforos, que podem iniciar reações químicas.

Também as descargas elétricas na superfície do material polimérico podem formar ácido nítrico, que por sua vez pode combinar-se com aditivos presentes no material formando nitrato de alumínio. Em alguns estudos tem-se observado que a quantidade de grupos C-H e Si-C são reduzidos após a ação dos ácidos, formando radicais que podem atuar na degradação do polímero [Silva, 2009]. Então, esses aditivos poderiam agir como iniciadores do processo de degradação radicalar com auxílio da emissão de radiação UV e também de descargas elétricas superficiais. A reação de degradação para a borracha de silicone é representada na Figura 13.

Tabela 2: Comparação entre as energias das ligações Si-O, C-C e energia da radiação UV [Siemens, acessado em 2015].

| Tipo de ligação | Energia (kJ mol ⁻¹) |
|---|---------------------------------|
| (-Si-O-) Cadeia da borracha de silicone | 445 |
| (-C-C-) Cadeia orgânica(em epóxi) | 348 |
| Energia da radiação UV (300 nm) | 398 |

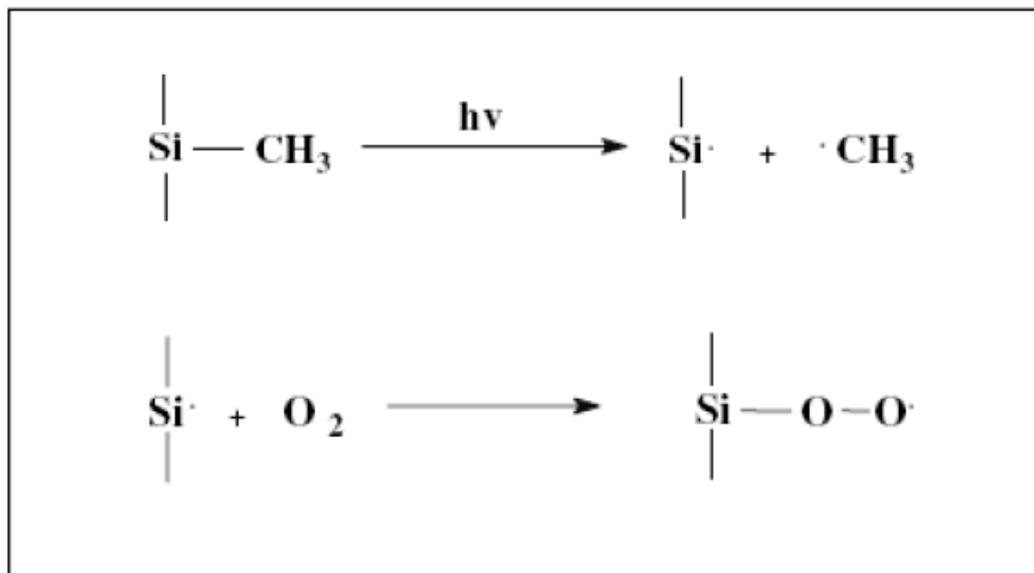


Figura 13: Representação de reações de degradação da borracha de silicone por meio da radiação UV [Silva, 2009].

Os estudos de Chaudhry (2001), concluíram que o método mais sensível para monitorar a degradação termooxidativa tem sido a quimiluminescência, que também mostra que o poldimetilsiloxano (PDMS) é mais estável que os polímeros de hidrocarbonetos. As

medições mostraram que a elevada estabilidade do elastômero é aumentada na medida em que se reduz a presença do catalisador solúvel. Esse fato sugere que o catalisador de estanho ou seu solvente possam desempenhar um papel na oxidação, sendo que os hidrogênios em carbonos terciários são mais susceptíveis à oxidação e posterior formação de radicais nesses carbonos que quaisquer um dos grupos funcionais do PDMS. Então, parece provável que esses radicais gerados pela presença do solvente podem influenciar na degradação da rede de PDMS [Chaudhry, 2001].

Além do efeito provocado por solventes orgânicos, que podem formar radicais e iniciar a degradação desses polímeros, os polímeros usados no setor elétrico podem sofrer degradação por trilhamento elétrico, degradação térmica e degradação mecânica, entre outras. Essas três formas de degradação são brevemente descritas a seguir.

3.8.1 Trilhamento Elétrico

O fenômeno de trilhamento elétrico é um mecanismo de degradação superficial dos materiais dielétricos que produz trilhas visíveis, como resultado da ação de descargas elétricas (estresse elétrico) próximas ou na superfície do material isolante. O trilhamento elétrico pode causar a erosão do material isolante, que é a perda localizada e gradual de massa que ocorre pela ação de descargas superficiais. O alto valor de resistividade superficial dos polímeros isolantes, normalmente empregados em redes compactas, limita a circulação de correntes superficiais responsáveis pelo fenômeno de trilhamento. Em alguns casos, esses materiais quando em operação resistem menos que o esperado [Silva, 2014]. Um exemplo de material que sofreu trilhamento elétrico é apresentado na Figura 14.



Figura 14: Fotografia de parte do espaçador losangular que sofreu a ação do trilhamento elétrico em sua superfície [Hartmann, 2008].

O estresse elétrico é gerado em função de uma distribuição não homogênea de campo elétrico. Tal diferença pode ser atribuída à presença de contaminantes e água na superfície do material, bem como a existência de defeitos nessa superfície. O trilhamento elétrico pode ser visto como o fenômeno de maior incidência, quando se considera o contato de materiais poliméricos de diferentes composições (incompatibilidade dielétrica). O trilhamento elétrico gera pontos de carbonização na superfície do material, que por consequência pode aumentar a concentração de carbono grafite, o qual apresenta boa propriedade de condução de corrente elétrica, diferentemente do seu alótropo carbono diamante. Isso pode acentuar o estresse elétrico na superfície do material polimérico [Erbeta, 2015].

3.8.2. Degradação Térmica

A degradação térmica considerada isoladamente (sem a ação de outros fatores de degradação) ocorre quando determinado polímero é exposto a altas temperaturas (acima de 300 °C) em uma atmosfera inerte. A temperatura de degradação térmica depende da energia das ligações químicas que constituem os polímeros. Devido ao fato dos polímeros serem bons isolantes térmicos, o tempo de exposição a uma dada temperatura e a velocidade de aquecimento também influenciam na estabilidade térmica. Portanto, quando o polímero estiver exposto a altas temperaturas o tempo de residência torna-se uma variável importante para saber se a degradação térmica vai ocorrer ou não [Mesquita, 2010].

3.8.3. Degradação Mecânica

A degradação mecânica compreende todos os fenômenos de fratura induzidas pela tensão mecânica ou cisalhamento, tanto em temperatura ambiente quanto em temperaturas de processamento. A resposta de um polímero à aplicação de uma tensão mecânica dependerá da sua estrutura química, das interações intermoleculares, do tempo de aplicação da tensão, da temperatura e da história de processamento do polímero [De Paoli, 2008]. De um modo geral, existem três tipos de 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].

3.9. Aditivos Empregados nos Polímeros

Dentre os vários tipos de dielétricos poliméricos, o polietileno de alta densidade tem se destacado como matéria prima para produção de isoladores, espaçadores e recobrimento de cabos condutores utilizados em redes compactas de distribuição de energia elétrica. Os polímeros usados em aplicações de engenharia necessitam de formulações à base de aditivos específicos que possam protegê-los de algumas intempéries e melhorar determinadas propriedades durante as etapas de processamento e/ou sob serviço. Esses aditivos, no caso das aplicações no sistema elétrico, podem atuar de forma positiva ou negativa em relação às propriedades elétricas. Alguns aditivos, tais como o negro de fumo, estabilizante UV e antioxidantes podem ser encontrados no PEAD utilizados no setor elétrico [Ueki, 1997].

O uso de aditivos nas borrachas de silicone é necessário para obtenção de propriedades desejadas para aplicações específicas. Deve-se considerar que as forças de interação existentes entre o elastômero (borracha de silicone) e as cargas (aditivos) são razões pelas quais essas substâncias reforçam as borrachas [Pires, 2015].

Dentre os aditivos mais utilizados em materiais poliméricos pode-se citar aqueles com características colorante, fotoestabilizador, antichama, cargas de enchimento, antioxidante e cargas de processamento, os quais são descritos a seguir.

3.9.1. 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, no geral, tamanho de partícula maior e são insolúveis no polímero, enquanto que corantes são moléculas solúveis no polímero [Saron, 2006].

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.

Pelo fato de interagir diretamente com a radiação luminosa que incide sobre o material, os colorantes podem influenciar diretamente na fotodegradação dos polímeros, estabilizando ou acelerando o processo. A estabilização ocorre com a utilização de pigmentos que funcionam como filtros, como no caso do negro de fumo, que também são conhecidos como agentes de ocultação (absorve a radiação UV), reduzindo os processos fotodegradativos [Saron, 2006].

3.9.2. Fotoestabilizador

Um exemplo de fotoestabilizador é o negro de fumo (NF), que 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, 2006]. A representação da estrutura do negro de fumo é apresentada na Figura 15.

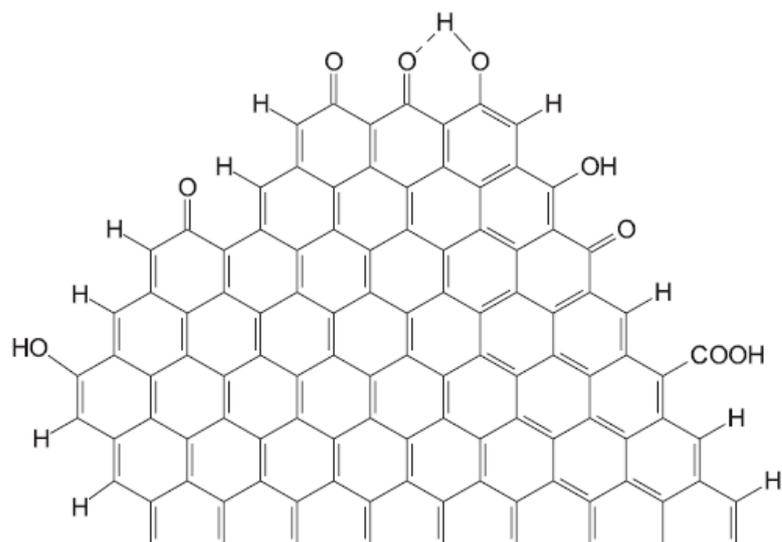


Figura 15: Representação da estrutura do negro de fumo [Saron, 2006].

Além de atuar como pigmento preto, o negro de fumo é conhecido pela sua excelente ação na estabilização térmica e foto-oxidativa de termoplásticos e borrachas. Sua eficiência na estabilização aumenta com o aumento da concentração de pigmento e diminuição do tamanho de partícula. Relata-se que teores de 2 % em massa de negro de fumo em polietilenos

permitem a estabilização em muitos anos frente ao envelhecimento natural [Allen, 2000]. Sua atividade é considerada multifuncional, como, por exemplo, atua como eficiente absorvedor de luz UV/Vis (ultravioleta-visível), 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 [Allen, 2000].

3.9.3. Retardante de Chama

É utilizado de forma a reduzir a possibilidade de combustão e a velocidade de propagação da chama em um material polimérico. A principal aplicação é o uso em revestimentos em isolamento de fios e cabos elétricos. Um exemplo é a alumina tri-hidratada, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ATH), que é um produto inorgânico de origem sintética, com elevada pureza e grande consistência físico-química, pois é considerada uma substância anfótera pela sua capacidade de reagir tanto com ácidos quanto com bases. A ATH oferece inúmeras vantagens, entre elas, pode-se citar: custo relativamente baixo, facilmente incorporada aos polímeros, não é tóxica, não produz odor e tem excelente retardamento à chama [Coser, 2009].

Os estudos de Siqueira [2001] evidenciaram que o uso do negro de fumo, na faixa de 25 a 50 phr (partes por cem partes de borracha) e hidróxido de alumínio acima de 125 phr, específico para a obtenção do copolímero de butadieno-estireno, possibilitou a obtenção de compósitos de baixo custo, com bons resultados para as propriedades antichama e resistência à tração. Os resultados mostraram que o uso de aditivos, com diferentes concentrações, proporcionaram diferentes características ao polímero, quando os parâmetros foram confrontados com aqueles da composição sem aditivo [Siqueira, 2001].

3.9.4. Carga de Enchimento

Um exemplo de carga inerte ou carga de enchimento frequentemente usada em termoplásticos é o carbonato de cálcio (CaCO_3). Esse composto inorgânico é extraído diretamente de jazidas naturais e contém também carbonato de magnésio (até 0,5 %), óxido de ferro (até 0,2 %) e umidade (até 0,2 %). Ele pode conter outras impurezas dependendo da jazida, do método de extração e do processo de purificação. Na iniciação por processos químicos, os óxidos de metais de transição (entre eles o ferro) podem catalisar a oxidação de

poliolefinas. A unidade presente nessa carga também pode atuar em processos de degradação por hidrólise [De Paoli, 2008].

Assim, dependendo do grau de pureza e de hidratação, os carbonatos não serão tão inertes como parecem e poderão iniciar reações de degradação oxidativa ou por hidrólise. Uma boa característica dos carbonatos é a sua baixa abrasividade em relação aos equipamentos de processamento, evitando a contaminação do polímero com metais [De Paoli, 2008]. A presença de carbonato de cálcio pode gerar o aumento da dureza no silicone e a consequente perda de elasticidade do material [Silva, 2009].

3.9.5. Antioxidantes

O principal mecanismo de degradação se inicia com a formação de radicais livres que reagem com o oxigênio formando hidroperóxidos. Nesse sentido, para a estabilização do polímero é necessária a utilização de antioxidantes que podem ser divididos principalmente em primários e secundários. Os antioxidantes primários (fenóis) agem na desativação de radicais livres, enquanto que os antioxidantes secundários (fosfitos, fosfonitos, sulfetos e compostos orgânicos de enxofre) atuam na desativação ou decomposição de hidroperóxidos [Mesquita, 2010]. A reação antioxidante com o uso de fosfito é representada na Figura 16, em que ROOH representa o radical polimérico hidroperóxido que é reduzido a álcool.

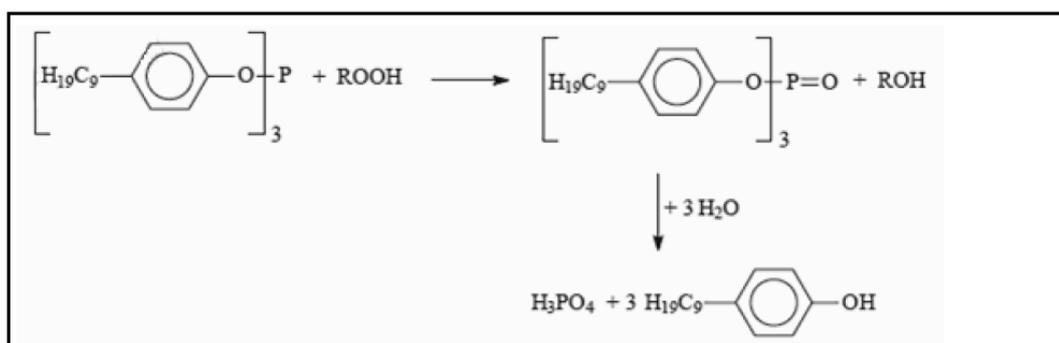


Figura 16: Representação de reação antioxidante com fosfito [Mesquita, 2010].

3.9.6. Cargas de Processamento

Cargas de processamento para compostos em borracha de silicone, também conhecidas como agentes amaciantes (dispersantes), são silicones reativos em estado fluido que modificam quimicamente a superfície das partículas da sílica pirogênica, melhorando a

capacidade de incorporação no polímero de silicone. Como a maioria dessas cargas de processamento estão no estado líquido, elas podem ser adicionadas às sílicas pirogênicas formando uma carga pré-tratada para depois ser adicionada ao polímero. Entretanto, essas cargas (sílica pirogênica) também podem ser adicionadas durante o processamento do polímero [Elastotec, acessado em 2015]. Para um melhor entendimento, uma representação da interação química entre a sílica pirogênica e a borracha de silicone é apresentada na Figura 17.

No caso das poliolefinas, como o polietileno de alta densidade, um aditivo importante usado no processamento são os plastificantes. Esses aditivos são adicionados aos polímeros com a finalidade de aumentar a sua flexibilidade, processabilidade ou capacidade de alongamento. Os plastificantes são geralmente líquidos de elevada temperatura de ebulição, mas podem se apresentar no estado sólido à temperatura ambiente [Rabello, 2013].

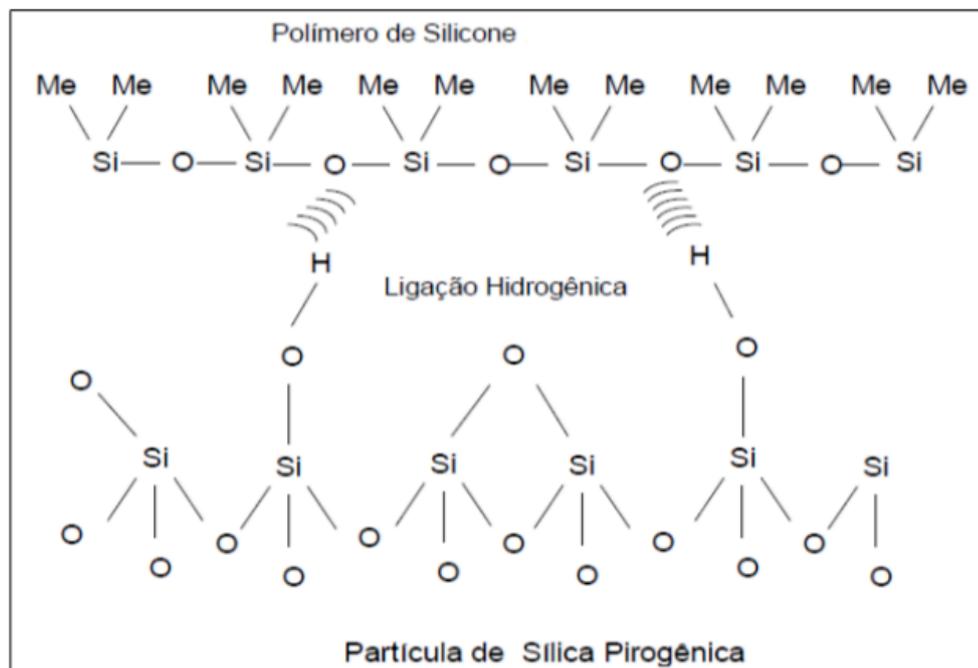


Figura 17: Representação da interação da carga de sílica pirogênica com a borracha de silicone [Elastotec, acessado em 2015].

Os plastificantes atuam quimicamente nos polímeros reduzindo as interações intermoleculares, aumentando a mobilidade das macromoléculas individuais. Como exemplo, no policloreto de vinila (PVC), a interação intermolecular se deve principalmente às interações do tipo dipolo-dipolo entre os átomos de hidrogênio eletropositivos (δ^+) e os átomos de cloro eletronegativos (δ^-). Essa forte interação intermolecular resulta em um

polímero rígido com Tg de cerca de 80 °C. O plastificante interage com esses dipolos, pois também possui dipolos eletropositivos e eletronegativos, posicionando-se entre as cadeias poliméricas, aumentando a distância entre elas e, por consequência, reduzindo a intensidade das interações intermoleculares do polímero.

O processamento de polímeros pode ser realizado por meio de aquecimento do material em misturadores abertos, por exemplo. Nesse caso, alguns polímeros (como o PVC) podem começar a sofrer degradação com liberação de gases corrosivos que podem atacar o equipamento usado no processamento, bem como acelerar a decomposição do próprio polímero. Com o uso dos plastificantes, a intensidade das interações intermoleculares é reduzida, as moléculas do polímero adquirem maior mobilidade, e o material amolece em temperaturas inferiores ao polímero sem aditivo. Nesse caso, não ocorre a liberação de gases corrosivos devido à degradação do polímero e a peça produzida é de semirrígida a muito flexível [Rabello, 2013].

3.10. Métodos de Caracterização de Polímeros

Várias técnicas podem ser utilizadas para caracterizar física, química e estruturalmente os materiais poliméricos, bem como para avaliar como suas propriedades podem ser alteradas devido aos processos de degradação que esses materiais podem sofrer em função de envelhecimento natural ou acelerado. Dentre essas técnicas, destaca-se a seguir a espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), a calorimetria exploratória diferencial (DSC), a análise termogravimétrica (TGA), a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e o teste de hidrofobicidade.

3.10.1. Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica de inestimável importância na análise orgânica qualitativa, sendo amplamente utilizada nas áreas de química de produtos naturais e polímeros, síntese e transformações orgânicas. O infravermelho e demais métodos espectroscópicos modernos como a ressonância magnética nuclear, espectroscopia na região do ultravioleta–visível e espectrometria de massas constituem os principais recursos para a identificação e elucidação estrutural de substâncias orgânicas [Lopes, 2004].

Quando a amostra é submetida à radiação infravermelha, uma ligação covalente absorve essa radiação e pode ser detectada por FTIR se houver uma mudança no momento de dipolo durante uma vibração, o que significa que as moléculas que têm ligações assimétricas são ativadas por infravermelho. Moléculas simples têm somente um tipo de ligação, a qual pode estirar. Moléculas mais complexas podem ter mais ligações, as quais podem vibrar de várias formas diferentes, tais como estiramento (*stretching*) simétrico e assimétrico, tesoura (*scissoring*), balanço (*rocking*), abano (*wagging*) e torção (*twisting*) [Erbetta, 2015].

Essa técnica se baseia fundamentalmente em medir a absorção de uma amostra posicionada na direção do feixe de radiação infravermelha. Essas radiações apresentam comprimentos de onda típicos, na região do infravermelho médio, que variam de 4000 a 400cm^{-1} [Erbetta 2015].

3.10.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica de DSC é muito utilizada para caracterização de materiais, em especial de polímeros. Por meio dela algumas propriedades podem ser determinadas: 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 relacionado 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}) [Erbetta, 2015].

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 da temperatura na qual ocorreu a transição [Coser, 2009].

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 tempo de indução oxidativa (OIT – *Oxidation Induction Temperature*), 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 [Erbetta, 2015].

3.10.3. Análise Termogravimétrica (TGA)

A TGA é um experimento que consiste em estimar a variação de massa de uma determinada substância em um ambiente que é aquecido a uma taxa controlada, tendo o tempo ou temperatura como variáveis. A partir da derivada da curva TGA, que representa a perda de massa em função da temperatura, obtém-se a curva DTG, que indica as temperaturas onde as taxas de perdas de massa são máximas. A partir dessa curva pode-se visualizar melhor o início e o término de cada evento com a variação de massa [Lima, 2009].

O tempo de vida útil de um polímero pode ser estimado por TGA (em função apenas da temperatura e sob atmosfera inerte), podendo ser utilizado para comparação da estabilidade térmica das amostras na avaliação de diferentes tipos/concentrações de aditivos e do efeito de 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 na análise citada [Erbetta, 2015].

3.10.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura utiliza microscópio eletrônico capaz de produzir imagens de alta ampliação e resolução da superfície de uma amostra. Em um MEV típico, os elétrons são emitidos através de um cátodo (filamento) de tungstênio e acelerados através de um ânodo. O tungstênio é utilizado por ser um metal com alta temperatura de fusão, permitindo que seja aquecido para emissão de elétrons. O feixe de elétrons, que possui uma energia entre algumas centenas eV até 100 keV, é focalizado, por uma ou duas lentes condensadoras, em um feixe com um ponto focal muito fino, com tamanho variando de 0,4 a 0,5 nm.

Esse feixe passa através de pares de bobinas de varredura e pares de placas de deflexão na coluna do microscópio. Quando o feixe primário interage com a amostra, os elétrons perdem energia por dispersão e absorção em um volume em forma de gota,

conhecido como volume de interação, o qual se estende de menos de 100 nm até valores em torno de 5 mm para dentro da superfície da amostra. A interação entre o feixe de elétrons e a amostra resulta na emissão de elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger, raios-X característicos, radiação eletromagnética na região do infravermelho, do visível e do ultravioleta, além de causar aquecimento da amostra [Lima, 2009]. Os elétrons emitidos pelo material serão detectados pelo equipamento e, dessa forma, as imagens da superfície da amostra poderão ser geradas.

A microscopia eletrônica de varredura no modo composição por EDS (espectroscopia por dispersão de energia de raios-X) permite a identificação qualitativa de elementos químicos em pontos específicos na superfície de uma amostra. Por ser um método de análise química elementar de pequenas regiões, a escolha do local na superfície da amostra para aquisição dos dados por EDS deve ser realizada com muito cuidado. A informação relativa à composição elementar de amostras novas e envelhecidas pode auxiliar na compreensão do processo de degradação dessas amostras.

3.10.5. Teste de Hidrofobicidade

A hidrofobicidade é definida como repulsão de água sobre uma superfície. Quando uma superfície hidrofóbica é molhada, a água tende a formar gotas discretas, não se espalhando sobre a superfície. Ao contrário, quando uma superfície hidrofílica é molhada, a água não é repelida por ela, formando 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 pode vir a provocar a ocorrência de descargas superficiais [Thomazini, 2009].

A degradação de materiais como o PEAD pode ocasionar a formação de grupos carbonila (C=O) na estrutura dos polímeros. Esses grupos interagem muito bem com a água, proporcionando redução da hidrofobicidade nesses tipos de materiais. Em contrapartida, as borrachas de silicone apresentam a vantagem de recuperar sua hidrofobicidade (capacidade de repelir água) após a contaminação com material iônico ou particulado, considerando a degradação desse material em regiões muito poluídas [Portella, 2008]. A capacidade da borracha de silicone em repelir a água, devido aos grupos metila, é ilustrada na Figura 18.

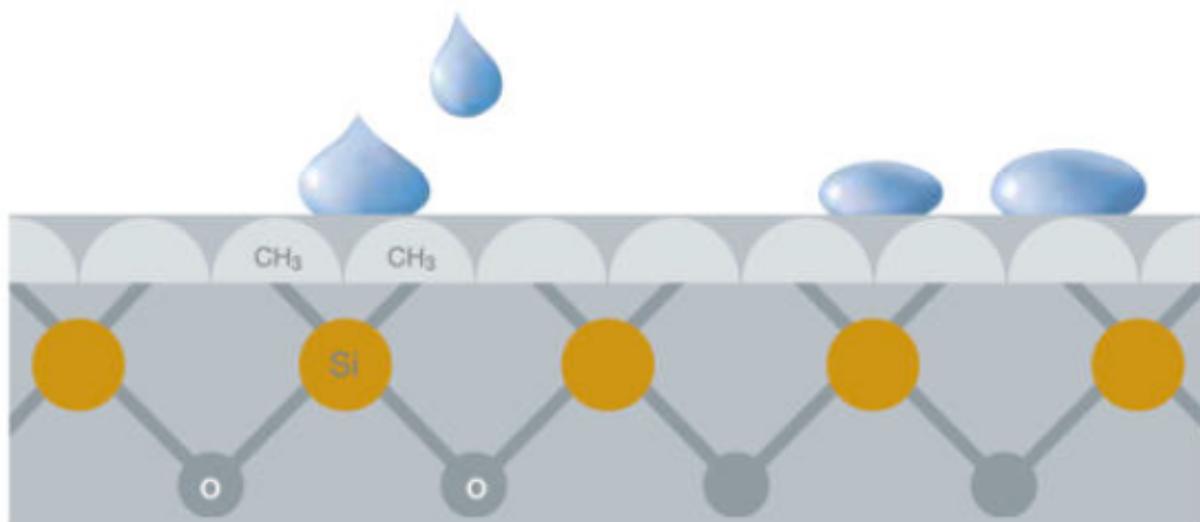


Figura 18: Ilustração da repulsão de gotas de água por grupos metil da borracha de silicone [Silva, 2009].

Nos estudos de Homma (1999), a capacidade do silicone em recuperar a hidrofobicidade foi medida em função da concentração de alumina tri-hidratada (ATH). O pesquisador observou que o silicone possui uma capacidade hidrofóbica muito superior a outros polímeros orgânicos usados como isolantes elétricos. Os materiais em silicone são produzidos propositadamente com cadeias de baixa massa molar, para que a migração dessas cadeias ocorra para superfície do material. Mesmo que o silicone perca hidrofobicidade devido à exposição a arcos elétricos, ele a recupera em condições secas, devido à migração das cadeias de baixa massa molar. O pesquisador verificou uma maior recuperação da hidrofobicidade em função da menor concentração de ATH em questão de horas, de acordo com a evolução das bandas de absorção características desse material observadas em espectros de FTIR [Homma, 1999].

Em outros estudos, foi observado que a recuperação da hidrofobicidade do silicone é decorrente de cadeias moleculares de baixa massa molar que migram para a superfície do material, após essa superfície sofrer degradação por descargas elétricas, formando óxido de silício (hidrofílico). Esses óxidos formados podem gerar microfissuras na superfície que permitem a recuperação da hidrofobicidade da borracha de silicone por meio da migração das cadeias de PDMS de baixa massa molar [Hillborg, 2001]. Um exemplo ilustrando esse mecanismo de recuperação da hidrofobicidade é apresentado na Figura 19.

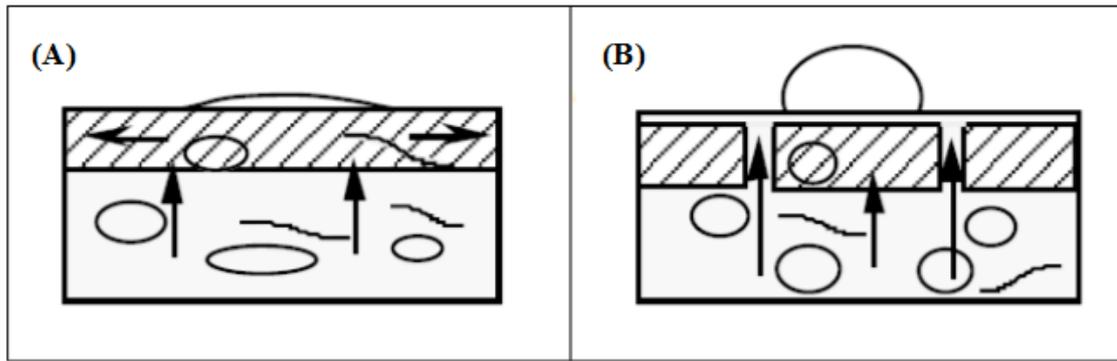


Figura 19: Representação da recuperação da hidrofobicidade do PDMS: (A) superfície hidrofílica de óxido de silício e (B) microfissuras permitindo a migração de cadeias de PDMS para a superfície [Hillborg, 2001].

O teste de hidrofobicidade consiste em depositar cuidadosamente uma gota d'água de 10 μL na superfície horizontal da amostra a ser analisada. As gotas d'água sobre as superfícies devem ser rapidamente fotografadas, sendo o ângulo interno dessas gotas medido com auxílio de *softwares*, como, por exemplo, Adobe Illustrator CC. De acordo com a literatura, quando o ângulo de contato (θ_c) for inferior a 90° , o material é considerado hidrofílico, e quando o ângulo for superior a 90° , esse material é considerado hidrofóbico [Castro, 2009; Assis, 2010]. Um dos grandes desafios é fazer materiais poliméricos superhidrofóbicos, com ângulos de contato superiores à 150° , pois, assim, a água escorreria limpando a superfície do polímero, tornando-os peças autolimpantes [Castro, 2009]. Uma fotografia do ângulo de contato medido em uma gota sobre a superfície de um anel de amarração, por meio do programa Adobe Illustrator CC, é apresentada na Figura 20. Essa fotografia foi produzida durante a realização deste trabalho.

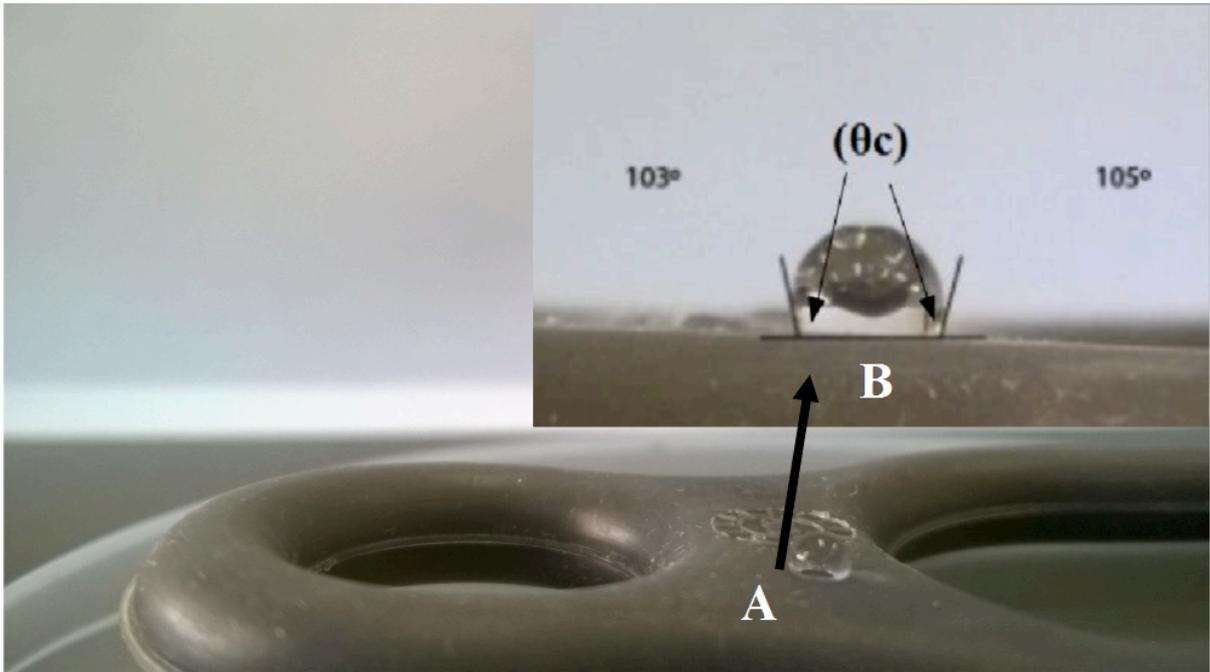


Figura 20: Fotografia mostrando a superfície do anel de amarração elastomérico: (A) parte plana do anel onde a gota é depositada e (B) o ângulo de contato (θ_c) de 103° (esquerda) e 105° (direita).

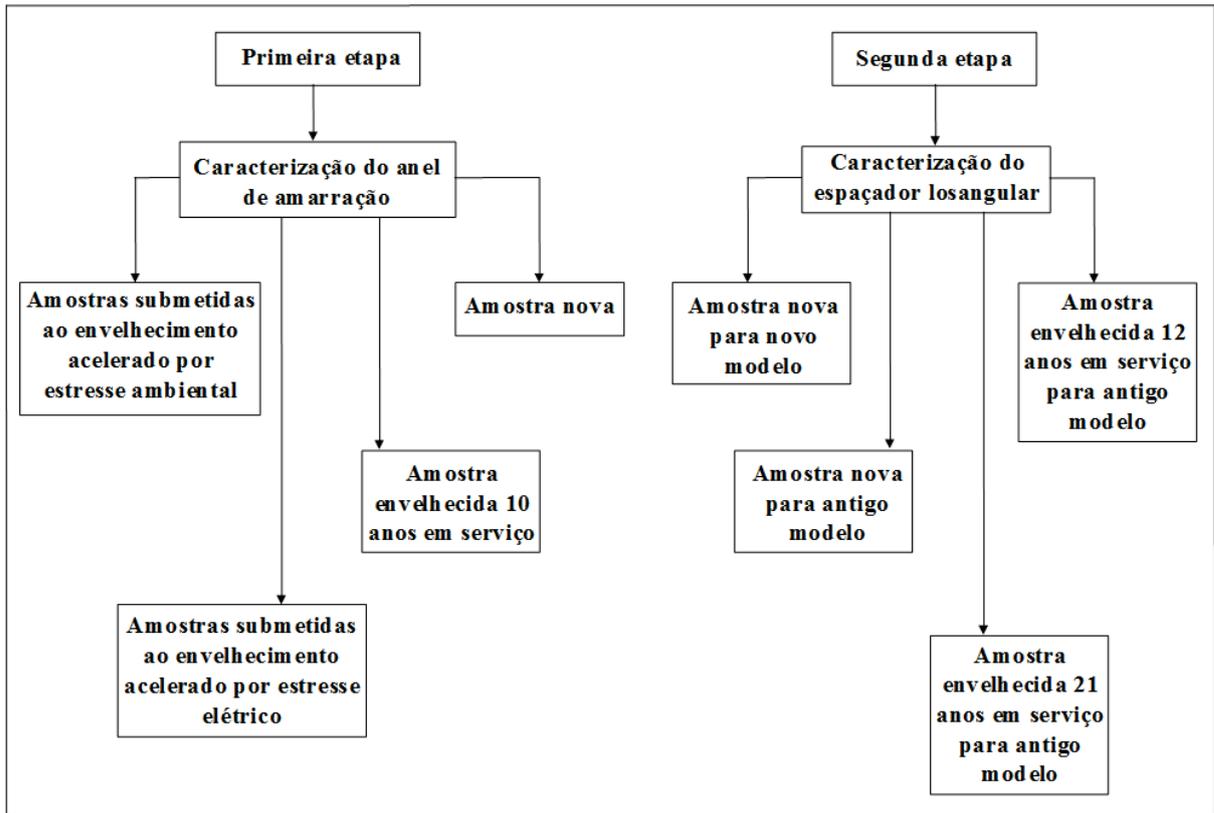
4. METODOLOGIA

Neste capítulo é descrita a metodologia empregada nesta pesquisa, informando como foram a seleção das amostras, as etapas de desenvolvimento do trabalho experimental, a amostragem, os ensaios de envelhecimento acelerado, os códigos para identificação das amostras e as técnicas de caracterização aplicadas para as amostras analisadas antes e depois dos ensaios de envelhecimento acelerado. Foram utilizadas duas câmaras de intemperismo artificial para esse envelhecimento: câmara climática com simulação do espectro global solar (Zundar, modelo ZTSO061L) e câmara de estresse elétrico, projetada e construída pela equipe do Laboratório de Ciência e Tecnologia de Polímeros (LCTP) da UFMG [Erbetta, 2015].

Os acessórios poliméricos escolhidos para este trabalho foram o anel de amarração elastomérico e o espaçador losangular. Esses acessórios foram selecionados porque, segundo informações de membros do corpo técnico da Companhia Energética de Minas Gerais (CEMIG), depois do isolador polimérico tipo pino, os anéis de amarração e os espaçadores são os acessórios poliméricos que mais apresentam falhas em serviço nas redes compactas.

Na primeira fase do trabalho foram submetidas amostras novas de anéis de amarração de borracha de silicone ao envelhecimento acelerado, em câmara de estresse ambiental e câmara de estresse elétrico. Essas amostras foram analisadas e os resultados comparados com as análises dessas amostras antes do envelhecimento acelerado, bem como com amostra de anel retirado após 10 anos em serviço. Essa amostra de anel, retirada por técnicos da CEMIG, possibilitou uma comparação do envelhecimento natural com o acelerado. As amostras de anel de amarração usadas neste trabalho foram produzidas pelo mesmo fabricante, inclusive a amostra retirada de campo.

Na segunda fase do trabalho foram caracterizadas amostras de espaçadores losangulares de PEAD. Foram utilizados tanto o novo modelo, com garras, quanto o antigo modelo, sem garras. Os resultados foram comparados com as análises das amostras do antigo modelo de espaçador losangular, também retirados de serviço por técnicos da CEMIG, após 12 e 21 anos de uso. Todas as amostras de espaçadores losangulares utilizadas neste trabalho são de origem do mesmo fabricante. Um esquema referente às duas etapas do trabalho é apresentado no Fluxograma 1.



Fluxograma 1: Representação esquemática das duas etapas do trabalho.

4.1. Primeira Fase (Anel de Amarração):

Nesta fase inicial do trabalho foi selecionado um novo anel de amarração que foi dividido ao meio, sendo uma metade tomada como referência para comparação e a outra metade submetida a 750 e 2000 horas na câmara de estresse ambiental. Após 750 horas de envelhecimento acelerado foi retirado um pedaço dessa metade de anel, que representou a amostra de 750 horas sob estresse ambiental. O restante desse anel, que permaneceu na câmara de estresse ambiental, foi retirado após 2000 horas de envelhecimento acelerado, representando a amostra de 2000 horas sob esse tipo de estresse.

No envelhecimento acelerado por estresse elétrico, dois novos anéis de amarração inteiros foram submetidos a esse tipo de estresse, um por 1000 horas e outro por 2000 horas. Os tempos de 1000 horas e 2000 horas foram escolhidos para proporcionar possíveis correlações com a literatura, pois é comum esses tempos de envelhecimento acelerado em outros trabalhos com materiais poliméricos [Erbeta,2015; Hartmann, 2008]. O tempo de 750 horas ocorreu devido à manutenção do equipamento.

As técnicas de caracterização usadas para cada uma das amostras, bem como a

codificação delas são descritas na Tabela 3. As amostras dos anéis de amarração definidas para este estudo foram assim denominadas: amostra AN, anel de amarração novo em borracha de silicone; amostra AS, anel de amarração retirado de rede compacta com tempo de serviço de 10 anos; amostra ACX, anel de amarração submetido a 750 horas sob estresse ambiental; amostra ACD, anel de amarração submetido a 2000 horas sob estresse ambiental; amostra AEM, anel de amarração submetido a 1000 horas de estresse elétrico; amostra AED, anel de amarração submetido a 2000 horas de estresse elétrico.

A amostragem para execução da caracterização desses materiais foi realizada na superfície das amostras. Com o intuito de observar se a degradação do material é apenas superficial, todas as amostras de anel elastomérico foram analisadas no seu interior por meio de FTIR. Para essa análise foi realizado um corte transversal no anel, deixando a amostra com um formato de disco, sendo o centro desse disco a parte interior do anel. Em cada amostra constante da Tabela 3 foram retirados corpos de prova na superfície do material e analisados, primeiro, por FTIR, pois é uma técnica não destrutiva. O anel de amarração usado na montagem para simulação de envelhecimento acelerado por estresse elétrico ficou em contato com o cabo coberto e com o isolador tipo pino, ficando uma parte do anel sem contato com esses dois materiais. Nesse caso, o anel elastomérico teve sua superfície analisada em três pontos de amostragem, de acordo com o contato e não contato com cabo e o isolador.

O teste de hidrofobicidade também é uma técnica não destrutiva e foi realizado na superfície plana do anel de amarração elastomérico, conforme indicado na fotografia apresentada na Figura 20. Somente as amostras envelhecidas em 750 e 2000 horas sob estresse ambiental (códigos ACX e ACD) não foram analisadas por hidrofobicidade, porque seria necessário tirar o anel elastomérico desse estresse, pois somente uma pequena parte do anel possui superfície plana para o teste. Para se verificar a recuperação da hidrofobicidade do silicone com o tempo, conforme relatado na literatura [Hillborg, 2001], esse corpo de prova (metade do anel) teria que ficar fora da câmara ambiental, porém isso impossibilitaria a continuidade da simulação de envelhecimento acelerado.

Tabela 3: Técnicas de caracterização e codificação para as amostras de anel elastomérico.

| Anel de Amarração | Técnicas de Caracterização | Código das amostras |
|---|---|----------------------------|
| Amostra nova | FTIR, DSC, TGA, MEV, teste de hidrofobicidade e grau de reticulação | AN |
| Amostra envelhecida em serviço (10 anos) | FTIR, DSC, TGA, MEV, teste de hidrofobicidade e grau de reticulação | AS |
| Amostra submetida a 750 horas de estresse ambiental | FTIR, DSC, TGA e MEV | ACX |
| Amostra submetida a 2000 horas de estresse ambiental | FTIR, DSC, TGA e MEV | ACD |
| * Amostra submetida a 1000 horas de estresse elétrico | FTIR, DSC, TGA, MEV e teste de hidrofobicidade | AEM |
| * Amostra submetida a 2000 horas de estresse elétrico | FTIR, DSC, TGA, MEV e teste de hidrofobicidade | AED |

* O ensaio por FTIR foi realizado em três pontos de amostragem (superfície do anel em contato com o cabo, em contato com o isolador e sem contato com outro material).

As amostras constantes da Tabela 3 foram analisadas por DSC, TGA e MEV (que são técnicas destrutivas), após todas essas amostras terem sido analisadas por FTIR e pelo teste de hidrofobicidade. Nas caracterizações por FTIR, TGA, DSC e MEV, os corpos de prova foram retirados da superfície das amostras de anel de amarração (corte horizontal), pois na literatura existem muitos trabalhos indicando que a degradação de materiais poliméricos, usados no setor elétrico, ocorre na superfície desses materiais [Erbetta, 2015; Ahmadi-Joneidi, 2013; Amin, 2012; Ferreira, 2011; Portella, 2008]. Após o teste de hidrofobicidade e a análise desses corpos de prova por FTIR foram executadas as outras técnicas (TGA, DSC e MEV).

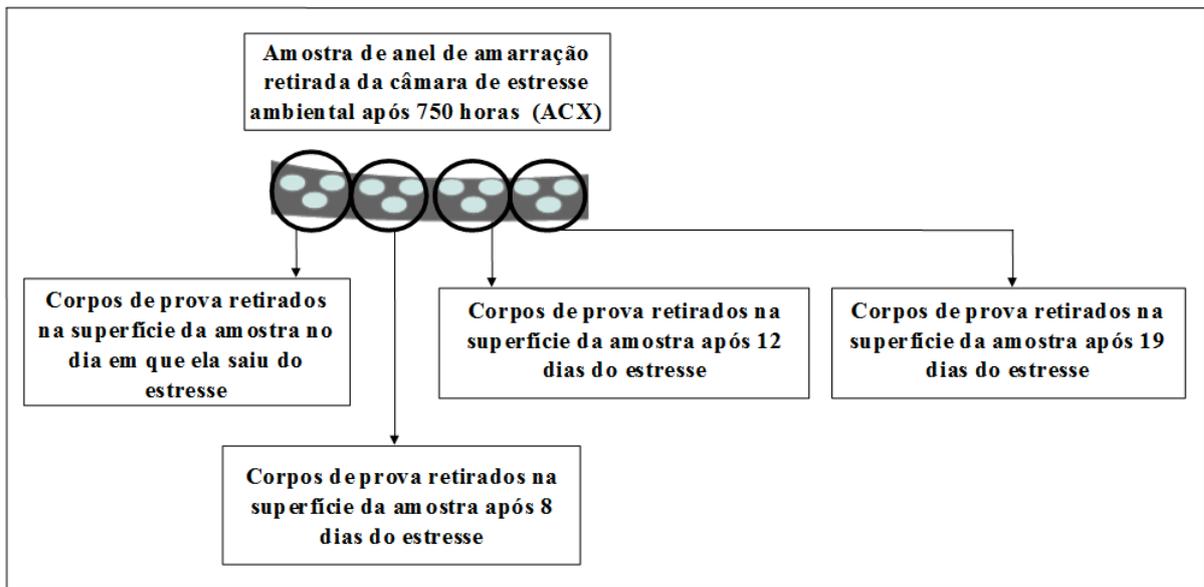
As amostras AN e AS foram submetidas ao ensaio de grau de reticulação para verificar se a amostra envelhecida em serviço apresentou alterações nas ligações de reticulação. Esse procedimento é importante para nortear o entendimento relativo à

degradação do material, pois se a amostra AS apresentar-se com um grau de reticulação superior a amostra nova (AN), pode ser um indício que a degradação do material propiciou a formação de mais ligações de reticulação. Em contra partida, caso o grau de reticulação da amostra AS seja inferior a amostra nova, pode ser um indicativo de que as ligações reticuladas foram rompidas. As amostras de anel foram avaliadas - quanto ao estado de deformação e presença de alteração de cor – por meio de registro fotográfico, após as amostras serem submetidas ao envelhecimento acelerado por meio dos estresses ambiental e elétrico.

As técnicas usadas na caracterização do anel de amarração, bem como as condições experimentais relacionadas à elas, são descritas a seguir.

Espectroscopia na região do infravermelho

A caracterização por FTIR foi realizada com o equipamento da Thermo Fisher SCIENTIFIC (modelo Nicolet 6700), no modo ATR, com 64 varreduras, resolução de 4 cm^{-1} (cristal Ge) e na faixa de 4000 cm^{-1} a 675 cm^{-1} . Todas as amostras de anel utilizadas neste trabalho foram analisadas na superfície e no seu interior. As amostras submetidas ao envelhecimento acelerado tiveram a superfície analisada por FTIR no mesmo dia em que foram retiradas das respectivas câmaras de envelhecimento. Novas análises de FTIR foram realizadas alguns dias depois nessas amostras, mediante a retirada de novos corpos de prova da superfície do material, igualmente ao realizado no dia em que foram retirados dos estresses ambiental ou elétrico. Sempre que a quantidade de amostra permitiu, realizou-se a análise por FTIR dessas amostras, retiradas da superfície do anel, em triplicata. Uma representação da retirada de corpos de prova da amostra de anel elastomérico em função do tempo, após envelhecimento acelerado por estresse ambiental durante 750 horas, para análise por FTIR, é apresentada no Fluxograma 2. Nesse fluxograma é possível observar a sequência de retirada de corpos de prova da superfície do anel da amostra ACX. A amostra submetida a 2000 horas de estresse ambiental (ACD) e as amostras submetidas a 1000 horas (AEM) e 2000 horas (AED) de estresse elétrico, também foram ensaiadas por FTIR conforme esse procedimento, com a diferença de que os dias após a retirada dos corpos de prova não foram necessariamente iguais aos indicados no Fluxograma 2.



Fluxograma 2: Representação da retirada de corpos de prova da amostra ACX para análise por FTIR, em função do tempo após envelhecimento acelerado por estresse ambiental.

Teste de hidrofobicidade

O teste de hidrofobicidade foi realizado na superfície plana do anel de amarração, mediante a deposição cuidadosa de gota d'água de 10 μL na superfície horizontal da amostra analisada, com o auxílio de uma micropipeta. As gotas d'água sobre a superfície foram rapidamente fotografadas, sendo o ângulo interno dessas gotas medido com o auxílio do *software* Adobe Illustrator CC [Team, 2015; Castro, 2009]. Nas amostras submetidas ao envelhecimento acelerado, o teste de hidrofobicidade foi realizado no dia em que os corpos de prova foram retirados da câmara de estresse elétrico. O teste também foi repetido alguns dias depois da retirada desses corpos de prova do envelhecimento acelerado para verificar se eles tinham a capacidade de recuperação da hidrofobicidade [Hillborg, 2001; Homma, 1999]. Em todos os testes, a deposição das gotas d'água foi realizada em triplicata para cada amostra analisada. Os valores médios dos ângulos de contato e os respectivos desvios padrão para todos os testes de hidrofobicidade realizados foram calculados.

Análise termogravimétrica

Na caracterização por TGA foi usado o equipamento da Shimadzu, modelo TGA-50, com as seguintes condições experimentais: razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ partindo da temperatura ambiente até $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, nitrogênio como gás de arraste com vazão de 50 mL min^{-1} , porta amostra de platina e massa da amostra entre 4,5 mg e 5,5 mg.

Calorimetria exploratória diferencial

A análise por DSC foi realizada em equipamento da Shimadzu, modelo DSC-60, com as seguintes condições experimentais: razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ partindo da temperatura de $-115\text{ }^{\circ}\text{C}$ até $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, nitrogênio como gás de arraste com vazão de 50 mL min^{-1} , porta amostra de alumínio e massa entre 5 mg e 6 mg.

Microscopia eletrônica de varredura

Para a caracterização por MEV foi utilizado o equipamento de bancada da Hitachi, modelo TM-3000, com as seguintes condições experimentais: no modo topografia com ampliação de 100 vezes e a escala de 1 mm, e no modo composição para análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS: *Energy Disperse Spectroscopy*) com ampliação de 100 vezes.

Determinação do grau de reticulação

O grau de reticulação mede, em termos percentuais, a quantidade de material que se apresenta com cadeias interligadas por ligação covalente. Essa medida pode ser realizada por meio da imersão dos anéis de silicone em tolueno. As cadeias poliméricas não reticuladas apresentam solubilidade nesse solvente, enquanto as cadeias reticuladas não se dissolvem no tolueno, mas expandem-se absorvendo o solvente. Nesse sentido, é importante que o material insolúvel passe por um período de secagem de forma a eliminar o solvente absorvido [Akcelrud, 2007; Fernandes, 2009; Silva 2014].

As amostras de anel elastomérico novo (AN) e de anel envelhecido em serviço (AS)

foram submetidas ao ensaio de grau de reticulação conforme o seguinte procedimento [Fernandes, 2009, Silva 2014]:

- 1º) Escolha dos anéis de amarração novo (AN) e envelhecido em serviço (AS) para estudo da influência do envelhecimento natural;
- 2º) Retirada de amostras desses anéis;
- 3º) Moagem das amostras para facilitar a solubilização e secagem;
- 4º) Pesagem das amostras triturados em uma balança digital (massa inicial);
- 5º) Imersão das amostras pesadas em tolueno, por 48 horas na temperatura ambiente;
- 6º) Remoção da amostra não solubilizada no tolueno;
- 7º) Lavagem da amostra insolúvel com tolueno;
- 8º) Secagem dessa amostra por 48 horas em temperatura ambiente;
- 9º) Secagem dessa amostra em estufa a vácuo a 120 °C, de forma a garantir total eliminação do solvente tolueno, determinada pela pesagem da amostra em balança digital até a estabilização da massa (massa final);
- 10º) Determinação do percentual do grau de reticulação por meio da expressão:

$$\% \text{ reticulação} = (\text{massa final} / \text{massa inicial}) \times 100$$

4.2. Segunda Fase (Espaçador Losangular)

Nesta fase do trabalho foram selecionadas amostras de espaçadores losangulares a partir de novo e antigo modelos desse acessório. Os espaçadores envelhecidos naturalmente foram retirados de serviço pelo corpo técnico da CEMIG e correspondem ao antigo modelo de espaçador losangular. Nessa fase não foram realizadas a simulação de envelhecimento acelerado na câmara de estresse ambiental devido à inoperância do equipamento. Como o espaçador losangular não é adaptável à câmara de estresse elétrico utilizada neste trabalho, esse envelhecimento acelerado também não foi realizado. As técnicas de caracterização usadas para as amostras de espaçador losangular, bem como a codificação dessas amostras são descritas na Tabela 4.

As amostras de espaçador losangular definidas neste estudo foram assim denominadas: amostra ELNA, espaçador losangular novo para o antigo modelo; amostra ELNN, espaçador losangular novo para o novo modelo; amostra ELS03, espaçador losangular retirado de

serviço após 12 anos (antigo modelo); amostra ELS94, espaçador losangular retirado de serviço após 21 anos (antigo modelo).

Tabela 4: Técnicas de caracterização e codificação para as amostras de espaçadores losangulares.

| Espaçador Losangular | Técnicas de Caracterização | Código |
|---|--|---------------|
| Amostra nova de antigo modelo | FTIR, TGA, DSC, MEV, teste de hidrofobicidade e ensaio reológico | ELNA |
| Amostra nova de novo modelo | FTIR, TGA, DSC, MEV, teste de hidrofobicidade e ensaio reológico | ELNN |
| Amostra envelhecida em serviço (12 anos) de antigo modelo | FTIR, TGA, DSC, MEV, teste de hidrofobicidade e ensaio reológico | ELS03 |
| Amostra envelhecida em serviço (21 anos) de antigo modelo | FTIR, TGA, DSC, MEV, teste de hidrofobicidade e ensaio reológico | ELS94 |

Com o intuito de identificar se o efeito de envelhecimento é superficial, a amostragem desses espaçadores, para caracterização por FTIR, foi feita tanto na superfície quanto no interior deles. De modo análogo ao uso das técnicas de caracterização para os anéis de amarração, foram retiradas amostras na superfície dos espaçadores (listados na Tabela 4) e analisados, primeiro, pelos testes de hidrofobicidade e por FTIR, pois são técnicas não destrutivas, e depois pelas técnicas de TGA, DSC, MEV e ensaio reológico. Após a análise por FTIR, as amostras retiradas da superfície dos espaçadores foram analisadas pelas técnicas de DSC, TGA, MEV e ensaio reológico (para determinação da massa molar).

As amostras submetidas às análises por FTIR, DSC e TGA foram removidas da superfície do berço dos espaçadores, pois essa parte fica em contato direto com o cabo coberto. Para as amostras analisadas por MEV e submetidas ao ensaio reológico, optou-se por retirá-las da superfície mais plana do espaçador, pois nesse caso necessitava-se de maior quantidade de material, algo mais difícil de se conseguir a partir da superfície do berço do espaçador.

O teste de hidrofobicidade foi realizado na superfície plana do espaçador losangular, a qual permitiu a deposição das gotas d'água. O antigo modelo de espaçador losangular apresenta uma pequena área plana nas laterais da peça, mas o novo modelo de espaçador com garras possui uma área plana maior em comparação ao antigo modelo. O teste de hidrofobicidade não foi repetido em dias posteriores como no caso do anel de amarração, pois o polietileno de alta densidade não possui a propriedade de recuperação de hidrofobicidade como no caso do anel elastomérico de silicone [Hillborg, 2001; Homma, 1999]. A superfície plana do espaçador para o antigo e novo modelos com a gota de água depositada sobre ela é mostrada na fotografia apresentada na Figura 21. As amostras de espaçadores losangulares envelhecidas naturalmente foram avaliadas quanto à presença de alternância de cor em sua superfície (Figura 21A). Essa avaliação visual foi realizada por meio de registro fotográfico.

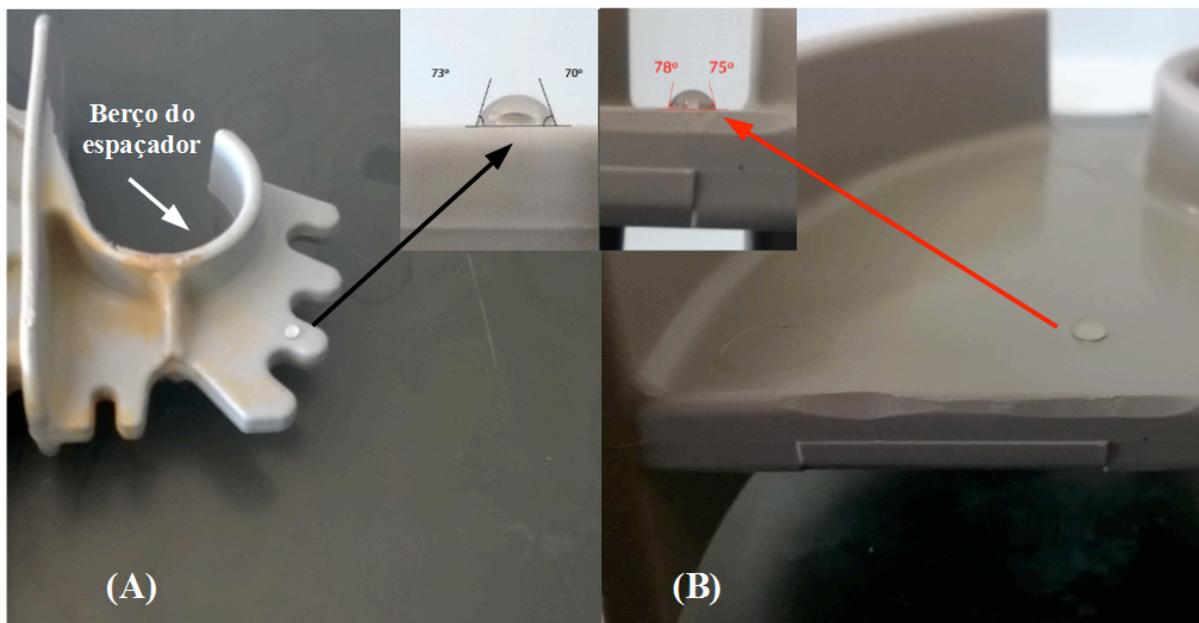


Figura 21: Fotografia mostrando a superfície plana do espaçador losangular onde a gota d'água é depositada: (A) parte plana do antigo modelo de espaçador, com indicação do ângulo interno de 73° à esquerda e 70° à direita (figura interna indicada pela seta preta), bem como da indicação do berço do espaçador (seta branca) e (B) parte plana do novo modelo de espaçador, com indicação do ângulo interno de 78° à esquerda e 75° à direita (figura interna indicada pela seta vermelha).

As técnicas usadas na caracterização do espaçador losangular, bem como as condições experimentais relacionadas à elas, são descritas a seguir.

Espectroscopia na região do infravermelho

A caracterização por FTIR foi realizada com o equipamento da Thermo Fisher SCIENTIFIC (modelo Nicolet 6700), no modo ATR, com 64 varreduras, resolução de 4 cm^{-1} (cristal Ge) e na faixa de 4000 cm^{-1} a 675 cm^{-1} . O teste de FTIR foi realizado em triplicata com os corpos de prova retirados da superfície e do interior dos espaçadores. Os corpos de prova representativos do interior dos espaçadores foram retirados de uma profundidade em torno de 0,5 cm.

Teste de hidrofobicidade

O teste de hidrofobicidade foi realizado na superfície plana do espaçador, mediante a deposição cuidadosa de gotas d'água de $10\ \mu\text{L}$ na superfície horizontal da amostra analisada, com o auxílio de uma micropipeta. As gotas sobre a superfície foram rapidamente fotografadas, sendo o ângulo interno das gotas medido com o auxílio do *software* Adobe Illustrator CC [Team, 2015; Castro, 2009]. Em todos os testes de hidrofobicidade a deposição das gotas d'água foi realizada em triplicata para cada amostra analisada. Os valores médios dos ângulos de contato e os respectivos desvios padrão para todos esses testes foram calculados.

Análise termogravimétrica

Na caracterização por TGA foi usado o equipamento da Shimadzu, modelo TGA-50, com as seguintes condições experimentais: razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ partindo da temperatura ambiente até $600\text{ }^\circ\text{C}$, nitrogênio como gás de arraste com vazão de 50 mL min^{-1} , porta amostra de platina e massa da amostra entre 9,0 mg e 10,0 mg.

Calorimetria exploratória diferencial

A análise por DSC foi realizada em equipamento da Shimadzu, modelo DSC-60, com as seguintes condições experimentais: razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ partindo da temperatura ambiente até $200\text{ }^\circ\text{C}$, nitrogênio como gás de arraste com vazão de 50 mL min^{-1} , porta amostra de alumínio e massa entre 9,0 mg e 10,0 mg.

Microscopia eletrônica de varredura

Para a caracterização por MEV foi utilizado o equipamento de bancada da Hitachi, modelo TM-3000, com as seguintes condições experimentais: no modo topografia com ampliação de 300 vezes e a escala de 1 mm, e no modo composição para análise por EDS com ampliação de 100 vezes. Os corpos de prova foram retirados da superfície mais plana do espaçador, mesmo local onde foi realizado o teste de hidrofobicidade.

Ensaio reológico

Para determinação da massa molar média ponderal foi utilizado um Reômetro da TA Instruments, modelo AR-G2, com as seguintes condições de operação: (i) Geometria de placas paralelas, diâmetro de 8 mm, distância entre as placas (gap) de 1000 micrometros; (ii) Teste de varredura de frequência (*frequency sweep*) de 0,1 Hz a 100 Hz, temperatura de 190°C e deformação de 0,5 %.

4.3. Condições de operação das câmaras de envelhecimento acelerado

As condições de operação da câmara de estresse ambiental estão relacionadas com a temperatura, umidade e radiação, sendo descritas a seguir.

Temperatura: Para simular as condições de maior estresse, foram escolhidas 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, de 35 °C e 10 °C, respectivamente. Logo, foi aplicado o estresse térmico de 10 °C (+10 °C para o verão e -10 °C para o inverno) [Erbetta, 2015]. A variação de temperatura em ciclos é interessante para prover a expansão e contração do material, a fim de stressá-lo.

Umidade: Foi aplicada na forma de *spray* d'água utilizando-se bico aspersor que se encontra 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 se evitar a presença de gotículas d'água sobre a superfície das amostras, o que poderia 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 foi possível controlar a umidade relativa em função da baixa temperatura [Erbetta, 2015] – associado ao fato de que poderia existir a formação de gelo em algumas partes do equipamento – optou-se por não inserir a umidade durante esse período [Erbetta, 2015].

Radiação: A irradiância global média em Belo Horizonte é de 374 W m^{-2} (região da Pampulha). Tal valor encontra-se abaixo da regulagem mínima da câmara de intemperismo (600 W m^{-2}). Dessa forma, foi aplicada cerca de duas vezes o valor encontrado para a irradiância no ambiente natural, ou seja, 748 W m^{-2} , intensificando assim, essa condição de estresse ao material. A lâmpada permaneceu ligada durante todo o tempo de ensaio, não sendo empregados ciclos noturnos [Erbetta, 2015].

As condições de operação da câmara de estresse elétrico estão relacionadas com a tensão elétrica e a umidade, sendo descritas a seguir.

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

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

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados de acordo com as fases do trabalho. Primeiro, a discussão dos resultados para o acessório anel de amarração elastomérico, que corresponde à primeira fase do trabalho. Em seguida, a discussão dos resultados para o acessório espaçador losangular, que corresponde à segunda fase do trabalho.

5.1. Primeira Fase (Anel de Amarração):

Dois anéis de amarração inteiros foram submetidos ao estresse elétrico, um pelo período de 1000 horas (AEM) e outro por 2000 horas (AED). Após a retirada desses anéis de amarração do estresse foi possível visualizar uma pequena deformação nessas peças. O anel de amarração retirado depois de 10 anos de serviço (AS) foi recebido no laboratório com o aspecto bem deformado. É importante salientar que a retirada dos anéis da simulação de estresse elétrico permitiu identificar as partes do anel que estiveram em contato com outros materiais (cabo condutor e isolador). Para o anel retirado de serviço isso não foi possível, inicialmente, pois o anel foi doado pela CEMIG sem essa informação. Contudo, pelo aspecto de deformação desse anel (AS), foi possível estimar quais as partes dele estiveram em contato com o cabo condutor. As deformações permanentes do anel retirado de serviço (AS) e da amostra AED, logo após a retirada do estresse elétrico, e a metade do anel tomado como referência de material novo (AN), são apresentadas na fotografia que se encontra na Figura 22. A amostra AEM apresentou deformação permanente equivalente à observada para a amostra AED.

Nessa figura é possível observar que o anel retirado de serviço (Figura 22B) apresenta uma coloração bem diferente do anel novo (Figura 22A), o que pode ser um indicativo da degradação superficial do anel envelhecido em serviço quando comparado com o anel novo. Também é possível verificar que o anel submetido a 2000 horas de estresse elétrico (Figura 22C) não apresentou alterações significativas na coloração, lembrando que todos os anéis são do mesmo fabricante. Esse anel (AED), bem como o anel retirado de serviço (AS), apresentaram deformação permanente, que pode ser um indício da degradação desse material, pois os elastômeros possuem a capacidade de retornar ao estado inicial após a retirada da força externa [Akcelrud, 2007]. Como esse fenômeno está relacionado com a ligação covalente entre as cadeias interligadas, a deformação permanente pode indicar que ocorreu

rompimento dessas ligações de reticulação, principalmente no caso do anel retirado de serviço (Figura 22B). Na simulação de estresse ambiental, referente às amostras ACX e ACD, os anéis não foram tensionados como no caso da simulação por estresse elétrico.

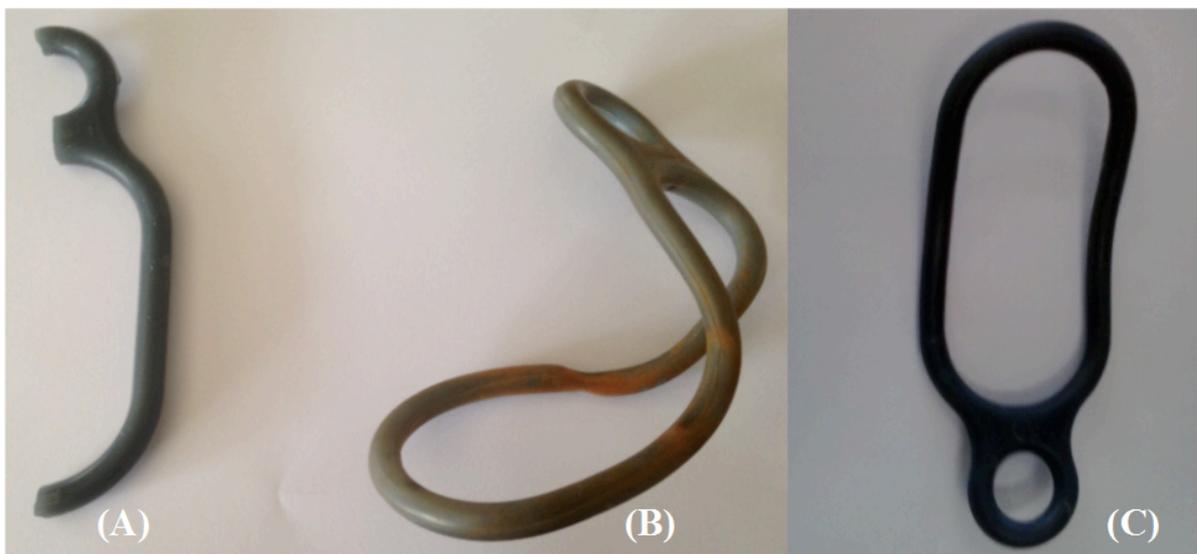


Figura 22: Fotografia mostrando anéis de amarração: (A) metade do anel de amarração tomado como referência de anel novo, (B) anel de amarração retirado depois de 10 anos em serviço apresentando grande deformação permanente e (C) anel de amarração retirado do estresse elétrico apresentando pequena deformação permanente.

5.1.1. Análise por FTIR

Os espectros FTIR para todas as amostras de anel elastomérico utilizadas neste trabalho encontram-se nas Figuras 1A a 41A, do Anexo A.

Uma comparação entre os espectros FTIR das superfícies das amostras AN e AS é apresentada na Figura 23. É possível observar que os espectros FTIR para as amostras AN e AS apresentam grande similaridade na região inferior a 3000 cm^{-1} . Entretanto, na região acima de 3200 cm^{-1} observa-se uma diferença considerável entre essas duas amostras. Tal diferença pode ser um indicativo do processo de degradação que a amostra AS sofreu em serviço em comparação à amostra AN.

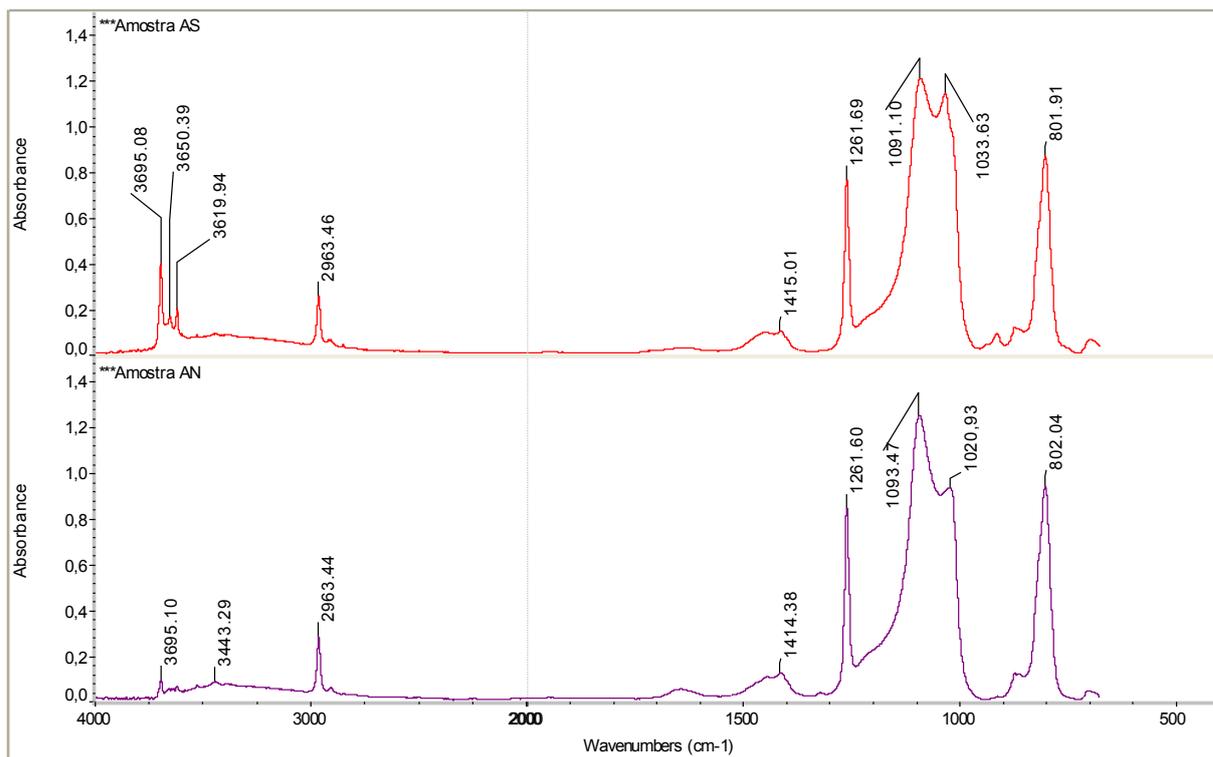


Figura 23: Espectros FTIR para as amostras AS e AN.

As ligações químicas características do polidimetilsiloxano podem ser observadas nos dois espectros apresentados na Figura 23, para as amostras AN e AS. No espectro FTIR para a amostra AS pode-se observar duas bandas de absorção em 1091 cm^{-1} e 1034 cm^{-1} características das ligações silício-oxigênio (Si-O-Si) [Coser, 2009; Silva, 2009; Ul-Hamid, 2008]. Esse mesmo tipo de ligação é observado no espectro FTIR para a amostra AN, pelas bandas de absorção em 1093 cm^{-1} e 1021 cm^{-1} . As ligações silício-carbono, do tipo $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$, são verificadas a partir das bandas de absorção em 802 cm^{-1} , em ambos os espectros FTIR para essas duas amostras. As bandas de absorção em 1262 cm^{-1} evidenciam a presença da ligação Si-CH₃ [Coser, 2009; Silva, 2009]. Nos espectros FTIR para essas duas amostras, observa-se a banda característica da deformação assimétrica da ligação C-H, em torno de 1415 cm^{-1} , bem como a banda em 2963 cm^{-1} , característica do estiramento da ligação C-H presente em CH₃ [Coser, 2009; Silva, 2009; Ul-Hamid, 2008; Lopez, 2004].

Uma diferença espectral entre as duas amostras pode ser vista na banda presente em 3695 cm^{-1} , a qual pode ser atribuída à ligação O-H livre [Lopez, 2004; Silverstein, 2006]. Essa banda de absorção nos espectros FTIR para as amostras AN e AS pode ser devida à presença da alumina tri-hidratada (ATH), aditivo antichama geralmente presente em peças e acessórios poliméricos utilizados no sistema elétrico. A determinação de alumínio nessas

amostras, conforme detectado por EDS/MEV (item 5.1.4), é um indício da existência desse aditivo. Na Figura 23 é possível observar que essa banda parece mais intensa no espectro FTIR para a amostra AS. Isso pode ser devido a uma maior quantidade desse aditivo (3,1 % de alumínio na amostra AS em comparação com 0,7 % na amostra AN, conforme valores apresentados na Tabela 7, item 5.1.4), ou então, pode ser um indicativo da degradação da superfície da amostra AS com possível formação da função álcool em Si-CH₂-OH. Além disso, no espectro FTIR para a amostra AS, verifica-se duas bandas próximas a 3650 cm⁻¹ e 3620 cm⁻¹, sendo um duplete característico da função amina primária [Lopez, 2004]. Nos estudos de Silva [2009], verificou-se que descargas parciais na superfície de isoladores poliméricos de borracha de silicone podem favorecer a formação de ácido nítrico. A presença desse ácido, na superfície da borracha de silicone, poderia iniciar a degradação dos anéis de amarração (amostra AS) por meio da formação de ligações Si-CH₂-NH₂, em ramificações presentes na estrutura do polidimetilsiloxano (Si-CH₃), explicando o aparecimento das bandas em 3650 cm⁻¹ e 3620 cm⁻¹, observadas no espectro FTIR para a amostra AS.

Os espectros FTIR para as superfícies das amostras ACX, ACD, AEM e AED, em função do tempo de retirada dos estresses a que elas foram submetidas, são apresentados na Figura 24. Essas amostras, submetidas ao envelhecimento acelerado (ACX, ACD, AEM e AED) em condições de estresses ambiental e elétrico, apresentaram bandas características da borracha de silicone (polidimetilsiloxano), as quais foram detalhadas e discutidas em relação aos espectros FTIR mostrados na Figura 23. Contudo, os espectros FTIR (Figura 24) para as amostras ACX e ACD apresentaram uma banda larga em torno de 3430 cm⁻¹, característica da ligação O-H em interação de ligação de hidrogênio [Lopez, 2004; Li, 2013], após 8 e 15 dias da retirada dessas amostras do estresse ambiental. A amostra ACD apresentou banda característica de ligações C=O (carbonila) em 1737 cm⁻¹ [Erbeta, 2015; Lopez, 2004], bem como as amostras ACX e ACD apresentaram uma banda em torno de 1625 cm⁻¹, que também pode ser atribuída à ligação C=O em ácido carboxílico e/ou íon carboxilato [Lopez, 2004; Silverstein, 2006], o que pode ser um indício da degradação desses materiais.

Outra possibilidade para explicar as bandas em torno de 1625 cm⁻¹ e a banda larga em torno de 3435 cm⁻¹ para as amostras ACX e ACD é a presença de aditivos antioxidantes fenólicos [De Paoli, 2008]. Esses aditivos, geralmente na forma de *masterbatches*, são incorporados ao polímero virgem por extrusão e tem função de inibir a degradação do material [De Paoli, 2008; Erbeta, 2015]. Contudo, é mencionado na literatura que esses aditivos podem migrar para superfície dos polímeros, aumentando sua concentração nesse

local, pois essa região é mais susceptível à degradação [De Paoli, 2008; Du, 2014]. Nesse sentido, um aditivo como o Irganox MD 1024, que apresenta a função fenol [Telko, 2015; Bolgar, 2008], poderia explicar a banda larga em torno de 3440 cm^{-1} , bem como a banda em torno de 1625 cm^{-1} , devido à presença do grupo amida em sua estrutura [Silverstein, 2006]. Os outros grupamentos presentes nesse aditivo são os grupos CH_3 e CH_2 , cujas bandas características também estão presentes no espectro FTIR para a borracha de silicone [Coser, 2009; Silva, 2009; Ul-Hamid, 2008; Lopez, 2004].

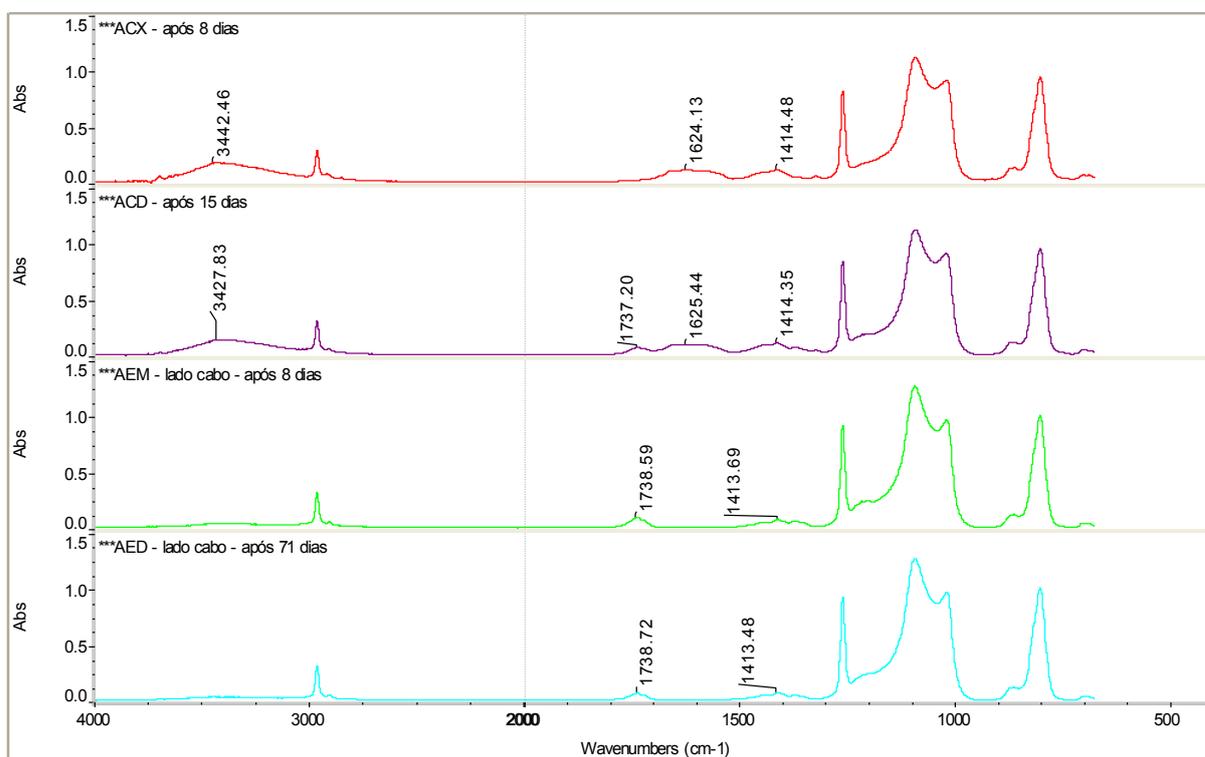


Figura 24: Espectros FTIR para as amostras ACX, ACD, AEM e AED.

As amostras AEM e AED não apresentaram as bandas largas de interação de ligação de hidrogênio como as amostras ACX e ACD, mas apresentaram a banda característica da ligação $\text{C}=\text{O}$ em torno de 1738 cm^{-1} [Erbetta, 2015; Lopez, 2004], depois de 8 e 71 dias da retirada dessas amostras do estresse elétrico. Essa carbonila ($\text{C}=\text{O}$) talvez possa ser atribuída à oxidação de grupos CH_2 em ligações reticuladas ($\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}$) na estrutura da borracha de silicone. É importante ressaltar que esses espectros FTIR foram obtidos a partir de corpos de provas retirados das superfícies das amostras analisadas no dia em que saíram dos estresses executados, e os obtidos em dias posteriores, a partir de corpos de provas retirados das superfícies no dia da análise por FTIR.

De acordo com a literatura [Fagundes, 2008; Pinheiro, 2008; Erbetta, 2015], os polímeros usados no setor elétrico podem apresentar uma degradação acelerada, quando em contato com outros materiais isolantes de diferentes composições, principalmente quando o contato é com o cabo coberto. Nesse sentido, decidiu-se pela retirada de corpos de prova das superfícies do anel em contato com o cabo coberto, com o isolador tipo pino e o lado sem contato com outro material (lado livre), referentes às amostras AEM e AED, pois na simulação por estresse elétrico foi possível identificar esses três pontos de amostragem. Para o anel retirado de serviço (AS), essa identificação não foi possível, inicialmente, pois o anel encontrava-se deformado e com poucas indicações de quais superfícies tiveram contato ou não com outros materiais (cabo condutor e isolador). Contudo, optou-se por retirar corpos de prova da superfície da amostra AS na parte que mais provavelmente teria contato com o cabo coberto, permitindo as comparações feitas com as amostras AEM e AED, cujos alguns espectros FTIR foram apresentados nas Figuras 23 e 24. Todos os espectros FTIR para os corpos de prova, retirados das superfícies das amostras AEM e AED, em função do tempo decorrido após os estresses, são apresentados no Anexo A (Figuras 16A a 30A e 32A a 40A, respectivamente). A sequência desses espectros sugere que o processo de degradação dos anéis de amarração, por meio da formação de carbonila, ocorre após o ensaio de envelhecimento acelerado. Nesses espectros é possível verificar que a carbonila aparece com mais frequência na superfície do anel em contato com o cabo coberto, em concordância com o que é descrito na literatura [Fagundes, 2008; Pinheiro, 2008; Erbetta, 2015].

A banda característica de carbonila (C=O), observada nos espectros FTIR para as amostras ACD, AEM e AED (Figura 24), pode ser um indício da formação de uma espécie intermediária entre a estrutura química da borracha de silicone nova (AN) e do material envelhecido naturalmente (AS), pois nos espectros FTIR para as amostras AN e AS (Figura 23) não existe essa banda. Essa carbonila pode ter contribuído para a formação do grupo Si-CH₂-OH observado no espectro da amostra AS (Figura 23). Esse fato pode ser atribuído à ação das simulações de estresse ambiental (UV, umidade e temperatura) e estresse elétrico (tensão elétrica e umidade), que juntos se aproximam da condição natural de uso do anel de amarração em redes compactas. Essas observações podem evidenciar a diferença entre a amostra nova (AN) e a amostra retirada depois de 10 anos de serviço (AS).

Os espectros FTIR para as amostras ACX, ACD, AEM e AED (Figura 24) não evidenciaram a presença de nitrogênio, algo que indicaria a formação de amina primária (Si-CH₂-NH₂), conforme visto e discutido em relação ao duplete característico dessa amina,

presente no espectro FTIR para a amostra AS (Figura 23). A ausência desse duplete nos espectros FTIR para as amostras ACX, ACD, AEM e AED pode ser devido ao fato dessas amostras não terem sofrido descargas parciais em suas superfícies durante envelhecimento acelerado por estresse ambiental e elétrico, diferentemente do envelhecimento natural da amostra AS em que isso pode ter ocorrido. Desta forma, a formação de ácido nítrico na superfície das amostras ACX, ACD, AEM e AED, que poderia gerar as ligações Si-CH₂-NH₂, não ocorreria, explicando a ausência das bandas em 3650 cm⁻¹ e 3620 cm⁻¹ nos espectros FTIR para as amostras ACX, ACD, AEM e AED.

Como as amostras ACX e ACD apresentaram uma banda larga característica da ligação de hidrogênio, o restante da superfície da amostra ACD foi colocado em um dessecador a vácuo, durante um período de 13 dias, totalizando 51 dias após a retirada do estresse ambiental. Esse procedimento poderia eliminar qualquer umidade presente nessa amostra, tendo em vista que a condição de estresse ambiental contemplava a radiação UV, mas também à presença de umidade na câmara por meio de *spray* d'água. Essa amostra, após ser retirada do dessecador, foi submetida à análise por FTIR e seu espectro é apresentado na Figura 25. Nessa figura é possível observar que a banda larga em torno de 3392 cm⁻¹ permanece. Então, essa banda larga provavelmente não é devida à interação intermolecular de ligação de hidrogênio entre moléculas de água e grupos (C=O) formados pelo estresse ambiental. Acredita-se que ela seja possivelmente devido à interação de ligação de hidrogênio entre O-H da função ácido carboxílico e grupos (C=O) formados durante o estresse ambiental e/ou grupos (Si-O-Si) do próprio polímero. Essa formação de função ácido carboxílico talvez possa ser atribuída à oxidação de grupos CH₃, que são ramificações da cadeia principal do polímero.

Os anéis elastoméricos usados neste trabalho também tiveram o seu interior analisado por FTIR. Os espectros FTIR para o interior de todas as amostras de anel são apresentados na Figura 26. Nessa figura é possível observar que o comportamento é praticamente idêntico para todas as amostras, apresentando as bandas características do PDMS, quais sejam: bandas em torno de 1093 cm⁻¹ e 1034 cm⁻¹ características das ligações silício-oxigênio, bandas em torno de 1262 cm⁻¹ e 802 cm⁻¹ características das ligações silício-carbono e as bandas em torno de 2960 cm⁻¹ e 1415 cm⁻¹ características das ligações carbono-hidrogênio [Coser, 2009; Silva, 2009; Ul-Hamid, 2008; Lopez, 2004]. A análise por FTIR realizada no interior dessas amostras pode ser considerada um indício de que a degradação do material é apenas superficial, uma vez que não se observa nesses espectros a banda característica da carbonila.

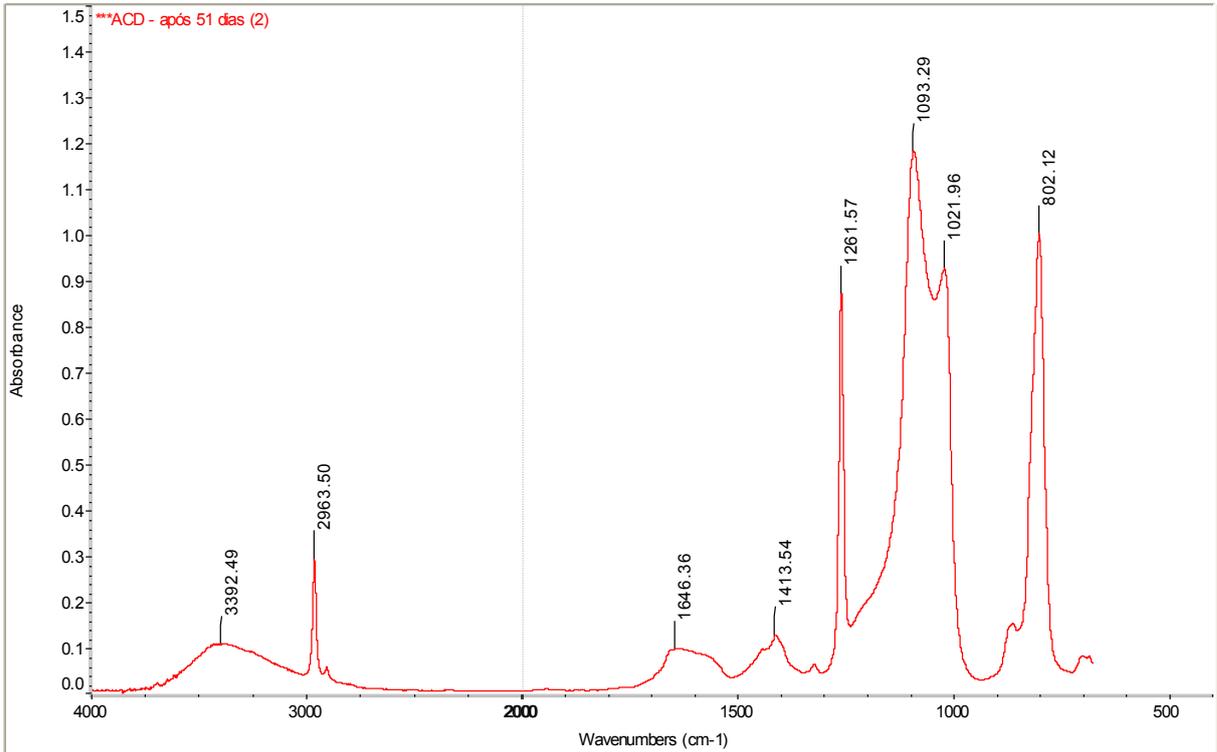


Figura 25: Espectros FTIR para a amostra ACD retirada depois de 51 dias do estresse ambiental, contando com os últimos 13 dias em dessecador.

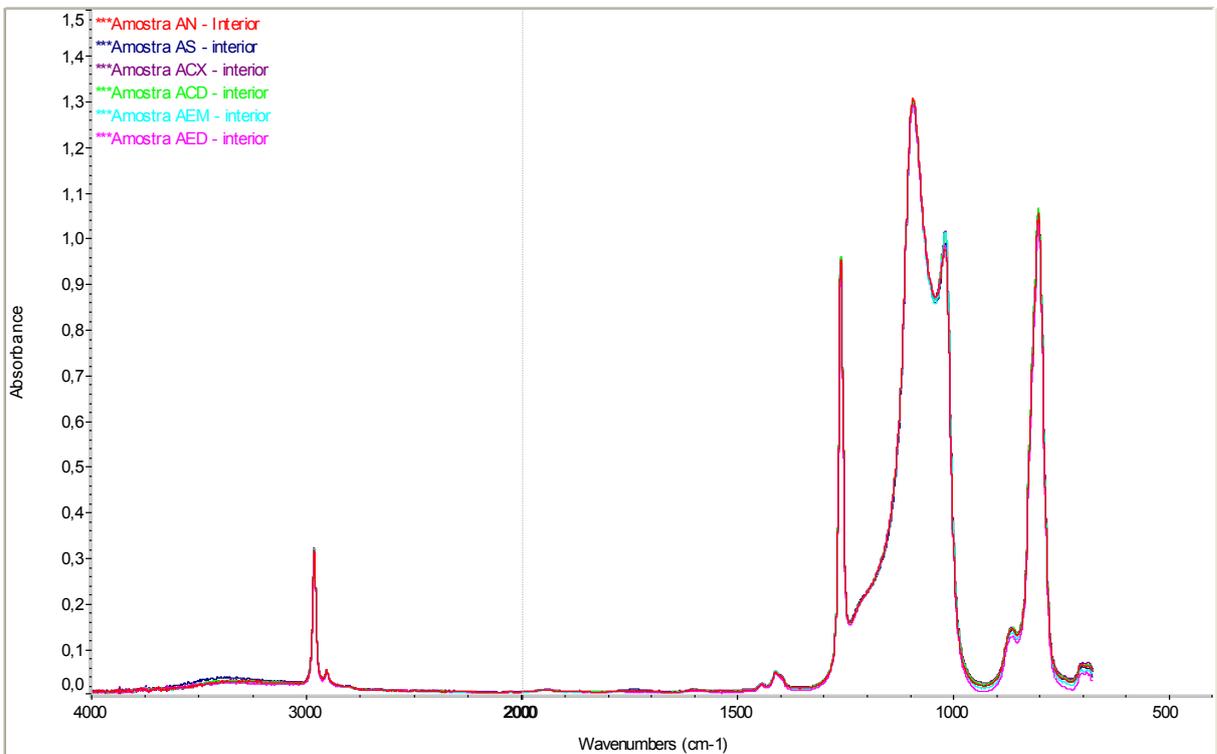


Figura 26: Espectros FTIR para o interior das amostras AN, AS, ACX, ACD, AEM e AED.

5.1.2. Teste de Hidrofobicidade

A caracterização por FTIR evidenciou a formação de ligações C=O na superfície dos anéis submetidos ao envelhecimento acelerado. Esse tipo de grupo (carbonila) pode propiciar a redução da hidrofobicidade na superfície dos anéis de amarração. As amostras AN, AS, AEM e AED foram submetidas ao teste de hidrofobicidade no dia em que saíram do estresse elétrico. As amostras AEM e AED também foram submetidas a esse teste em dias posteriores a data em que foram retiradas do estresse elétrico. Esse procedimento foi importante para verificar se as amostras submetidas ao envelhecimento acelerado perderiam a hidrofobicidade e/ou se poderiam recuperar a hidrofobicidade conforme indicado na literatura para a borracha de silicone [Hillborg, 2001; Homma, 1999]. Os valores para o ângulo médio e o respectivo desvio padrão das gotas d'água depositadas nas superfícies das amostras AN, AS, AEM e AED são apresentados na Tabela 5. As fotografias dessas gotas são mostradas nas Figuras 42A a 49A, do Anexo A.

Tabela 5: Ângulo médio e desvio padrão obtidos no teste de hidrofobicidade.

| Amostra | Ângulo médio | Desvio padrão |
|------------------|---------------------|----------------------|
| AN | 92,2° | 2,3 |
| AS | 95,7° | 5,2 |
| AEM no dia zero | 82,2° | 1,7 |
| AEM após 8 dias | 90,8° | 1,3 |
| AEM após 51 dias | 96,5° | 5,0 |
| AED no dia zero | 98,3° | 5,4 |
| AED após 8 dias | 91,8° | 5,5 |
| AED após 71 dias | 105,8° | 6,7 |

Na Tabela 5 é possível observar que a hidrofobicidade representada pelos ângulos médios não segue uma mesma tendência. A única amostra a ser considerada hidrofílica é a amostra AEM (dia zero) que apresentou ângulo médio menor que 90°. Em contrapartida, todas as outras amostras podem ser consideradas hidrofóbicas, pois apresentaram ângulo médio superior a 90°. Um indício da capacidade de recuperação da hidrofobicidade pode ser observado na amostra AEM, pois o valor do ângulo médio aumenta com tempo, passando de 82,2° no dia zero para 96,5° após 51 dias, indicando um possível aumento de hidrofobicidade.

A amostra AED possui hidrofobicidade no dia zero (98,3°) maior que após 8 dias (91,8°) da retirada do estresse, porém apresenta recuperação de hidrofobicidade após 71 dias (105,8°) da retirada do estresse. Esse resultado pode indicar que a recuperação da hidrofobicidade da borracha de silicone é um processo contínuo ao longo da degradação da superfície, pois os espectros FTIR evidenciaram a formação de carbonila na superfície desses materiais, o que deveria reduzir a hidrofobicidade. À medida que a superfície da borracha de silicone se degrada, o material parece compensar a formação de grupos químicos (C=O) que interagem com moléculas de água. Segundo a literatura [Hillborg, 2001; Homma, 1999], essa recuperação de hidrofobicidade pode ser atribuída a cadeias de baixa massa molar que migrariam para superfície, aumentando a concentração de grupos CH₃ nesse local e proporcionando aumento da hidrofobicidade no material [Hillborg, 2001; Homma, 1999].

Os resultados de hidrofobicidade, observados na Tabela 5, para as amostras estressadas (AEM e AED) podem explicar a hidrofobicidade ligeiramente maior apresentada pela amostra envelhecida em serviço (AS) em comparação com a amostra nova (AN). Esse fato pode ser atribuído à recuperação de hidrofobicidade na medida em que o material vai se degradando. A maior hidrofobicidade da amostra AS, bem como das amostras estressadas em simulação (AEM e AED), quando comparadas à amostra nova (AN), evidenciam a eficiência da borracha de silicone em aplicações voltadas ao setor elétrico, principalmente em ambientes externos. Na Tabela 5, também é possível observar, por meio dos desvios padrão, que a medida dos ângulos internos das gotas d'água depositadas sobre a superfície plana do anel não é constante. Esse fato pode ser um indício de que a degradação do material bem como a recuperação da hidrofobicidade pode ocorrer de forma heterogênea na superfície do anel elastomérico.

5.1.3 Análise térmica (TGA e DSC)

As curvas termogravimétricas para as amostras AN, AS, ACX, ACD, AEM e AED são apresentadas na Figura 27. Essas curvas separadas com suas respectivas derivadas e os resultados obtidos a partir delas encontram-se no Anexo A (Figuras 50A a 55A). Os valores da temperatura *onset* de perda de massa e dos percentuais de perda de massa entre 250 °C e 700 °C e do resíduo, obtidos por TGA, são apresentados na Tabela 6. Observando-se essas curvas, pode-se ver apenas um estágio de perda de massa para essas amostras, entre 65% e 68%, correspondendo à degradação completa das cadeias de silicone. Existe uma pequena

diferença entre os percentuais de resíduos dessas amostras, porém essa diferença não é significativa ($< 3\%$). Talvez essa pequena diferença possa ser devida à presença de cargas e a sua não completa homogeneidade nas amostras. Essas curvas evidenciam que todas as amostras apresentam apenas um material como componente principal, algo esperado uma vez que elas pertencem ao mesmo fabricante. As temperaturas *onset* de perda de massa das amostras AN e AS são muito próximas, $545\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $542\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente. No entanto, percebe-se que essas temperaturas são menores quando as amostras foram submetidas aos estresses ambiental e elétrico, reduzindo para valores em torno de $517\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 9\text{ }^{\circ}\text{C}$. A diferença nas temperaturas *onset* de perda de massa das amostras submetidas a esses estresses, pode ser um indício da degradação do material, corroborando-se com os resultados de FTIR. Como a degradação do anel de silicone é superficial, a quantidade de espécies formadas não seria suficiente para propiciar outro evento de perda de massa, mas pode contribuir para diminuir a temperatura *onset* de perda de massa observada nas curvas TGA apresentadas na Figura 27 e na Tabela 6.

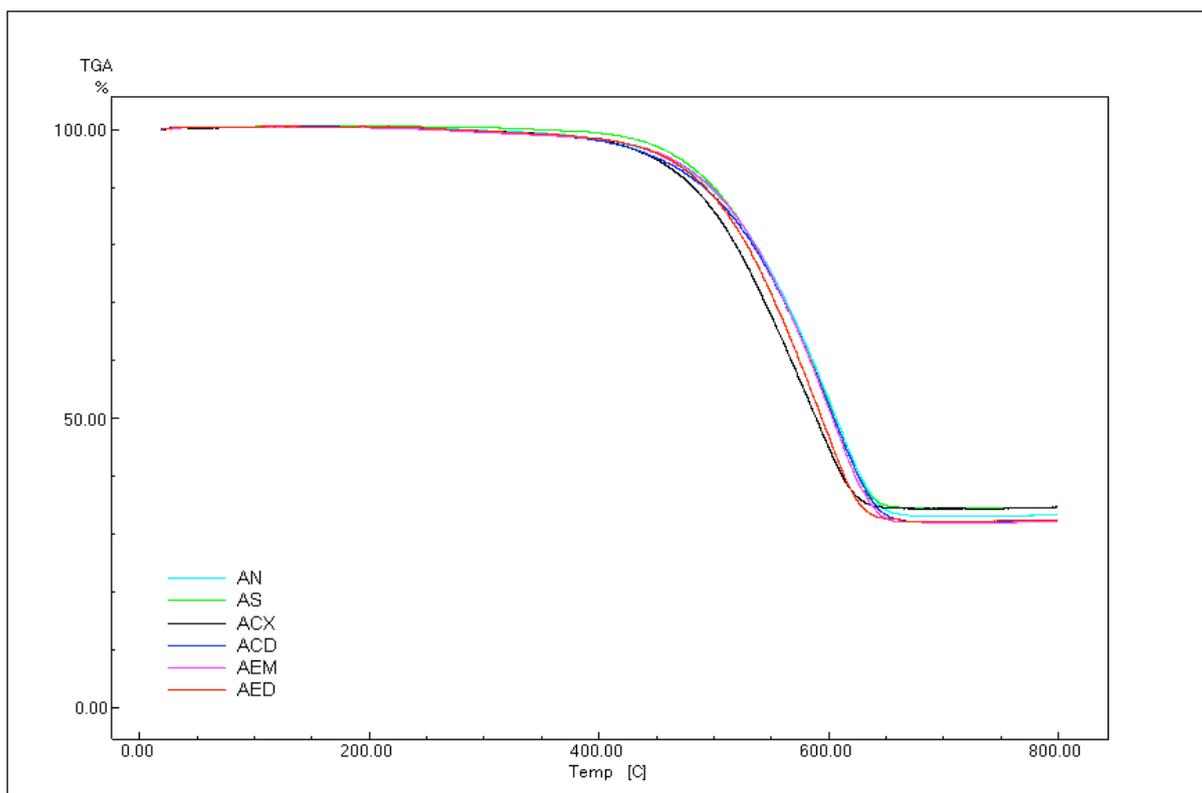


Figura 27: Curvas TGA para as amostras AN, AS, ACX, ACD, AEM e AED.

Tabela 6: Resultados de TGA e DSC para as amostras de anel elastomérico.

| Amostra | T _{onset} (°C) ^a | Δm (%) ^b | Resíduo (%) ^c | T _m (°C) ^d | ΔH (J g ⁻¹) ^e |
|---------|--------------------------------------|---------------------|--------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|
| AN | 545 | 66,8 | 33,2 | - 38 | 13 |
| AS | 542 | 65,4 | 34,5 | - 35 | 15 |
| ACX | 527 | 65,4 | 34,6 | - 38 | 14 |
| ACD | 509 | 67,9 | 32,1 | - 38 | 14 |
| AEM | 510 | 68,0 | 32,0 | - 38 | 13 |
| AED | 520 | 67,6 | 32,4 | - 40 | 13 |

^a T_{onset} - Temperatura *onset* de perda de massa (TGA), ^b Δm - Variação da perda de massa entre 400 °C a 650 °C (TGA), ^c Percentual do Resíduo (TGA), ^d T_m - Temperatura de fusão (DSC), ^e ΔH - Variação da entalpia de fusão (DSC).

As curvas DSC para as amostras AN, AS, ACX, ACD, AEM e AED são apresentadas na Figura 28 e os resultados de temperatura e entalpia dos eventos térmicos dessas curvas são apresentados na Tabela 6. Essas curvas separadas e os resultados obtidos a partir delas encontram-se no Anexo A (Figuras 56A a 61A). Nessa figura é possível observar uma semelhança entre todas as curvas DSC, com a presença de um pico endotérmico intenso entre -38 °C e -40 °C, exceto para a amostra AS, que apresentou uma temperatura para esse pico de -35 °C. Esse evento está relacionado com a fusão da fase cristalina da borracha de silicone. A variação de entalpia desses picos não foi significativa, ficando em torno de 14 J g⁻¹ ± 1 J g⁻¹. Esses resultados podem ser um indicativo de que a composição das amostras é similar. Na curva DSC para a amostra AS, observa-se um evento endotérmico de baixa intensidade em torno de -5 °C. Esse evento observado para a amostra AS pode ser um indício da degradação do material e/ou a presença de outra substância (aditivos). A possibilidade de degradação do material também foi atribuída ao resultado de FTIR para a amostra AS (envelhecida em serviço), que apresentou alteração na composição em regiões acima de 3200 cm⁻¹ em comparação à amostra AN.

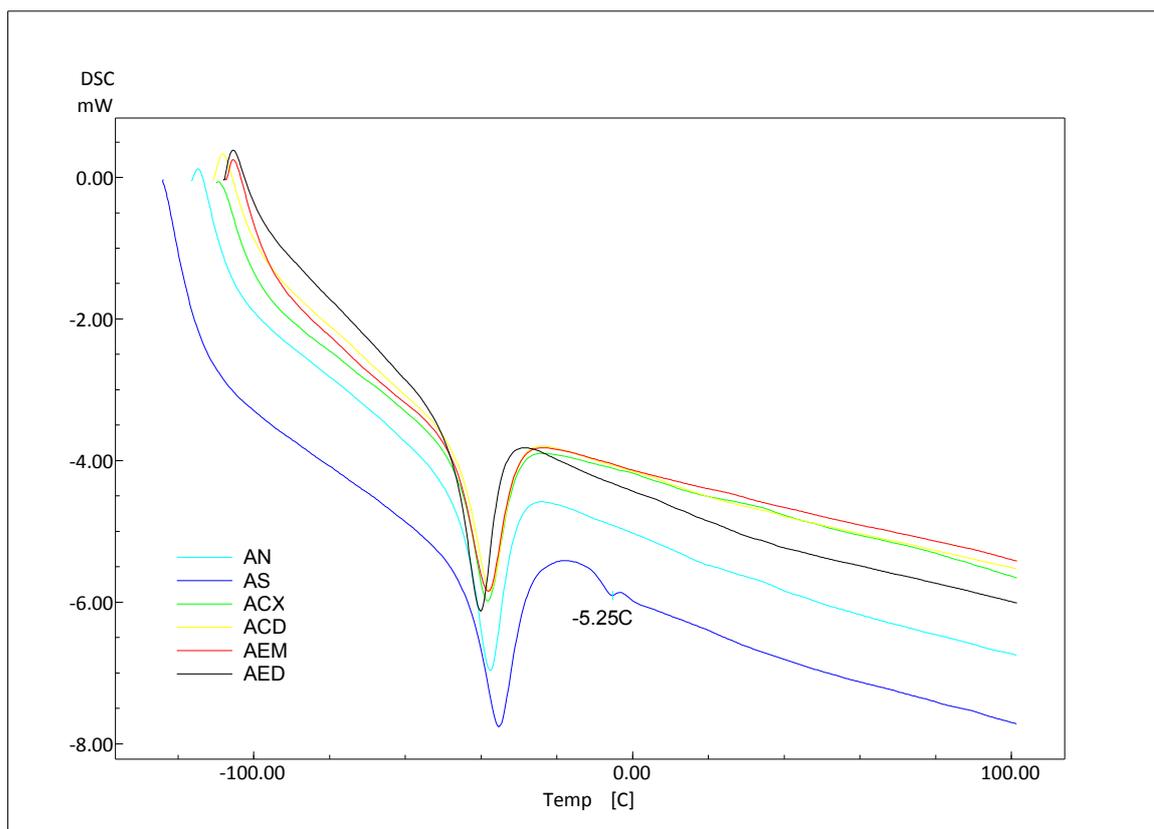


Figura 28: Curvas DSC para as amostras AN, AS, ACX, ACD, AEM e AED.

5.1.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias obtidas por MEV para as amostras AN, AS, ACX, ACD, AEM e AED são apresentadas na Figura 29. Essas micrografias separadas podem ser melhor visualizadas nas Figuras 62A a 67A (Anexo A). Observando-se essas micrografias é possível notar alterações na superfície das amostras AEM e AED (submetidas ao estresse elétrico), em comparação com a amostra nova (AN).

Na Figura 29a é possível observar na micrografia que a amostra nova (AN) apresentou a topografia superficial mais rugosa, quando comparada à micrografia da amostra envelhecida 10 anos em serviço (AS) (Figura 29b). Como mencionado anteriormente, o silicone possui a capacidade de recuperar a hidrofobicidade da superfície por meio da migração de cadeias de baixa massa molar [Hillborg, 2001; Homma, 1999], sendo um fenômeno que talvez possa induzir uma topografia menos rugosa da amostra AS em comparação à amostra AN.

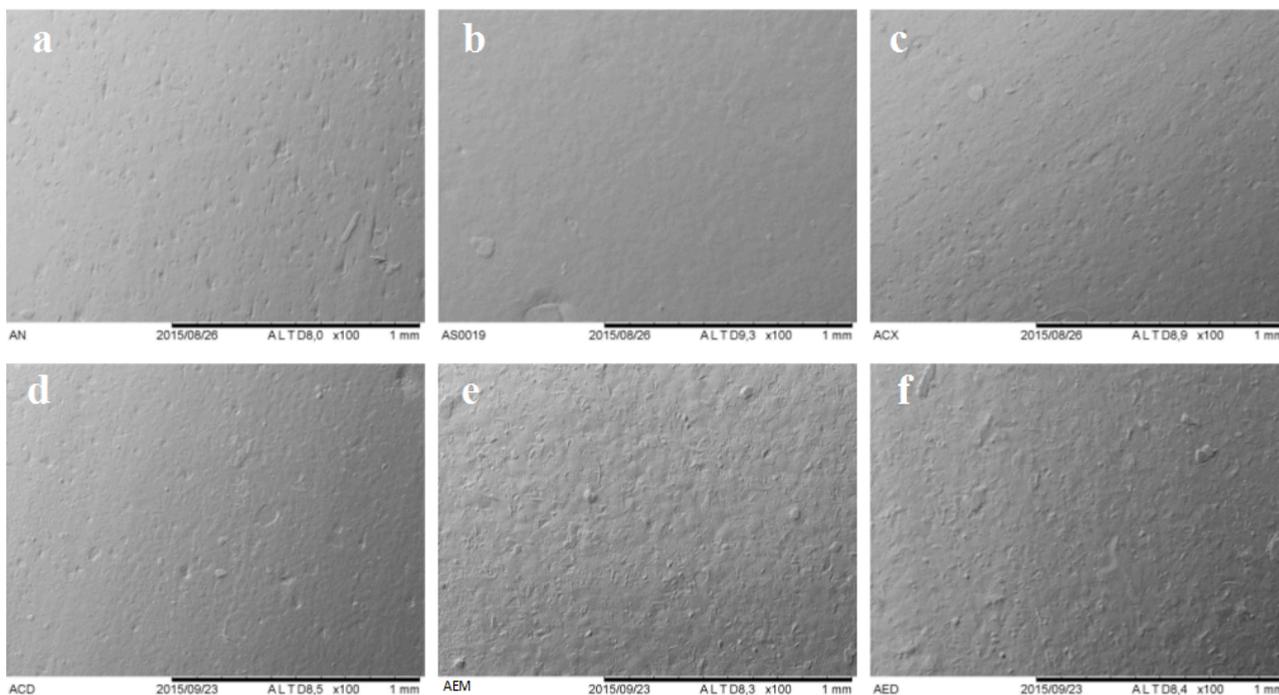


Figura 29: Micrografias para as amostras: (a) AN, (b) AS, (c) ACX, (d) ACD, (e) AEM e (f) AED.

Nas micrografias da Figura 29 (c e d), é possível verificar que as amostras ACX e ACD (submetidas ao estresse ambiental) apresentaram uma rugosidade similar à identificada na amostra AN (Figura 29a), não fornecendo indícios claros da degradação do material, apesar do espectro FTIR para a amostra ACD apresentar carbonila (Figura 24). Contudo, na Figura 29 (e e f), as micrografias das amostras AEM e AED (submetidas ao estresse elétrico) apresentaram a superfície com maior rugosidade, em comparação à amostra nova (Figura 29a), sendo mais um indício da degradação do material, corroborando-se com os resultados obtidos por FTIR, que indicaram a presença de grupos carbonila (C=O) nessas amostras. Esses grupos podem alterar as interações intermoleculares na superfície desses anéis e poderia explicar a maior rugosidade observada.

Os resultados obtidos por EDS permitem evidenciar que todas as amostras apresentam como componentes principais o carbono, silício e oxigênio. Esse fato corrobora os resultados de FTIR que caracterizaram os anéis usados neste trabalho como constituídos de borracha de silicone (polidimetilsiloxano). Os valores obtidos por EDS em percentual de átomos são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Valores percentuais de elementos químicos identificados por meio de EDS/MEV, para as amostras de anel elastomérico.

| Amostra | Carbono (%) | Silício (%) | Oxigênio (%) | Alumínio (%) | Cálcio (%) |
|------------------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|-------------------|
| AN | 36,0 | 19,4 | 43,4 | 0,7 | 0,5 |
| AS ^a | 26,5 | 22,3 | 46,4 | 3,1 | 0,5 |
| ACX ^a | 41,0 | 20,8 | 36,8 | 0,3 | 1,0 |
| ACD | 42,7 | 20,8 | 35,7 | ---- | 0,9 |
| AEM ^b | 38,8 | 21,1 | 39,3 | ---- | 0,8 |
| AED | 41,6 | 26,0 | 31,9 | ---- | 0,5 |

^a traços de Ferro e Potássio, ^b traços de Tungstênio.

Pela Tabela 7 também é possível inferir sobre a presença de cargas comumente aplicadas na borracha de silicone, tais como alumina tri-hidratada (aditivo antichama) e carbonato de cálcio (carga de enchimento) [Elastotec, 2015]. Nos estudos de Homma (1999), o autor associa a capacidade do silicone em recuperar a hidrofobicidade à concentração de alumina tri-hidratada. Contudo, os dados apresentados na Tabela 7 indicam que nas amostras AEM e AED não foi detectada a presença de alumina tri-hidratada. Então, o mecanismo de recuperação da hidrofobicidade no anel de borracha de silicone não está somente relacionado à presença de aditivos, mas é uma característica dos materiais confeccionados em PDMS [Hillborg, 2001].

5.1.5. Determinação do grau de reticulação

A amostra envelhecida 10 anos em serviço (AS) e a amostra nova (AN) foram submetidas ao ensaio para determinação do grau de reticulação e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 8. Nessa tabela é possível verificar que os resultados para o grau de reticulação são iguais, não apresentando nenhum indício para a degradação da superfície da amostra AS (envelhecida em serviço) em comparação à amostra nova. A amostra AS apresentou deformação permanente (Figura 22B) e esse fenômeno poderia se relacionar com a ligação covalente, entre as cadeias interligadas, pois a deformação permanente pode indicar que ocorreu rompimento dessas ligações de reticulação [Akcelrud, 2007]. Contudo, o resultado do grau de reticulação não descarta totalmente essa possibilidade, pois os corpos de prova para este ensaio foram retirados da superfície do anel envelhecido em serviço (AS), e a

deformação permanente pode ser resultante do rompimento das ligações de reticulação da parte mais interna do anel. Portanto, o resultado para o grau de reticulação, indicando que na superfície da amostra AS não ocorreram rompimento de ligação de reticulação, pode contribuir para entender melhor a reação que ocorre na formação da função álcool observada no espectro FTIR para a amostra AS.

Tabela 8: Valores percentuais para o grau de reticulação.

| Amostra | Grau de reticulação (%) |
|---------|-------------------------|
| AN | 95,7 |
| AS | 95,7 |

5.1.6. Reação de degradação

A caracterização por FTIR indicou com mais frequência a presença de carbonila nas amostras submetidas ao estresse elétrico. Essa carbonila foi atribuída à oxidação de grupos CH_2 em ligações de reticulação do PDMS presentes em $(\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si})$. Ocorrendo essa formação de carbonila nesse tipo de ligação de reticulação, a banda correspondente é relacionada com a função alquil-cetona, cuja carbonila apresenta banda característica entre 1770 cm^{-1} a 1700 cm^{-1} [Lopez, 2004; Silverstein, 2006]. As bandas encontradas na análise por FTIR das amostras AEM e AED, foram em torno de 1737 cm^{-1} , condizentes com o grupo alquil-cetona. Nesse sentido, é proposto um mecanismo de reação em que a carbonila alquil-cetona pode ser considerada uma espécie intermediária para a formação da hidroxila alcóolica observada no espectro FTIR da amostra envelhecida 10 anos em serviço (AS). Essa proposta de reação química, mostrando a formação da função álcool observada na amostra AS, é apresentada na Figura 30.

Nessa figura é possível observar que o carbono ligado à hidroxila (estado final) também é ligado covalentemente com outro átomo de carbono e com um átomo de silício. O elemento químico silício possui propriedades semelhantes ao carbono, pois ambos estão localizados na mesma coluna na tabela periódica. O silício forma cadeias poliméricas similares às cadeias poliméricas contendo átomos de carbono. Nesse sentido, considerando que o átomo de silício pode realizar a função do carbono em uma estrutura polimérica, pode-se conferir ao álcool formado na proposta de reação a identificação de álcool secundário. Esse álcool originou-se nas ligações reticuladas do PDMS, pois o ensaio de grau de reticulação

indicou que não ocorreram alterações nessas ligações para a amostra AS. A análise por FTIR indicou a formação de OH livre por meio da banda em torno de 3695 cm^{-1} (Figura 23), que foi atribuída à função álcool. Essa banda também é verificada no espectro FTIR para a amostra AN (Figura 23), porém com intensidade aparentemente menor, podendo ser atribuída à presença de alumina tri-hidratada para esse anel, conforme resultados obtidos por EDS/MEV (Tabela 7), que também evidenciou a presença de alumínio na amostra AS. Contudo, no espectro FTIR para a amostra AS (Figura 23) não foi possível verificar a banda característica da ligação C-O, presente na função álcool ($\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ para álcool primário, $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ para álcool secundário e $\sim 1150\text{ cm}^{-1}$ para álcool terciário) [Lopez, 2004; Silverstein, 2006], pois essas bandas estão sobrepostas às bandas características do polidimetilsiloxano (Figura 23). Nesse sentido, o não rompimento de ligação reticulada (grau de reticulação) pode indicar que a alquil-cetona (espécie intermediária) originou um álcool secundário por meio do efeito conjunto dos estresses elétrico e ambiental.

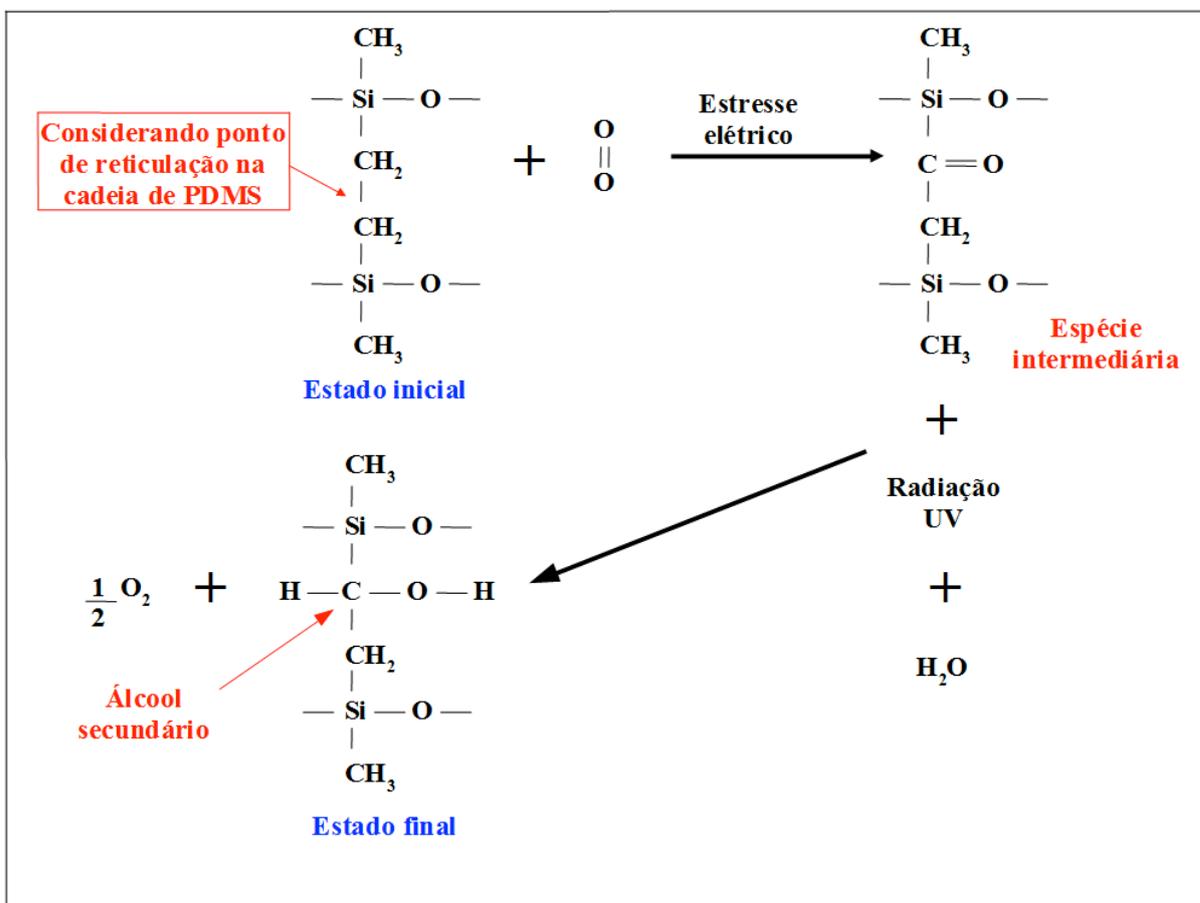


Figura 30: Representação de proposta para a reação de formação da função álcool (secundário) observada para a amostra AS, em que a carbonila alquil-cetona parece ser uma espécie intermediária.

5.2. Segunda Fase (Espaçador Losangular)

Os espaçadores losangulares retirados de serviço após 12 anos (ELS03) e 21 anos (ELS94) apresentaram aspecto de descoloração, com alternância de marcas em suas superfícies. Uma fotografia com as indicações da alternância de coloração (presença de manchas) nos espaçadores envelhecidos em serviço é apresentada na Figura 31. Essas amostras apresentaram maior rigidez na superfície, no momento da retirada dos corpos de prova para os ensaios de caracterização, quando comparados com os espaçadores losangulares novos (ELNA e ELNN). As alterações físicas descritas anteriormente podem ser um indicativo da degradação dos espaçadores envelhecidos em serviço em comparação aos espaçadores novos (antigo e novo modelos).

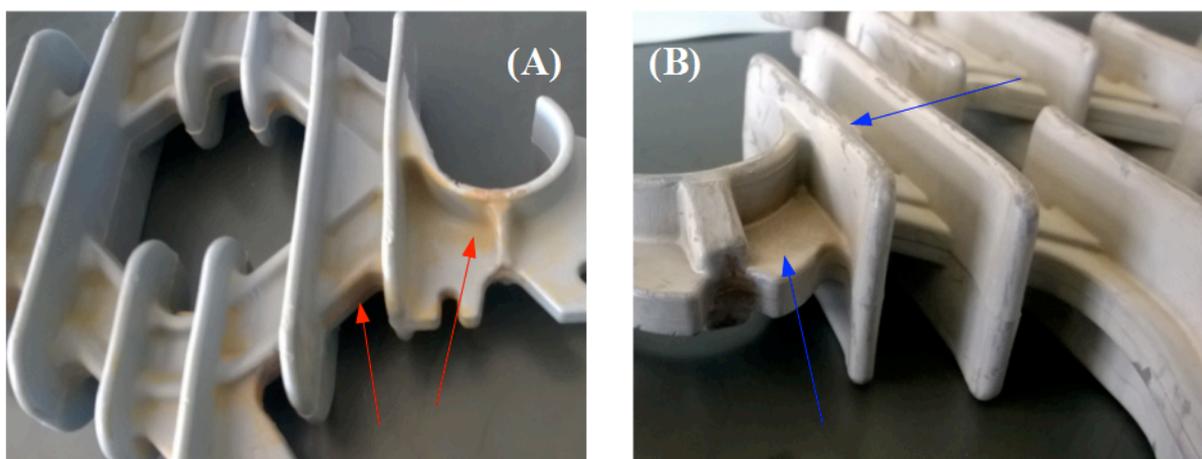


Figura 31: Fotografia mostrando a superfície dos espaçadores envelhecidos em serviço: (A) setas vermelhas indicando a presença de alternância na coloração superficial na amostra ELS03, (B) setas azuis indicando a presença de alternância na coloração superficial na amostra ELS94.

Nessa figura é possível observar que a amostra ELS03 apresenta uma quantidade superior de marcas superficiais quando comparada a amostra ELS94. Outra possibilidade para a presença dessas manchas pode ser atribuída à deposição de poluentes na superfície do espaçador, cuja composição dessas substâncias pode variar de acordo com o local de instalação dele [Portella, 2008]. Alguns estudos já foram realizados para verificar o acúmulo de poluentes na superfície de materiais (equipamentos, peças e acessórios) usados no setor elétrico, pois essas camadas de poluentes podem apresentar substâncias que, dissolvidas em água, conduzem corrente elétrica, prejudicando o funcionamento desses materiais [Mello, 2015; Portella, 2008].

O berço dos espaçadores para as amostras envelhecidas em serviço (ELS03 e ELS94) são mostrados nas fotografias apresentadas na Figura 32. Nessa figura é possível observar a presença de manchas alternadas na superfície do berço da amostra ELS03 (Figura 32A), que são condizentes com as marcas observadas no corpo do respectivo espaçador (Figura 31A). Contudo, na superfície do berço da amostra ELS94, é possível observar uma mancha escura nessa superfície (Figura 32B), característica do trilhamento elétrico, sendo uma evidência da degradação dessa superfície.

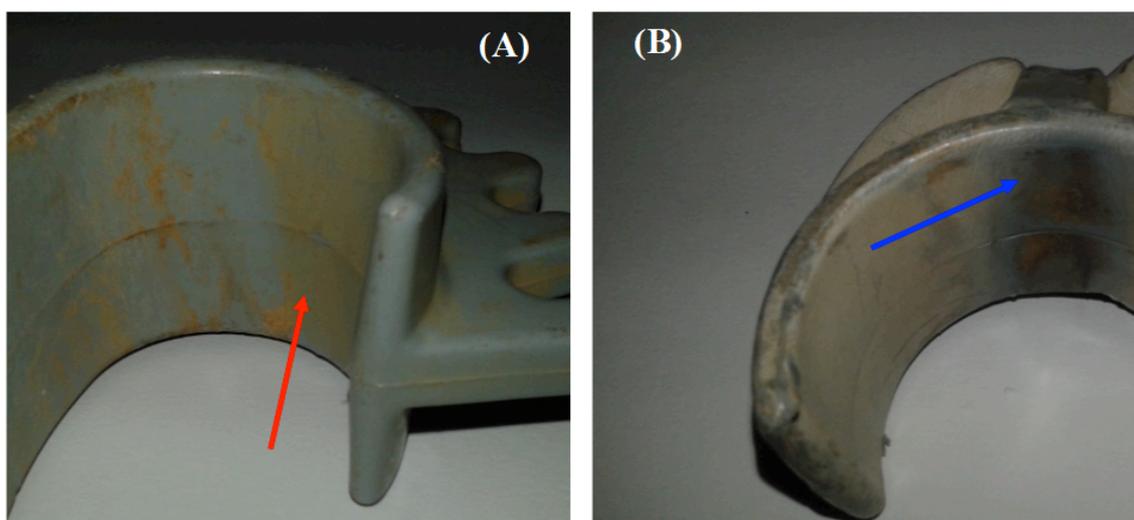


Figura 32: Fotografia mostrando o berço dos espaçadores envelhecidos em serviço: (A) seta vermelha indicando a presença de alternância na coloração superficial na amostra ELS03, (B) seta azul indicando a presença trilhamento elétrico na superfície do berço (amostra ELS94).

5.2.1. Análise por FTIR

Os espectros FTIR para todos os espaçadores losangulares deste trabalho encontram-se nas Figuras 01B a 08B, do Anexo B. Uma comparação entre os espectros FTIR para a superfície das amostras ELNA, ELNN, ELS03 e ELS94 é apresentada na Figura 33. Nesses espectros FTIR é possível verificar a presença das bandas características para o polietileno, quais sejam: bandas em torno de 2917 cm^{-1} , características do estiramento assimétrico de CH_2 ; bandas em torno de 2849 cm^{-1} , características do estiramento simétrico de CH_2 ; bandas em torno de 1472 cm^{-1} , características da deformação angular tipo tesoura de CH_2 e bandas em torno de 718 cm^{-1} , características da deformação angular tipo balanço de CH_2 [Lopez, 2004; Silverstein, 2006; Erbetta, 2015].

Os carbonos ramificados apresentam bandas características de dubleto em torno de 1400 cm^{-1} a 1340 cm^{-1} , o que não foi observado nos espectros FTIR da Figura 33. Essa

informação é uma evidência de que se existirem ramificações na cadeia carbônica do polietileno essas são muito poucas, indicando que os espaçadores caracterizados por FTIR devem ser polietileno de alta densidade, pois esse possui uma quantidade muito inferior de ramificações quando comparado aos outros tipos de polietileno (baixa densidade, reticulados, etc.) [Lopez, 2004; Silverstein, 2006; Akcelrud, 2007; Coutinho, 2003].

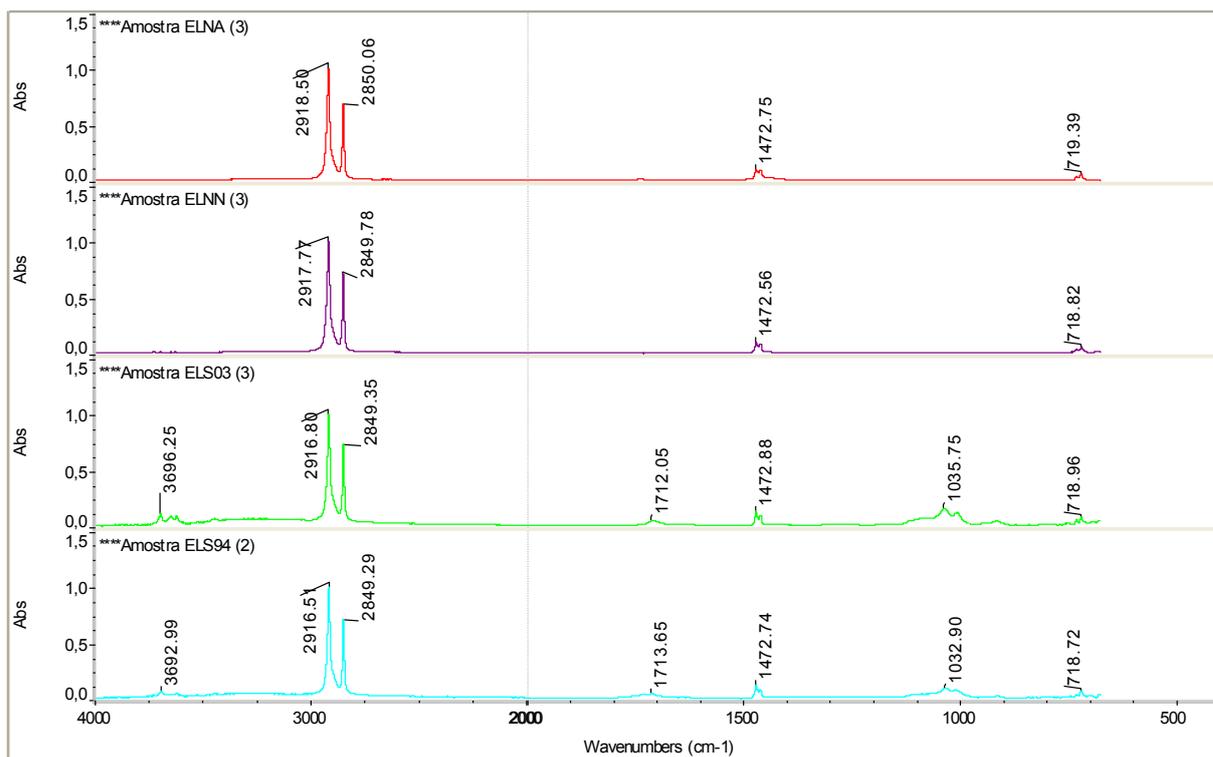


Figura 33: Espectros FTIR para as amostras ELNA, ELNN, ELS03 e ELS94.

Uma diferença entre os espectros FTIR da Figura 33 é verificada para as amostras ELS03 e ELS94 (envelhecidos em serviço), quando se compara aos espectros das amostras novas (ELNA e ELNN). Na Figura 33, os espectros das amostras ELS03 e ELS94 apresentaram bandas em torno de 1713 cm^{-1} , características da presença de carbonila (C=O), que é uma evidência de degradação do material. Outra diferença nesses espectros FTIR é a presença da banda em torno de 1035 cm^{-1} , característica da ligação (C-O), que também é uma evidência de degradação do material [Lopez, 2004; Silverstein, 2006].

Nos espectros FTIR para as amostras ELS03 e ELS94 (Figura 33) também se observa uma banda em torno de 3695 cm^{-1} , característica para o grupo OH livre. Essa banda pode ser um indício de degradação do material com possível formação de álcool, pois essa função orgânica, além de possuir a banda em torno de 3665 cm^{-1} , também possui a banda

característica da ligação C-O em torno de 1050 cm^{-1} (álcool primário), 1100 cm^{-1} (álcool secundário) e 1150 cm^{-1} (álcool terciário). O valor da banda referente à ligação C-O, encontrado nos dois espectros FTIR dessas amostras, foi em torno de 1035 cm^{-1} , que associado à banda em torno de 3695 cm^{-1} de OH livre, pode ser um indicativo de que esse álcool é primário [Lopez, 2004; Silverstein, 2006].

A banda de absorção em torno de 1035 cm^{-1} para a ligação C-O também pode ser associada com a presença da banda em torno de 1713 cm^{-1} (C=O), que juntas são características da função éster [Lopez, 2004; Silverstein, 2006]. Nos estudos de Erbeta (2015), a pesquisadora também indicou a possível presença de éster em amostras de isolador tipo pino, confeccionados em polietileno de alta densidade. Esses grupamentos orgânicos só podem estar presentes entre radicais e cadeia carbônica e/ou no meio da cadeia carbônica, o que pode ser um indício que o mecanismo de degradação desse material propiciou o rompimento da cadeia principal de polietileno e, posteriormente, uma nova ligação da cadeia com o grupo carboxila (COO) para formar o grupamento éster. Outra possibilidade é a formação de função cetona na estrutura do polietileno, que também pode ser atribuída à banda em torno de 1713 cm^{-1} (C=O), observada nos espectros FTIR para as amostras ELS03 e ELS94. [Lopez, 2004; Silverstein, 2006; De Paoli, 2008].

As amostras de espaçadores losangulares utilizadas neste trabalho também tiveram seu interior analisados por FTIR. Uma comparação dos espectros FTIR para as amostras ELNA, ELNN, ELS03 e ELS94 é apresentada na Figura 34. Nessa figura é possível verificar que o comportamento dos espectros é idêntico, o que indica uma composição semelhante para todos os espaçadores estudados. Nesses espectros pode-se ver as bandas de absorção características do polietileno, as quais são: bandas em torno de 2917 cm^{-1} , características do estiramento assimétrico de CH_2 ; bandas em torno de 2849 cm^{-1} , características do estiramento simétrico de CH_2 ; bandas em torno de 1472 cm^{-1} , características da deformação angular tipo tesoura de CH_2 e bandas em torno de 718 cm^{-1} , características da deformação angular tipo balanço de CH_2 [Lopez, 2004; Silverstein, 2006; Erbeta, 2015].

Nos espectros FTIR mostrados na Figura 34 é possível observar ausência de bandas em torno de 1713 cm^{-1} , características da carbonila (C=O), de bandas em torno de 1035 cm^{-1} , características das ligações C-O, e de bandas em torno de 3695 cm^{-1} , características da presença de OH livre. Essa análise por FTIR pode ser um indício de que o interior das amostras envelhecidas em serviço não sofreu degradação, indicando que esse processo de degradação é apenas superficial.

Na Figuras 33 e 34 também é possível verificar que os espectros FTIR para as amostras de espaçadores ELNA e ELNN são praticamente idênticos, o que pode ser um indício de que a composição da superfície e do interior do novo modelo de espaçador (ELNN) é semelhante ao antigo modelo de espaçador (ELNA). Com base nesses espectros FTIR, a diferença entre os modelos parece ser apenas no formato da peça, a qual possui garras para o novo modelo, enquanto que o antigo modelo necessita de anel de amarração elastomérico para fixação dos cabos condutores na peça.

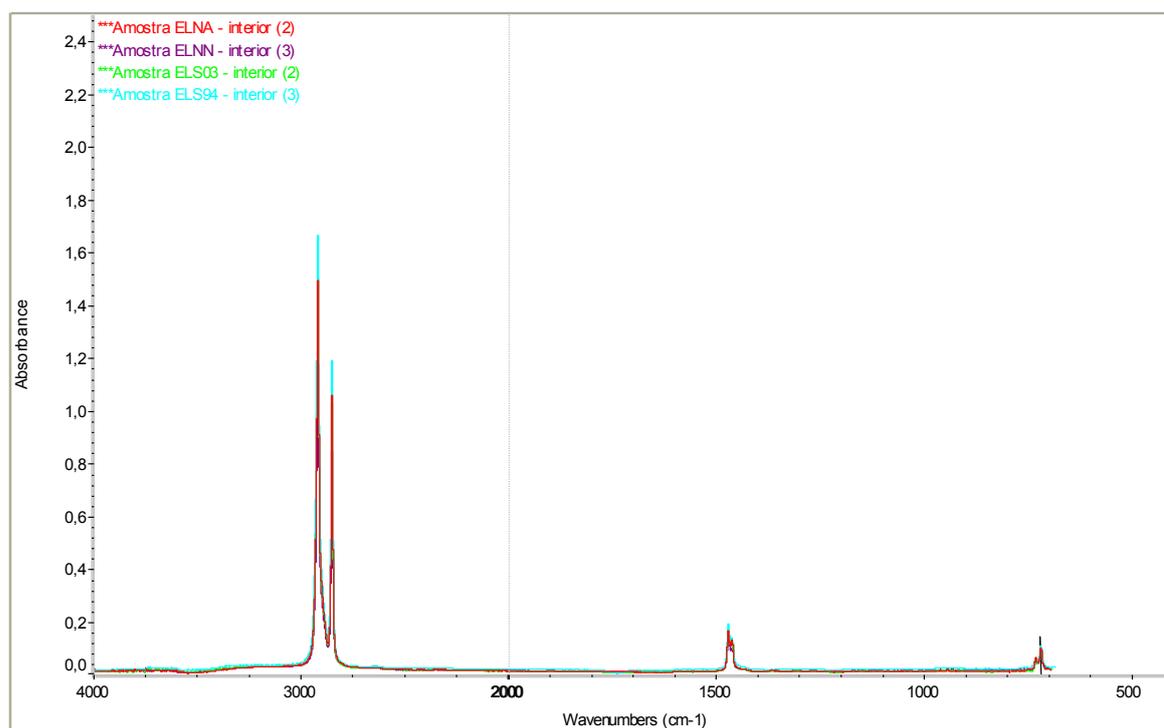


Figura 34: Espectros FTIR para o interior das amostras ELNA, ELNN, ELS03 e ELS94.

5.2.2. Teste de Hidrofobicidade

A caracterização por FTIR evidenciou a formação de ligações C=O e ligações C-O na superfície dos espaçadores envelhecidos naturalmente em serviço (ELS03 e ELS94). Esses grupos (C=O e C-O) podem propiciar a redução da hidrofobicidade na superfície desses materiais por meio de interações de ligação de hidrogênio com a molécula de água. Os valores para o ângulo médio e o respectivo desvio padrão para as gotas d'água nas superfícies das amostras ELNA, ELNN, ELS03 e ELS94 são apresentados na Tabela 9. As fotografias dessas gotas são mostradas nas Figuras 09B a 12B, do Anexo B.

Tabela 9: Ângulo médio e desvio padrão para as amostras submetidas ao teste de hidrofobicidade.

| Amostra | Ângulo médio | Desvio padrão |
|----------------|---------------------|----------------------|
| ELNA | 88,8° | 4,9 |
| ELNN | 70,2° | 6,0 |
| ELS03 | 70,2° | 2,3 |
| ELS94 | 84,2° | 5,3 |

Nessa tabela é possível verificar que todas as amostras possuem um ângulo médio inferior a 90°, sendo consideradas hidrofílicas, inclusive as amostras novas. As amostras ELS03 e ELS94 apresentaram, respectivamente, ângulo médio de 70,2° e 84,2°, cujos valores são inferiores ao apresentado pela amostra ELNA (88,8°). Esse fato pode ser indicativo de degradação do material com consequente comportamento hidrofílico em suas superfícies. Contudo, a amostra envelhecida 12 anos em serviço (ELS03) apresentou maior redução no ângulo médio quando comparada com a amostra envelhecida 21 anos em serviço (ELS94). Esse fato, talvez possa ser atribuído a maior concentração de oxigênio (conforme pode-se verificar pelos resultados de EDS/MEV, no item 5.2.4) na superfície da amostra ELS03, propiciando mais interações dessa superfície com moléculas de água.

Na Tabela 9 também é possível verificar uma diferença no valor do ângulo médio entre as duas amostras novas (ELNA e ELNN). A amostra do novo modelo de espaçador (ELNN) apresentou um ângulo médio inferior à amostra do antigo modelo de espaçador (ELNA). Esse fato, talvez possa ser atribuído à presença de aditivos no novo modelo de espaçador que não eram adicionados no antigo modelo. Os elementos mais eletronegativos da tabela periódica são o flúor, o oxigênio e o nitrogênio, que podem formar substâncias orgânicas com boa capacidade de interação com a água [Solomons, 2012]. A presença desses elementos poderia justificar a hidrofílicidade apresentada pela superfície do novo modelo de espaçador. Essa possível presença de elementos eletronegativos na amostra ELNN, bem como a concentração de oxigênio nas amostras ELS03 e ELS94, são apresentados e discutidos no item 5.2.4 (caracterização por EDS/MEV).

5.2.3 Análise Térmica (TGA e DSC)

As curvas termogravimétricas para as amostras ELNA, ELNN, ELS03 e ELS94 são apresentadas na Figura 35. Essas curvas separadas com suas respectivas derivadas e os resultados obtidos a partir delas encontram-se no Anexo B (Figuras 13B a 16B). Os valores da temperatura *onset* de perda de massa e dos percentuais de perda de massa entre 300 °C e 600 °C e do resíduo, obtidos por TGA, são apresentados na Tabela 10. Observando-se essas curvas, pode-se ver apenas um estágio de perda de massa para essas amostras, entre 97 % e 98,5 %, correspondendo à degradação completa das cadeias de polietileno. Existe uma pequena diferença entre os percentuais de resíduos dessas amostras, porém essa diferença não é significativa ($< 1\%$). Talvez essa pequena quantidade de resíduo possa ser atribuída à presença de aditivos que não foram degradados durante a análise de TGA.

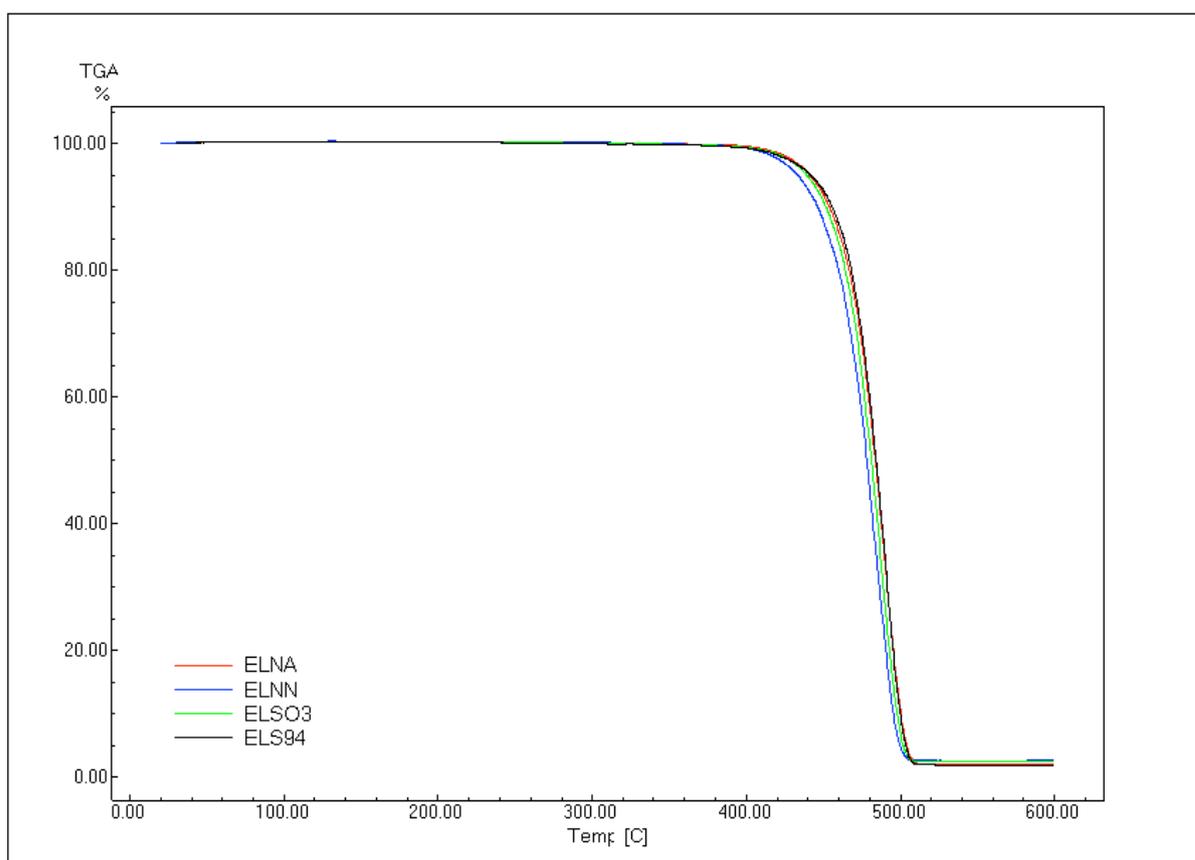


Figura 35: Curvas TGA para as amostras ELNA, ELNN, ELS03 e ELS94.

Tabela 10: Resultados de TGA e DSC para as amostras de espaçador.

| Amostra | T_{onset} (°C) ^a | Δm (%) ^b | Resíduo (%) ^c | T_m (°C) ^d | ΔH (J g ⁻¹) ^e |
|---------|-------------------------------|-----------------------------|--------------------------|-------------------------|--|
| ELNA | 469 | 98,0 | 2,0 | 136 | 177 |
| ELNN | 458 | 97,4 | 2,6 | 131 | 167 |
| ELS03 | 465 | 97,6 | 2,4 | 137 | 179 |
| ELS94 | 468 | 98,3 | 1,7 | 131 | 173 |

^a T_{onset} - Temperatura *onset* de perda de massa (TGA), ^b Δm - Variação da perda de massa entre 400 °C a 650 °C (TGA), ^c Percentual do Resíduo (TGA), ^d T_m - Temperatura de fusão (DSC), ^e ΔH - Variação da entalpia de fusão (DSC).

Essas curvas indicam que todas as amostras apresentam apenas um material como componente principal, corroborando-se com os resultados de FTIR que caracterizaram as amostras de espaçador sendo constituídas de polietileno, possivelmente de alta densidade. As temperaturas *onset* de perda de massa apresentaram valores em torno de 465 °C ± 5 °C. A diferença nas temperaturas *onset* de perda de massa das amostras não apresentou nenhum indício de degradação do material, pois a amostra ELNA (antigo modelo e peça nova) apresentou a temperatura *onset* de perda de massa com valores muito próximos aos das amostras ELS03 e ELS94 (antigos modelos envelhecidos em serviço).

As curvas DSC para as amostras ELNA, ELNN, ELS03 e ELS94 são apresentadas na Figura 36 e os resultados de temperatura e entalpia do evento térmico dessas curvas são apresentados na Tabela 10. Essas curvas separadas e os resultados obtidos a partir delas encontram-se no Anexo B (Figuras 17B a 20B). Nessa figura é possível observar uma semelhança entre todas as curvas DSC, a presença de um pico endotérmico intenso entre 131 °C e 137 °C. Esse evento está relacionado com fusão de fase cristalina do polietileno. Os valores de temperatura de fusão encontrados são característicos do PEAD [Peacock, 2000, Erbeta, 2015]. A variação de entalpia para todas as amostras apresentou valores em torno de 174 J g⁻¹ ± 5 J g⁻¹. Esses resultados podem ser um indicativo de que a composição das amostras é similar, porém com diferença no nível de cristalinidade entre elas. Na literatura, verifica-se que o grau de cristalinidade pode ser determinado via DSC, dividindo-se a entalpia de fusão da amostra (Tabela 10) pela entalpia de fusão dessa amostra em sua forma mais cristalina possível [Akcelrud, 2007]. Nesse sentido, o grau de cristalinidade é diretamente proporcional à entalpia da amostra (Tabela 10). Quanto maior o grau de cristalinidade, maior pode ser a temperatura de fusão do polímero [Erbetta, 2015; Akcelrud, 2007].

Na Tabela 10 é possível observar que as amostras de espaçadores para o antigo modelo (ELNA e ELS03) apresentaram valores próximos de entalpia e temperatura de fusão, indicando que a amostra envelhecida 12 anos em serviço apresentou cristalinidade similar à amostra ELNA. Esse fato também pode ser observado para a amostra envelhecida 21 anos em serviço (ELS94), que apresentou temperatura de fusão igual à amostra do espaçador novo com garras (ELNN), indicando que a cristalinidade nesses materiais é similar. Nesse sentido, os valores observados na Tabela 10 não fornecem indícios para a degradação das amostras envelhecidas em serviço, quando comparadas as amostras de espaçadores novos.

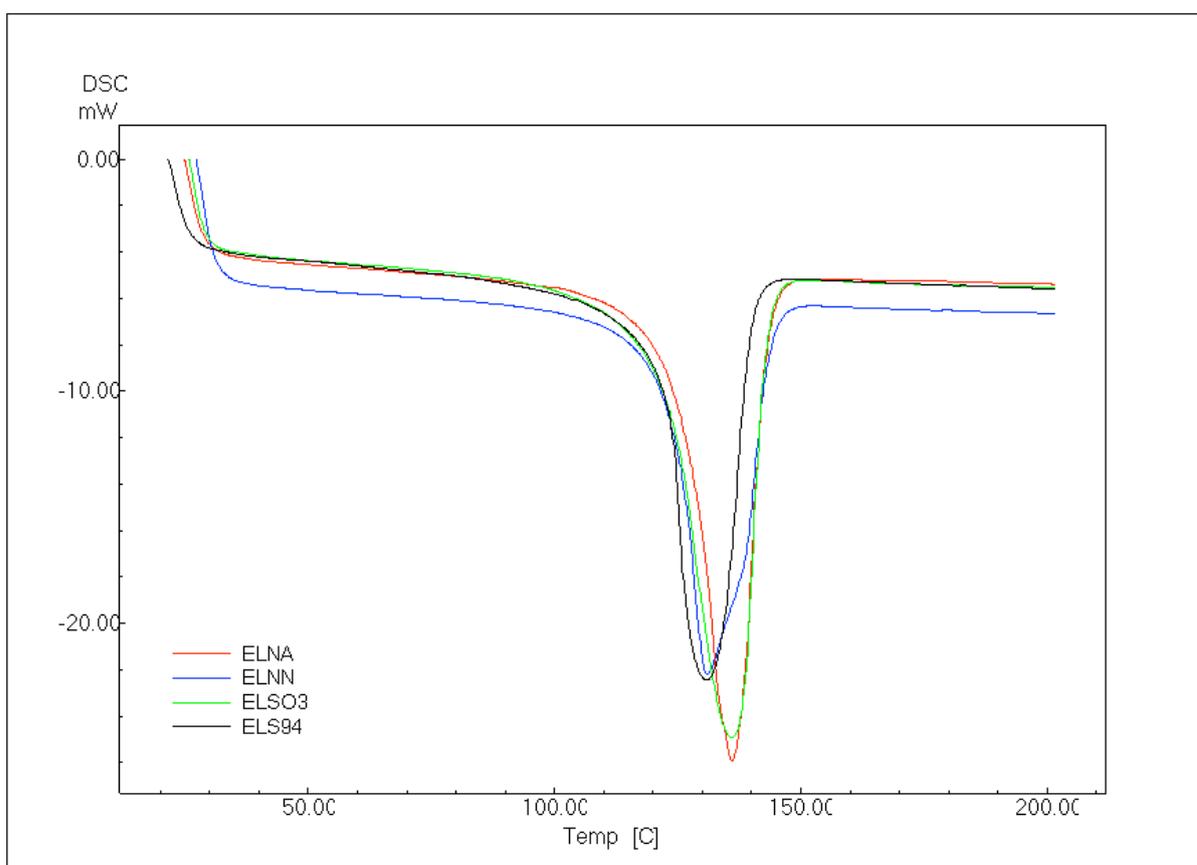


Figura 36: Curvas DSC para as amostras ELNA, ELNN, ELS03 e ELS94.

5.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias obtidas por MEV para as amostras ELNA, ELNN, ELS03 e ELS94 são apresentadas na Figura 37. Na Figuras 21B a 24B, do Anexo B, são apresentadas todas essas micrografias separadas. Observando-se essas micrografias é possível notar alterações na superfície das amostras ELS03 e ELS94 (antigo modelo envelhecidas em serviço), em comparação com as amostras dos espaçadores novos (ELNA e ELNN).

Nas micrografias da Figura 37 (a e b), é possível verificar que as amostras ELNA e ELNN apresentaram uma rugosidade similar, correspondendo ao esperado para materiais novos. A micrografia da amostra ELS03 (Figura 37c), envelhecida 12 anos em serviço, apresentou maior rugosidade quando comparada as amostras dos espaçadores novos (ELNA e ELNN), sendo mais um indício de degradação superficial do espaçador, corroborando-se com os resultados obtidos por FTIR, que indicaram a presença dos grupos C=O e C-O nessa amostra. Esses grupos podem alterar as interações intermoleculares na superfície desses espaçadores e poderia explicar a maior rugosidade observada.

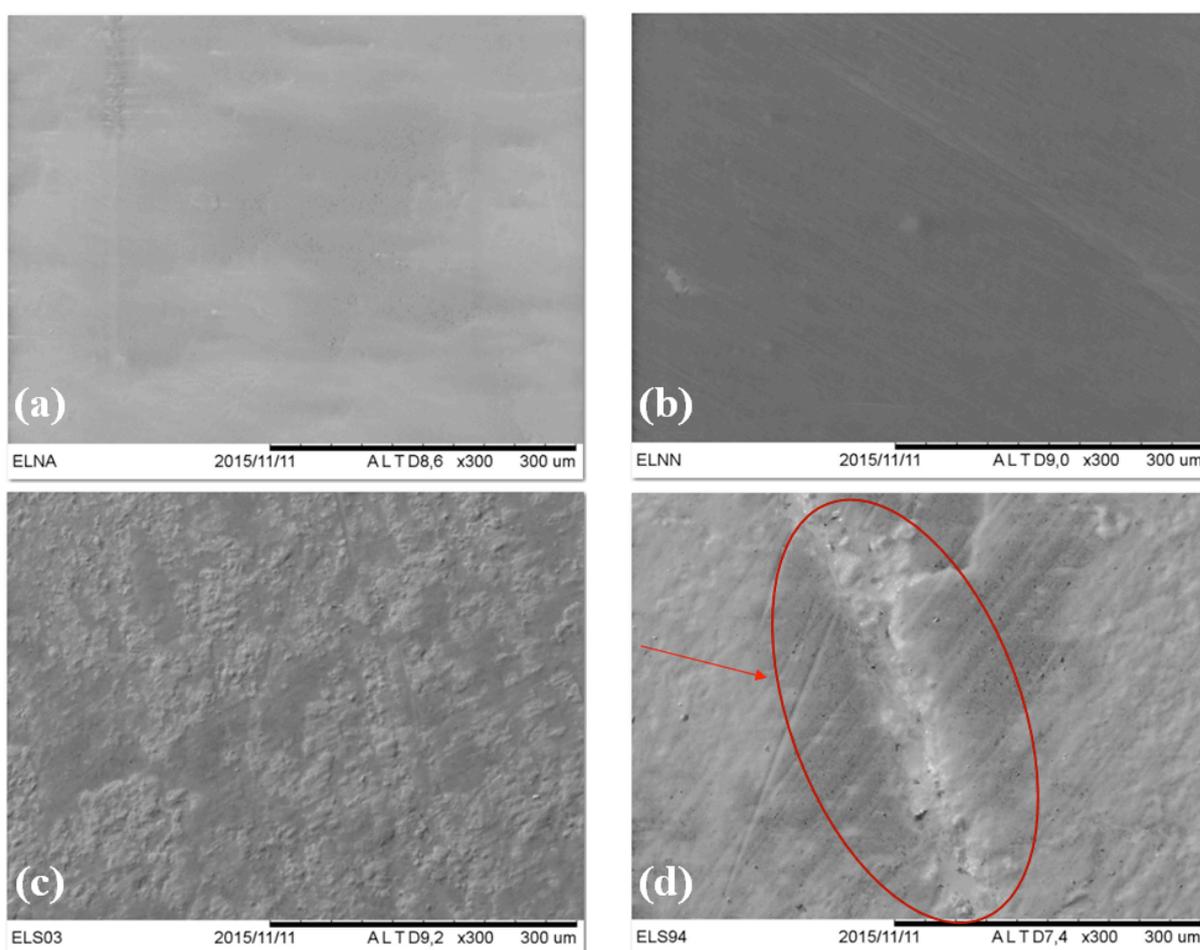


Figura 37: Micrografias para as amostras: (a) ELNA, (b) ELNN, (c) ELS03 e (d) ELS94.

Na micrografia da Figura 37d, é possível verificar que a superfície da amostra ELS94 (envelhecida 21 anos em serviço) apresentou a superfície mais rugosa quando comparada com as amostras dos espaçadores novos (ELNA e ELNN). Além da maior rugosidade para essa amostra, também é possível verificar a presença de uma possível fissura (seta vermelha) na superfície do espaçador, sendo indicativo de maior degradação desse espaçador em

comparação à amostra ELS03. Essas observações podem ser indicativas de degradação da superfície dos espaçadores, corroborando com os resultados obtidos por FTIR.

Os resultados obtidos com o MEV no modo composição EDS permitiram evidenciar que todas as amostras apresentam como componente principal o carbono. Esse fato corrobora os resultados de FTIR que caracterizaram os espaçadores usados neste trabalho como constituídos de polietileno. Os valores obtidos com o EDS/MEV, em percentual de átomos, são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Valores percentuais de elementos químicos identificados por meio do EDS/MEV, para as amostras de espaçador.

| Amostra | Carbono (%) | Oxigênio (%) | Titânio (%) | Nitrogênio (%) | Alumínio(%) |
|--------------------|--------------------|---------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|
| ELNA ^a | 95,4 | 4,2 | 0,2 | ----- | ----- |
| ELNN | 88,3 | 2,1 | 0,1 | 9,4 | ----- |
| ELS03 ^b | 58,6 | 36,1 | 0,2 | ----- | 2,4 |
| ELS94 ^b | 84,9 | 13,0 | 0,5 | ----- | 0,7 |

^a traços de Cálcio, ^b traços de Cálcio e Ferro.

Verifica-se, a partir da Tabela 11, que a quantidade de oxigênio é bem superior nas amostras de espaçadores envelhecidos em serviço (ELS03 e ELS94) do que nas amostras de espaçadores novos (ELNA e ELNN). Esse fato é uma evidência de degradação das amostras envelhecidas em serviço, corroborando-se com os resultados obtidos por FTIR que indicaram a presença dos grupos C=O e C-O nessas amostras. A amostra ELS03 apresentou uma quantidade de oxigênio bem alta (36,1%), o que pode ser indicativo de continuidade das reações de degradação na superfície desse espaçador, de tal forma a chegar a um nível de rugosidade como o observado na micrografia para essa amostra (Figura 37c). Além disso, essa amostra (ELS03) apresentou valores percentuais inferiores de carbono em comparação às outras amostras, sendo um indício de degradação para esse espaçador. Essa maior concentração de oxigênio na superfície da amostra ELS03 corrobora com a hidrofiliidade apresentada por essa amostra (Tabela 9), quando comparado à amostra mais envelhecida (ELS94). Tal concentração superior de oxigênio pode proporcionar maior quantidade de interações com a molécula de água, justificando o comportamento hidrofílico observado na superfície da amostra ELS03.

Na Tabela 11, também é possível inferir sobre a presença de alguma carga aplicada

nesses espaçadores. Em todas as amostras foram detectados traços de titânio, que pode ser proveniente de dióxido de titânio [Rabello, 2013]. Nas amostras ELS03 e ELS94 foi detectado a presença de alumínio, que pode ser referente à presença de alumina tri-hidratada (aditivo antichama) [Erbeta, 2015]. A presença de alumínio pode ajudar na compreensão da banda de absorção em torno de 3695 cm^{-1} , característica para o grupo OH livre, observada no espectro FTIR para essas amostras (Figura 33). Essa banda pode ser um indício da presença de alumina tri-hidratada [Erbeta, 2015] na superfície desses materiais e/ou indício de degradação do material com possível formação de álcool, como mencionado anteriormente na discussão da análise por FTIR.

O fato que chama a atenção é a presença de quantidade significativa de nitrogênio (9,4%) na amostra ELNN, elemento não detectado nas outras amostras. Como a amostra ELNN corresponde ao novo modelo de espaçador com garras, esse nitrogênio talvez seja referente à presença de algum aditivo antioxidante fenólico contendo grupamentos com nitrogênio em sua estrutura [Mesquita, 2010; Telko, 2015; Bolgar, 2008], muito usado para evitar a degradação de materiais poliméricos. A presença de nitrogênio talvez possa explicar o comportamento hidrofílico apresentado pela superfície desse espaçador, quando comparado ao antigo modelo de espaçador (ELNA). O nitrogênio, quando presente em estruturas carbônicas, é um elemento que pode interagir muito bem com moléculas de água. Sua presença nesse espaçador (ELNN) pode justificar a hidrofilicidade observada em sua superfície, conforme indica o ângulo médio apresentado na Tabela 9. Esse fato pode sugerir que a composição de aditivos para o novo modelo de espaçador (ELNN) é diferente da composição de aditivos usados para o antigo modelo de espaçador (ELNA, ELS03 e ELS94).

5.2.5. Ensaio Reológico

A determinação da massa molar ponderal média para as amostras ELNA, ELNN, ELS03 e ELS94 foi realizada em um reômetro pelo ensaio de varredura de frequência (*frequency sweep*) de 0,1 a 100 Hz, com o propósito de verificar algum indício de degradação do material por meio de alteração da massa molar. As curvas comparativas de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$, para todas as amostras de espaçadores utilizadas neste trabalho, são apresentadas na Figura 38. As reações de degradação do polietileno podem gerar cisão na estrutura da cadeia principal, gerando uma redução da massa molar do polímero [De Paoli, 2008]. Nessa figura é possível observar uma comparação no comportamento das curvas obtidas por meio do ensaio reológico. Essa comparação mostra um ponto de interseção das linhas G' e G'' , cujo valor é

fornecido pelo software e indica a massa molar ponderal média (M_w) [Mesquita, 2010]. A massa molar para todas as amostras analisadas apresentou valores de M_w em torno de $1,45 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1} \pm 0,6 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$, indicando que não ocorreram alterações significativas na massa molar do polietileno nesses espaçadores. Esses resultados não apresentam indícios para a ocorrência de degradação desses materiais. Porém, como os espectros FTIR indicaram uma possível presença de grupamentos éster e como a massa molar permanece praticamente inalterada, pode-se ter um indicativo de que esse grupamento venha a originar-se da cisão da cadeia principal e do posterior acoplamento dessas partes separadas, com restabelecimento dessa cadeia principal contendo o grupo éster. As curvas $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ separadas, encontram-se nas Figuras 25B a 28B do Anexo B.

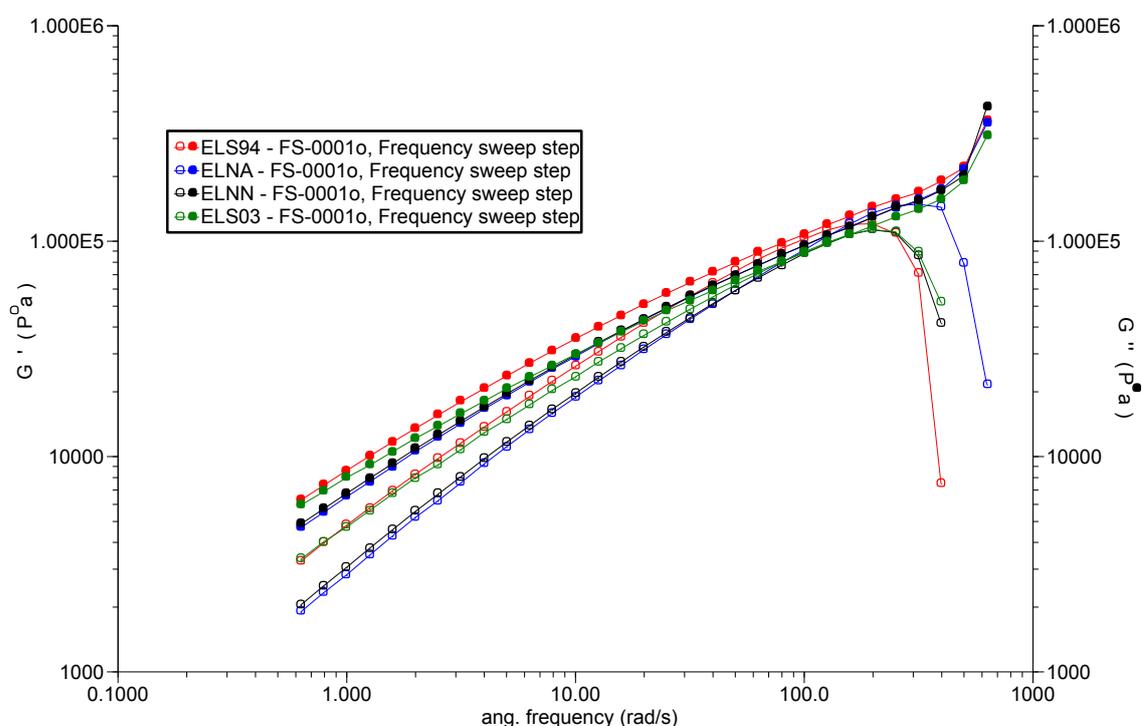


Figura 38: Curvas $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ comparativas para as amostras ELNA, ELNN, ELS03 e ELS94.

5.2.6. Reação de degradação

A caracterização por FTIR evidenciou a presença de ligações C=O e C-O por meio das bandas de absorção em torno de 1713 cm^{-1} e 1035 cm^{-1} , respectivamente. Juntas em um espectro FTIR, essas bandas podem indicar a presença da função éster [Lopez, 2004; Silverstein, 2006]. Essa função existe entre os carbonos de cadeia carbônica, indicando que o

mecanismo de reação possui etapa(s) intermediária(s), em que a cadeia do polietileno é rompida para depois ser ligada novamente com o oxigênio, formando o grupamento éster. Uma proposta de mecanismo da reação com formação da função éster é apresentada na Figura 39. Nessa figura é possível verificar duas etapas intermediárias, uma com presença de peróxido e outra com terminação por acoplamento [O dian, 2004], fechando novamente a cadeia carbônica para a formação do grupo éster. Acredita-se que essas etapas intermediárias são plausíveis, pois na literatura é comum mecanismos de degradação de poliolefinas (polietileno), com presença de etapas intermediárias contendo espécies radicalares [De Paoli, 2008].

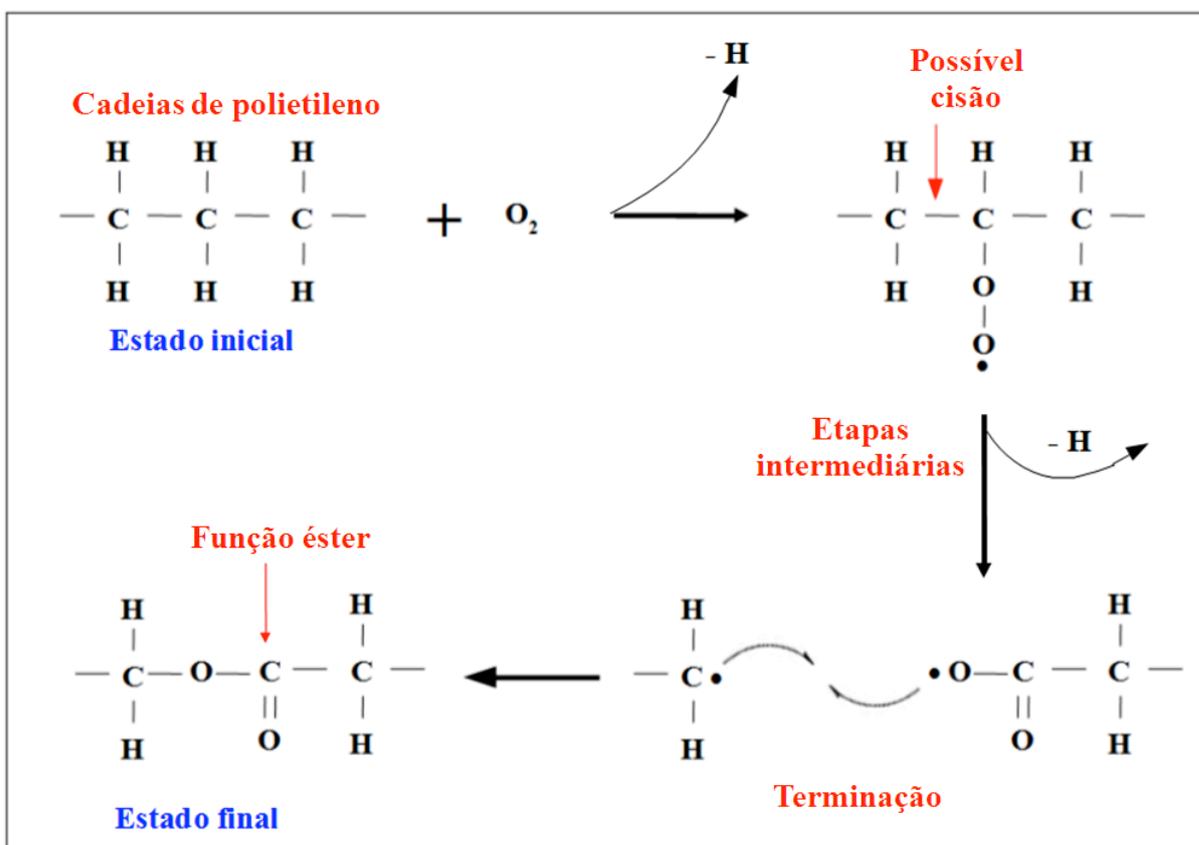


Figura 39: Representação de proposta para a reação de formação da função éster observada para as amostras ELS03 e ELS94, com a presença de possíveis etapas intermediárias.

O ensaio de determinação da massa molar corrobora com o mecanismo proposto, pois não ocorreram alterações significativas de massa molar, o que pode indicar que a função éster se formou por rompimento da cadeia principal, seguida do restabelecimento dessa cadeia. Além disso, tudo indica que o polietileno presente nos espaçadores seja de alta densidade, com poucas ramificações e carbonos terciários, que seriam mais propícios à cisão com posterior formação do grupo éster [De Paoli, 2008]. Entretanto, a análise por EDS/MEV

indicou uma quantidade considerável de oxigênio, em torno de 36% para a amostra ELS03 (Tabela 11), quantidade essa incompatível com a pouca quantidade de ramificações que parecem estar presentes no PEAD. Isso pode ser um indicativo de que os grupos éster formados ocorreram principalmente entre carbonos da cadeia principal (Figura 39) e não somente nas ramificações do PEAD.

6. CONCLUSÕES

Os anéis de amarração elastomérico usados neste trabalho foram caracterizados por espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier, termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial, microscopia eletrônica de varredura e teste de hidrofobicidade. Verificou-se que esses anéis possuem composição similar em borracha de silicone. Os espectros FTIR indicaram uma alteração na composição da superfície das amostras submetidas ao envelhecimento acelerado (ACX, ACD, AEM e AED), bem como na superfície da amostra envelhecida naturalmente em serviço (AS). Essa alteração é corroborada pelos resultados obtidos por calorimetria exploratória diferencial, cuja curva DSC apresentou, para a amostra AS, um evento endotérmico em torno de $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, que pode ser indício de degradação do anel. As curvas TGA apresentaram-se com comportamento muito similar, porém as temperaturas *onset* das amostras submetidas aos estresses ambiental e elétrico foram inferiores ao da amostra de anel elastomérico nova (AN), sendo um possível indício de degradação da superfície desses anéis.

Os espectros FTIR para a superfície das amostras ACX e ACD mostraram uma banda larga em torno de 3400 cm^{-1} , bem como uma banda em torno de 1630 cm^{-1} , que podem estar relacionadas à degradação do material e/ou a migração de aditivos para a superfície dos anéis. Além disso, nessas amostras e nas amostras submetidas ao envelhecimento acelerado por estresse elétrico (AEM e AED), os espectros FTIR também indicaram a presença da banda característica da carbonila (C=O), o que é uma evidência de degradação da superfície do material. Nesse sentido, considerando que a presença da carbonila é uma evidência de degradação do material, a simulação de envelhecimento acelerado por estresse elétrico mostrou-se mais agressiva aos anéis elastoméricos quando comparado ao envelhecimento por estresse ambiental. Esse fato se deve a presença mais frequente das bandas de absorção características da carbonila nos espectros FTIR para as amostras AEM e AED em comparação aos espectros FTIR para as amostras ACX e ACD. Essa observação é corroborada pelas micrografias obtidas por meio do MEV, pois elas indicaram a presença de maior rugosidade nas amostras AEM e AED em comparação com as micrografias para as amostras ACX e ACD. Porém, essa carbonila formada parece não alterar muito o comportamento hidrofóbico das amostras que foram submetidas ao estresse elétrico, pois todas apresentaram ângulo médio de contato superior à amostra nova (AN). A partir dos testes de hidrofobicidade, constatou-se que a borracha de silicone é capaz de recuperar sua hidrofobicidade, mas

também é um indício que essa recuperação ocorre de forma a compensar a degradação da superfície dos anéis.

Os espectros FTIR obtidos da análise no interior de todas as amostras de anéis elastoméricos indicaram que a degradação desses anéis é apenas superficial. Essa análise indicou que a hidroxila alcoólica observada no espectro FTIR, para a superfície da amostra AS em comparação a amostra nova (AN), pode ter sido originada por meio de uma sequência de reações químicas em que a carbonila parece ser uma espécie intermediária. Os resultados para as amostras submetidas aos estresses ambiental e elétrico não evidenciaram a presença de nitrogênio. Nesse sentido, possíveis correlações entre esses estresses e o envelhecimento natural da amostra AS, que apresentou a presença de amina primária, observada no espectro FTIR para essa amostra, não foram possíveis.

As amostras de anéis submetidas ao estresse elétrico (AEM e AED) tiveram as superfícies analisadas por FTIR em três pontos de amostragem. Os espectros FTIR indicaram que a carbonila apareceu com maior frequência na superfície do anel em contato com o cabo condutor, quando comparado aos espectros FTIR para os corpos de prova retirados da superfície do anel em contato com o isolador tipo pino e da superfície sem contato com outro material. Esse comportamento é observado nos espectros FTIR apresentados no Anexo A (Figuras 16A a 30A e 32A a 40A), que foram obtidos em dias específicos depois do estresse, sendo um indicativo de que o processo de degradação do material pode ocorrer após o término do ensaio de envelhecimento acelerado.

A determinação do grau de reticulação indicou que a superfície da amostra AS não sofreu alterações relativas a essa análise, não evidenciando o rompimento de ligações. A deformação permanente observada na amostra AS talvez possa ser atribuída ao rompimento de ligações de reticulação na massa interior desse material.

A partir de todos os resultados obtidos para o anel de amarração, foi possível propor uma reação de formação de álcool secundário - cujo OH livre foi observado no Espectro FTIR para a amostra AS - com a presença de uma espécie intermediária alquil-cetona (carbonila), sem rompimento da ligação de reticulação.

Para o espaçador losangular foi possível verificar que o berço da amostra envelhecida 21 anos em serviço (ELS94) apresentou nítido trilhamento elétrico quando comparado à amostra envelhecida 12 anos em serviço (ELS03), sendo uma evidência de degradação dessa amostra. Os espectros FTIR para as amostras ELS03 e ELS94, quando comparados aos espectros FTIR das amostras novas (ELNA e ELNN), indicaram a presença dos grupos C=O e

C-O, que são evidências de degradação das amostras ELS03 e ELS94. Esses dois grupamentos são característicos da função éster, que pode ter sido originado por meio do rompimento da cadeia carbônica principal do polímero, seguido do restabelecimento dessa cadeia com formação da função éster (Figura 38). Como a massa molar não sofreu alterações, esse grupamento pode ter se formado entre os carbonos da cadeia principal.

O ensaio por MEV, no modo composição (EDS), pode corroborar a ideia de formação da função éster entre os carbonos da cadeia principal, pois a concentração de oxigênio observada para as amostras ELS03 e ELS94 apresentaram valores elevados, sendo incompatíveis com possíveis ramificações presentes no PEAD. Essa superior concentração de oxigênio pode justificar o comportamento hidrofílico observado para a amostra ELS03 (12 anos em serviço). Esse ensaio identificou uma quantidade considerável de nitrogênio na amostra ELNN (novo modelo de espaçador), que pode estar relacionada ao comportamento hidrofílico da superfície dessa amostra quando comparada a amostra nova do antigo modelo (ELNA). A presença de nitrogênio pode ser um indicativo que o novo modelo de espaçador losangular possui composição de aditivos diferentes em relação ao antigo modelo. Esse fato associado aos espectros FTIR para as amostras ELNA e ELNN indicam que esses espaçadores são constituídos de polietileno com diferença na composição de aditivos. Além disso, essa análise por EDS/MEV indicou a possível presença de alumina tri-hidratada, que pode justificar a presença de grupos OH livre, observados nos espectros FTIR para as amostras ELS03 e ELS94. Esse grupo também pode ser atribuído a possível formação de álcool primário, bem como a banda característica de carbonila pode ser atribuída a possível formação de função cetona.

A análise por MEV, no modo topografia, indicou que as superfícies das amostras ELS03 e ELS94 apresentaram rugosidade com possível fissura para a amostra ELS94, evidenciando a degradação desses espaçadores.

As análises térmicas TGA e DSC indicaram que a composição das amostras é similar, o que poderia ser esperado, pois são espaçadores confeccionados pelo mesmo fabricante. Contudo, os ensaios de TGA e DSC não mostraram indícios de degradação dos espaçadores envelhecidos em serviço.

A composição similar entre todos os espaçadores usados neste trabalho foi corroborada pelos espectros FTIR, que caracterizaram eles como constituídos de polietileno de alta densidade, pois esses espectros não detectaram as bandas características de ramificações, mas somente as bandas do polietileno. Essa caracterização por FTIR é

corroborada pelos resultados de temperatura de fusão encontrados via DSC, condizentes com o PEAD. Os espectros FTIR obtidos para os corpos de prova retirados do interior de todos os espaçadores não apresentaram os grupos indicativos de degradação, como no caso dos espectros FTIR para a superfície desses espaçadores. Esse fato é uma evidência que a degradação desses espaçadores foi apenas superficial, em concordância com a literatura para materiais poliméricos usados no setor elétrico [Erbeta, 2015; Ahmadi-Joneidi, 2013; Amin, 2012; Ferreira, 2011; Portella, 2008].

Os resultados obtidos com a caracterização desses dois acessórios poliméricos mostraram que a formação de carbonila (C=O) é uma evidência fundamental para compreender os mecanismos de degradação desses materiais, que ocorre, como todos os resultados indicaram, na superfície desses acessórios. Esse fato demonstra que o polidimetilsiloxano, bem como o polietileno de alta densidade, que compõe a superfície desses materiais, são susceptíveis ao ataque de oxigênio com consequente oxidação desses polímeros. Porém, esses dados mostraram que o PDMS é um material com características diferenciadas, quando comparado ao PEAD, pois a borracha de silicone parece recuperar propriedades superficiais (hidrofobicidade) à medida que essa região sofre oxidação, indicando que essa diferença pode ser importante para aplicações em ambientes externos.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Identificar a presença de possíveis aditivos na superfície dos acessórios poliméricos com o auxílio de técnicas como HPLC.
- Caracterizar esses acessórios por meio de espectroscopia de massa e ressonância magnética nuclear, comparando com os resultados deste trabalho.
- Submeter os espaçadores losangulares ao envelhecimento acelerado e comparar os dados de caracterização com os dados dos espaçadores envelhecidos em serviço.
- Submeter uma amostra inteira de anel de amarração ao estresse ambiental com uma montagem idêntica ao uso natural.
- Estudar a hidrofobicidade do anel de amarração quando submetido ao estresse ambiental.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ahmadi-Joneidi I.; Majzoubi A.; Shayegani-Akmal A. A.; Mohseni H.; Jadidian J. Aging Evaluation of Silicone Rubber Insulators Using Leakage Current and Flashover Voltage Analysis. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, Vol 20, No. 1, 2013.

Akcelrud L. Fundamentos da Ciência dos Polímeros. Editora Manole Ltda. 1º edição, São Paulo, 2007.

Allen N. S.; Pena J. M.; Edge M. e Liauw C.M. Behaviour of Carbon Black Pigments as Excited State Quenchers in LDPE. *Polymer Degradation and Stability* 67, 563-566, 2000.

Amin S. Comparative Natural Aging of Thermoplastic Elastomeric and Silicon Rubber Insulators in Pakistan. *Journal of Elastomers & Plastics*, 2012. doi: 10.1177/0095244311425999

Assis O. B. G. Alteração do caráter Hidrofilico de Filmes de Quitosana por Tratamento de Plasma de HMDS. ; *Química Nova*, Vol 33, No 3, 603-606, 2010.

Bolgar M.; Hubball J.; Groeger J.; Meronek S. Handbook For the Chemical Analysis of Plastic and Polymer Additives. Editora CRC Press. USA, 2008, pg 106.

Callister W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. Editora LTC. 5º edição, Rio de Janeiro, 2002.

Castro J. B.; oliveira J. B.; Toledo L. G.; Martins A. J. A. L.; Silva M. E. S. R.; Freitas R. F. S. e Sousa R. G. Avaliação da Hidrofobicidade de Materiais Poliméricos Utilizados em Linhas de Alta Tensão. 10º Congresso brasileiro de Polímeros, Foz do Iguaçu, outubro de 2009.

Chaudhry A. N. e Billingham N. C. Characterisation and Oxidative Degradation of a Room-Temperature Vulcanised Poly(dimethylsiloxane) Rubber. *Polymer Degradation and Stability*, 505-510, 2001.

Corrêa C. Carbocatiões. *Revista de Ciência Elementar*, Vol 1, no 1, 1-5, Universidade do Porto, Portugal, 2013.

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.

Coutinho F. M. B.; Mello I. L. e Maria L. C. S. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. Polímeros: Ciência e Tecnologia, Vol 13, 1-13, 2003.

De Paoli M. A. Degradação e Estabilização de Polímeros. Editado por João Carlos de Andrade. Chemkeys, 2º versão, 2008.

Du K.; Yang G.; Yuan Z.; Xu W.; Liang X. Migration of Additives Toward the Surface During Aging of Epoxy Coating by Infrared Spectroscopy. Journal of Applied Polymer Science, 2014.

Elastotec - Artefatos de Borracha. Borrachas de Silicone: Características, Compostos e Aplicações. Acessado em 03 de março de 2015, Conteúdo disponível em: http://www.elastotec.com.br/publicacoes_tecnicas/ELASTOTEC_Silicone.pdf.

Erbetta C. D. C. Caracterização e Estudo de Envelhecimento de Isolador Tipo Pino em PEAD Utilizado no Setor elétrico. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

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.

Fechine G. J. M.; Santos J. A. B. e Rabello M. S. Avaliação da Fotodegradação de Poliolefinas Através de Exposição Natural e Artificial. Química Nova, Vol 29, 674-680, 2006.

Fernandes B. M. P. Influência do Processo de Reticulação no Comportamento de um compósito de Polidimetilsiloxano. Dissertação de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, 2009.

Ferreira C. A.; Coser E.; Angelini 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: Ciência e Tecnologia, Vol 21, 436-442, 2011.

Fortes M. Z.; Barbosa M. V.; Nascimento R. C.; Carvalho J. T. e Albuquerque C. J. M. Análise de Viabilidade Técnico-Econômica para Erradicação de Árvores Sob Linhas de Distribuição. Revista Brasileira de Energia, Vol 16, 93-106, 1º semestre de 2010.

Grison E. C; Becker E. J.; Sartori A. F. Borrachas e Seus Aditivos: Componentes, Influência e Segredos. Editora Suliane Letra & Vida. 1º edição, Porto Alegre, 2010.

Hartmann L. C.; Linero L. E.; Cunha G.; Piazza F. e Munaro M. Desenvolvimento de Nova Metodologia para Avaliação de Equipamentos e Acessórios de Redes Protegidas sob Condições de Multiestressamento. Espaço Energia, n 9, 13-20, outubro de 2008.

Hartmann L. C.; Inone P.; Cunha G.; Piazza F. e Munaro M. Revisão de Especificação: Avaliação de Anéis de Amarração Usados nas Redes Protegidas de Distribuição de Energia Elétrica. Espaço Energia, n 9, 8-12, outubro de 2008.

Hillborg H. C. loss and recovery of hydrophobicity of polydimethylsiloxane after exposure to electrical discharges. Department of Polymer Technology Royal Institute of Technology Stockholm, Sweden, 2001.

Homma H.; Kuroyagi T.; Izumi K.; Mirley C. L.; Ronzello J. e Boggs S. A. Diffusion of Low Molecular Weight Siloxane from Bulk to Surface. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol 6, no 3, Junho de 1999.

Kriston I. Some aspects of the degradation and stabilization of Phillips type polyethylene. Ph.D. thesis, Budapest University of Technology and Economics, Hungary, 2010.

Li Y.; Vecchio N. E.; Lu W. Infrared and Raman spectra of (3,3,3-trifluoropropyl) trimethoxysilane, its sol and xerogel. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2013.

Lima S. H. Degradação Catalítica de Polietileno de Alta Densidade Sobre a Zeólita HZSM-12. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

Lopes W. A. e Fascio M. Esquema para Interpretação de Espectros de Substâncias Orgânicas na Região do Infravermelho. Química Nova, Vol 27, no 4, 670-673, 2004.

Mano E. B. e Mendes L. C. Introdução a Polímeros. Editora Blücher. 2º edição, São Paulo, 1999.

Mello D. R.; Costa R. T. D.; Batista J. T. e Melo M. E. Avaliação do Grau de Poluição em Instalações de Transmissão, Subestações e Distribuição. Conteúdo disponível em: <http://www.aneel.gov.br/biblioteca/Citene12001/trabalhos%5C33.pdf>. Acesso em 03 de março de 2015.

Mesquita F. A. Modificação das Propriedades do Polietileno de Alta Densidade por Diferentes Condições de Extrusão. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

NTE-001. Norma Técnica sobre, Montagem de Redes Primárias de Distribuição de Energia Elétrica com Cabos Cobertos – Classe 15 kV da Centrais Elétricas Matogrossenses (Cemat). Cuiabá, Setembro de 2013.

Odian G. Principles of polymerization. A John Wiley & Sons, INC, Publication. Fourth Edition, New Jersey, 2004.

Paiva, R. I.; Rocha, J. R. C.; Cavicchioli, A.; Lopes, F. S.; Faria, D. L. A.; Câmaras Climáticas para o Envelhecimento Acelerado: Ação de Microambientes sobre Bens Culturais. Química Nova, Vol 33, No 1, 189-194, 2010.

Peacock A. J. Handbook of Polyethylene: Structures, Properties, and Applications, 1st Edition, Marcel Dekker, New York, 2000.

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 de São Paulo, São Paulo, 2008.

Pires J. P. e Ferrari V. Influência das Diferentes Cargas nas Propriedades do Elastômero de Silicone (PDMS). Disponível em: <http://biblioteca.univap.br/dados/000003/00000386.P..pdf>. Acessado em 05 de março de 2015.

PLP do Brasil – Catalogo de produtos (redes compactas). Disponível em: www.plp.com.br. Acesso em: 27 de junho 2015.

Portella K. F.; Piazza F.; Inone P. C.; Ribeiro S.; Cabussú M. S.; Cerqueira D. P. e Chaves C. S. S. Efeitos da Poluição Atmosférica (Litorânea e Industrial) em Isoladores da Rede Elétrica da Região Metropolitana de Salvador. Química Nova, Vol 31, no 2, 340-348, 2008.

Rabello M.; De Paoli M. A. Aditivção de Termoplásticos. Editora Artliber. 1^o Edição, São Paulo, 2013.

Ribeiro C. J.; Gomes H. J.; Santos E. B.; Matias L.; Azevedo C. H. B. e Marques A. P. A Viabilidade da Implantação de Rede de Distribuição Secundária Compacta na CELG – Um Estudo de Caso. XVIII Seminário Nacional de Distribuição de Energia Elétrica. Olinda, outubro de 2008.

Rippel M. M.; Bragança F. C. Borracha Natural e Nanocompositos com Argila. Química Nova, Vol 32, No 3, 818-826, 2009.

Saron C. e Felisberti M. I. Ação de Colorantes na Degradação e Estabilização de Polímeros. *Química Nova*, Vol 29, 124-128, 2006.

Segatto A. G. Estudo e Projeto de Rede Elétrica Compacta Protegida. Monografia, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2008.

Siemens. Silicone Rubber Insulation for Surge Arresters. Disponível em:

http://www.energy.siemens.com/co/pool/hq/power-transmission/high-voltage-products/surge-arresters-and-limiters/Flyer_Silicone_en.pdf. Acessado em: 04 de Julho de 2015.

Silva J. D. C. B. K. F. Avaliação da Influência da Degradação no Comportamento, na Estrutura e nas Propriedades Físicas e Mecânicas de Implantes mamários de Silicone. Tese de Doutorado, Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, 2014.

Silva P. P. J. C. Inspeção da Degradação nos Isoladores de Compósito de Linhas de Transmissão Através de Ensaio não Destrutivos. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009.

Silva R. F. Trilhamento Elétrico Sobre Materiais Poliméricos pela Análise da Energia Absorvida Devido as Descargas Elétricas Superficiais. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

Silverstein R. M.; Webster F. X.; Kiemle D. J. Identificação Espectrométrica de compostos orgânicos. Editora LTC. 7ª edição, Rio de Janeiro, 2006.

Siqueira B. G.; Visconte L. L. Y.; Nunes R. C. R.; Siqueira A. S. e Gallo J. Propriedades Mecânicas e Resistência a Chama de Composições SBR/Negro de Fumo/ Hidróxido de Alumínio. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Vol 11, no 2, 89-93, 2001.

Solomons T. W. G.; Fryhle C. B. Química Orgânica. Editora LTC. 10ª Edição, Rio de Janeiro, 2012.

Team I.; *Adobe Illustrator CC*; Adobe Systems Incorporated, Estados Unidos, 2015.

Telko – Aditivo antioxidante fenólico. Conteúdo disponível em:

http://www.telko.com/files/images/telko/ru/basf/termostabilizador/irganox_md_1024_tds.pdf, acessado em 15 de Setembro de 2015.

Thomazini D. Classificação da Hidrofobicidade em Isoladores Elétricos Poliméricos de Alta Tensão. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

Ueki M. M.; Zanin M. Influência de Aditivos na Rigidez Dielétrica do Polietileno de Alta Densidade. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 42-50, Outubro/Dezembro de 1997.

Ul-Hamid A.; Soufi K. Y.; Al-Hamoudi I. Evaluation of Silicone Rubber Insulators used in High-Voltage Transmission Lines. *Journal of Materials Engineering and Performance* (2008), Vol 17, 280-286, 2008.

Yilgor E.; Yilgor I. Silicone Containing Copolymers: Synthesis, Properties and Applications. *Progress in Polymer Science*, 1165-1195, 2014.

ANEXO A – Resultados referentes aos Anéis de Amarração

Os espectros FTIR para todas as amostras de anel elastomérico utilizadas neste trabalho são apresentados nas Figuras 1A a 41A:

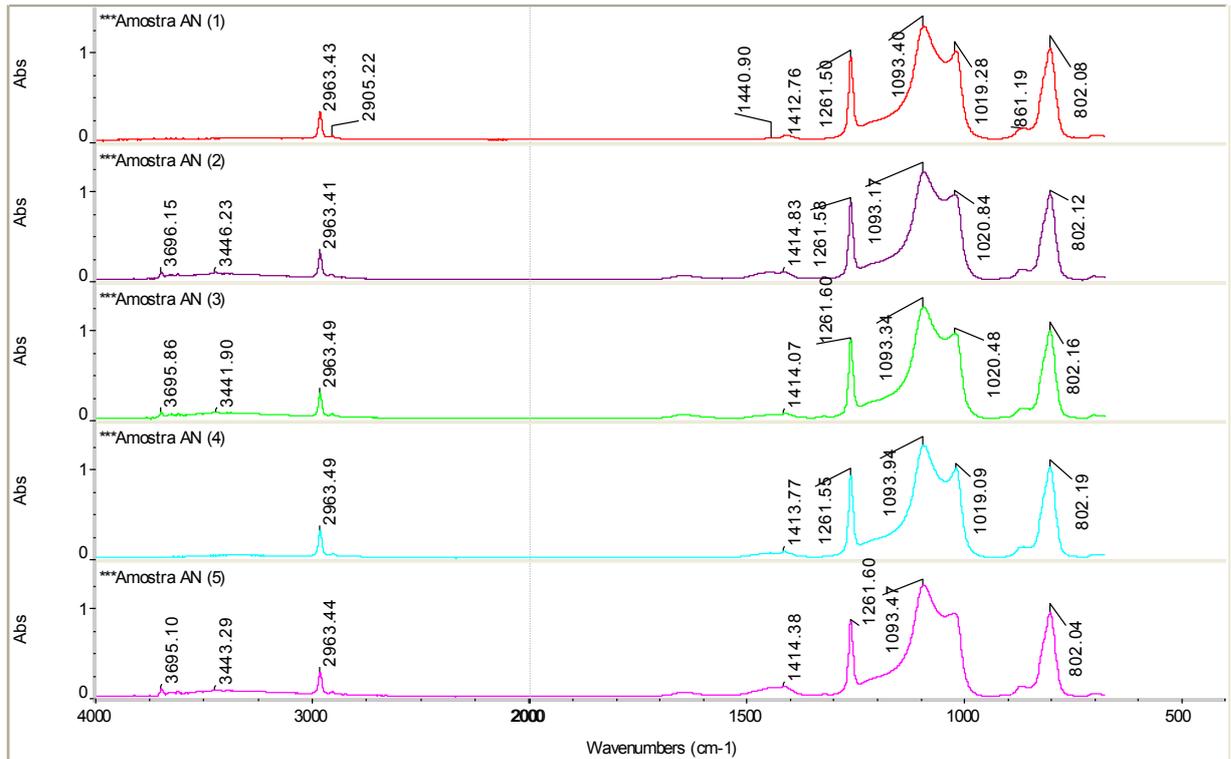


Figura 1A: Espectros FTIR comparativos da superfície da amostra AN.

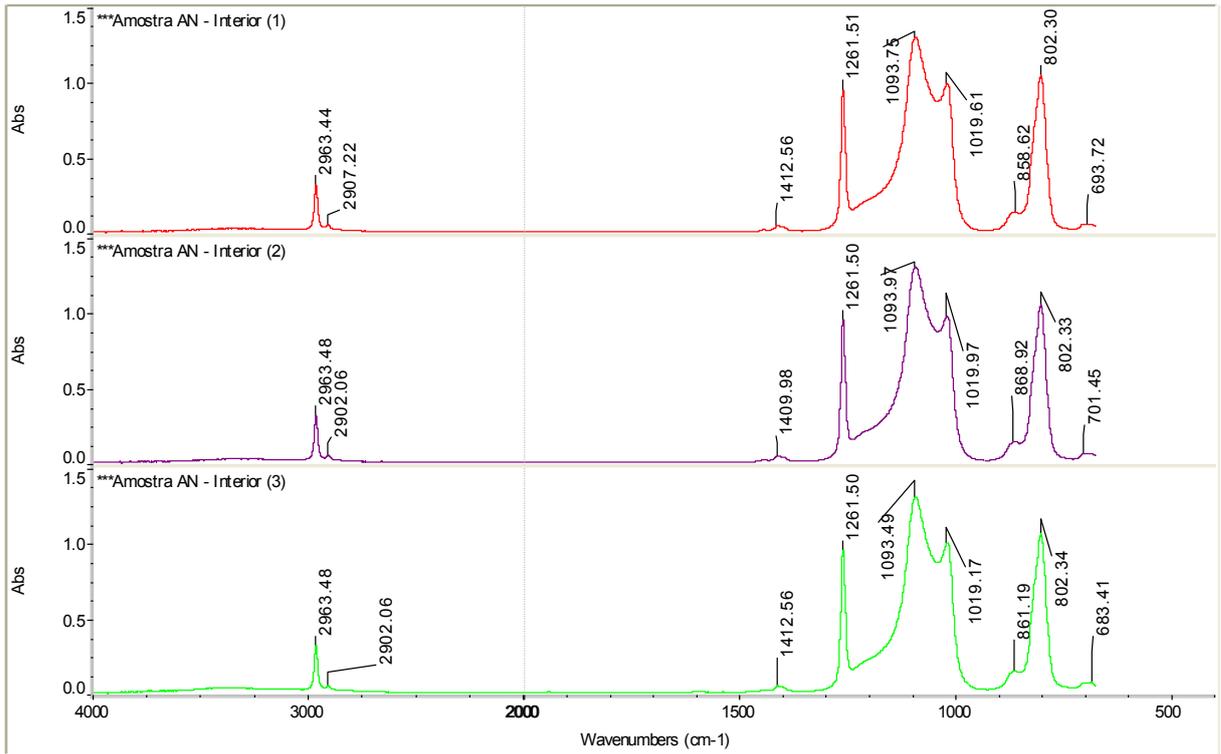


Figura 2A: Espectros FTIR comparativos do interior da amostra AN.

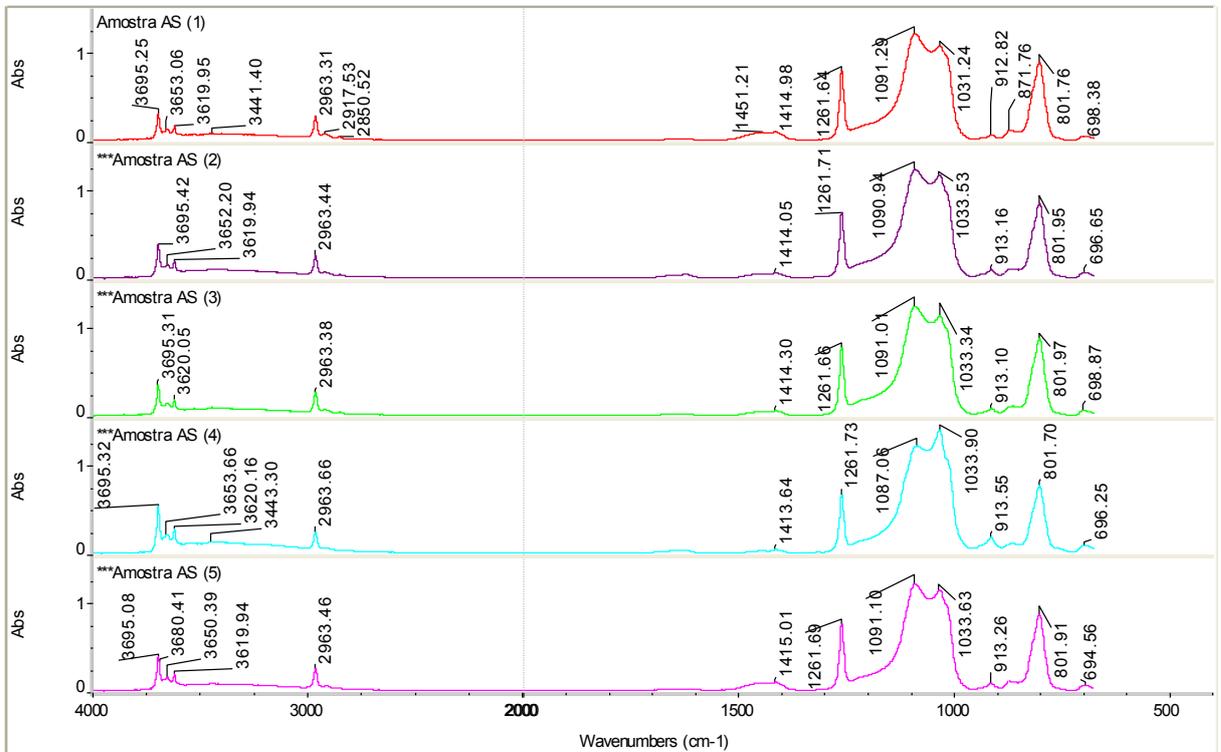


Figura 3A: Espectros FTIR comparativos da superfície da amostra AS.

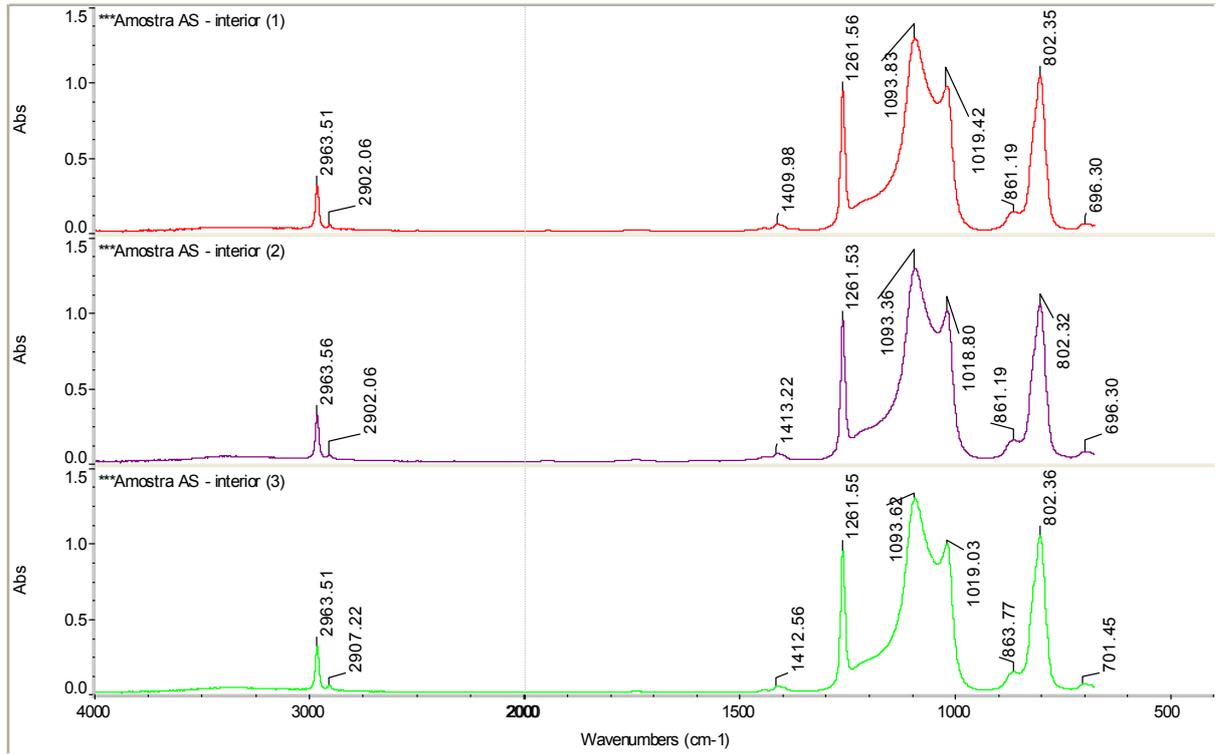


Figura 4A: Espectros FTIR comparativos do interior da amostra AS.

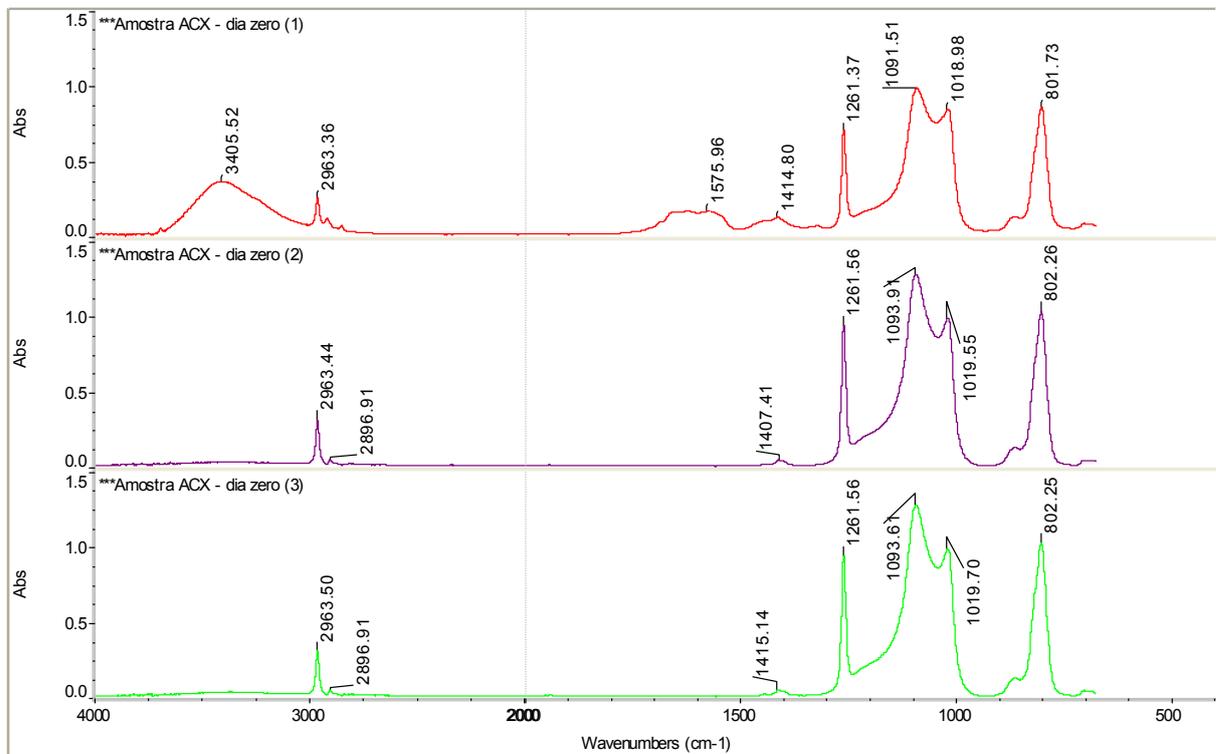


Figura 5A: Espectros FTIR comparativos da superfície da amostra ACX no dia zero da retirada do estresse.

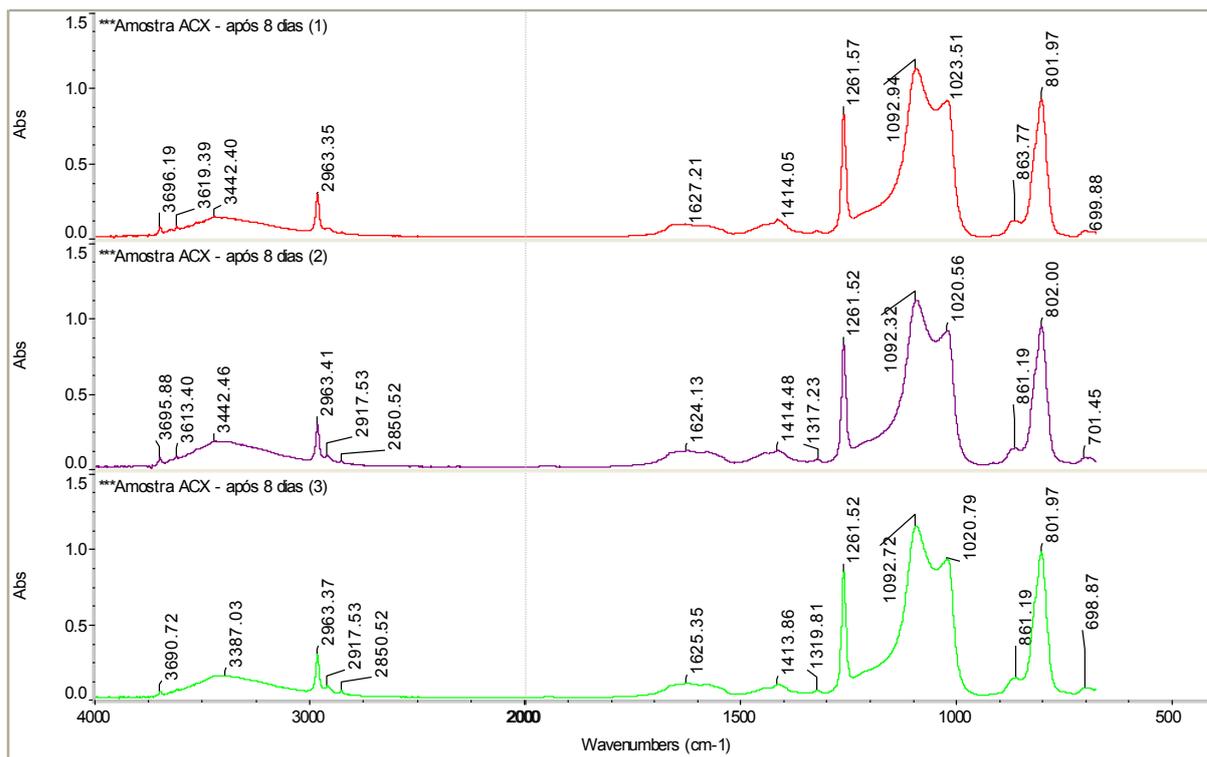


Figura 6A: Espectros FTIR comparativos da superfície da amostra ACX após 8 dias da retirada do estresse.

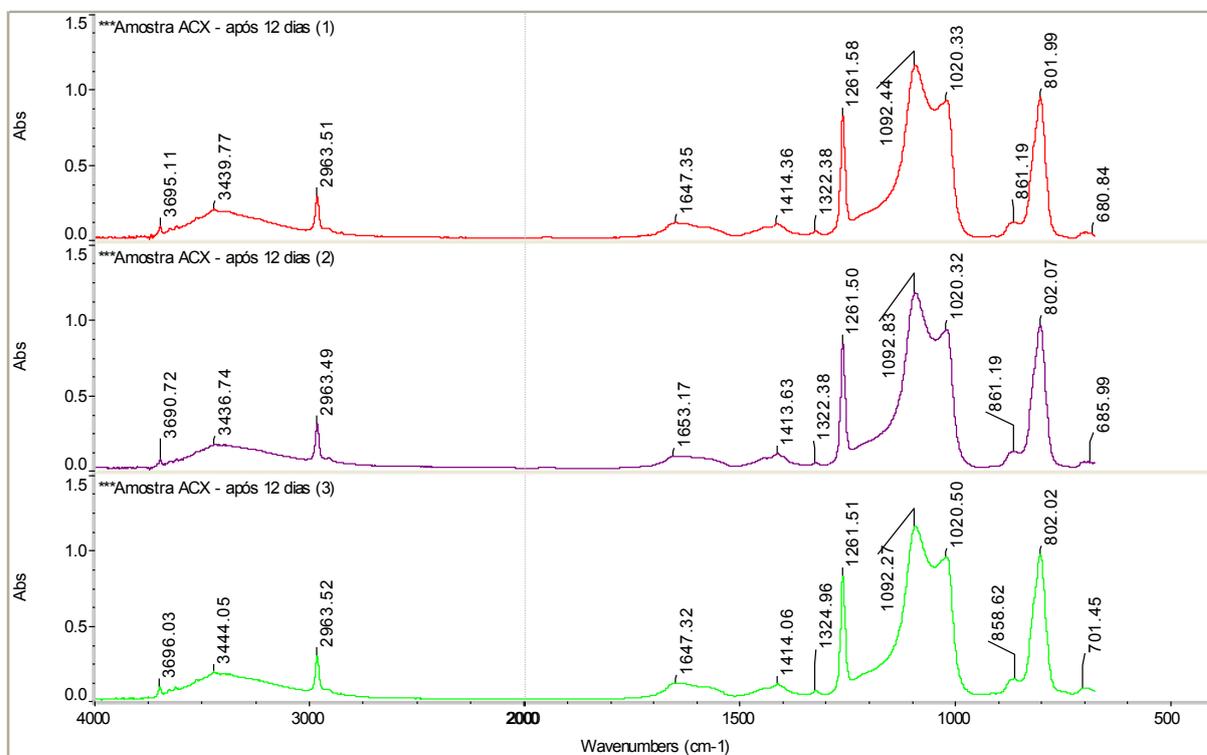


Figura 7A: Espectros FTIR comparativos da superfície da amostra ACX após 12 dias da retirada do estresse.

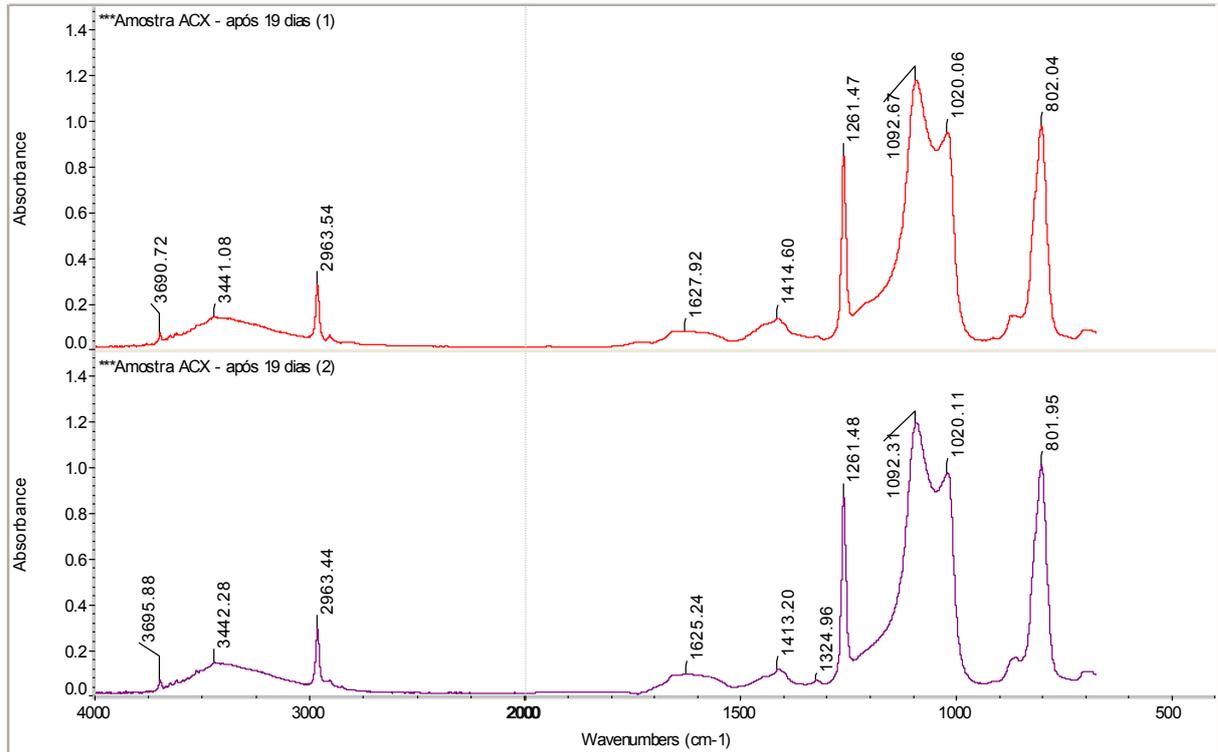


Figura 8A: Espectros FTIR comparativos da superfície da amostra ACX após 19 dias da retirada do estresse.

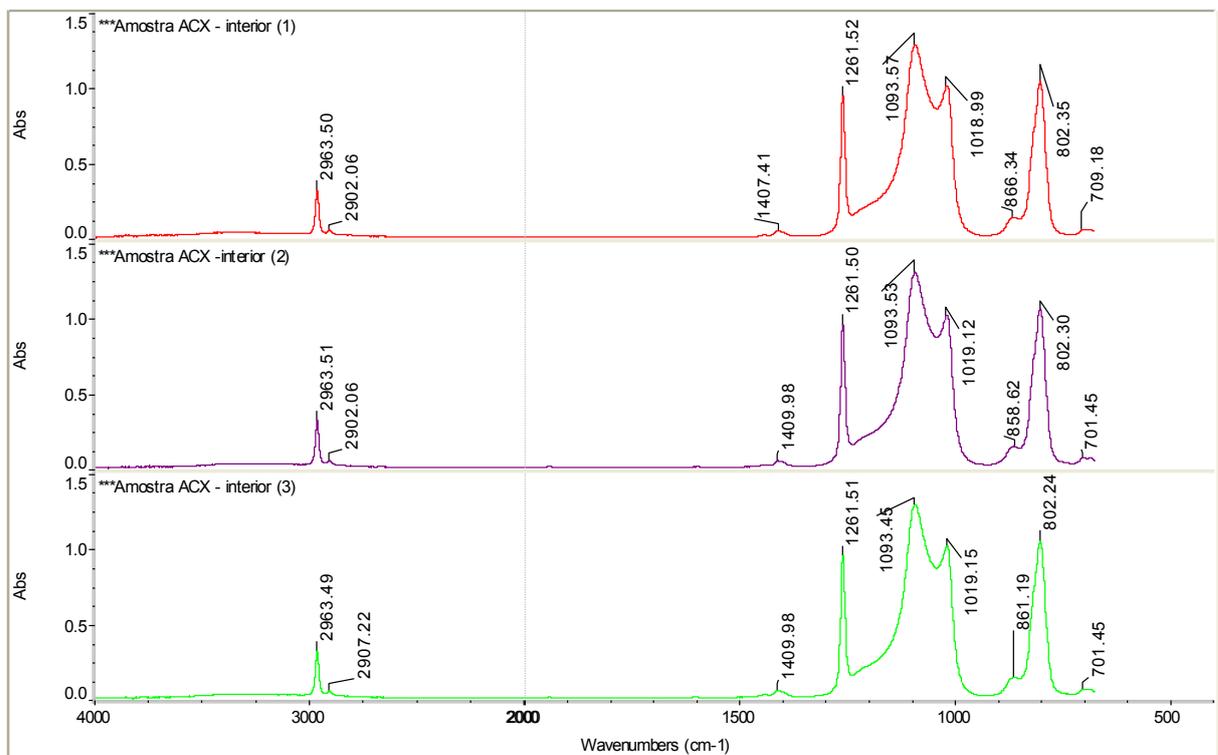


Figura 9A: Espectros FTIR comparativos do interior da amostra ACX.

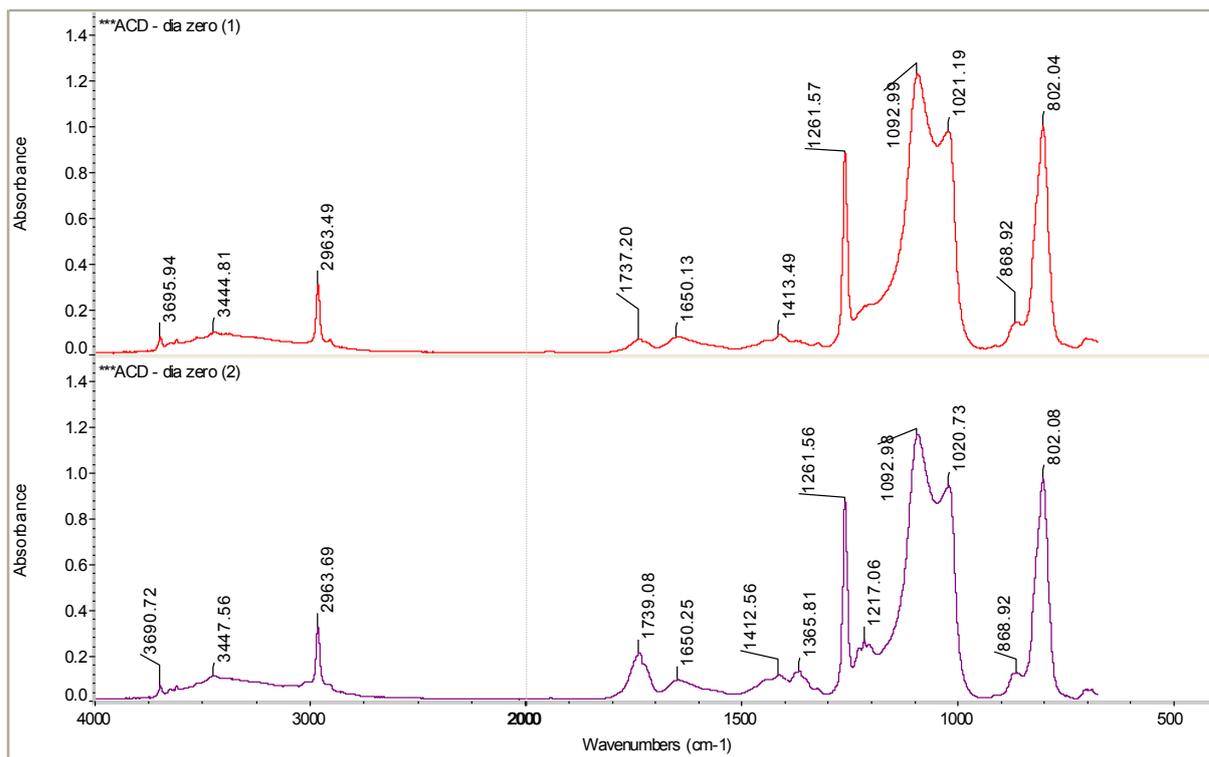


Figura 10A: Espectros FTIR comparativos da superfície da amostra ACD no dia zero da retirada do estresse.

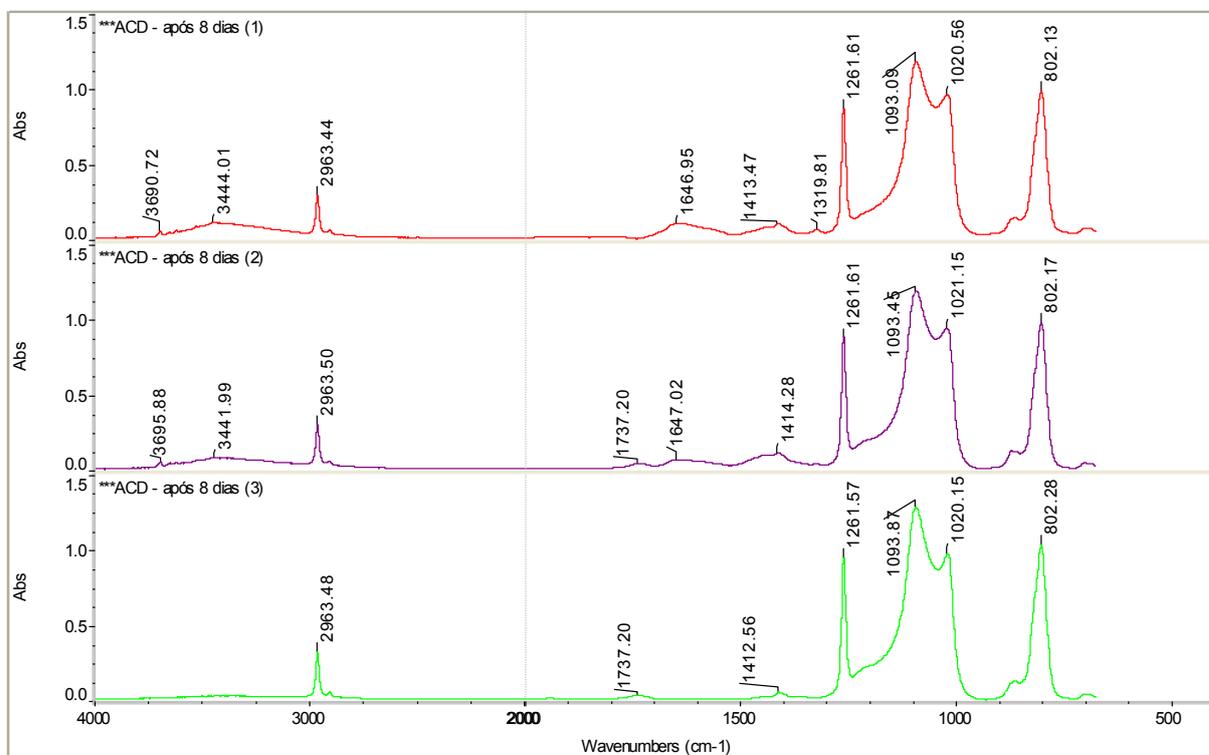


Figura 11A: Espectros FTIR comparativos da superfície da amostra ACD após 8 dias da retirada do estresse.

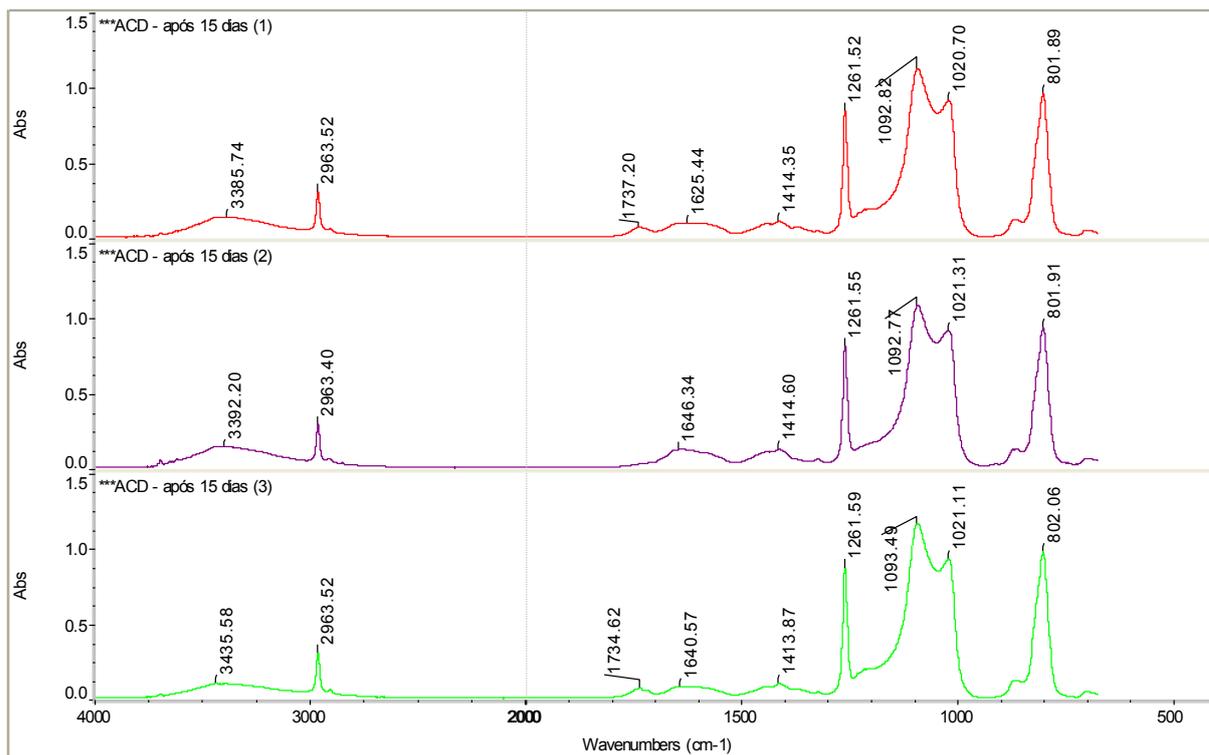


Figura 12A: Espectros FTIR comparativos da superfície da amostra ACD após 15 dias da retirada do estresse.

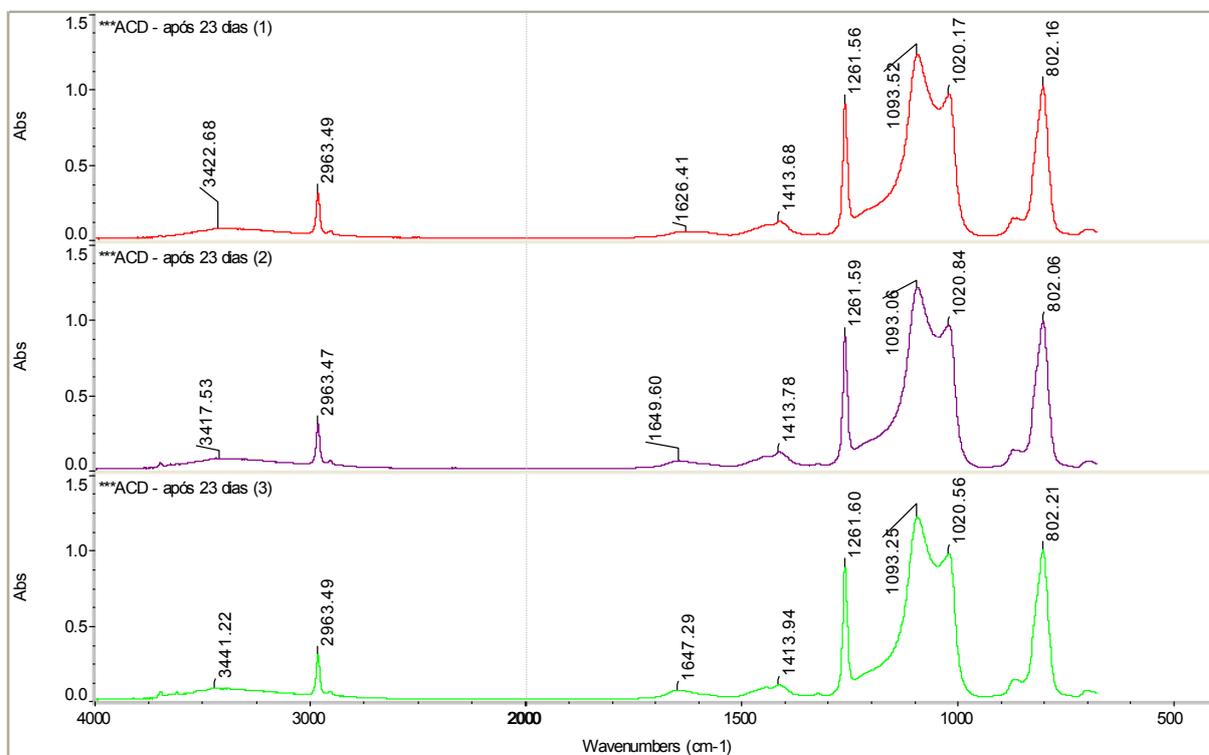


Figura 13A: Espectros FTIR comparativos da superfície da amostra ACD após 23 dias da retirada do estresse.

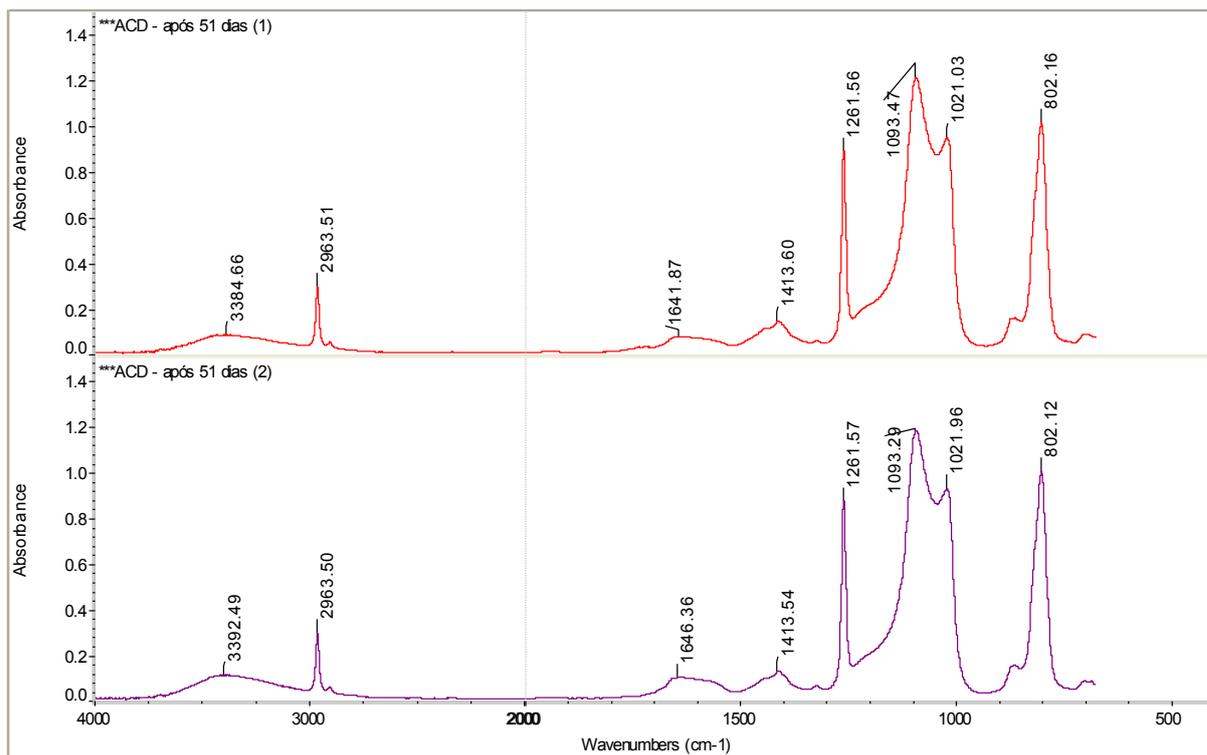


Figura 14A: Espectros FTIR comparativos da superfície da amostra ACD após 51 dias da retirada do estresse, contando com os últimos 13 dias em dessecador.

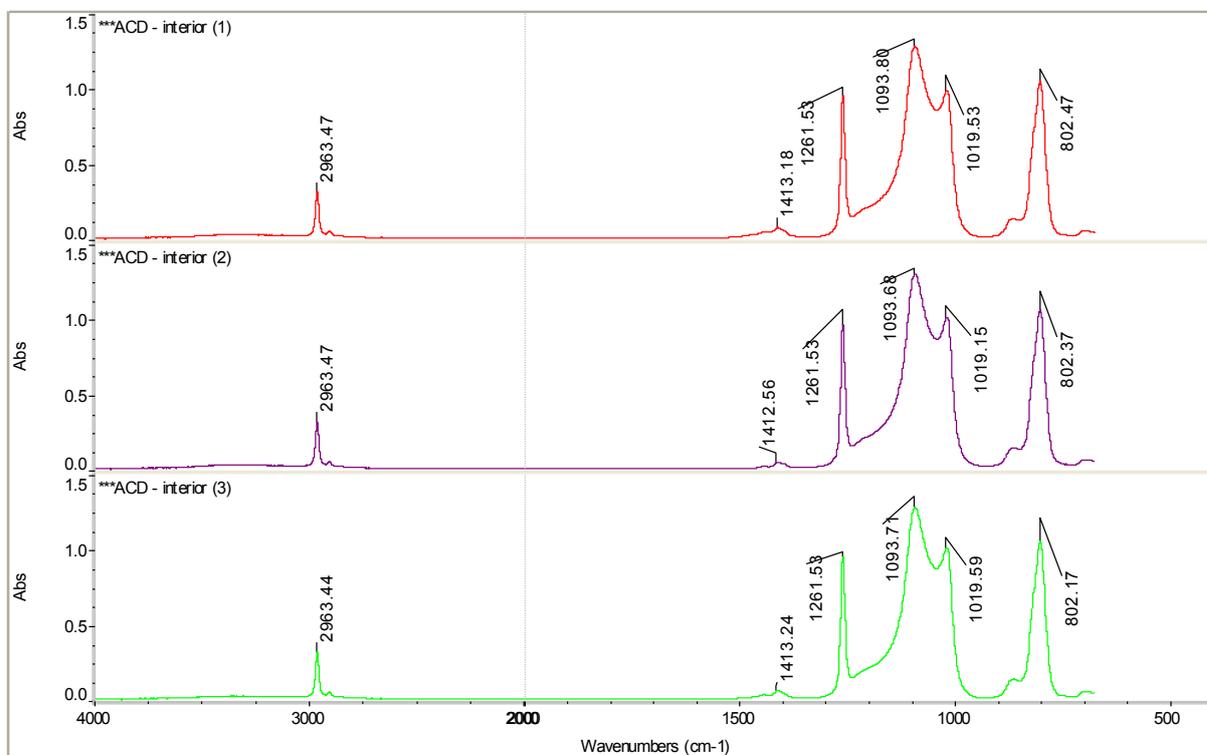


Figura 15A: Espectros FTIR comparativos do interior da amostra ACD.

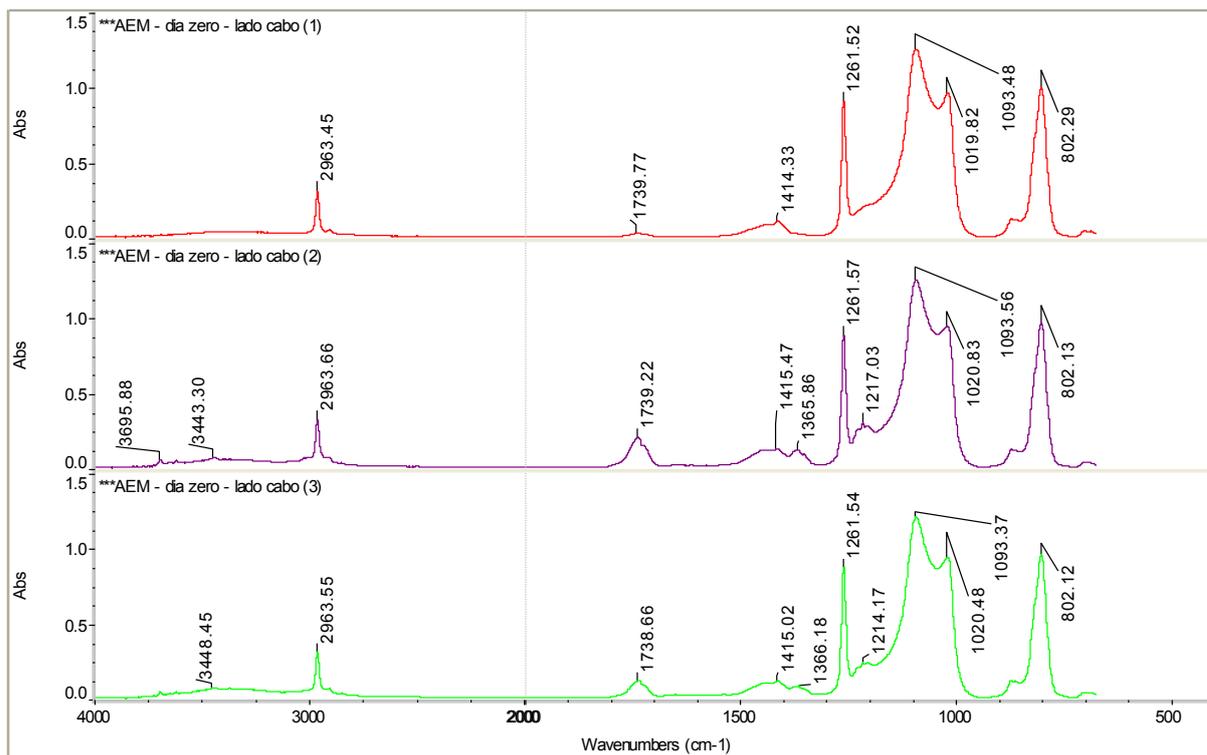


Figura 16A: Espectros FTIR comparativos da superfície da amostra AEM no dia zero da retirada do estresse (parte do anel que ficou em contato com o cabo coberto).

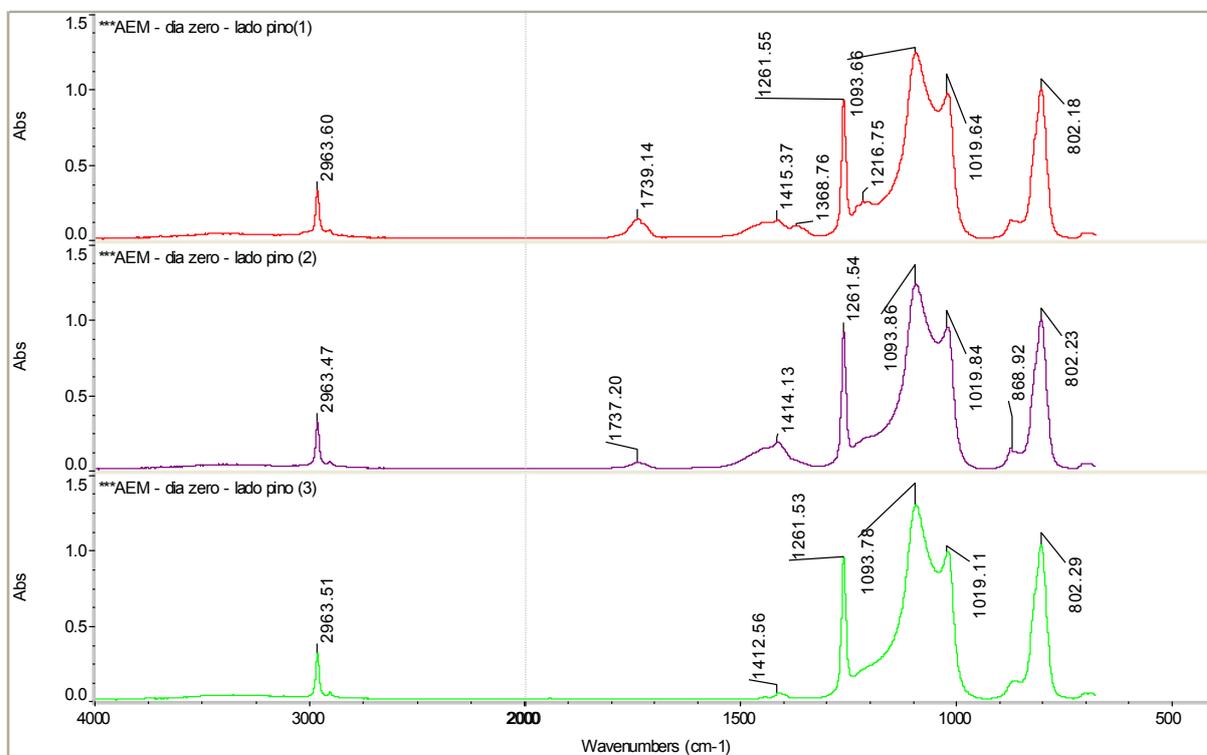


Figura 17A: Espectros FTIR comparativos da superfície da amostra AEM no dia zero da retirada do estresse (parte do anel que ficou em contato com o isolador tipo pino).

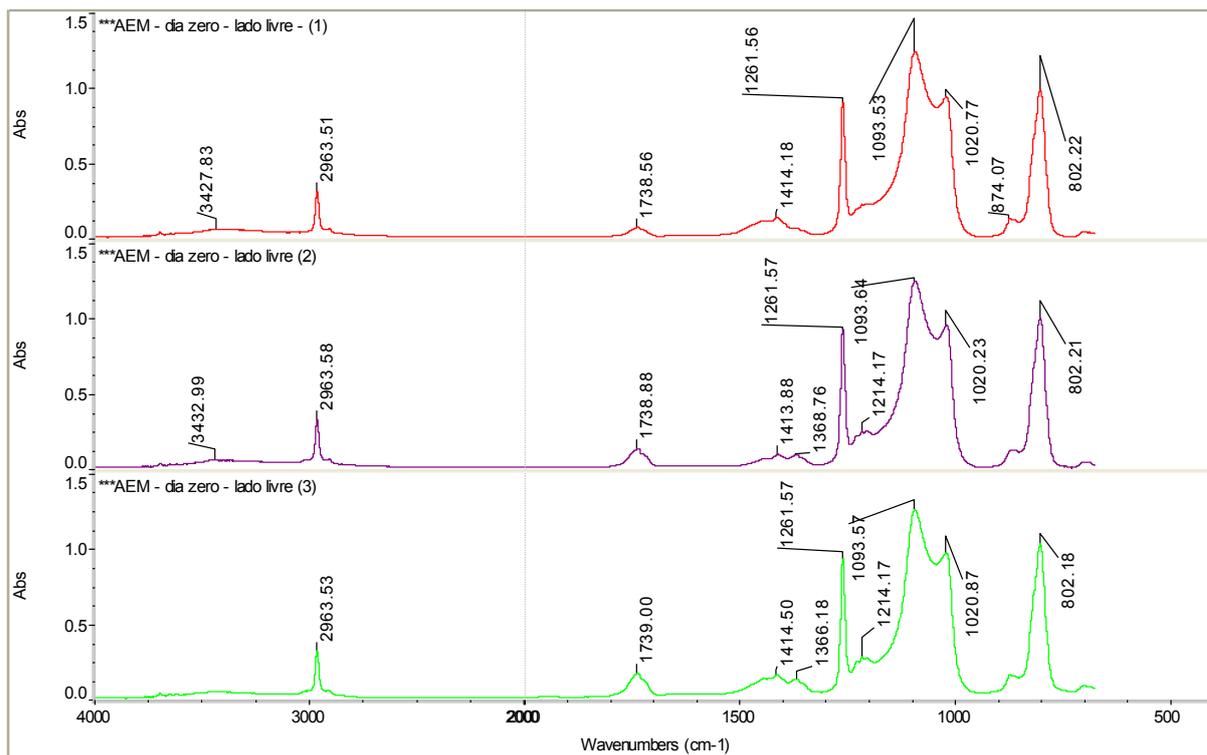


Figura 18A: Espectros FTIR comparativos da superfície da amostra AEM no dia zero da retirada do estresse (parte do anel que ficou livre de contato com outro material).

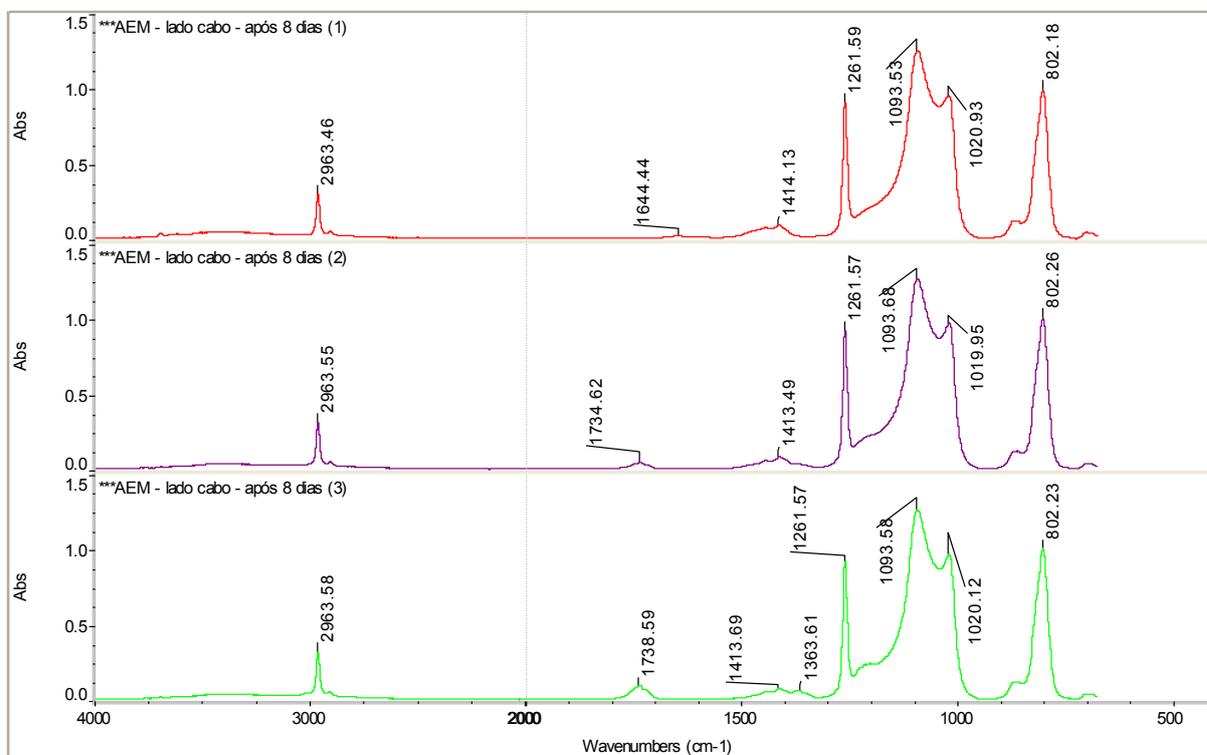


Figura 19A: Espectros FTIR comparativos da superfície da amostra AEM após 8 dias da retirada do estresse (parte do anel que ficou em contato com o cabo coberto).

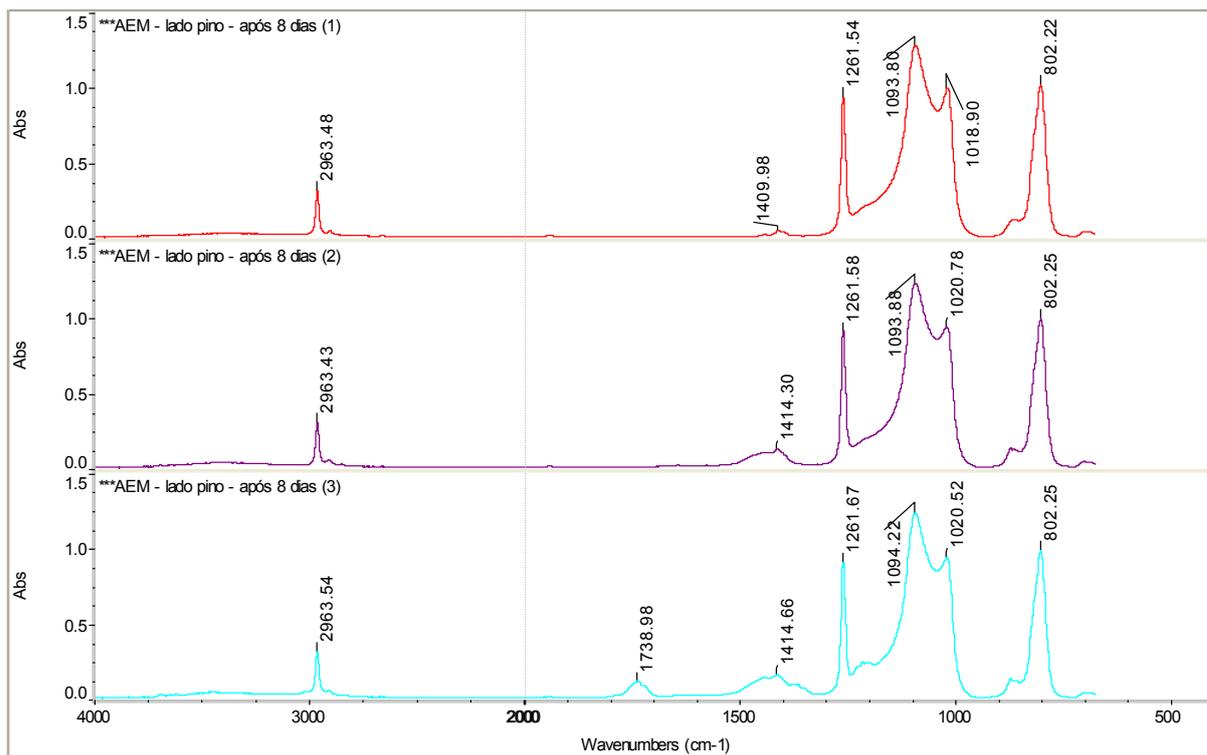


Figura 20A: Espectros FTIR comparativos da superfície da amostra AEM após 8 dias da retirada do estresse (parte do anel que ficou em contato com o isolador tipo pino).

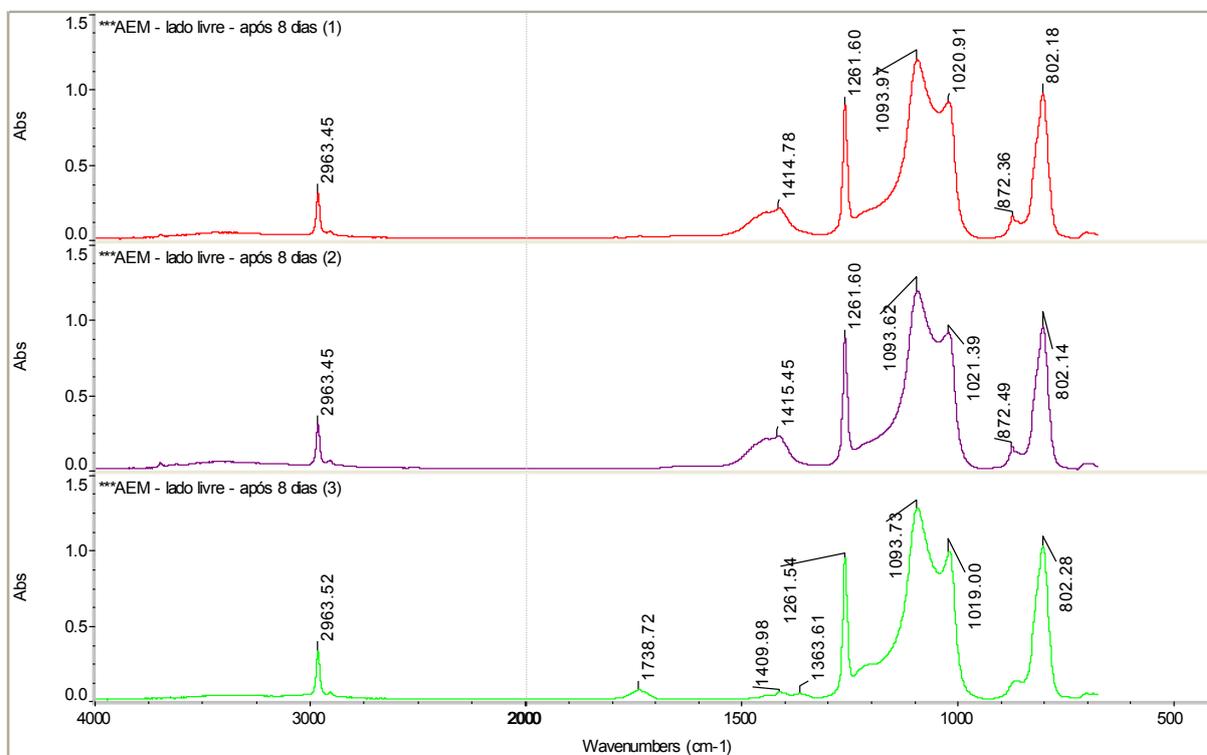


Figura 21A: Espectros FTIR comparativos da superfície da amostra AEM após 8 dias da retirada do estresse (parte do anel que ficou livre de contato com outro material).

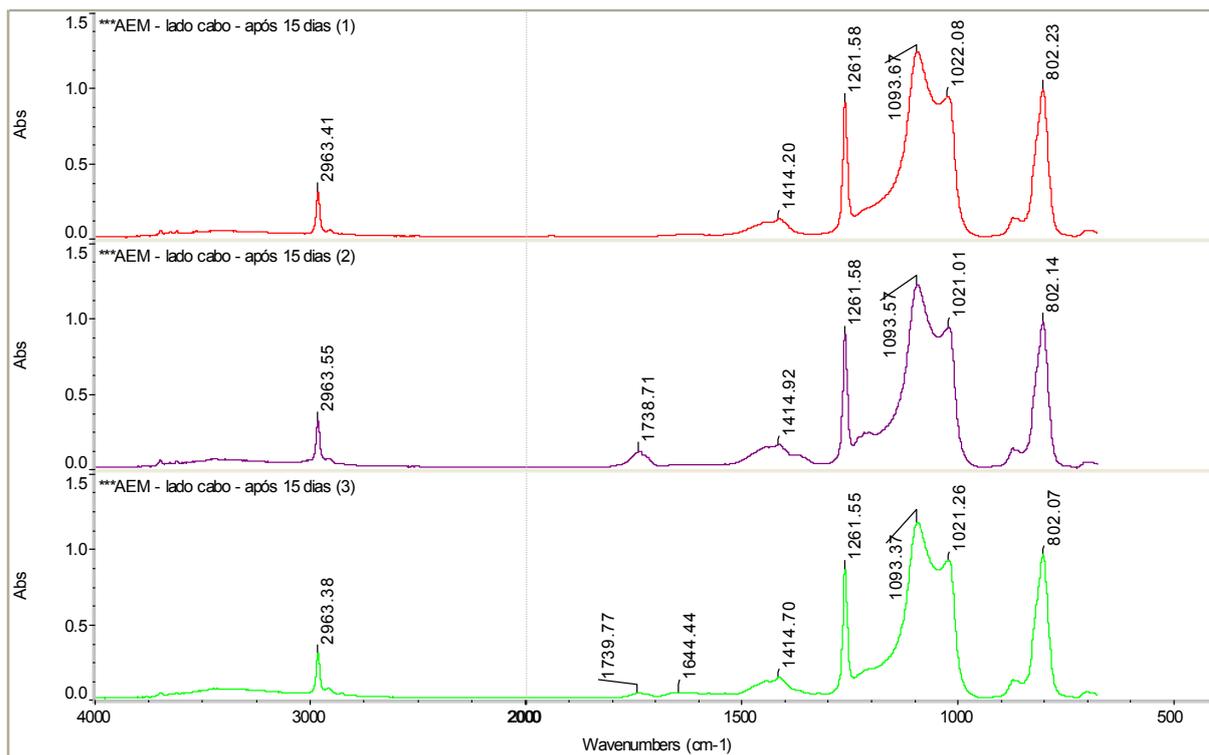


Figura 22A: Espectros FTIR comparativos da superfície da amostra AEM após 15 dias da retirada do estresse (parte do anel que ficou em contato com o cabo coberto).

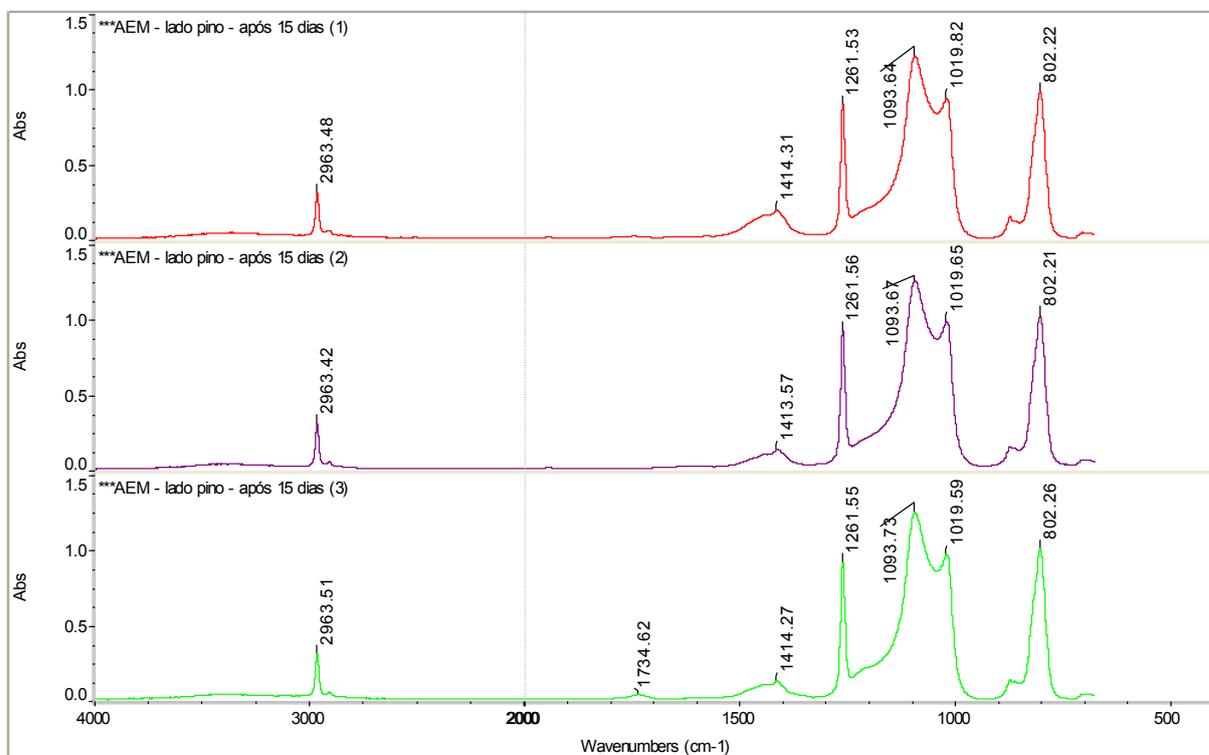


Figura 23A: Espectros FTIR comparativos da superfície da amostra AEM após 15 dias da retirada do estresse (parte do anel que ficou em contato com o isolador tipo pino).

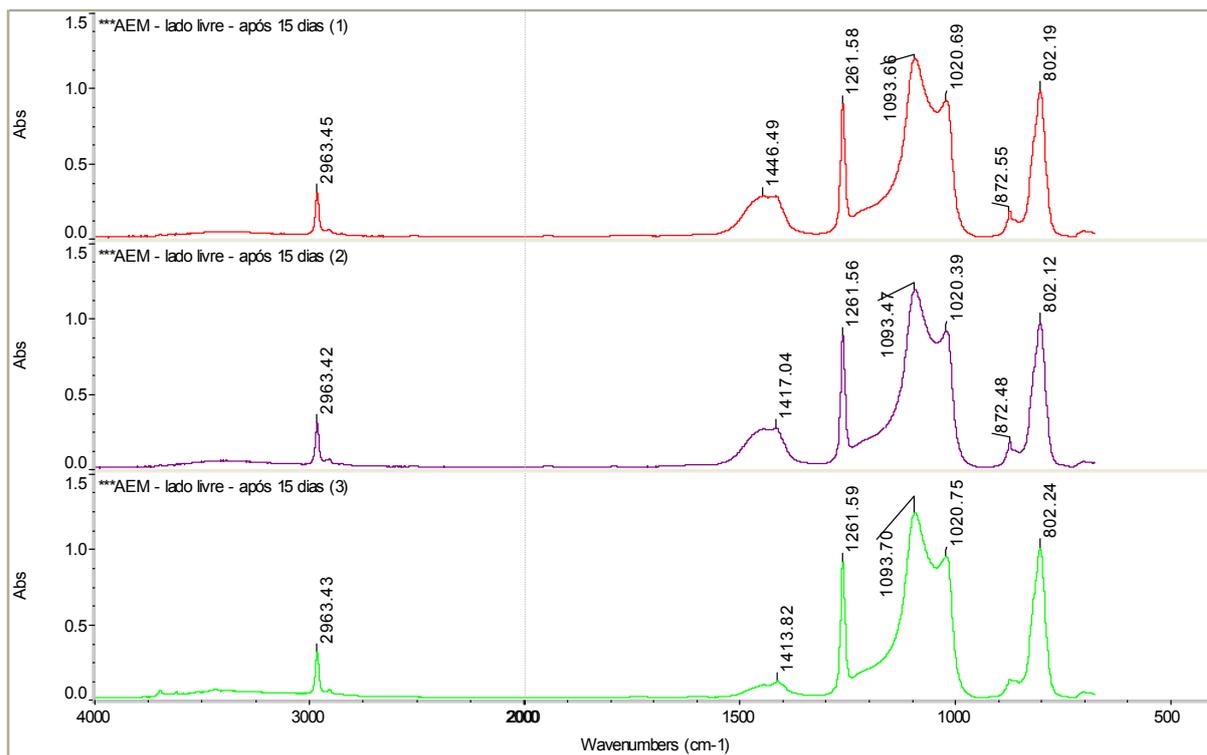


Figura 24A: Espectros FTIR comparativos da superfície da amostra AEM após 15 dias da retirada do estresse (parte do anel que ficou livre de contato com outro material).

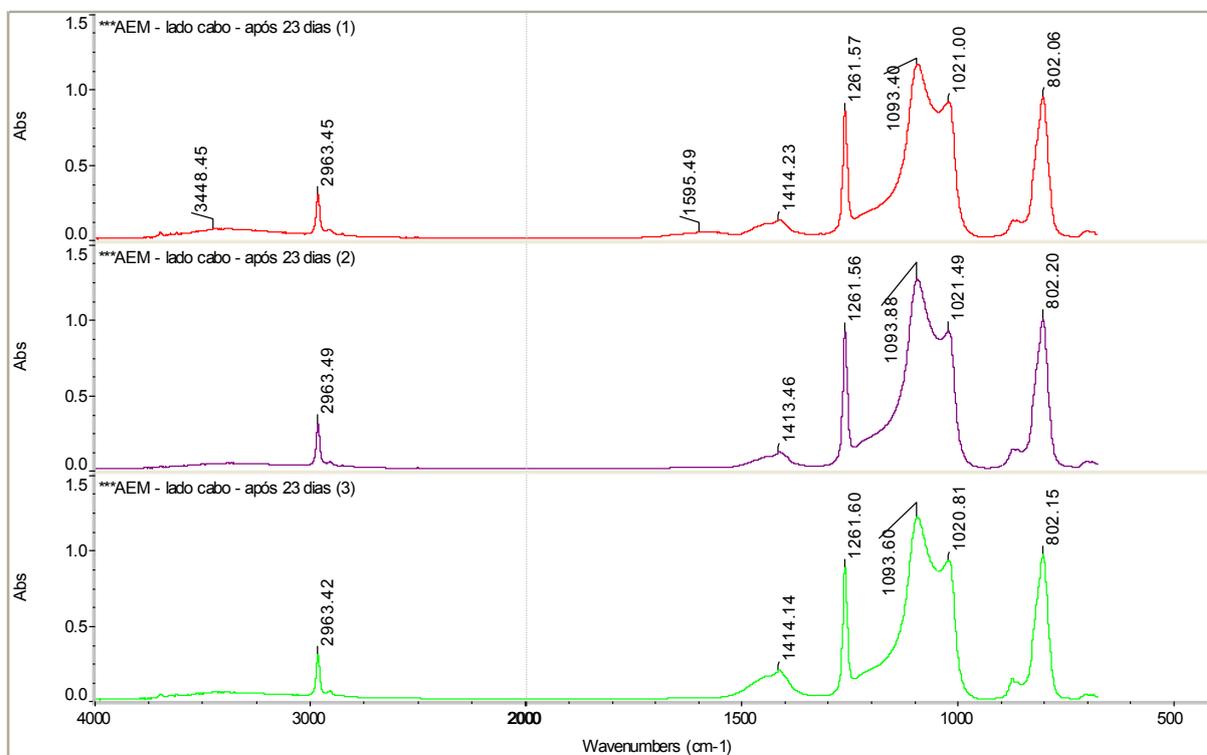


Figura 25A: Espectros FTIR comparativos da superfície da amostra AEM após 23 dias da retirada do estresse (parte do anel que ficou em contato com o cabo coberto).

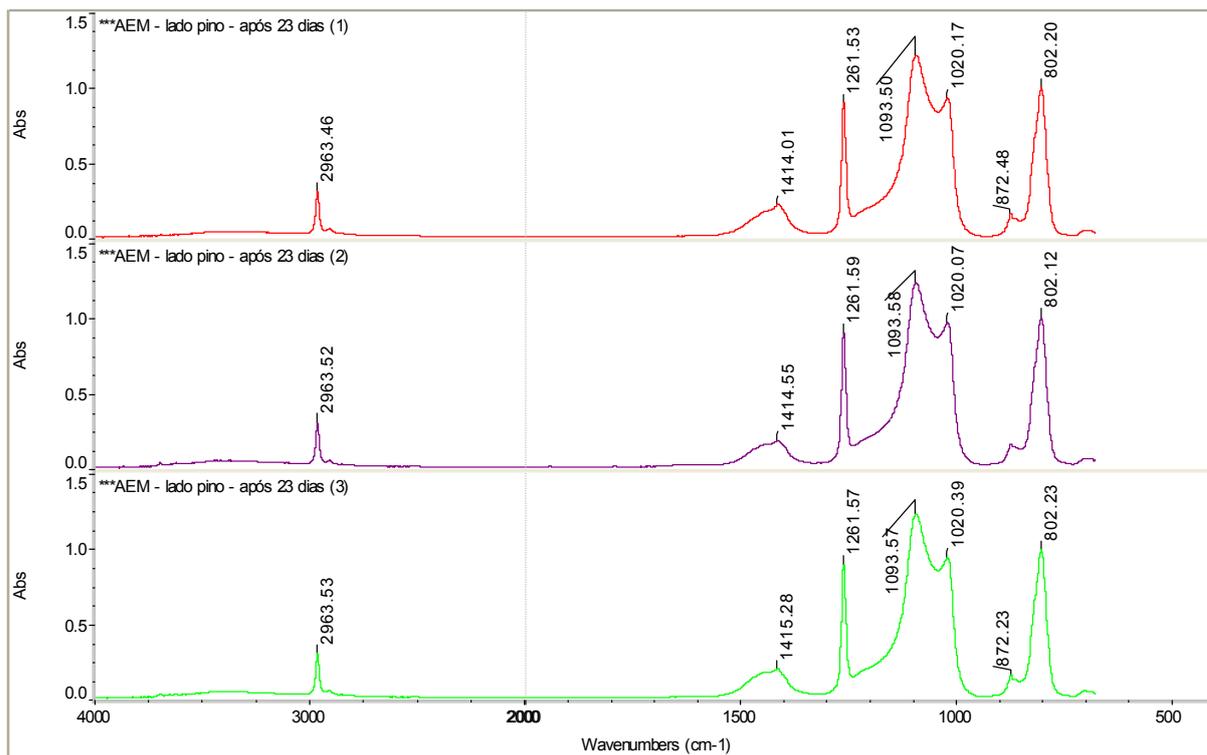


Figura 26A: Espectros FTIR comparativos da superfície da amostra AEM após 23 dias da retirada do estresse (parte do anel que ficou em contato com o isolador tipo pino).

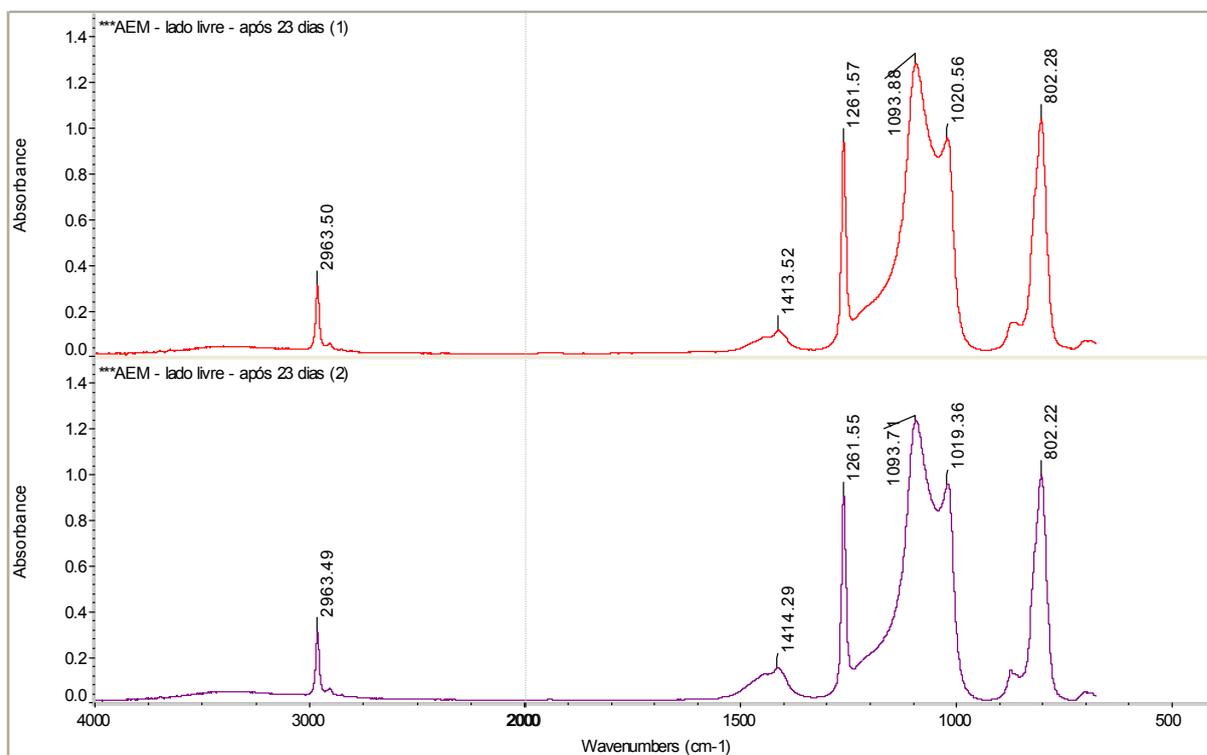


Figura 27A: Espectros FTIR comparativos da superfície da amostra AEM após 23 dias da retirada do estresse (parte do anel que ficou livre de contato com outro material).

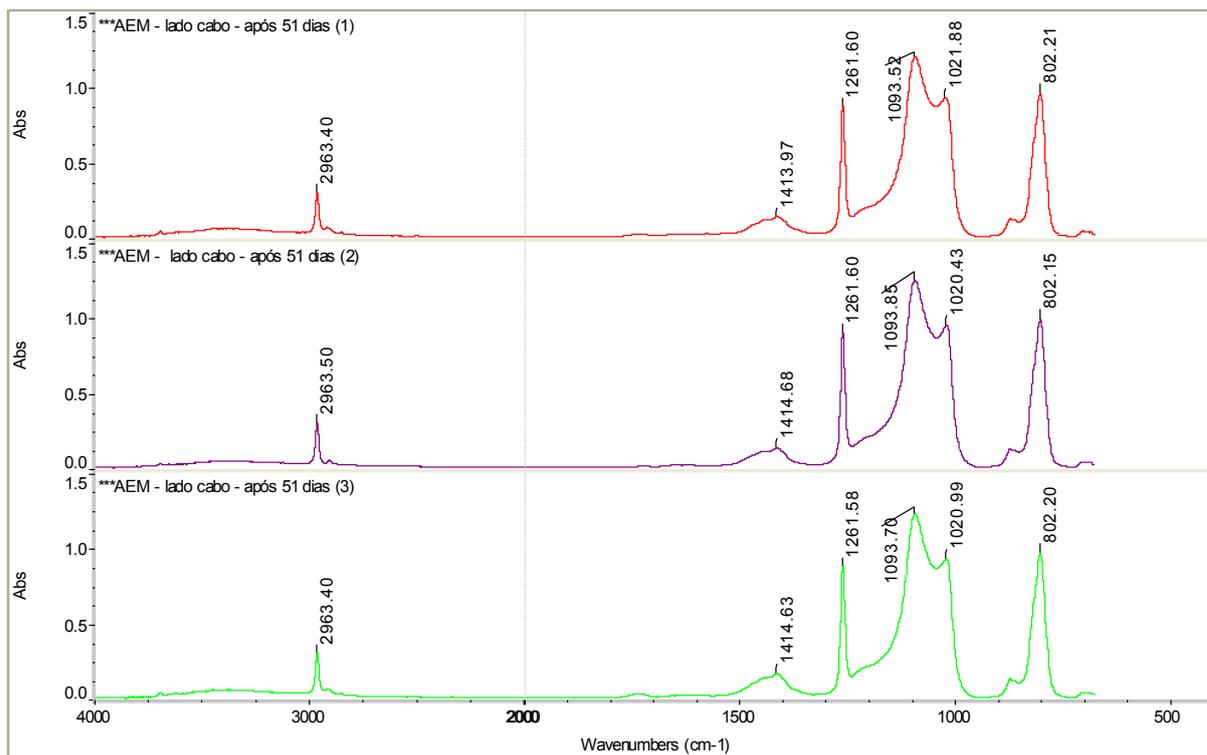


Figura 28A: Espectros FTIR comparativos da superfície da amostra AEM após 51 dias da retirada do estresse (parte do anel que ficou em contato com o cabo coberto).

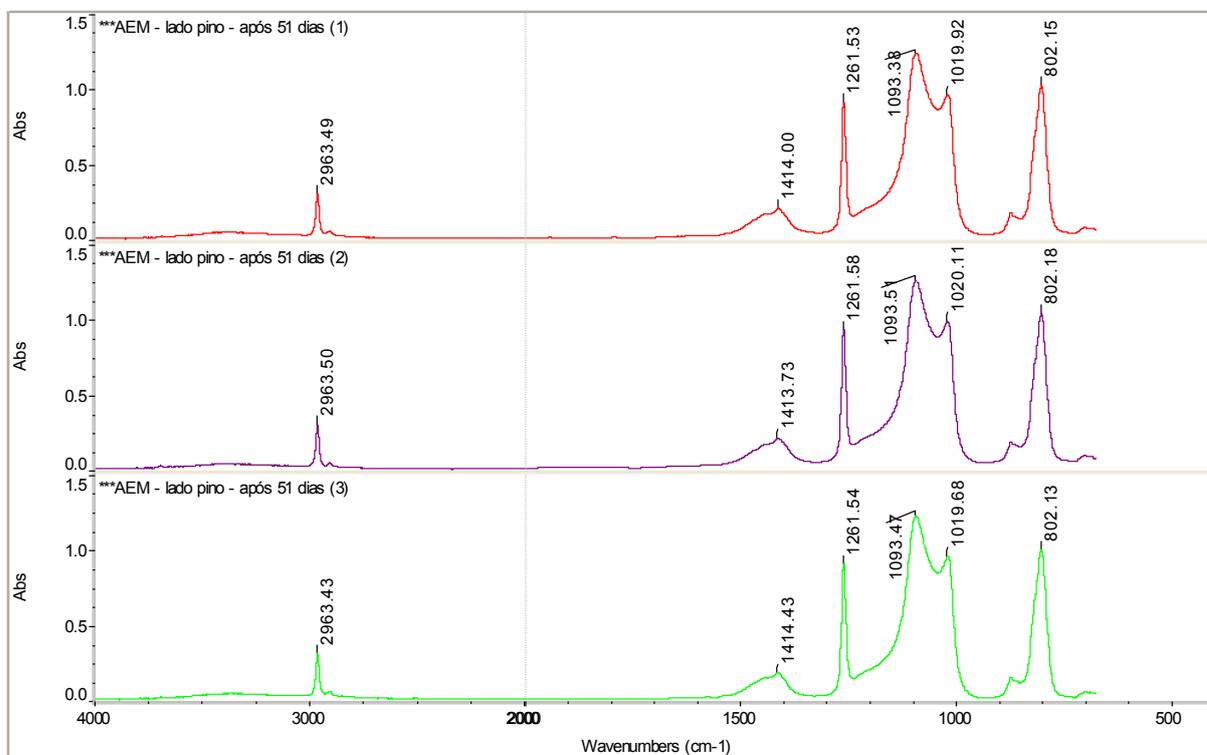


Figura 29A: Espectros FTIR comparativos da superfície da amostra AEM após 51 dias da retirada do estresse (parte do anel que ficou em contato com o isolador tipo pino).

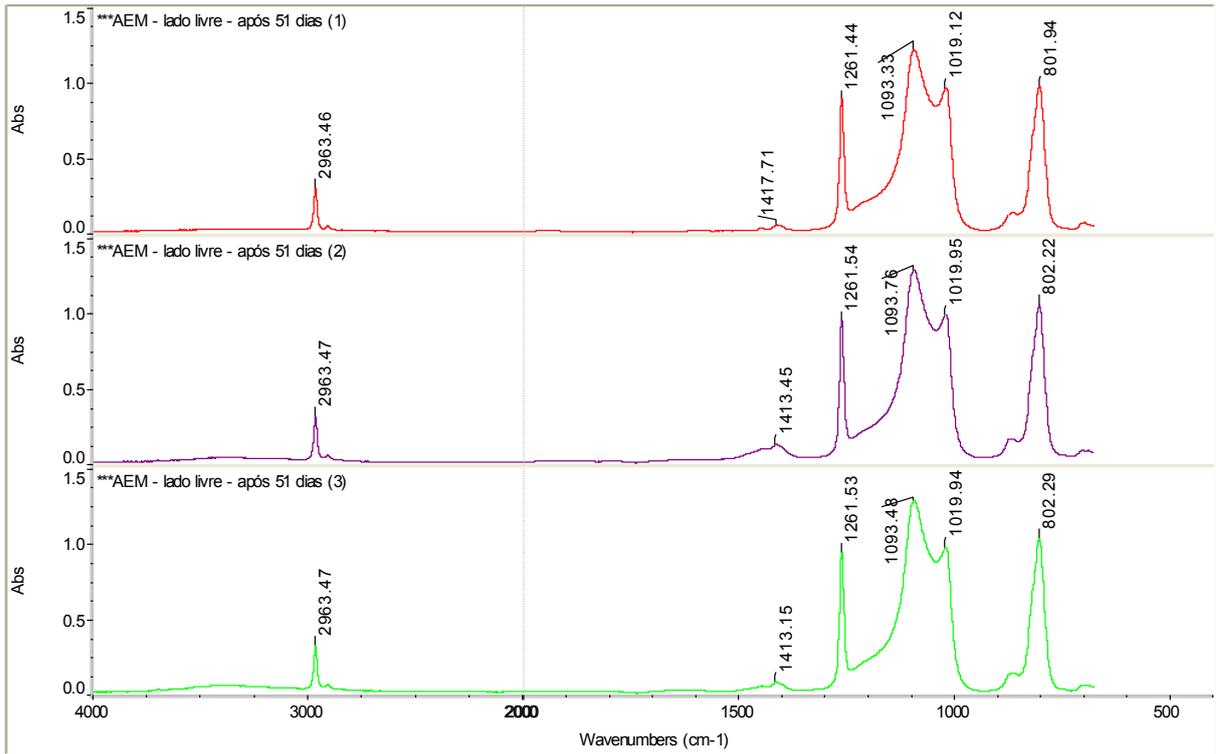


Figura 30A: Espectros FTIR comparativos da superfície da amostra AEM após 51 dias da retirada do estresse (parte do anel que ficou livre de contato com outro material).

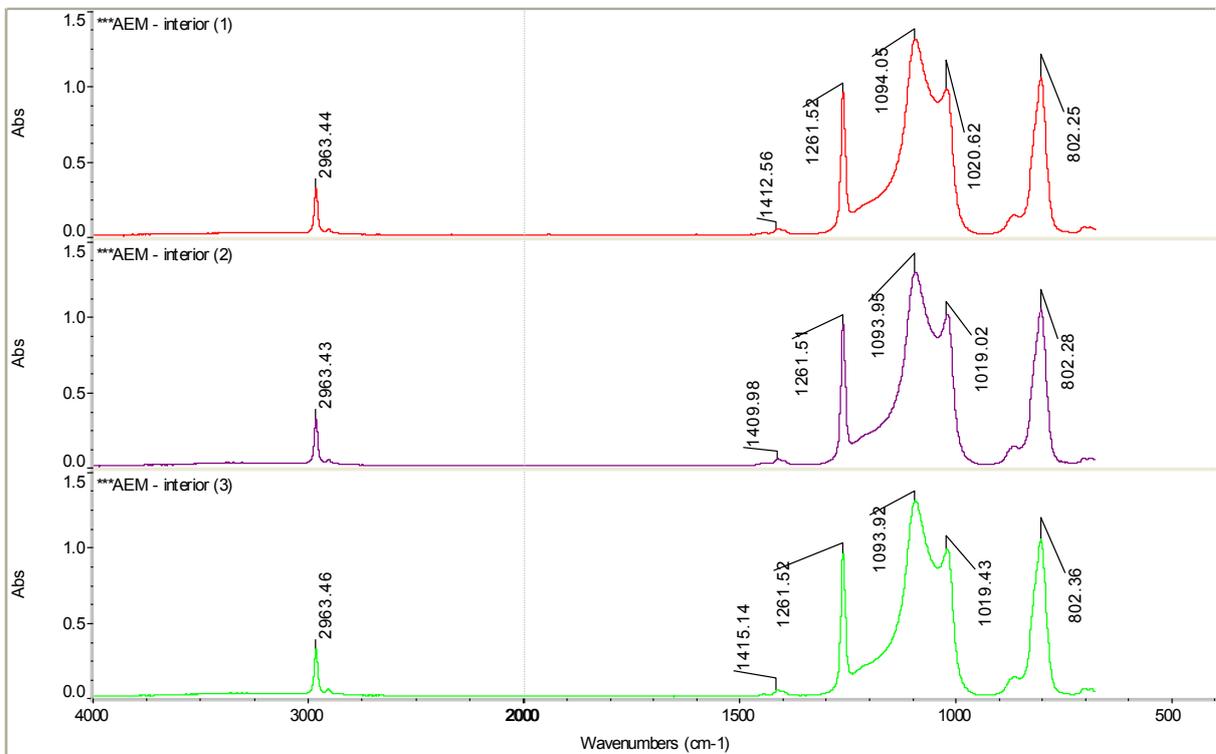


Figura 31A: Espectros FTIR comparativos do interior da amostra AEM.

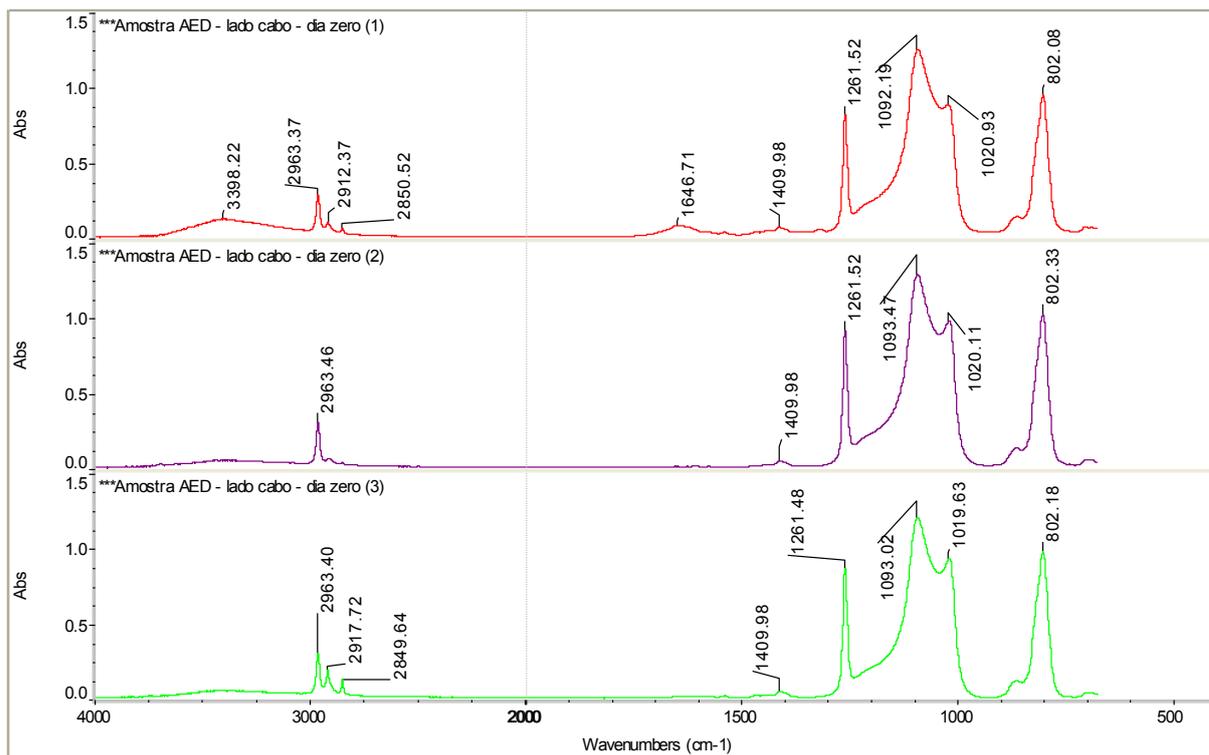


Figura 32A: Espectros FTIR comparativos da superfície da amostra AED no dia zero da retirada do estresse (parte do anel que ficou em contato com o cabo coberto).

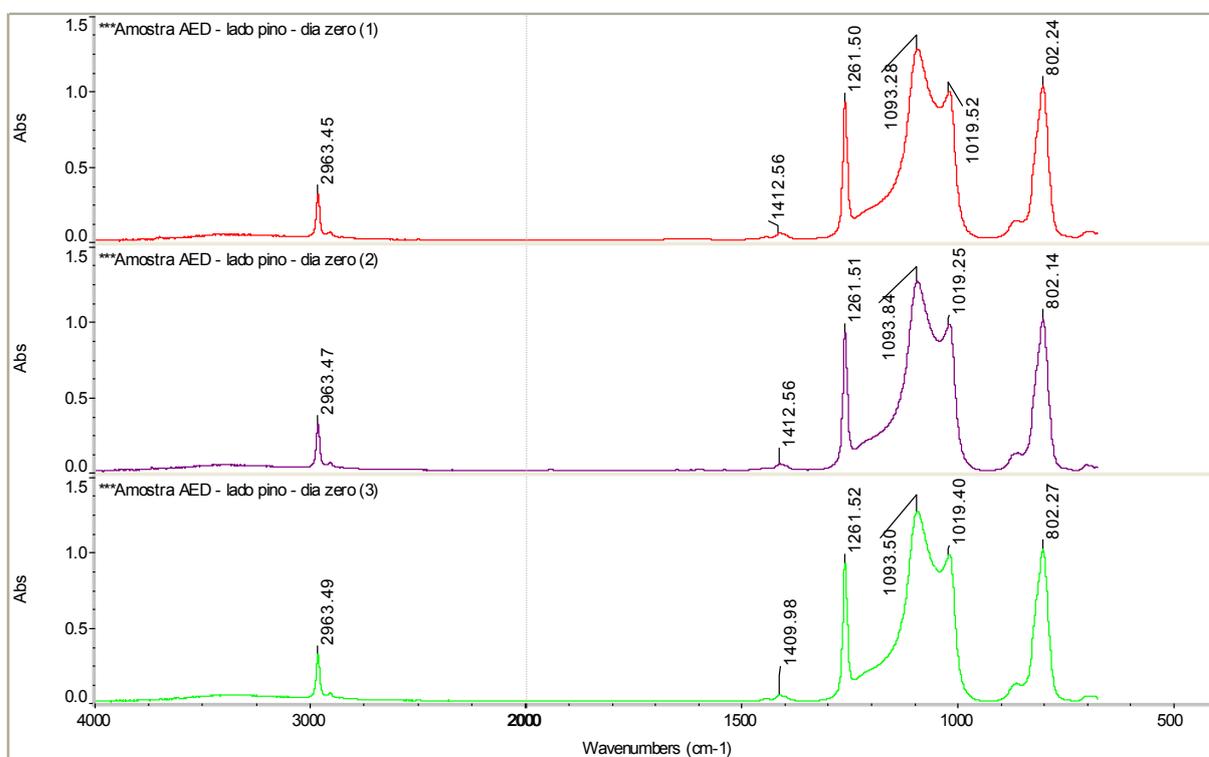


Figura 33A: Espectros FTIR comparativos da superfície da amostra AED no dia zero da retirada do estresse (parte do anel que ficou em contato com o isolador tipo pino).

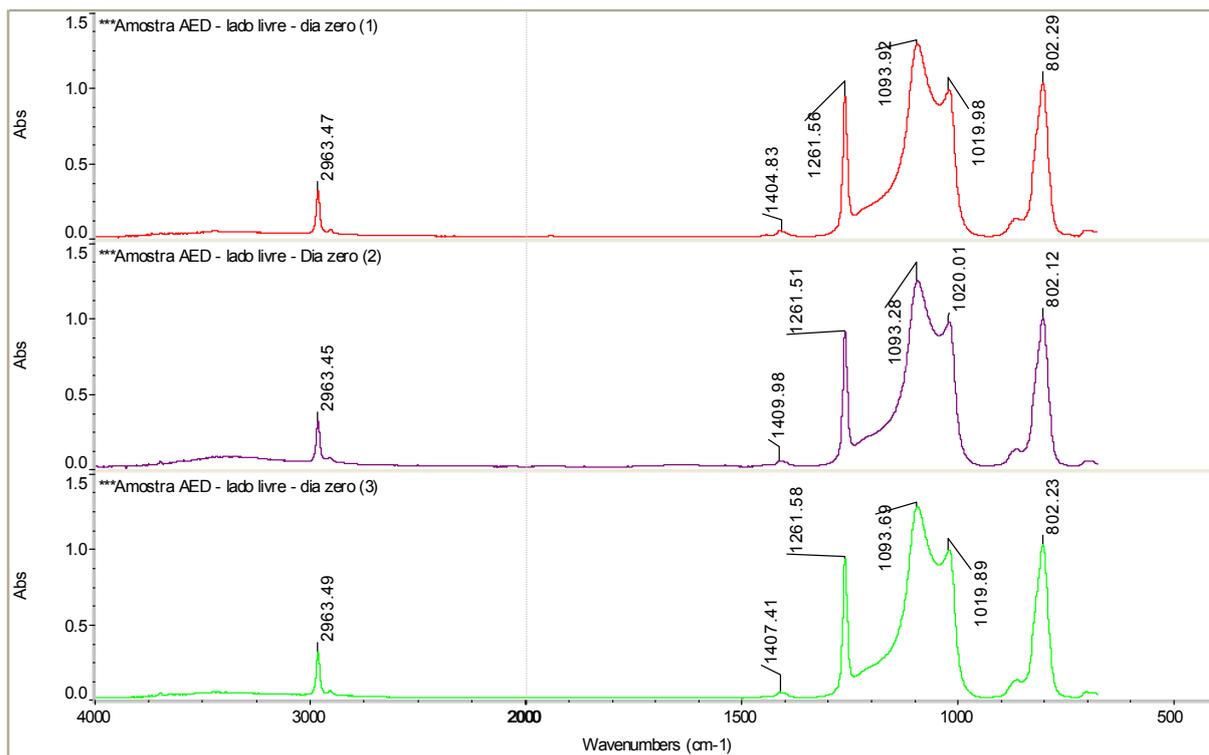


Figura 34A: Espectros FTIR comparativos da superfície da amostra AED no dia zero da retirada do estresse (parte do anel que ficou livre de contato com outro material).

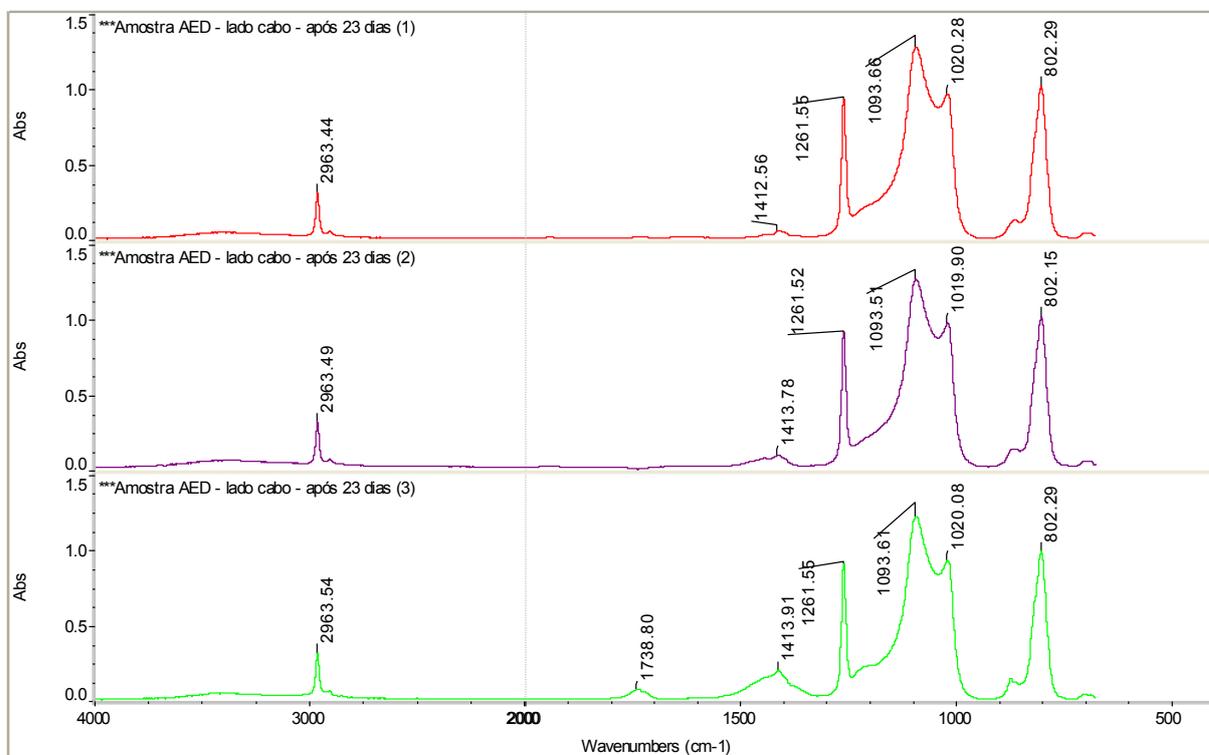


Figura 35A: Espectros FTIR comparativos da superfície da amostra AED após 23 dias da retirada do estresse (parte do anel que ficou em contato com o cabo coberto).

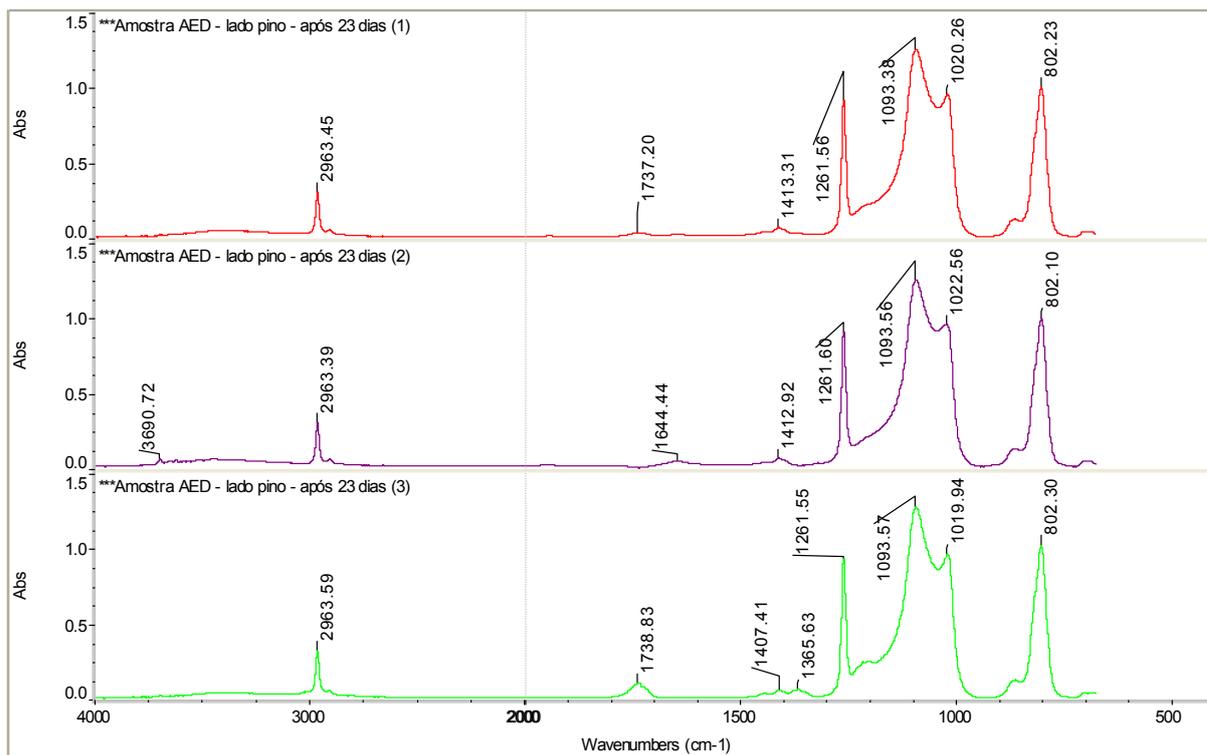


Figura 36A: Espectros FTIR comparativos da superfície da amostra AED após 23 dias da retirada do estresse (parte do anel que ficou em contato com o isolador tipo pino).

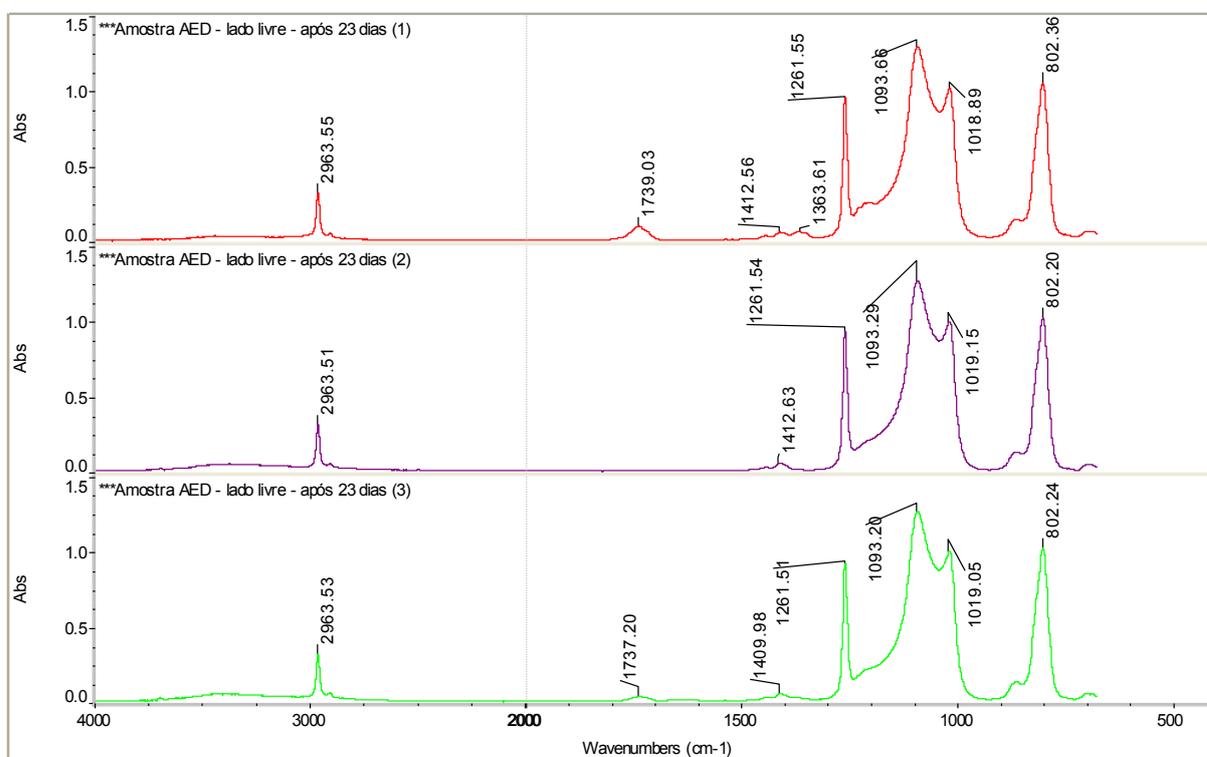


Figura 37A: Espectros FTIR comparativos da superfície da amostra AED após 23 dias da retirada do estresse (parte do anel que ficou livre de contato com outro material).

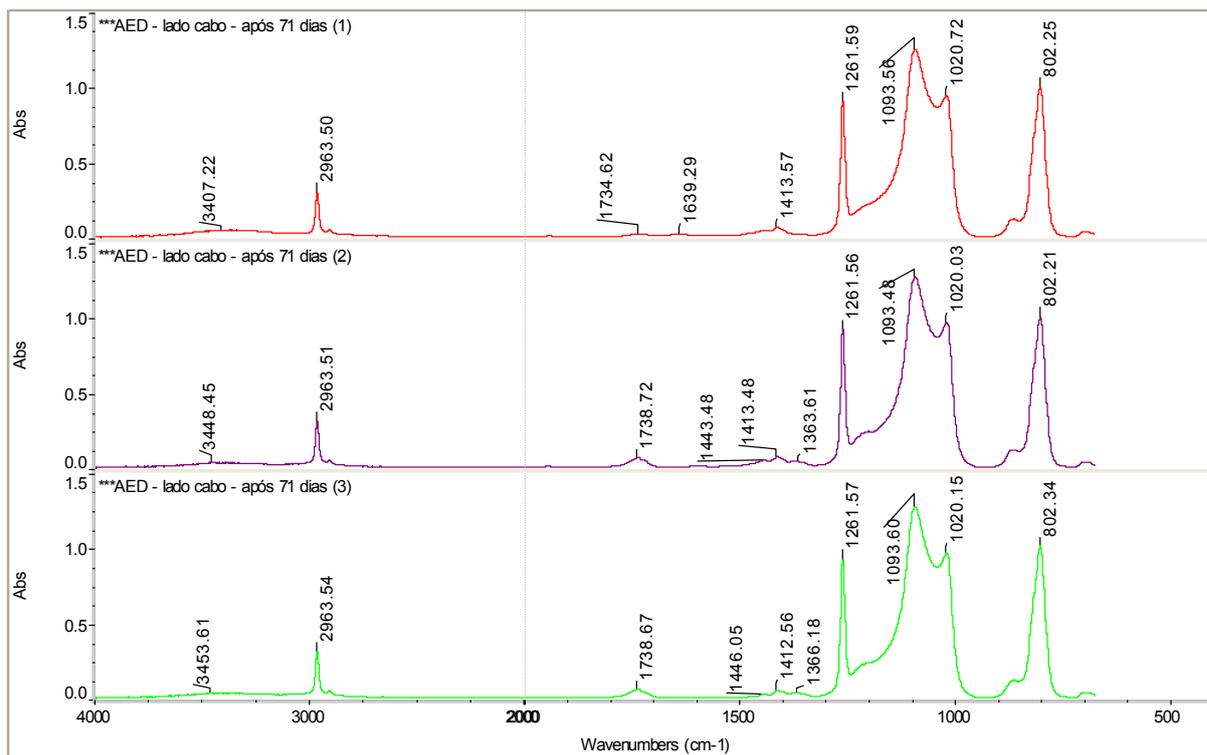


Figura 38A: Espectros FTIR comparativos da superfície da amostra AED após 71 dias da retirada do estresse (parte do anel que ficou em contato com o cabo coberto).

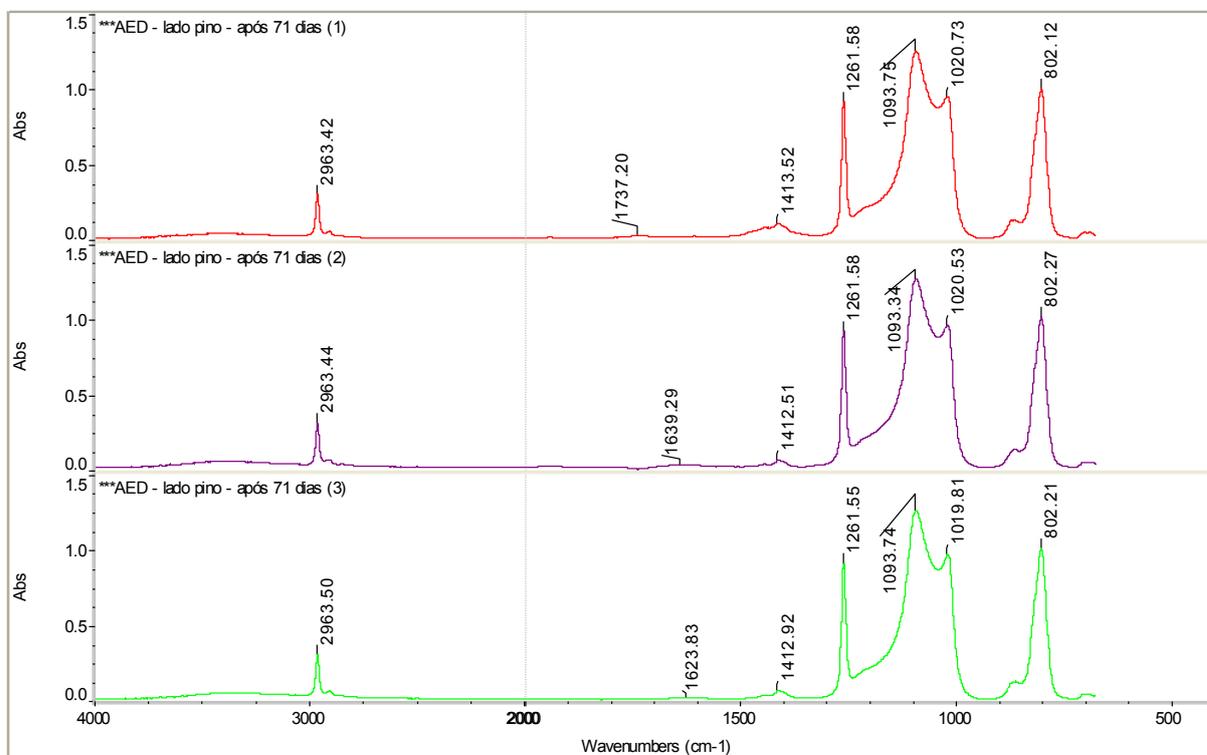


Figura 39A: Espectros FTIR comparativos da superfície da amostra AED após 71 dias da retirada do estresse (parte do anel que ficou em contato com o isolador tipo pino).

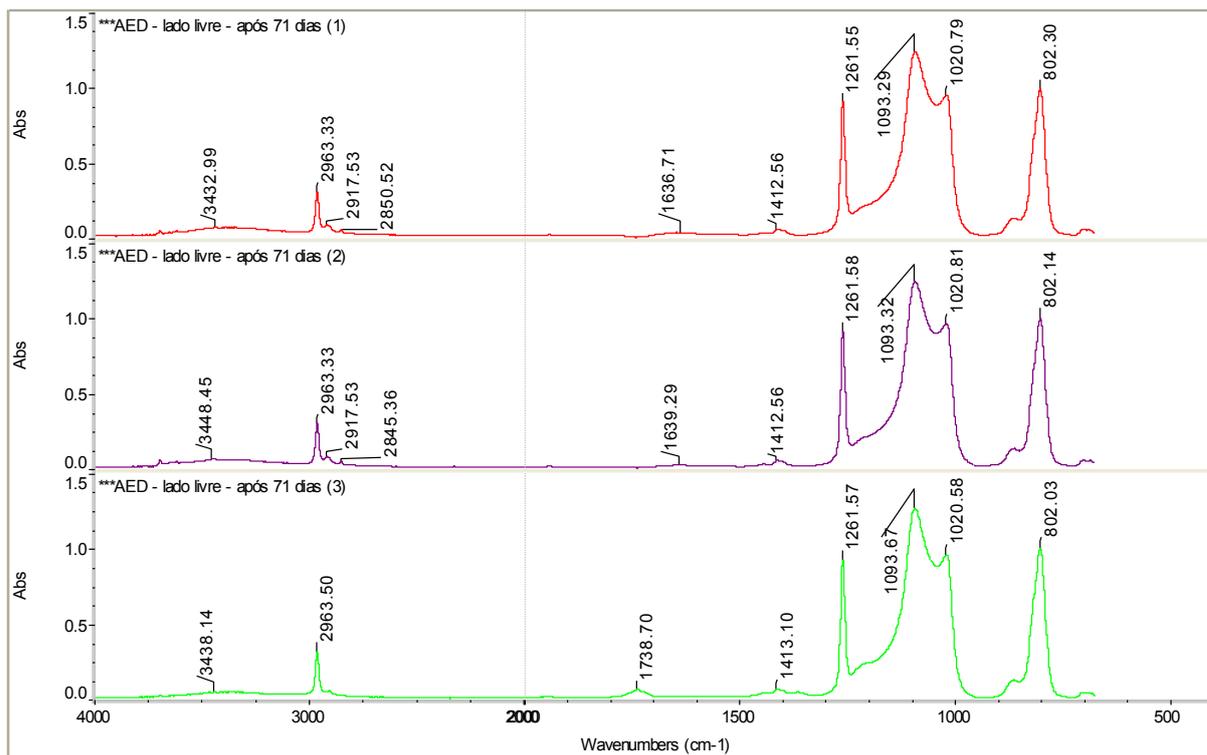


Figura 40A: Espectros FTIR comparativos da superfície da amostra AED após 71 dias da retirada do estresse (parte do anel que ficou livre de contato com outro material).

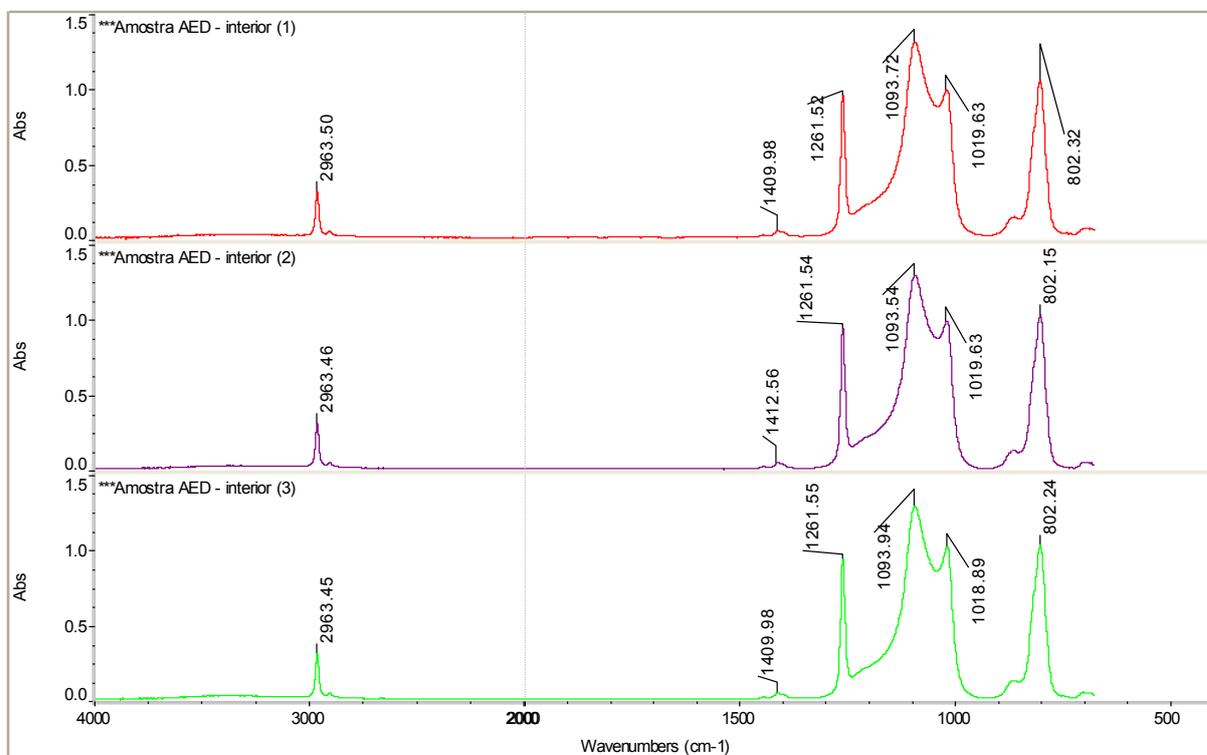


Figura 41A: Espectros FTIR comparativos do interior da amostra AED.

As fotografias relacionadas ao teste de hidrofobicidade, com a medida do ângulo interno (θ_c) obtida por meio do *software* Adobe Illustrator CC, são apresentadas nas Figuras 42A a 49A.

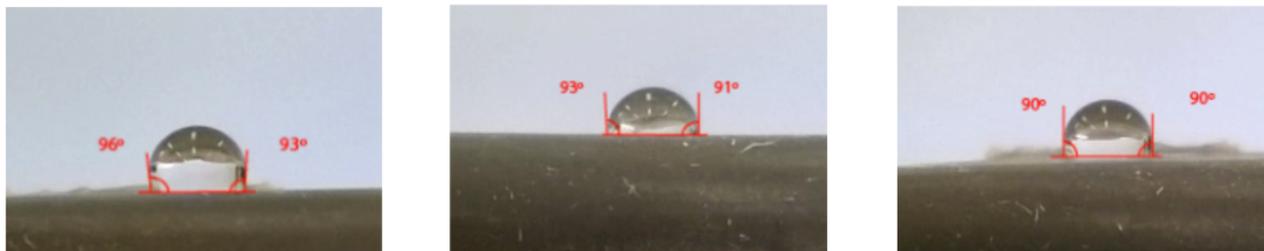


Figura 42A: Fotografias do teste de hidrofobicidade para a amostra AN .

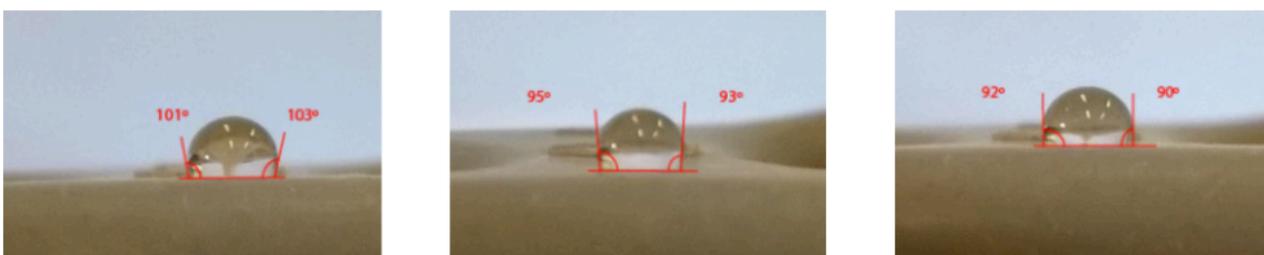


Figura 43A: Fotografias do teste de hidrofobicidade para a amostra AS.

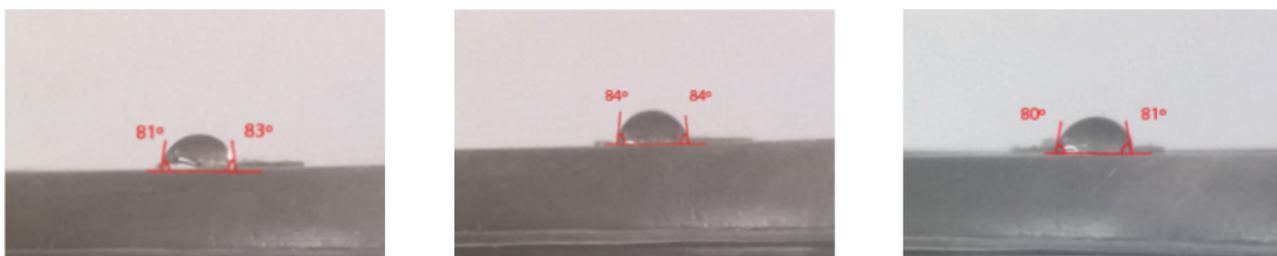


Figura 44A: Fotografias do teste de hidrofobicidade para a amostra AEM no dia que foi retirada do estresse (dia zero).

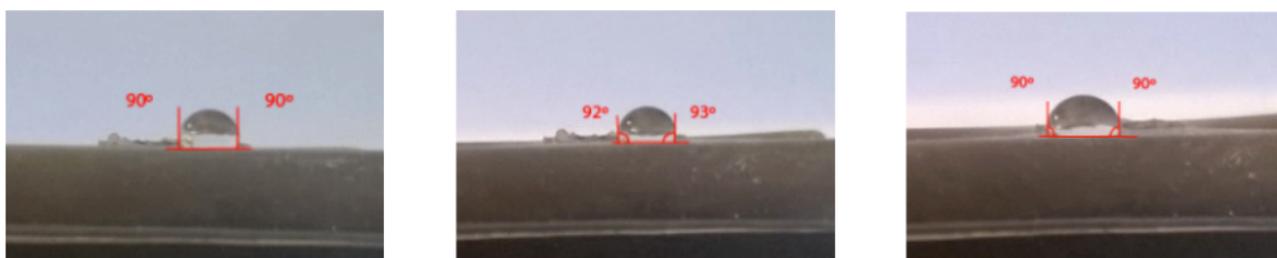


Figura 45A: Fotografias do teste de hidrofobicidade para a amostra AEM após 8 dias que foi retirada do estresse.

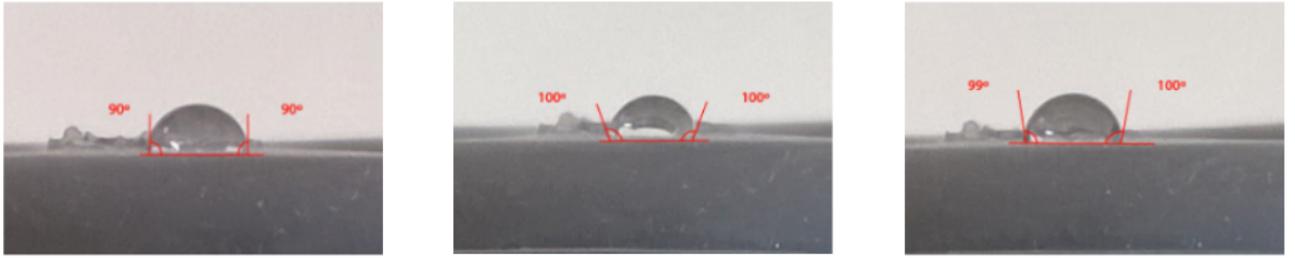


Figura 46A: Fotografias do teste de hidrofobicidade para a amostra AEM após 51 dias que foi retirada do estresse.

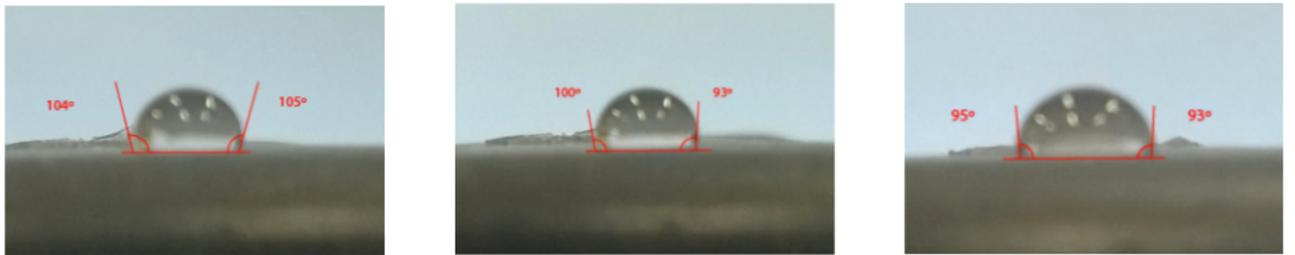


Figura 47A: Fotografias do teste de hidrofobicidade para a amostra AED no dia que foi retirada do estresse (dia zero).

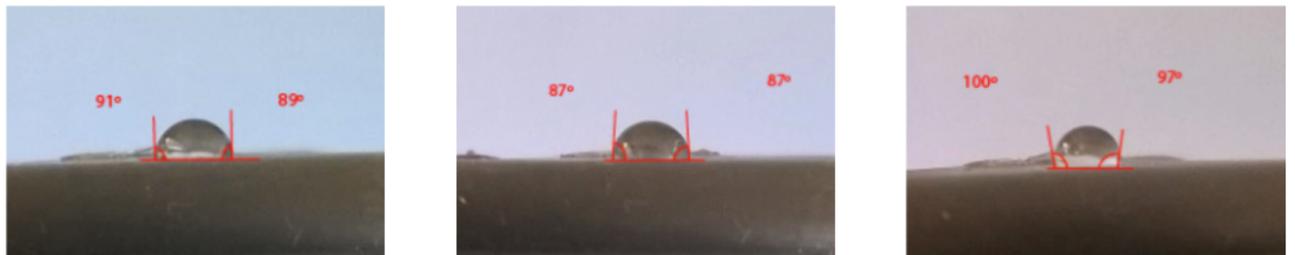


Figura 48A: Fotografias do teste de hidrofobicidade para a amostra AED após 8 dias que foi retirada do estresse.



Figura 49A: Fotografias do teste de hidrofobicidade para a amostra AED após 71 dias que foi retirada do estresse.

As curvas TGA e DrTGA para as amostras AN, AS, ACX, ACD, AEM e AED são apresentadas nas Figuras 50A a 55A.

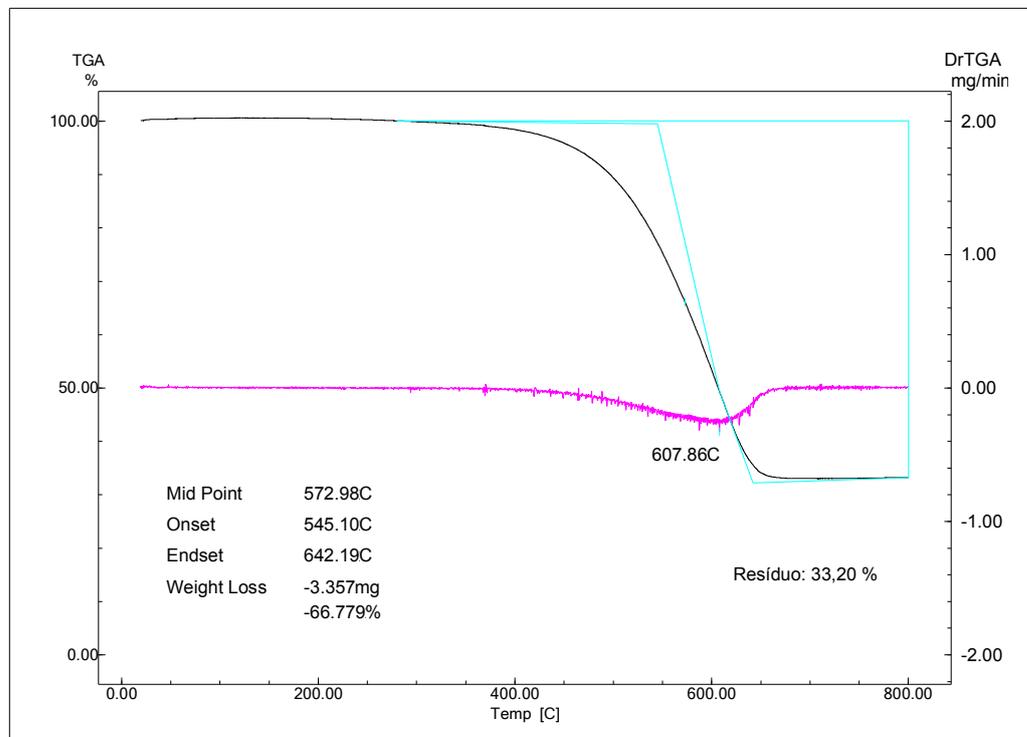


Figura 50A: Curvas TGA e DrTGA para a amostra AN.

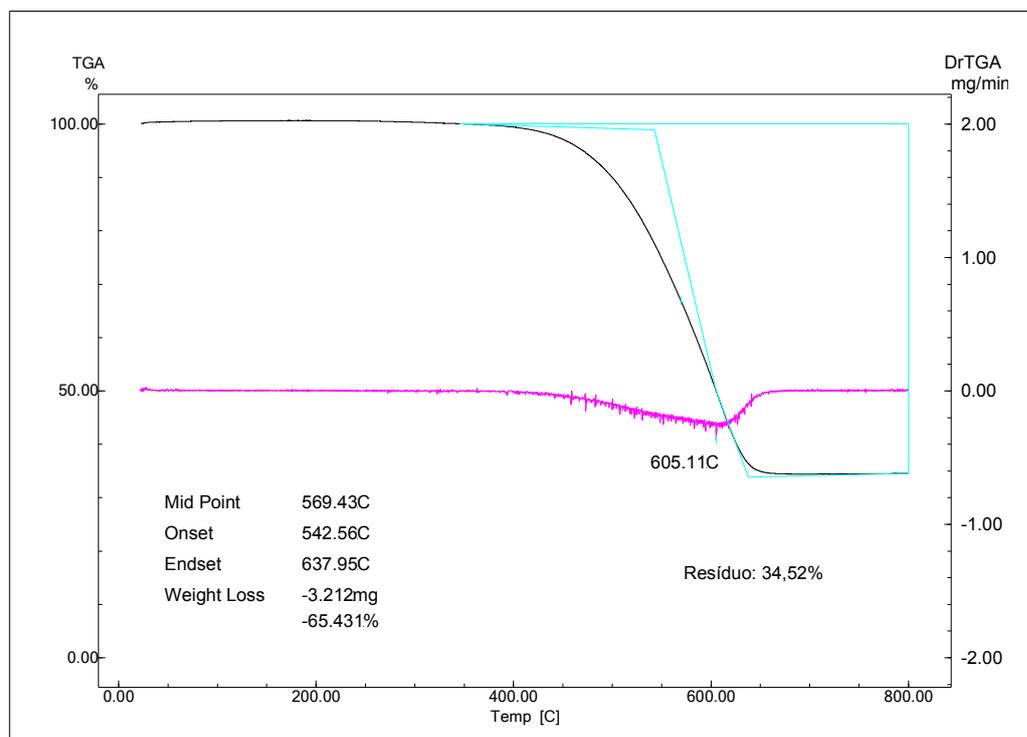


Figura 51A: Curvas TGA e DrTGA para a amostra AS.

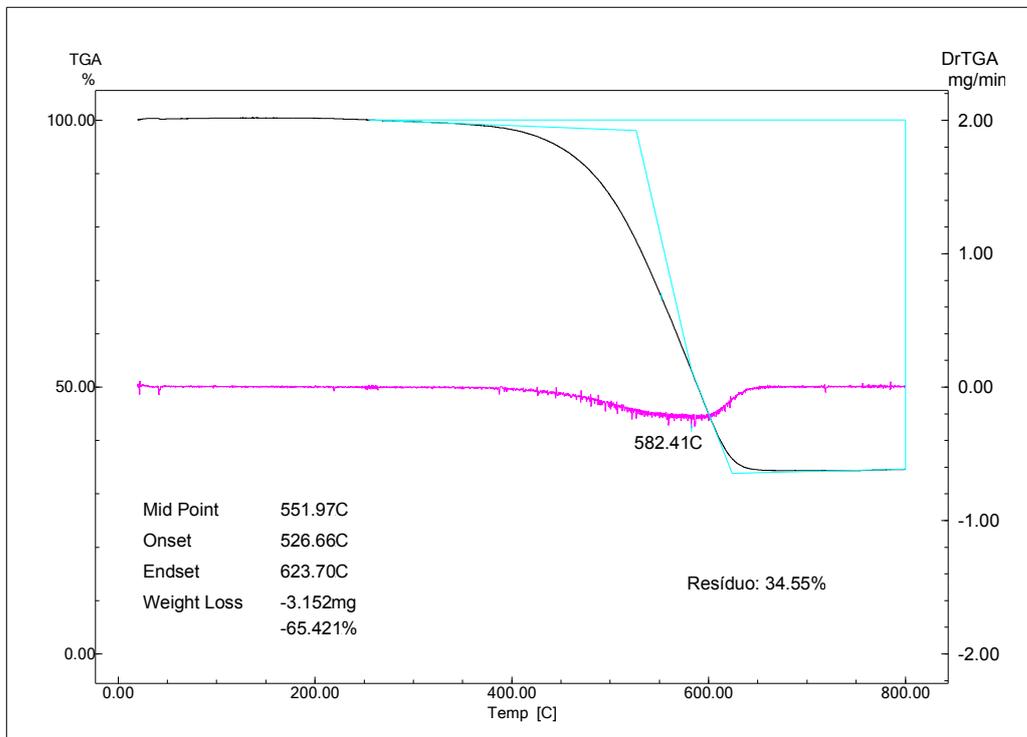


Figura 52A: Curvas TGA e DrTGA para a amostra ACX.

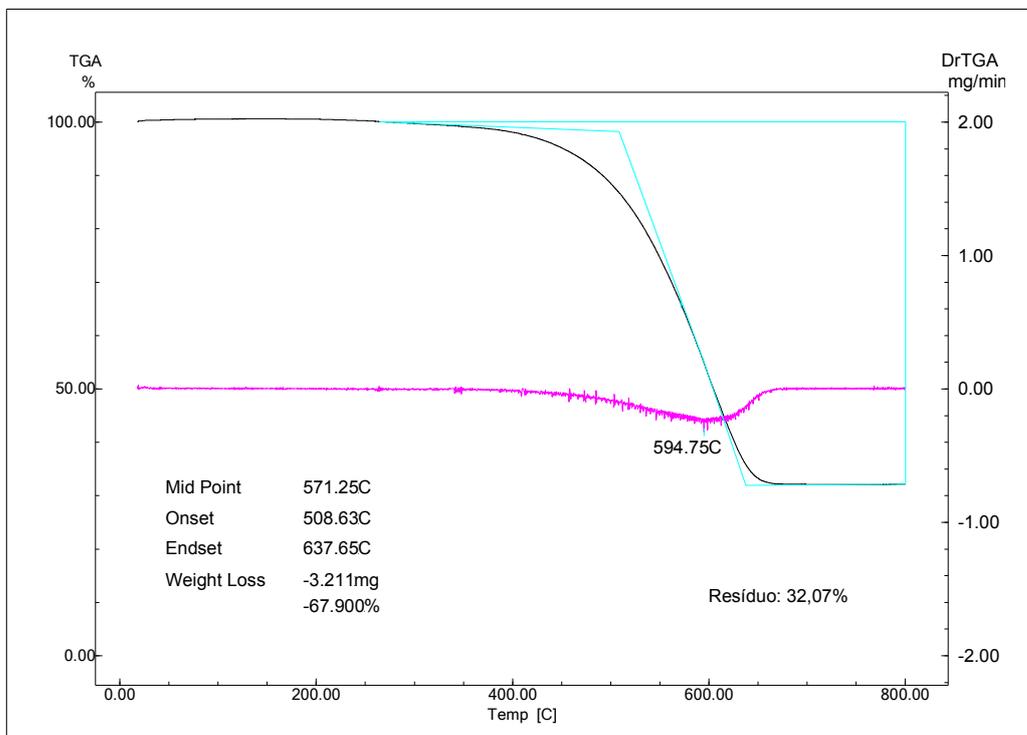


Figura 53A: Curvas TGA e DrTGA para a amostra ACD.

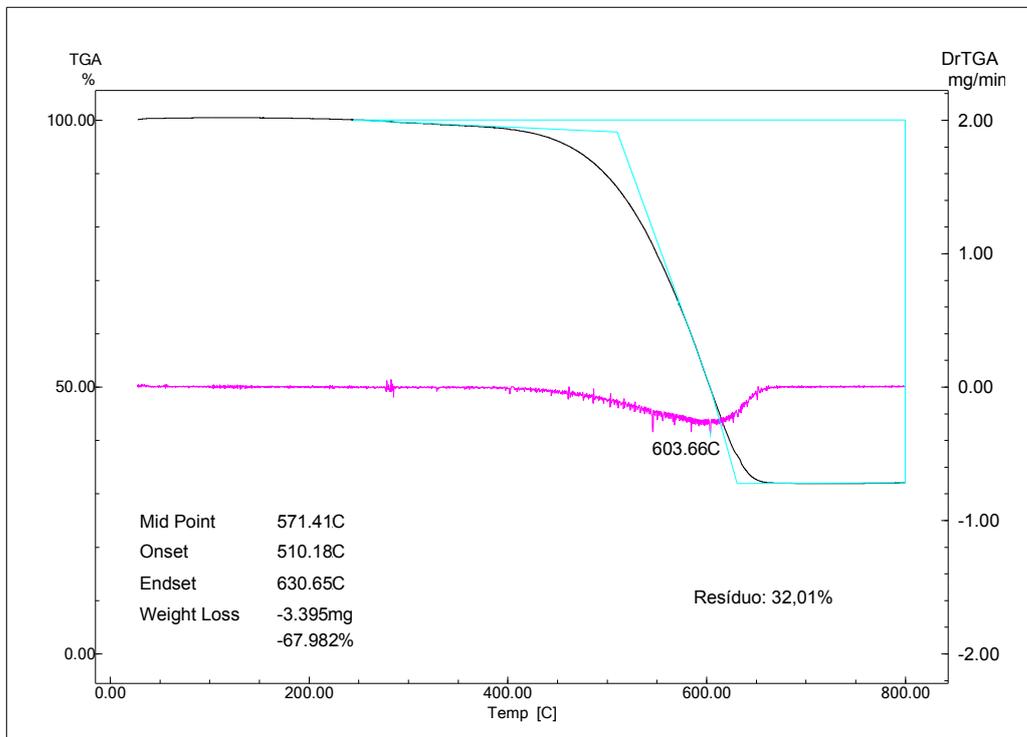


Figura 54A: Curvas TGA e DrTGA para a amostra AEM.

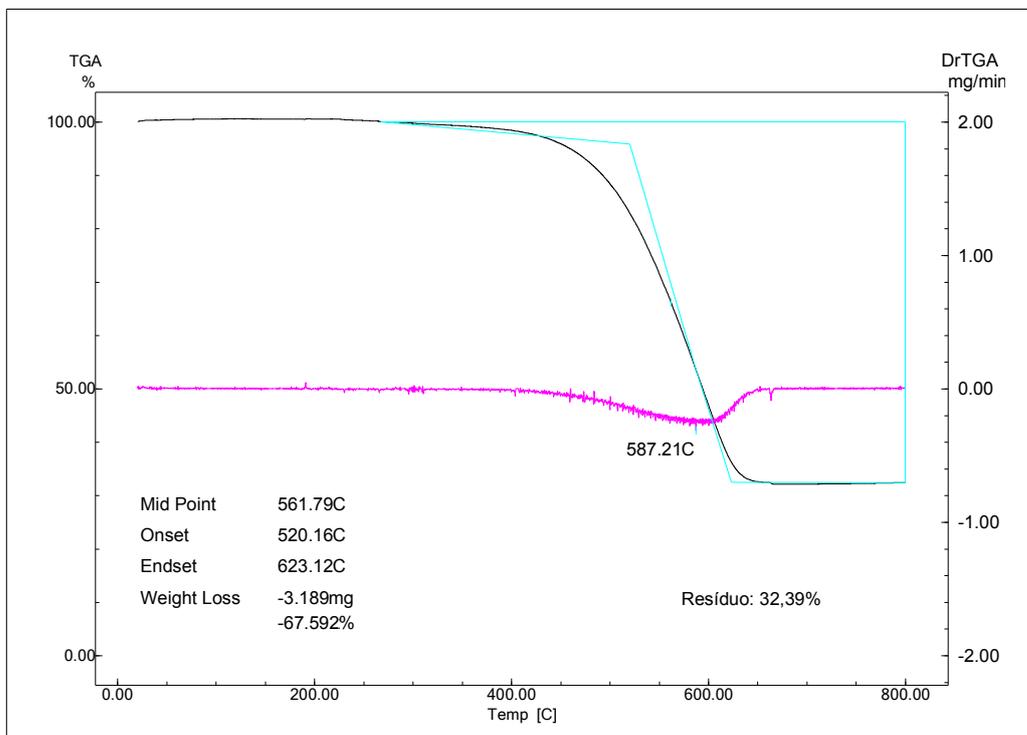


Figura 55A: Curvas TGA e DrTGA para a amostra AED.

As curvas DSC para as amostras AN, AS, ACX, ACD, AEM e AED são apresentadas nas Figuras 56A a 61A.

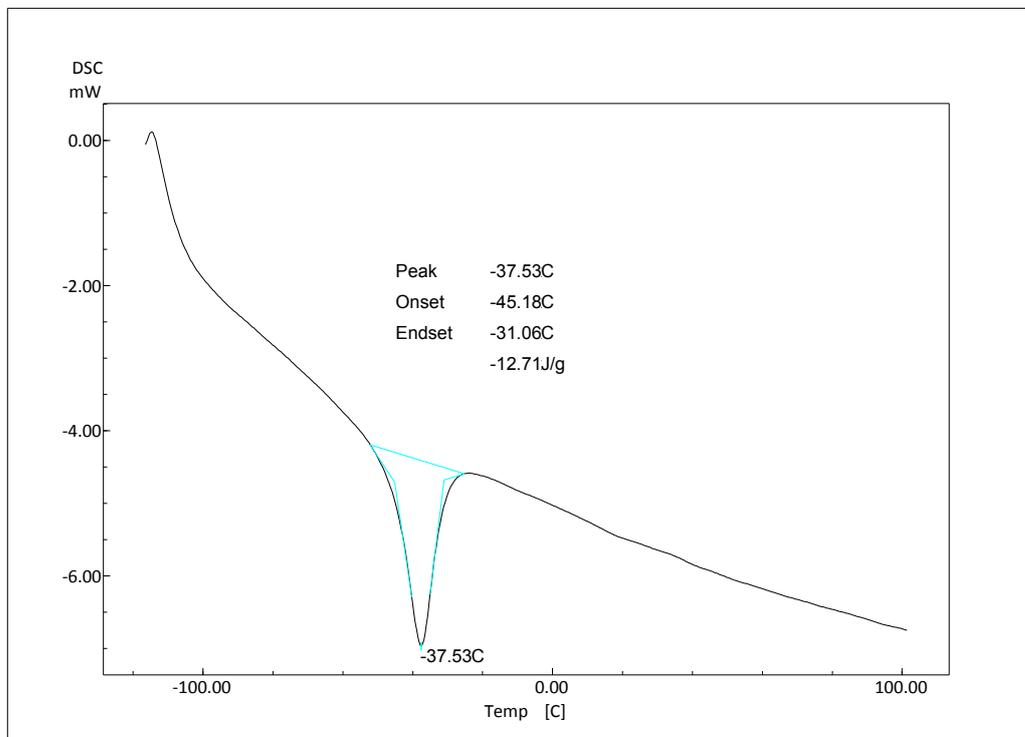


Figura 56A: Curva DSC para a amostra AN.

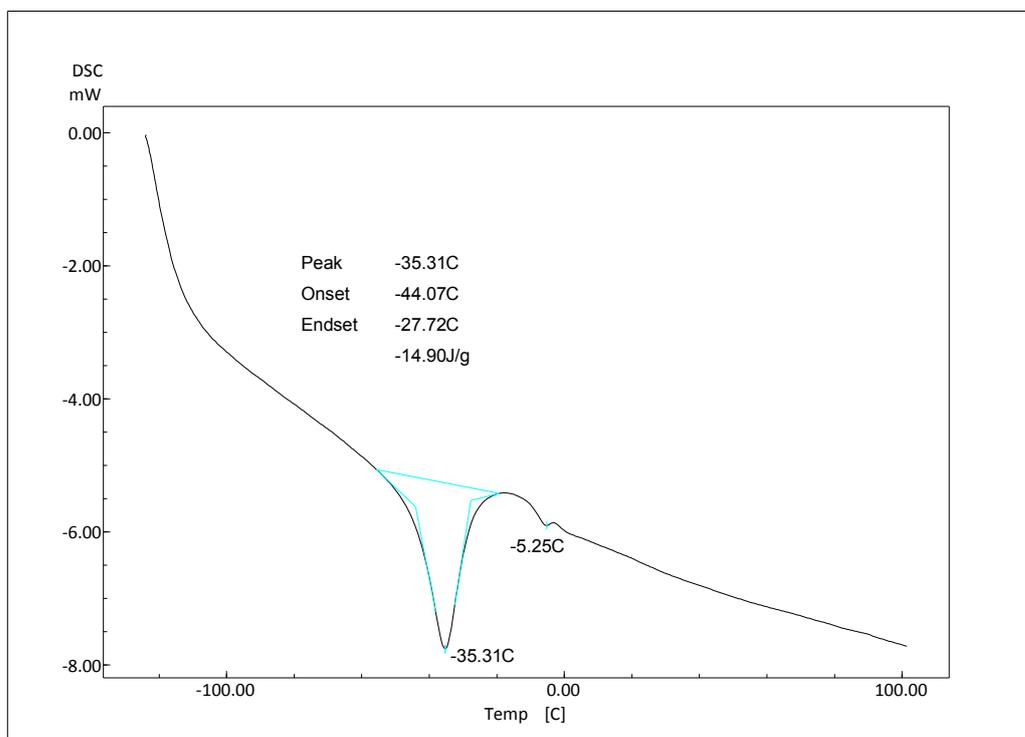


Figura 57A: Curva DSC para a amostra AS.

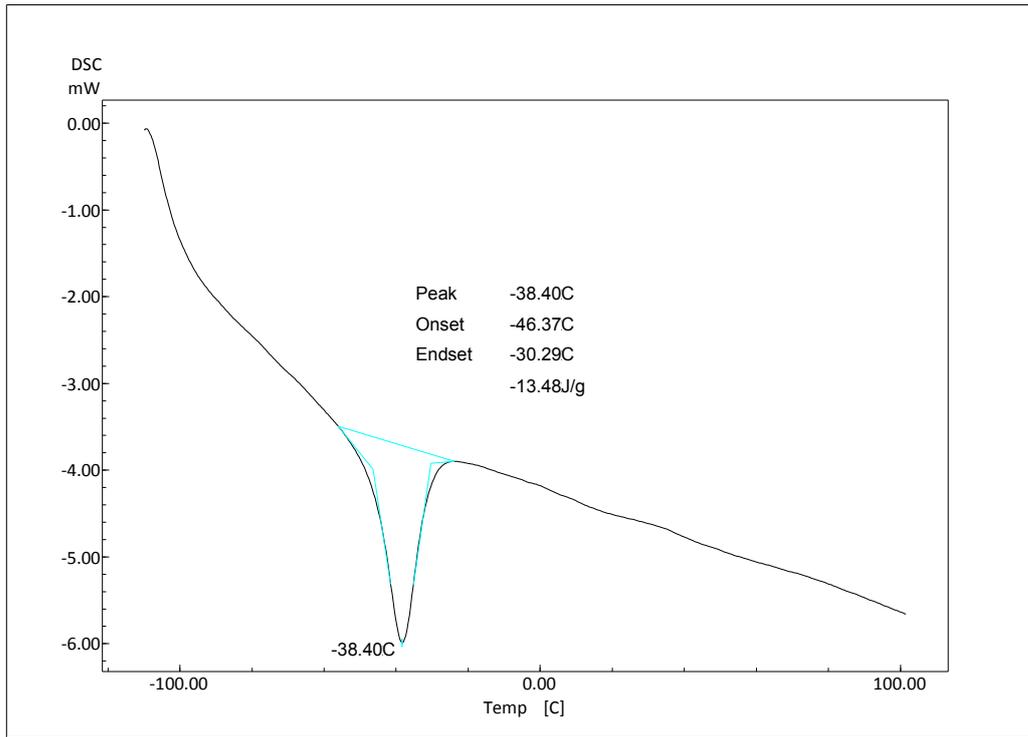


Figura 58A: Curva DSC para a amostra ACX.

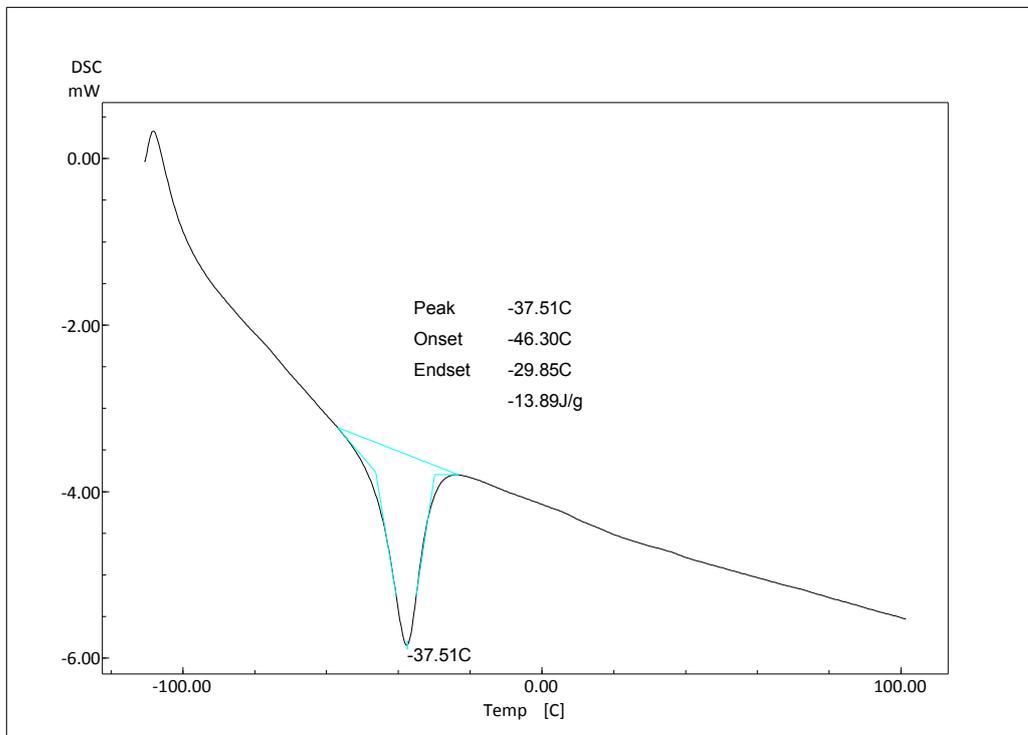


Figura 59A: Curva DSC para a amostra ACD.

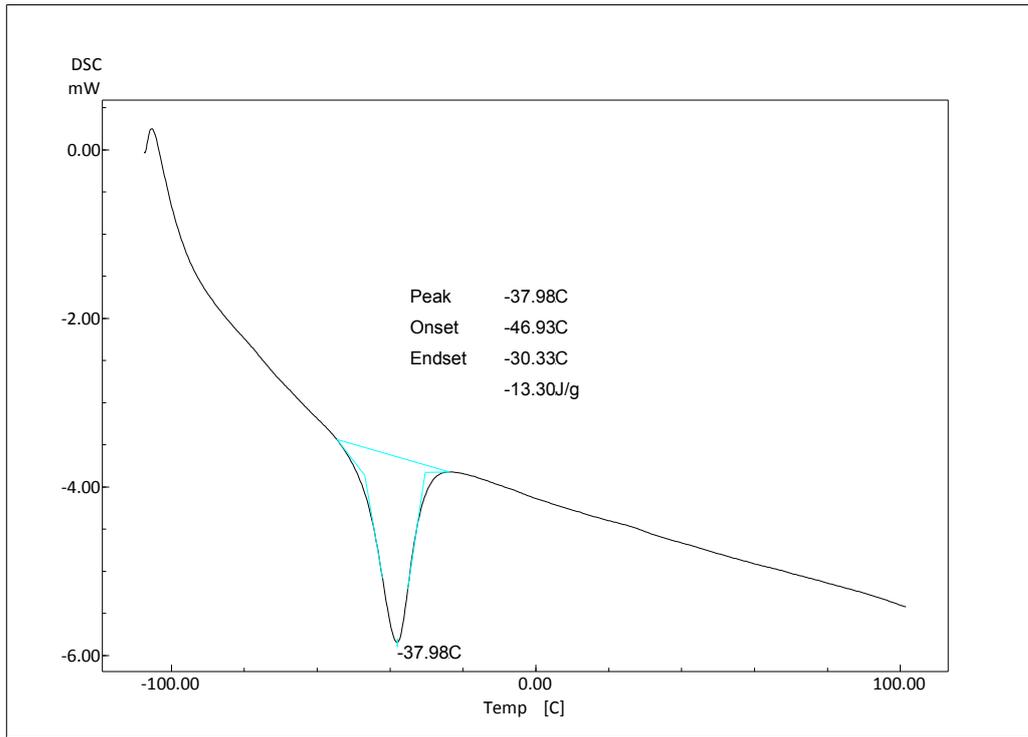


Figura 60A: Curva DSC para a amostra AEM.

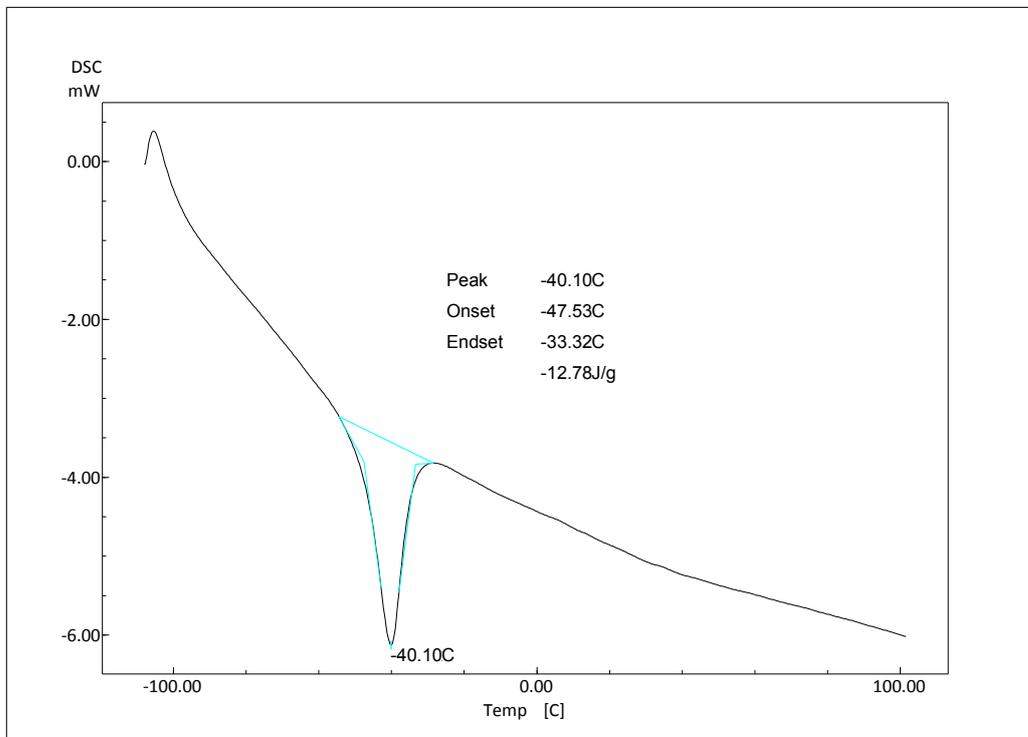


Figura 61A: Curva DSC para a amostra AED.

As micrografias obtidas por MEV para as amostras AN, AS, ACX, ACD, AEM e AED são apresentadas nas Figuras 62A a 67A.

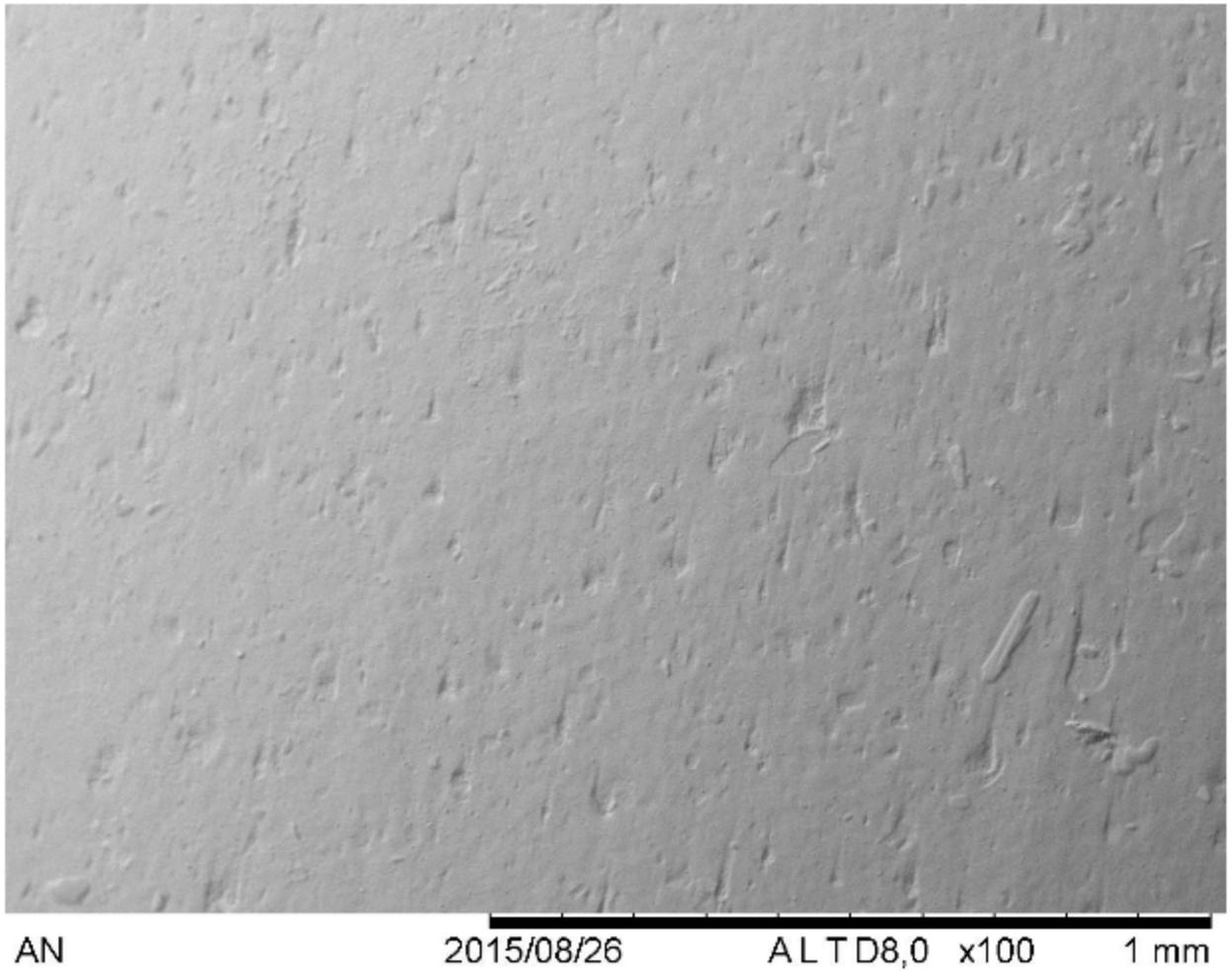
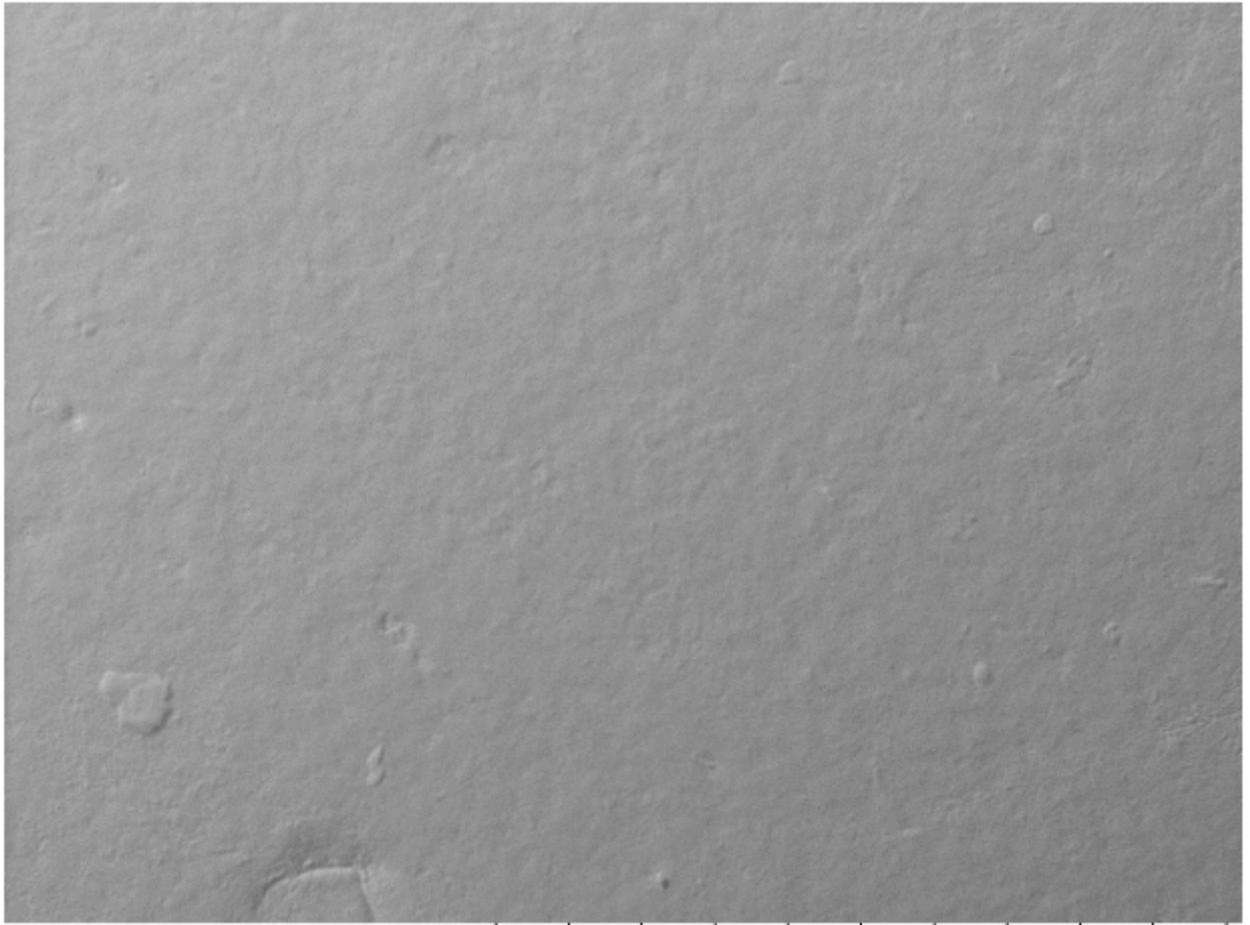


Figura 62A: Micrografia para a amostra AN.



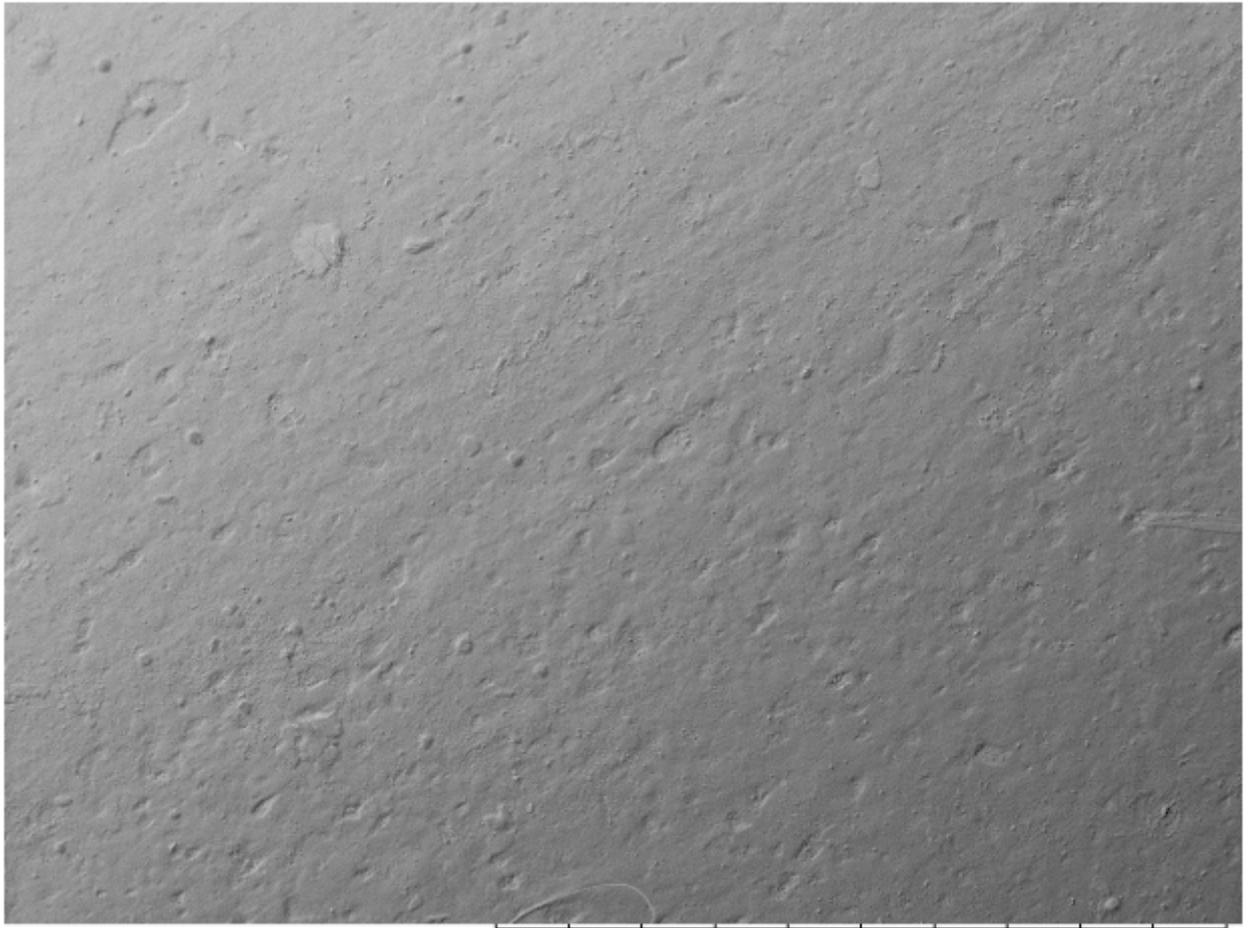
AS0019

2015/08/26

ALTD9,3 x100

1 mm

Figura 63A: Micrografia para a amostra AS.



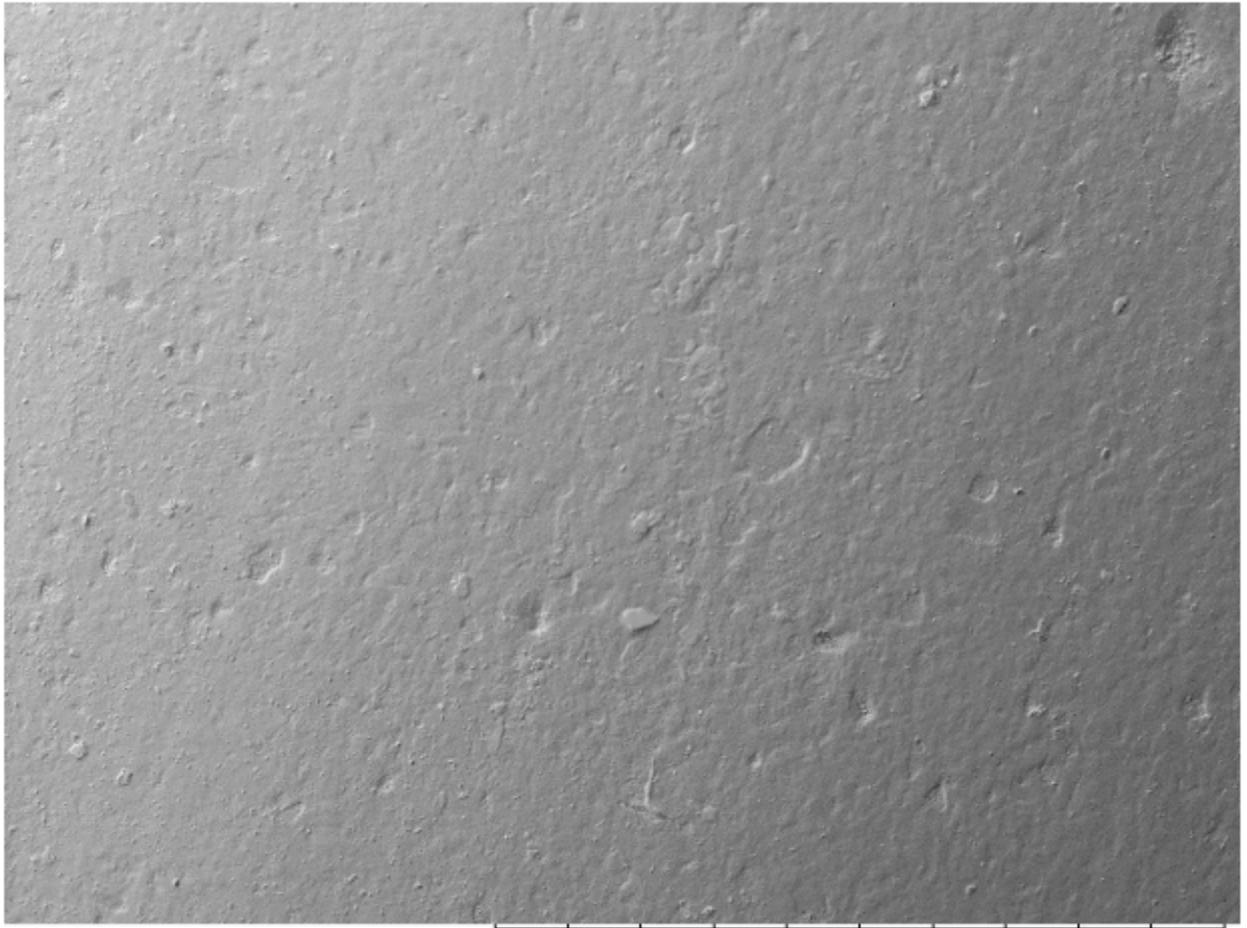
ACX

2015/08/26

ALTD8,9 x100

1 mm

Figura 64A: Micrografia para a amostra ACX.



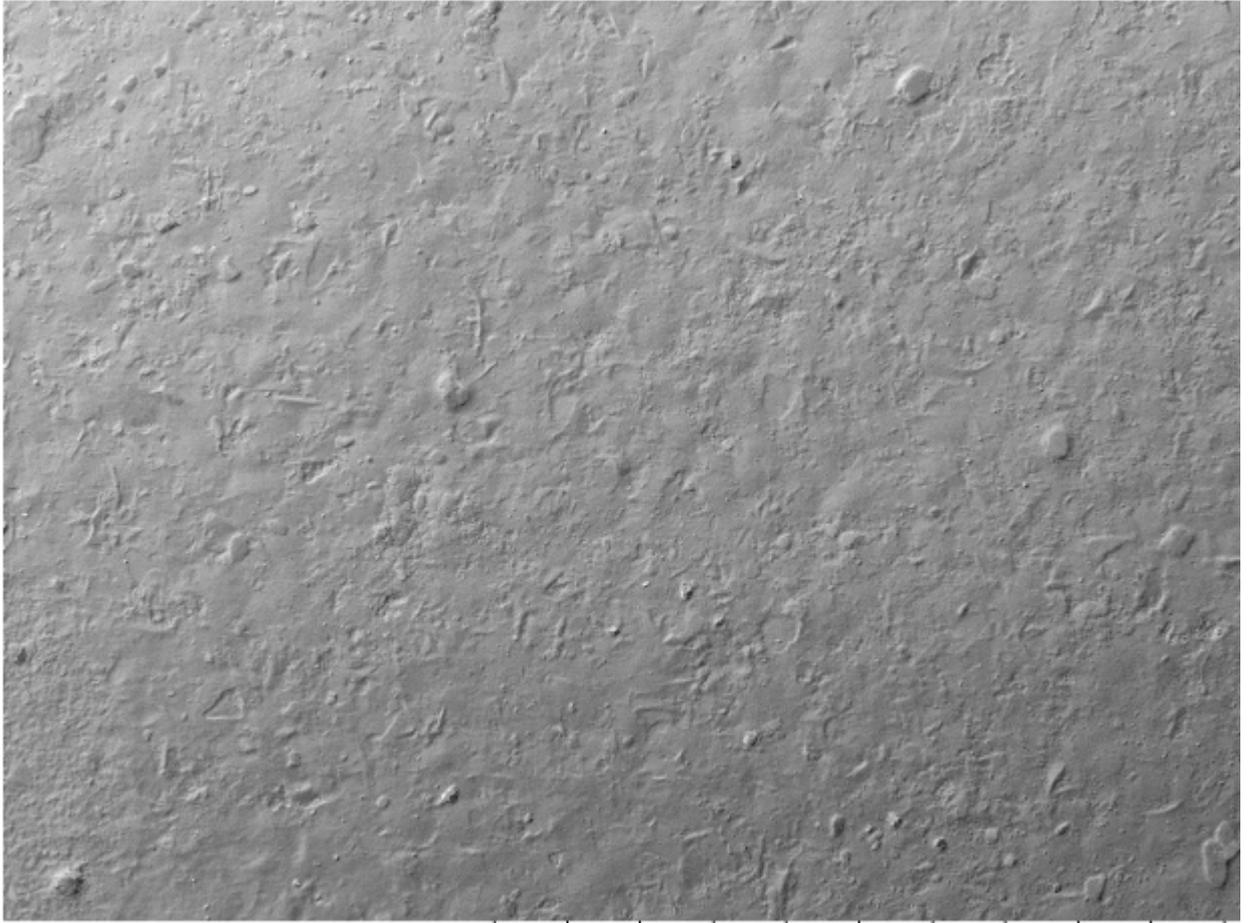
ACD

2015/09/23

ALTD8,5 x100

1 mm

Figura 65A: Micrografia para a amostra ACD.



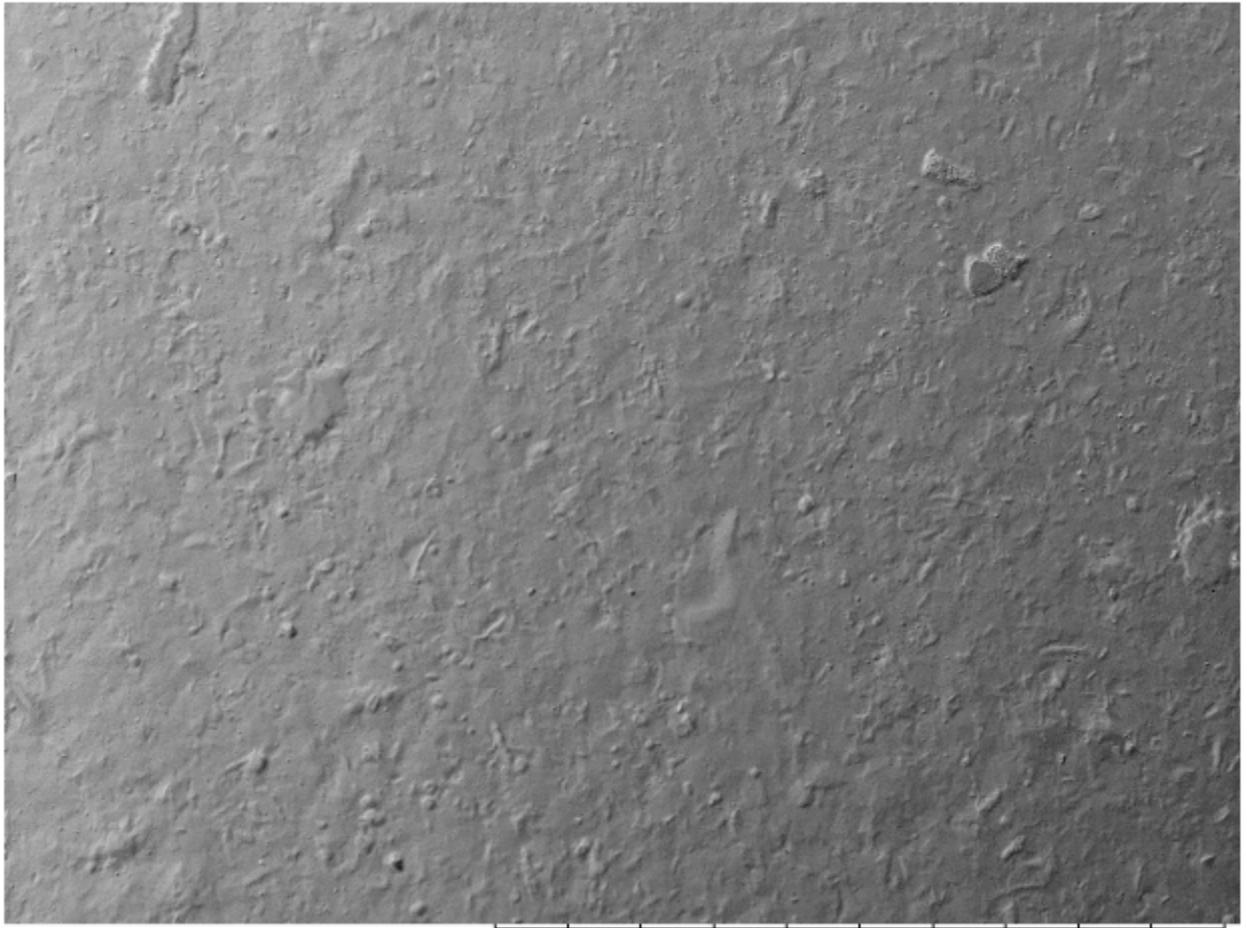
AEM

2015/09/23

ALTD8,3 x100

1 mm

Figura 66A: Micrografia para a amostra AEM.



AED

2015/09/23

ALTD8,4 x100

1 mm

Figura 67A: Micrografia para a amostra AEM.

ANEXO B – Resultados referentes aos Espaçadores Losangulares

Os espectros FTIR para todas as amostras de espaçador utilizadas neste trabalho são apresentados nas Figuras 1B a 8B:

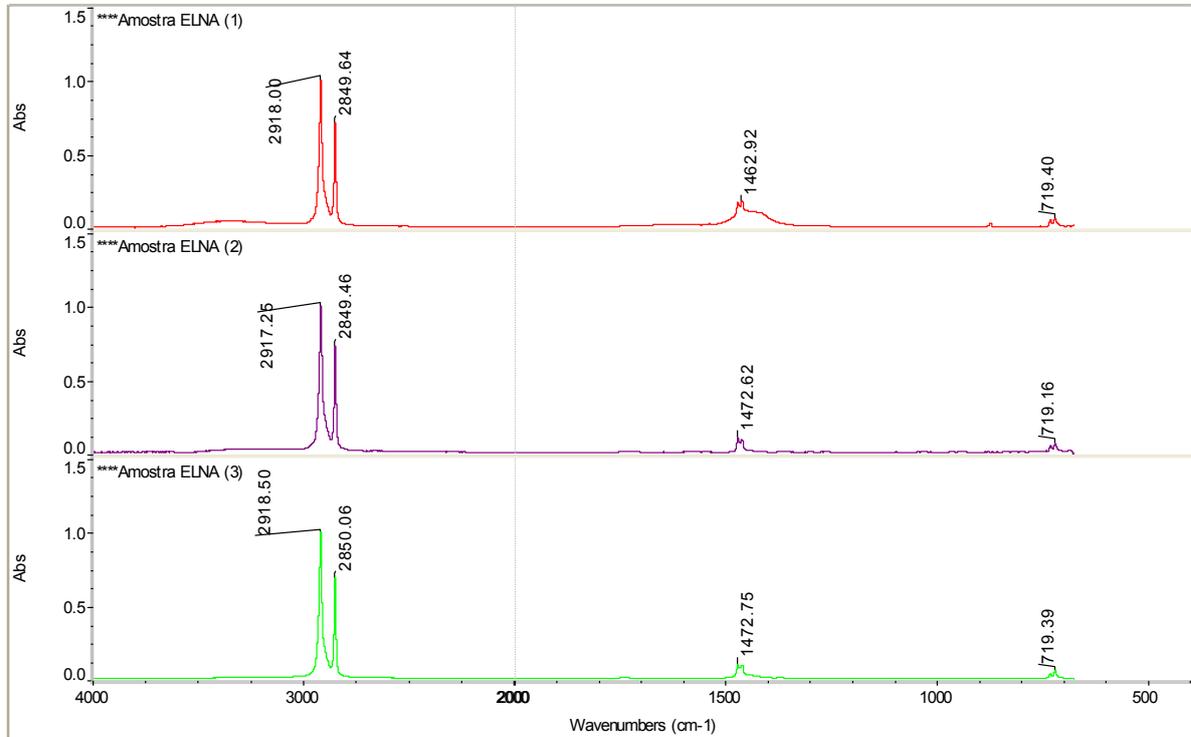


Figura 1B: Espectros FTIR comparativos da superfície da amostra ELNA.

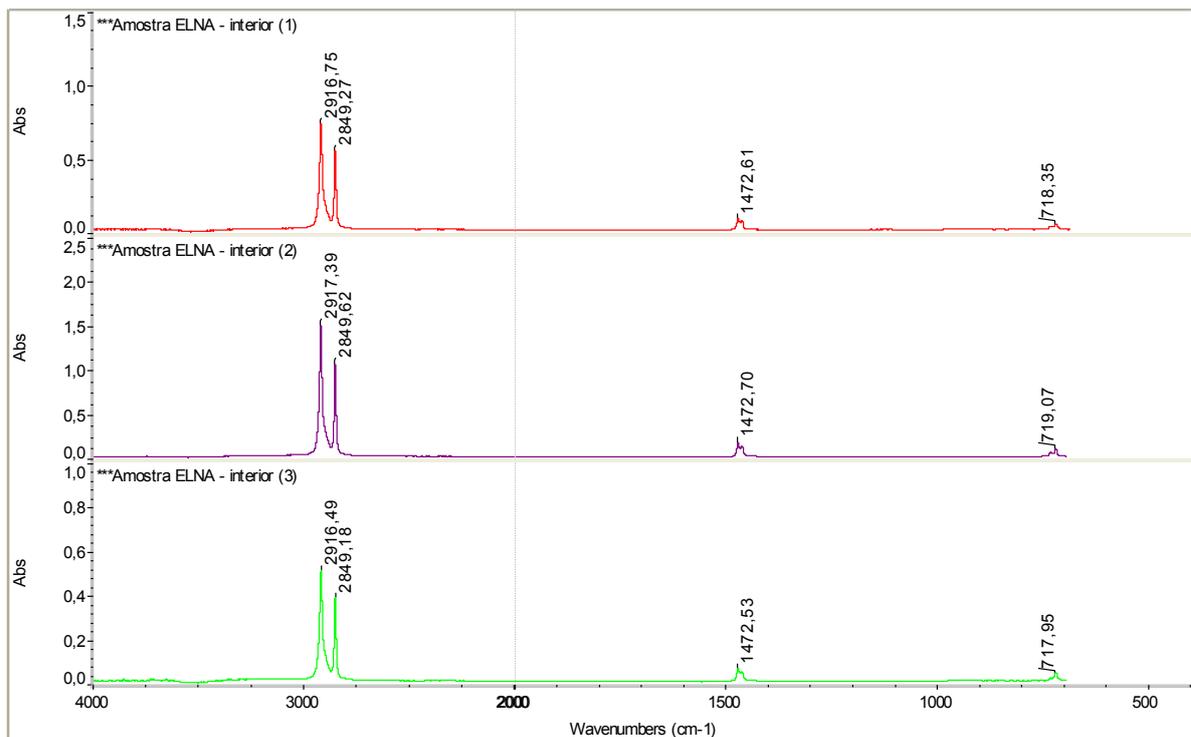


Figura 2B: Espectros FTIR comparativos do interior da amostra ELNA.

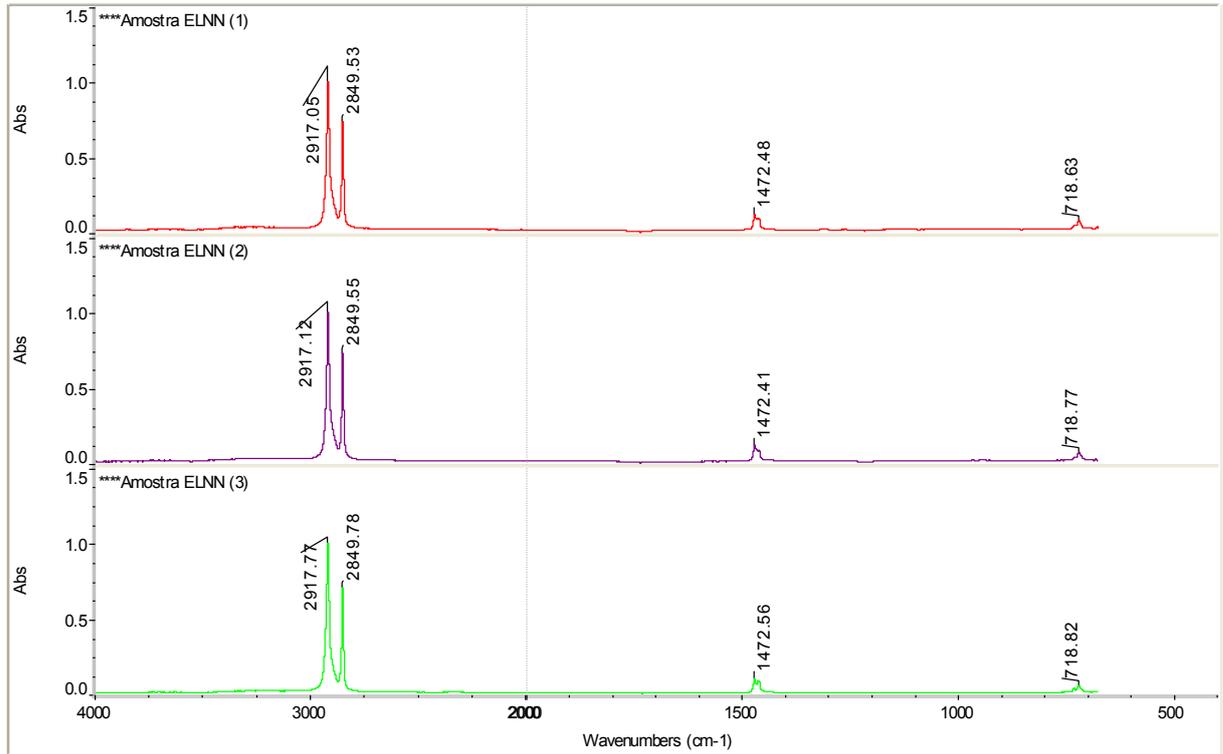


Figura 3B: Espectros FTIR comparativos da superfície da amostra ELNN.

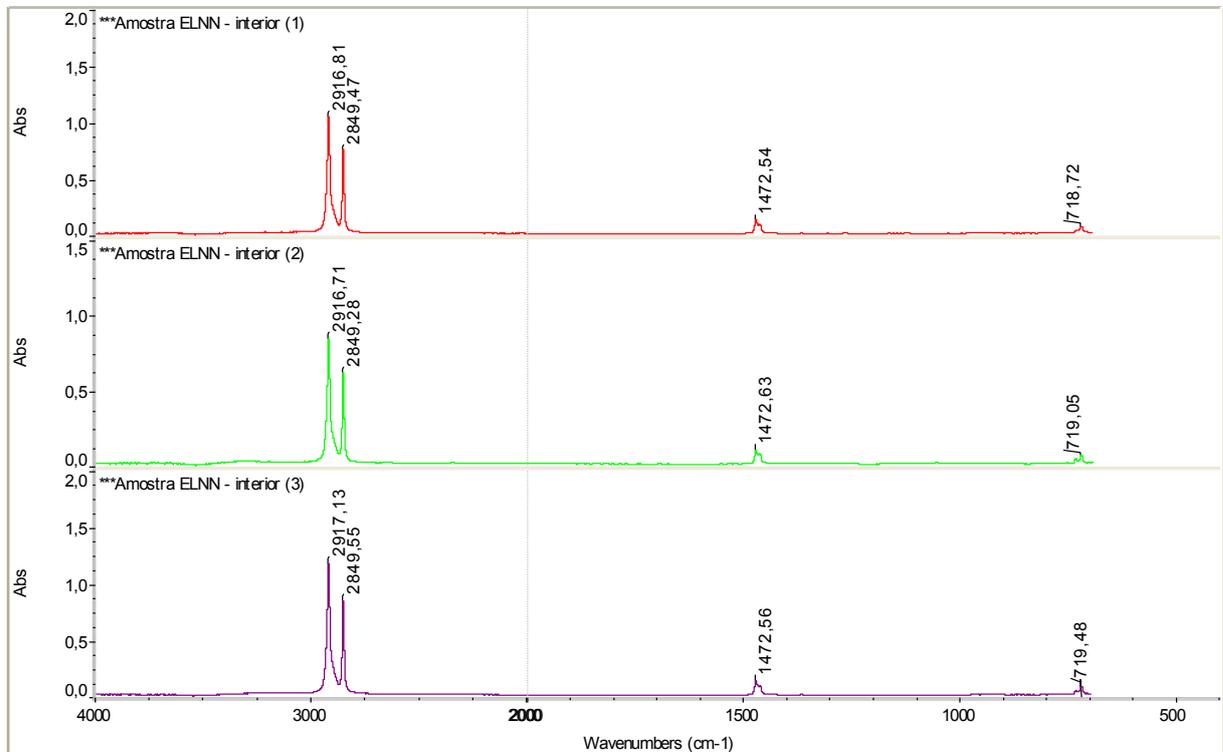


Figura 4B: Espectros FTIR comparativos do interior da amostra ELNN.

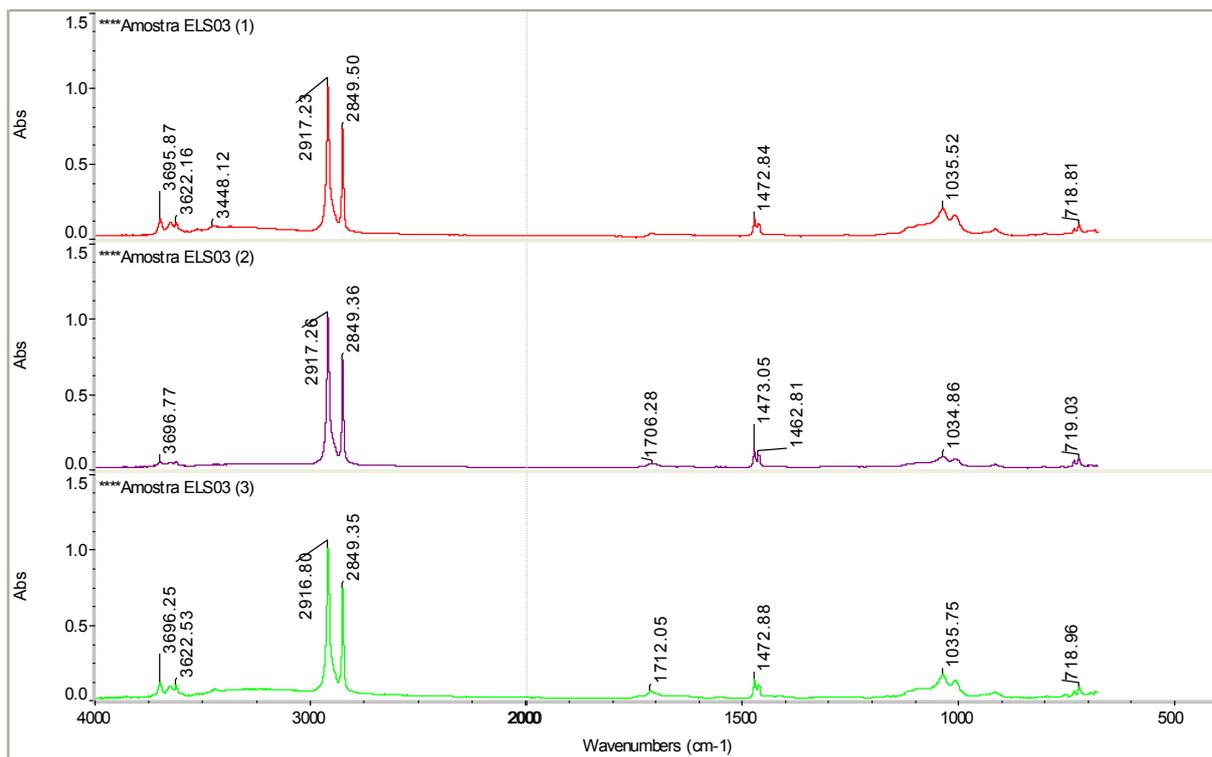


Figura 5B: Espectros FTIR comparativos da superfície da amostra ELS03.

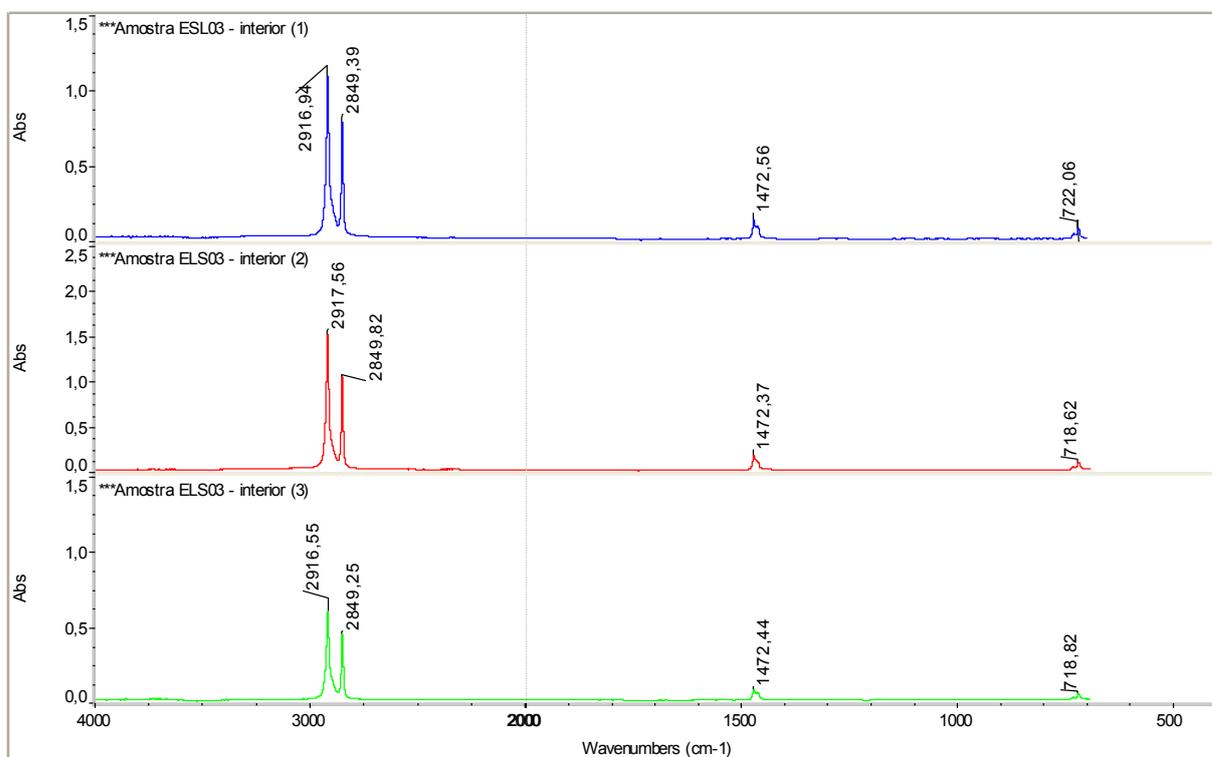


Figura 6B: Espectros FTIR comparativos do interior da amostra ELS03.

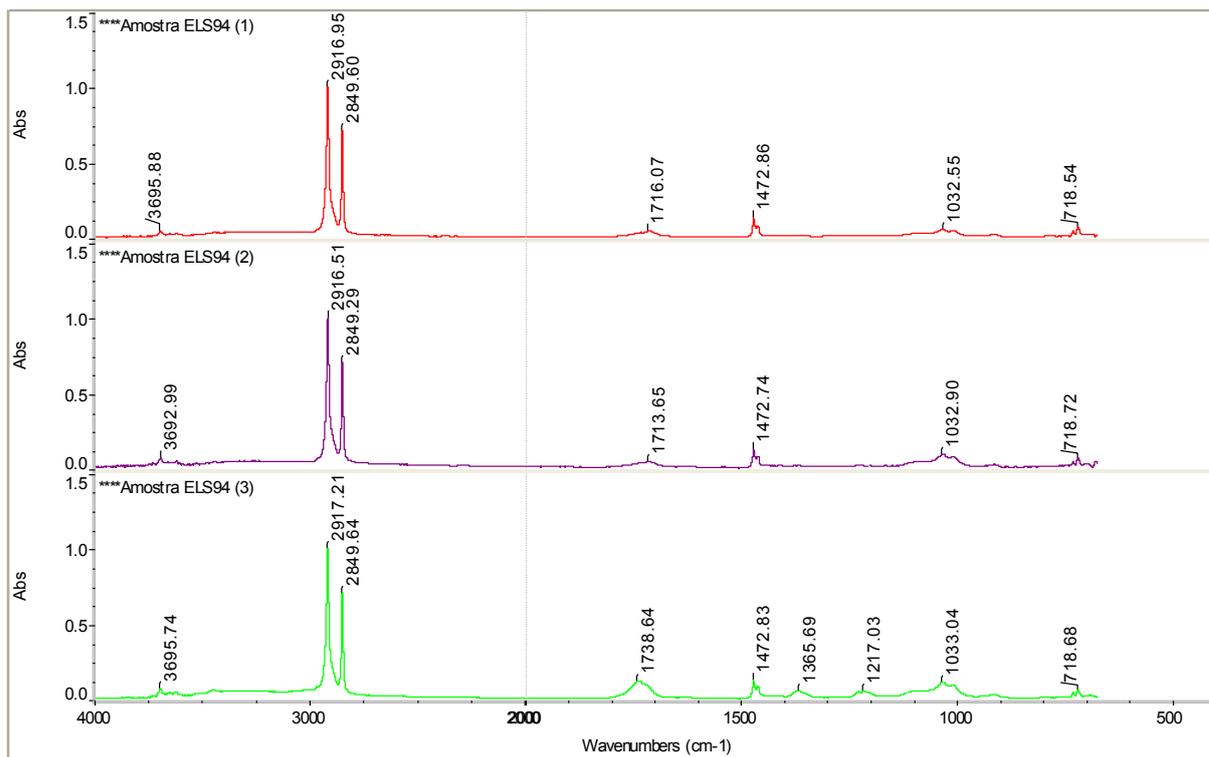


Figura 7B: Espectros FTIR comparativos da superfície da amostra ELS94.

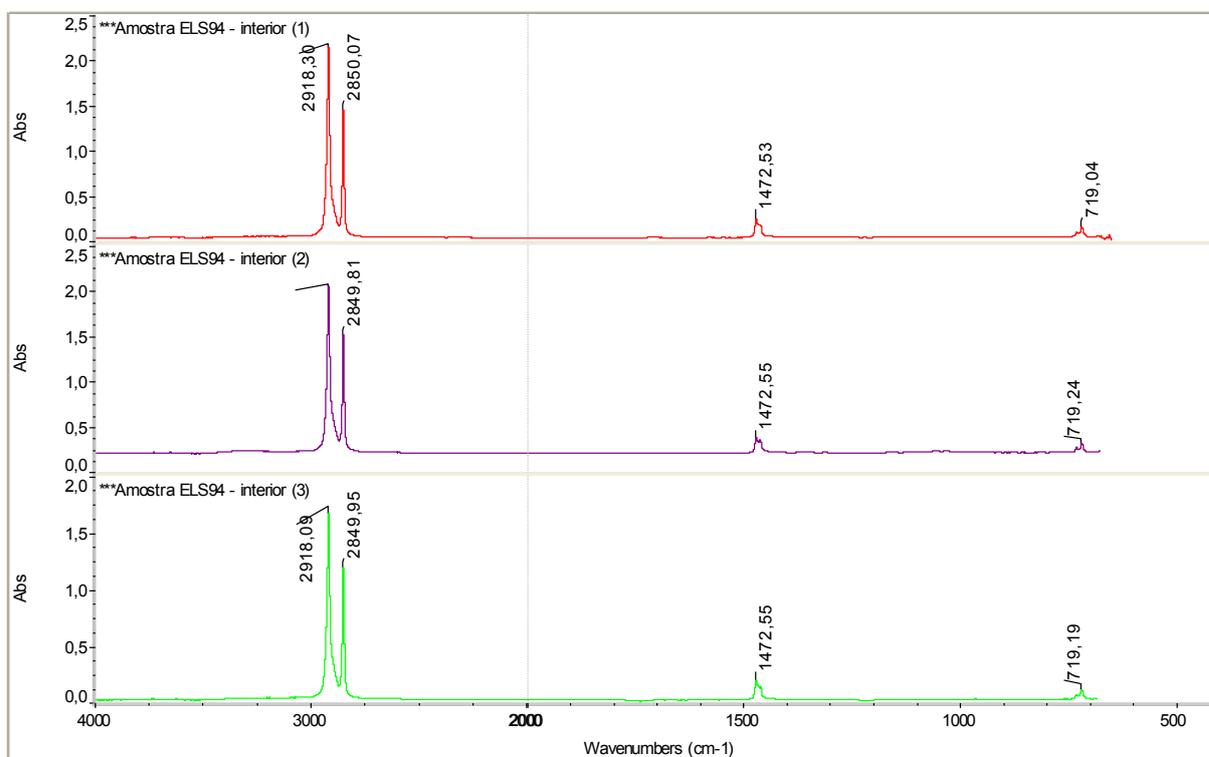


Figura 8B: Espectros FTIR comparativos do interior da amostra ELS94.

As fotografias relacionadas ao teste de hidrofobicidade, com a medida do ângulo interno (θ_c) obtida por meio do *software* Adobe Illustrator CC, são apresentadas nas Figuras 9B a 12B.

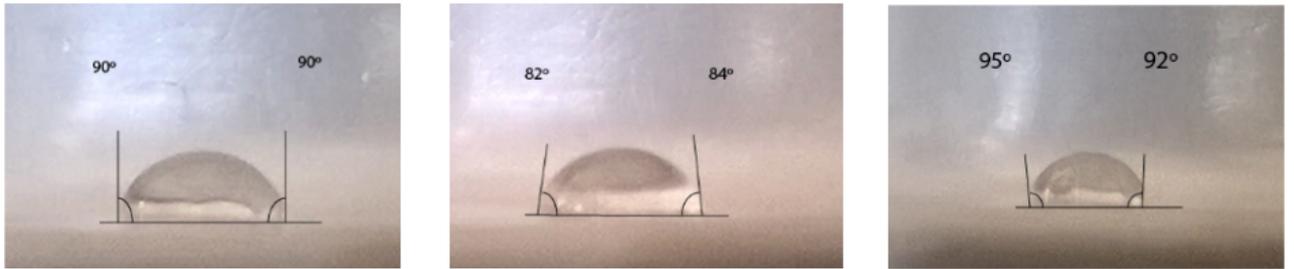


Figura 9B: Fotografias do teste de hidrofobicidade para a amostra ELNA.

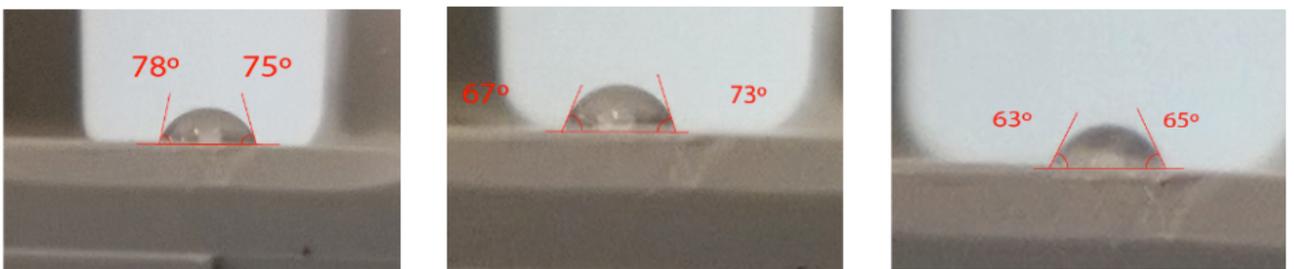


Figura 10B: Fotografias do teste de hidrofobicidade para a amostra ELNN.

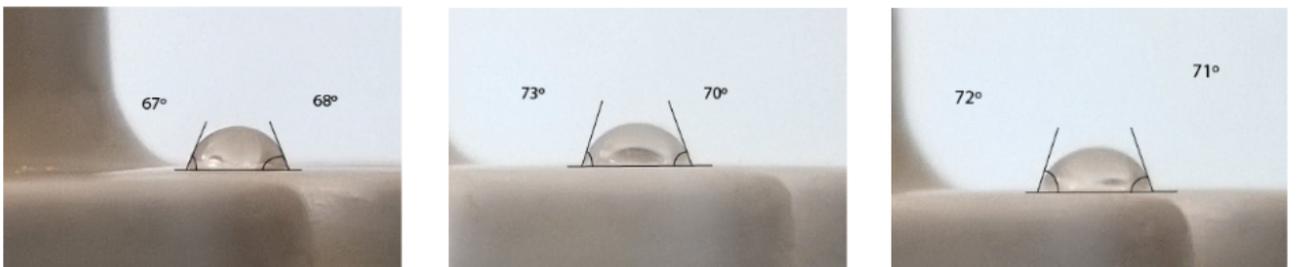


Figura 11B: Fotografias do teste de hidrofobicidade para a amostra ELS03.

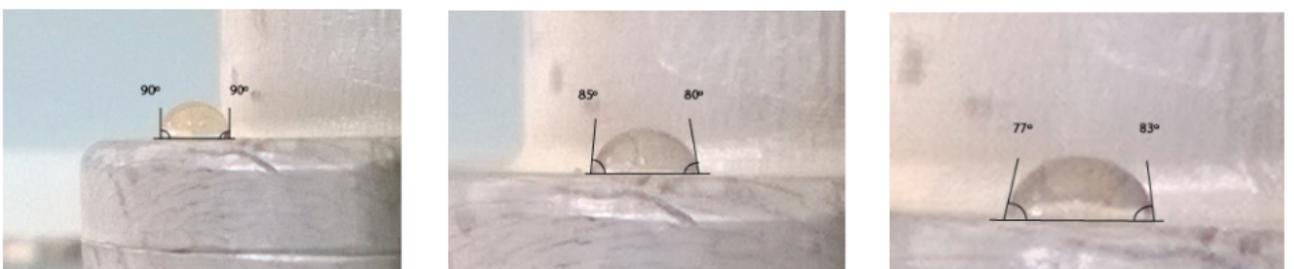


Figura 12B: Fotografias do teste de hidrofobicidade para a amostra ELS94.

As curvas TGA e DrTGA para as amostras ELNA, ELNN, ELS03 e ELS94 são apresentadas nas Figuras 13B a 16B.

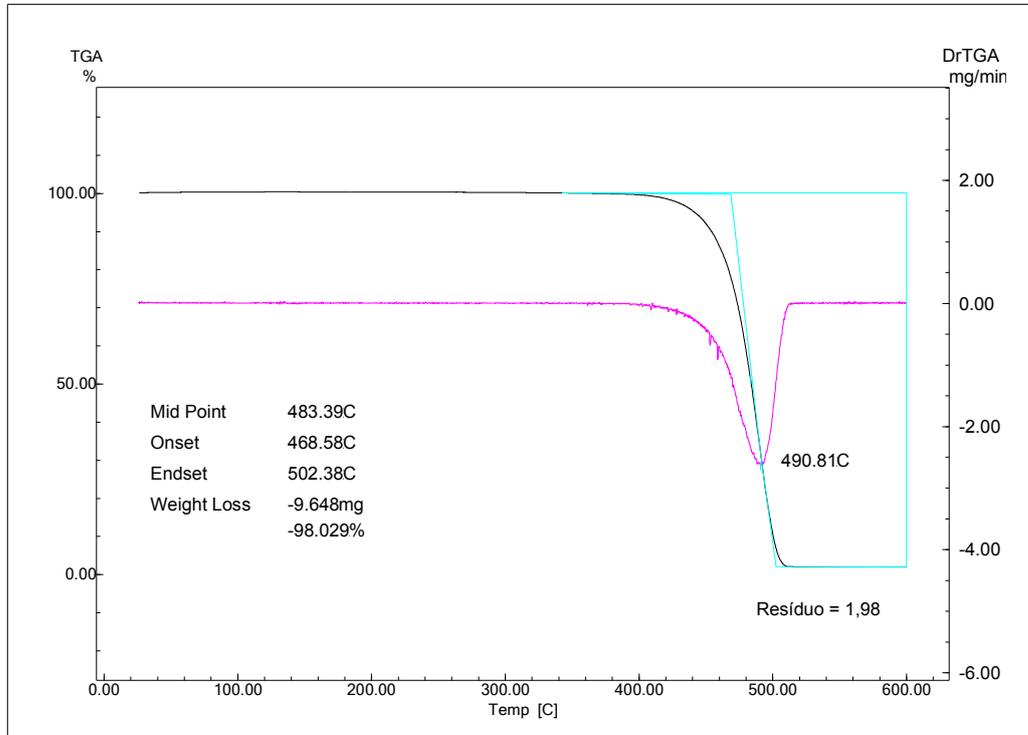


Figura 13B: Curvas TGA e DrTGA para a amostra ELNA.

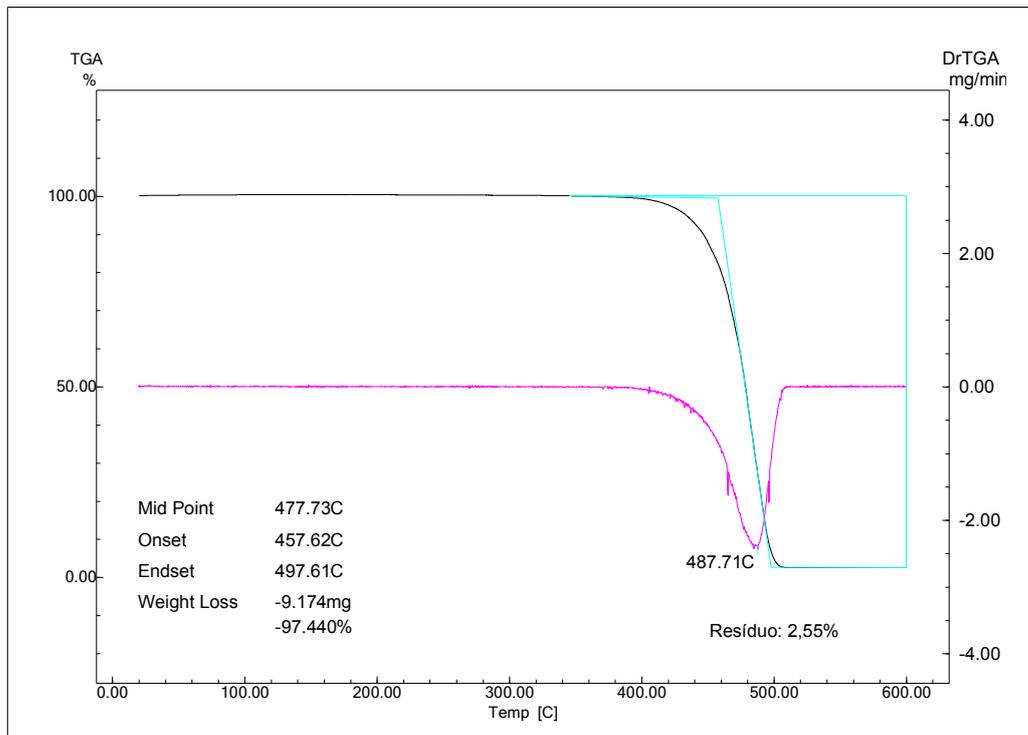


Figura 14B: Curvas TGA e DrTGA para a amostra ELNN.

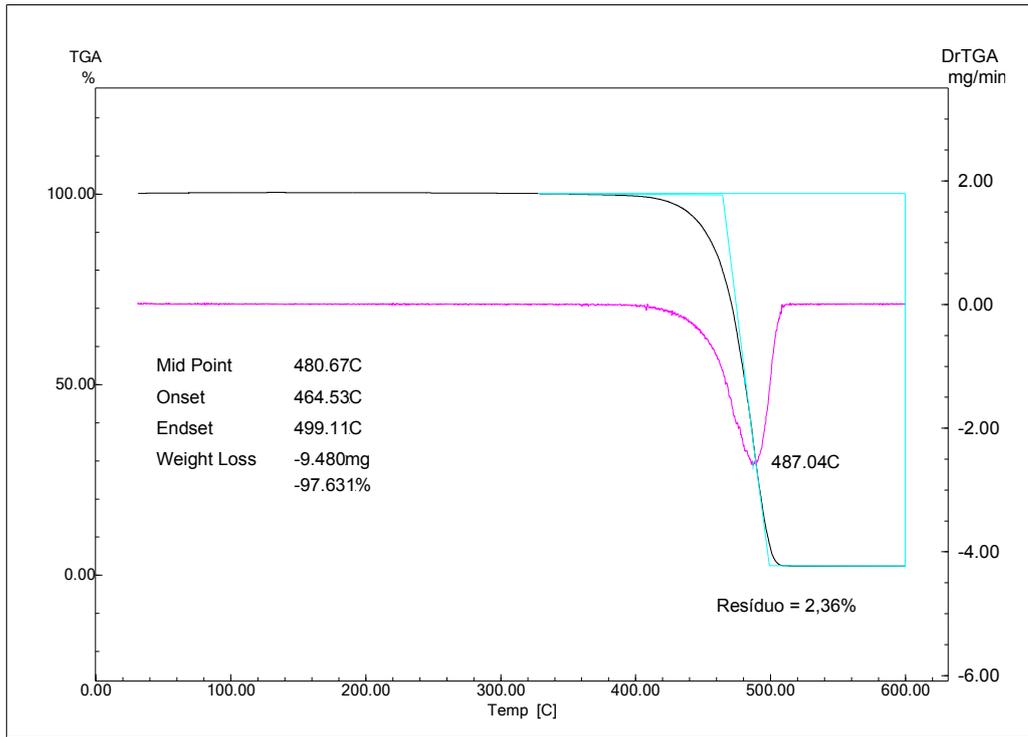


Figura 15B: Curvas TGA e DrTGA para a amostra ELS03.

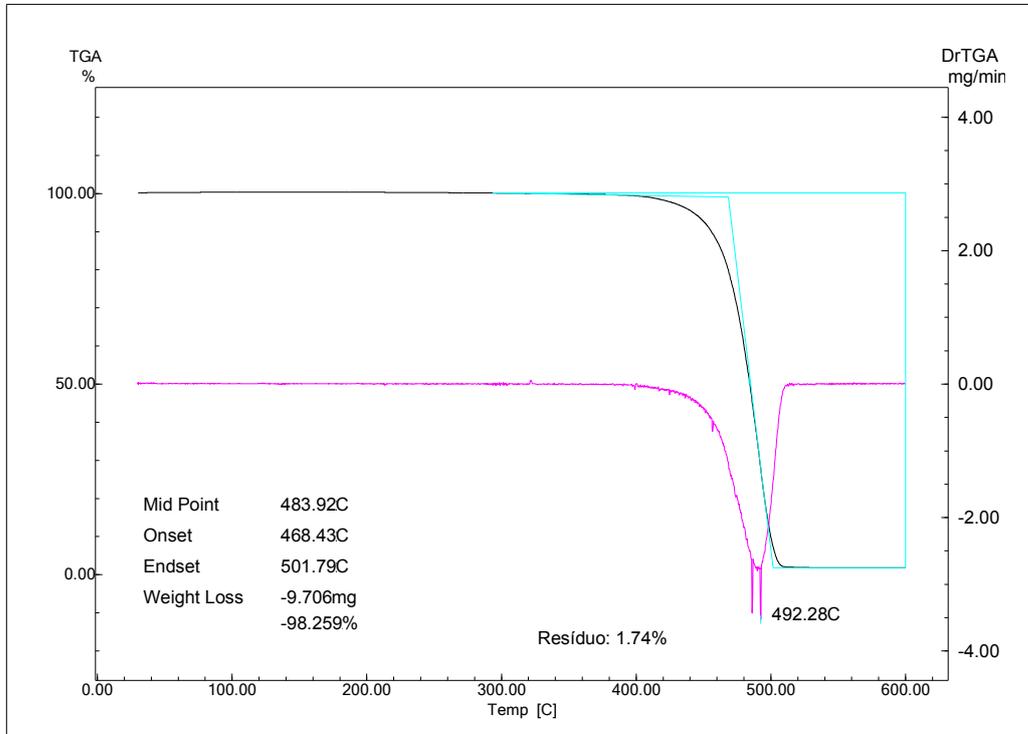


Figura 16B: Curvas TGA e DrTGA para a amostra ELS94.

As curvas DSC para as amostras ELNA, ELNN, ELS03 e ELS94 são apresentadas nas Figuras 17B a 20B.

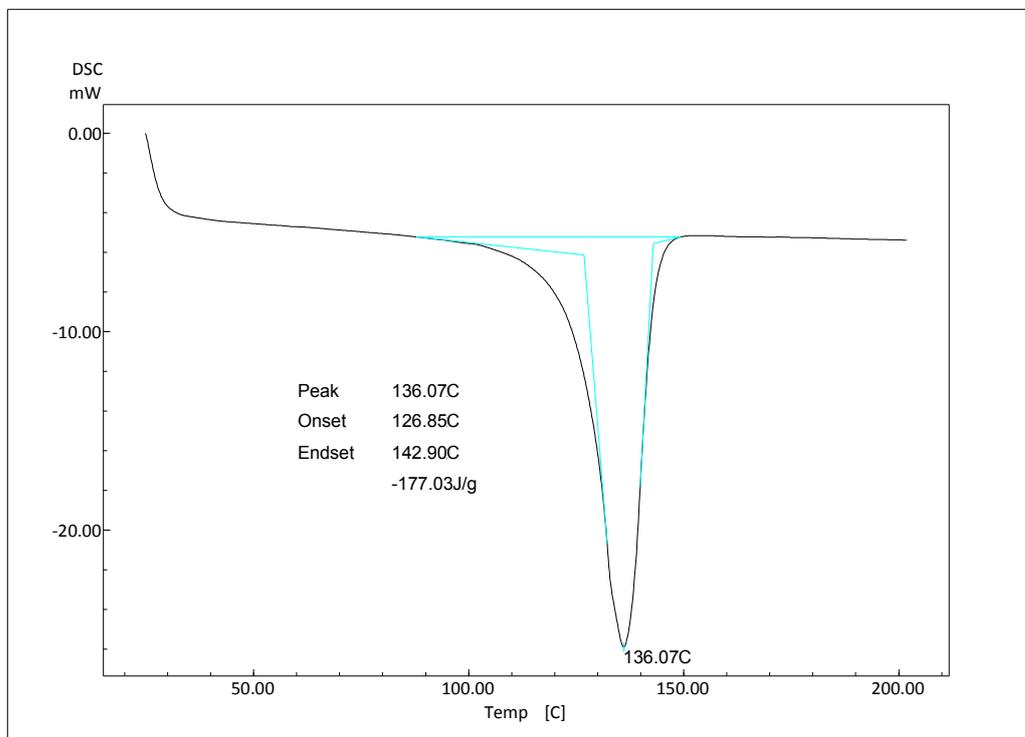


Figura 17B: Curva DSC para a amostra ELNA.

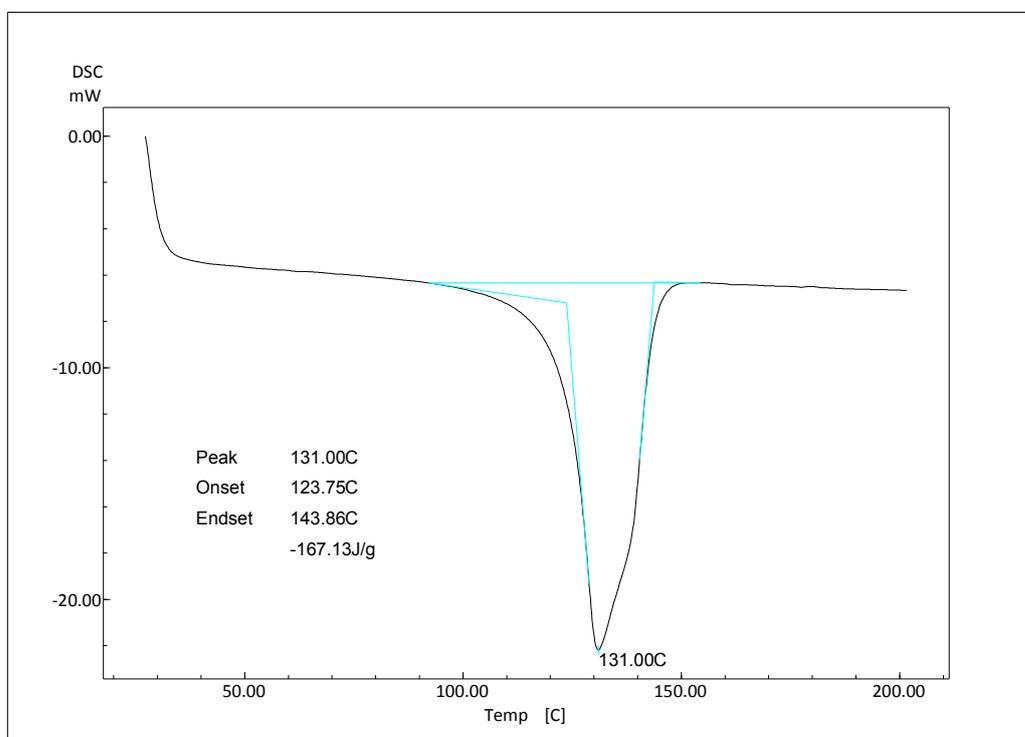


Figura 18B: Curva DSC para a amostra ELNN.

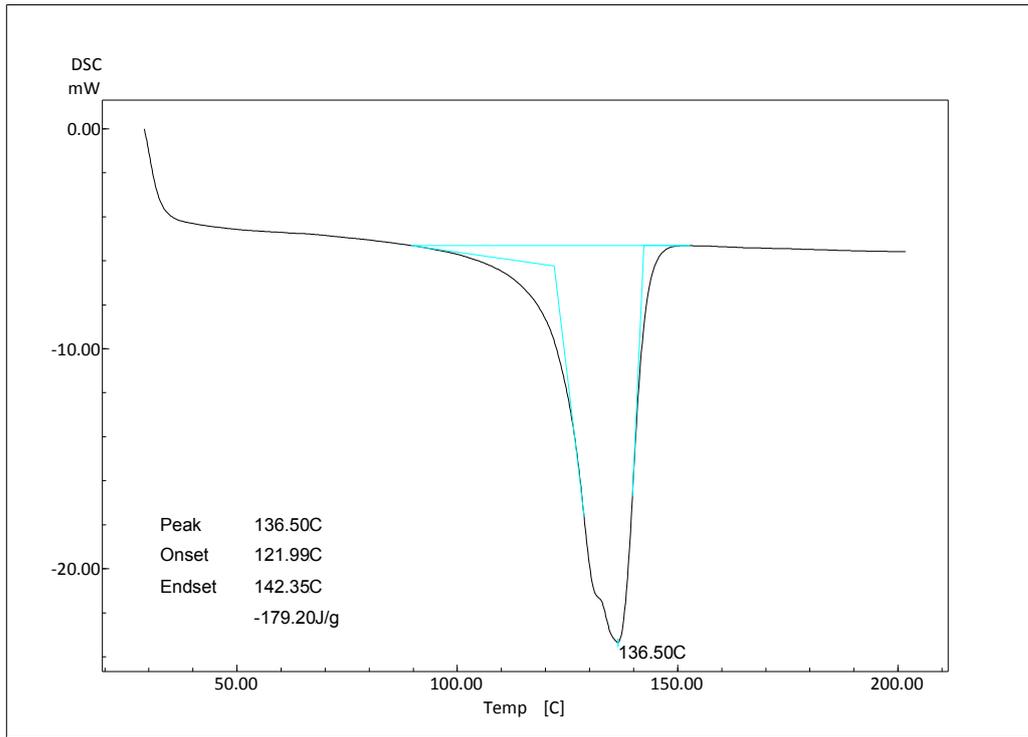


Figura 19B: Curva DSC para a amostra ELS03.

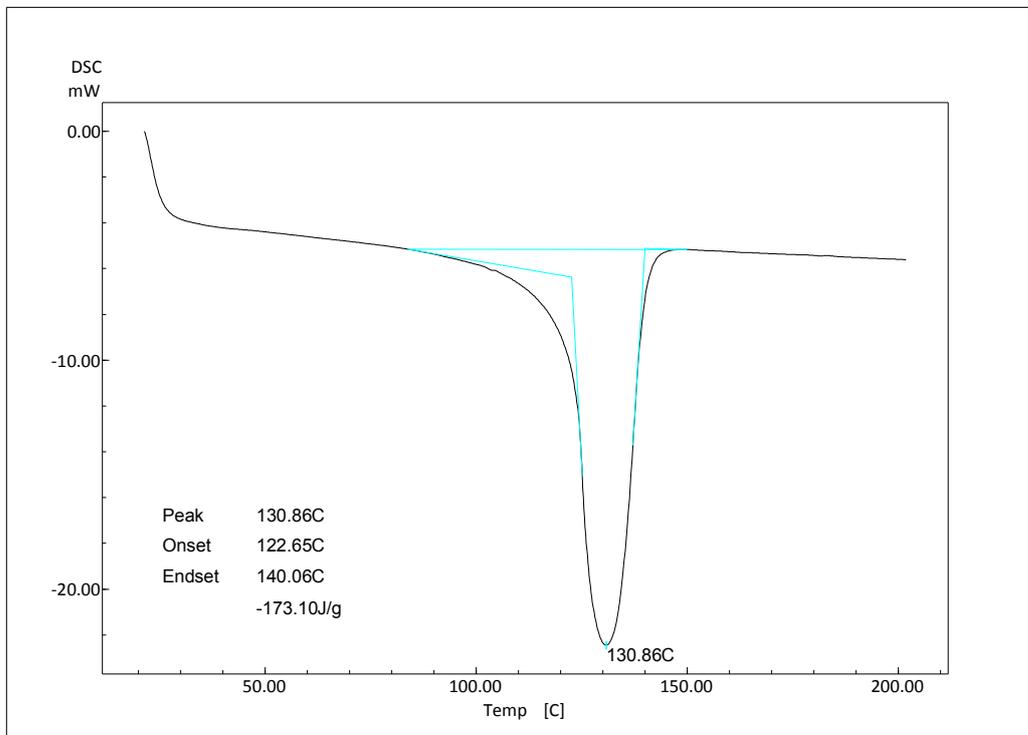


Figura 20B: Curva DSC para a amostra ELS94.

As micrografias obtidas por MEV para as amostras ELNA, ELNN, ELS03 e ELS94 são apresentadas nas Figuras 21B a 24B.



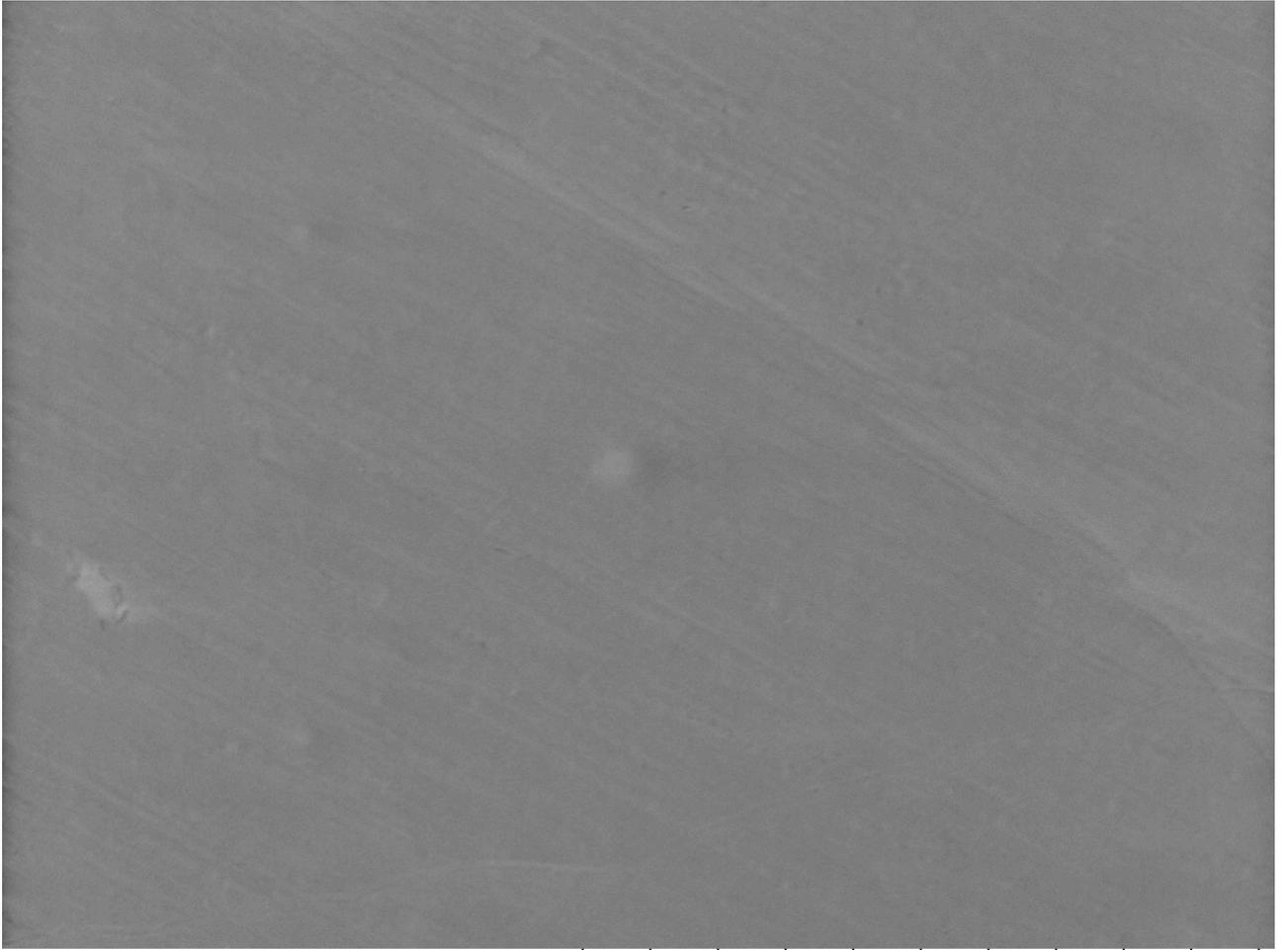
ELNA

2015/11/11

ALTD8,6 x300

300 um

Figura 21B: Micrografia para a amostra ELNA.



ELNN

2015/11/11

ALTD9,0 x300

300 um

Figura 22B: Micrografia para a amostra ELNN.



ELS03

2015/11/11

ALTD9,2 x300

300 um

Figura 23B: Micrografia para a amostra ELS03.



ELS94

2015/11/11

ALTD7,4 x300

300 um

Figura 24B: Micrografia para a amostra ELS94.

As curvas $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$, para as amostras ELNA, ELNN, ELS03 e ELS94, são apresentadas nas Figuras 25B a 28B.

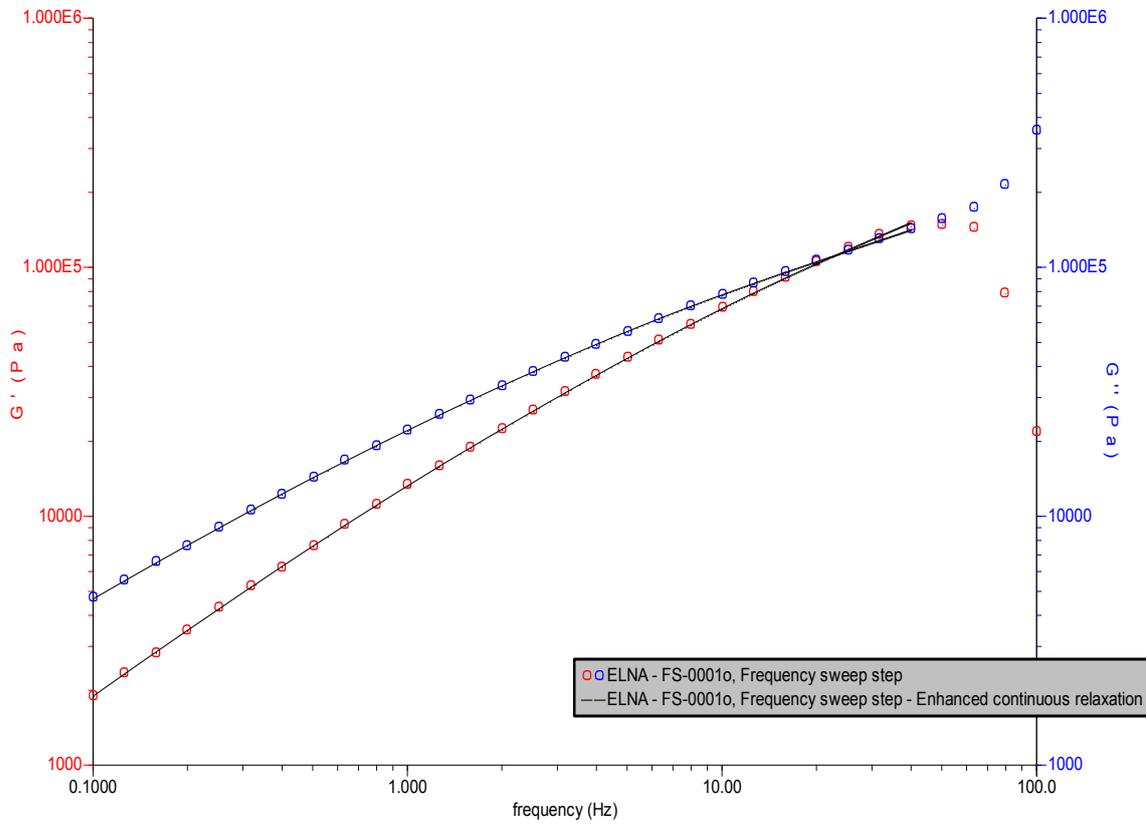


Figura 25B: Curva $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ para a amostra ELNA.

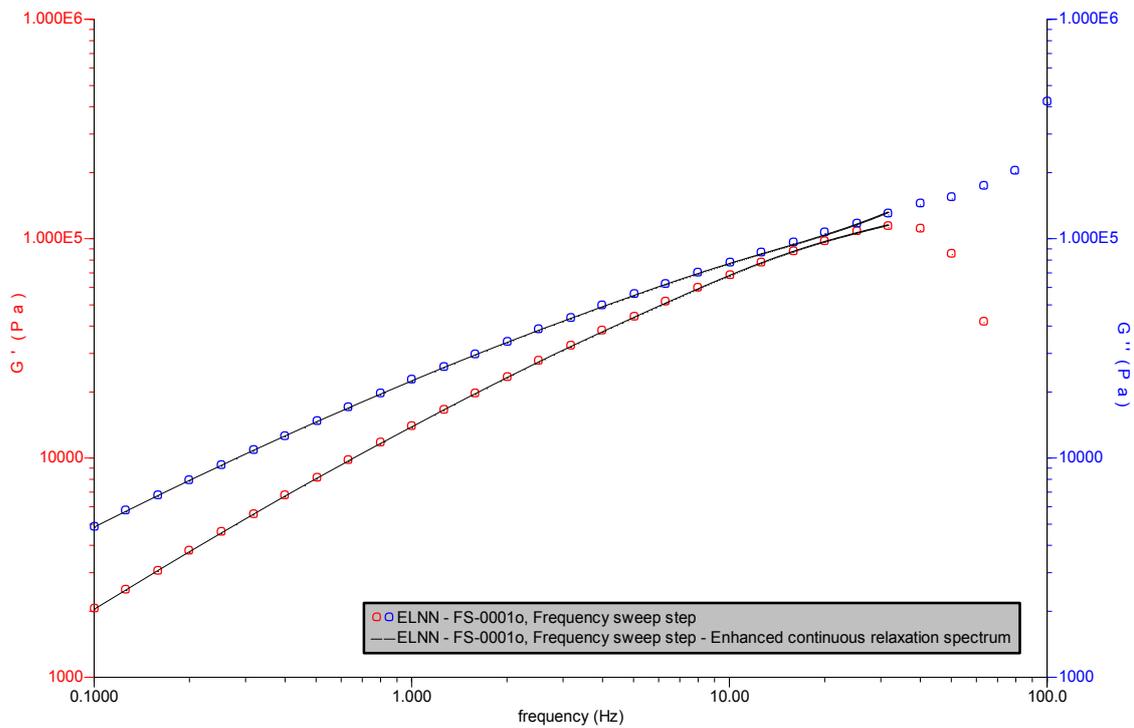


Figura 26B: Curva $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ para a amostra ELNN.

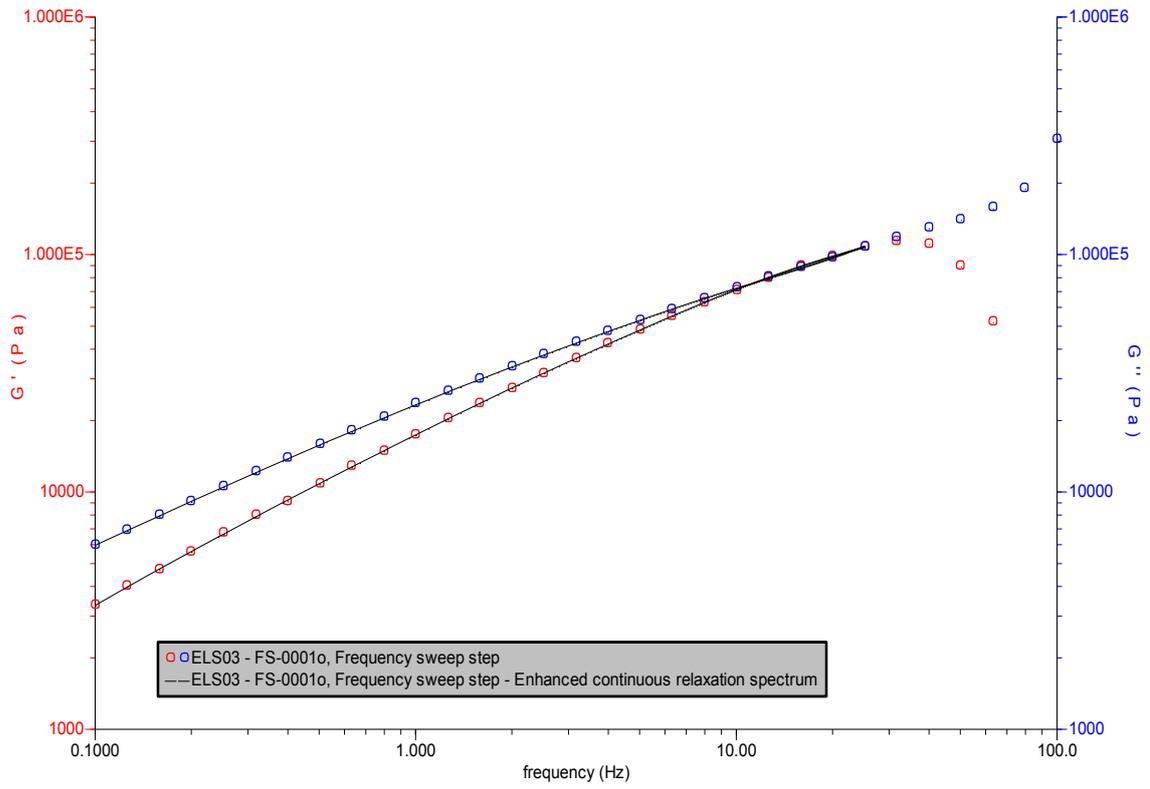


Figura 27B: Curva $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ para a amostra ELS03.

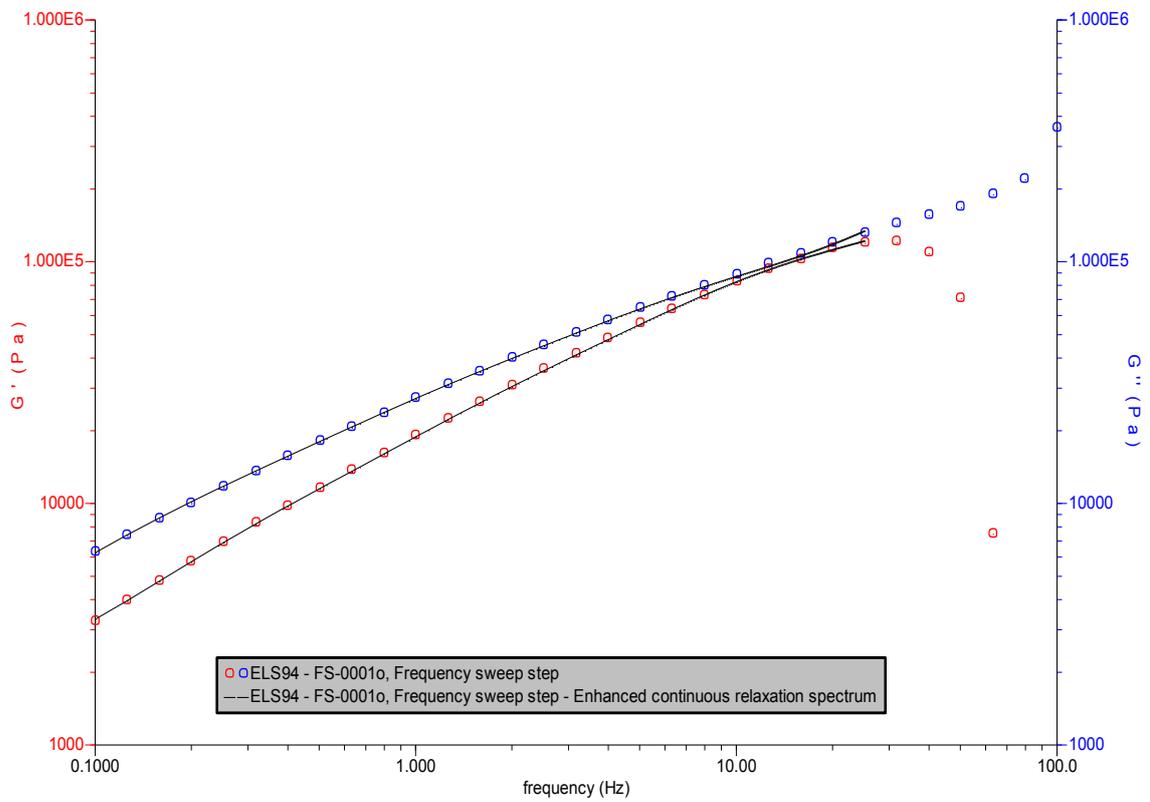


Figura 28B: Curva $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ para a amostra ELS94.