

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Karen Stephanie de Andrade

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
MATERIAIS POLIMÉRICOS PARA
RECOBRIMENTO DE CABOS
CONDUTORES**

Belo Horizonte, Fevereiro de 2016.

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

KAREN STEPHANIE DE ANDRADE

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS
POLIMÉRICOS PARA RECOBRIMENTO DE
CABOS CONDUTORES**

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 em especial ao meu orientador, prof. Ricardo Geraldo de Sousa, pela confiança, incentivo e dedicação. Você foi muito mais que orientador de um trabalho científico, foi um orientador para a minha vida. Se a palavra convence e o exemplo arrasta, não apenas me convenceu do que fazer, pois foi um exemplo de simplicidade, sabedoria, educação e de humanidade. Muito obrigada por ter me ajudado em um dos momentos mais difíceis da minha vida e muito obrigada por ter me ajudado a definir qual seria minha profissão.

À querida Cynthia, que além de colaboradora de pesquisa sempre foi uma verdadeira amiga que tenho profundo carinho, admiração e respeito. Por ser uma pessoa tão maravilhosa e especial em minha vida e por sempre ter me ajudado tanto.

Aos meus pais que sempre incentivaram, valorizaram a formação de seus filhos abrindo mão de muito da vida para que pudéssemos estudar.

Aos demais membros de minha família pelo apoio e amor, ao Átila, Cristina e Mel por ocuparem um lugar especial em meu coração.

Agradeço também aos alunos de iniciação científica que participaram deste trabalho, Leandro e Marcela.

Aos professores do Grupo de Pesquisa em Géis e Polímeros do DEQ-UFMG, prof^a. Maria Elisa Scarpelli e prof. Roberto Freitas e às professoras prof^a Tânia e prof^a Adriane Salum, pelo incentivo, apoio e formação.

O meu muito obrigada aos amigos do Laboratório de Ciência e Tecnologia de Polímeros (LCTP) pela amizade, companheirismo e ajuda. Obrigada Adriana, Anamaria, Cynthia, Fabrício, Layla, Laura, Márcio, Mariana e Rafael.

Ao prof. Rodrigo Oréfice, do DEMET-UFMG, pela permissão de uso dos equipamentos extrusora e prensa hidráulica. Ao técnico Tulio Boaventura e aos alunos Giuliano e Rodrigo, todos do DEMET-UFMG, pelo auxílio na preparação dos corpos de prova.

Ao Instituto de Aeronáutica e Espaço pelo incentivo para a conclusão deste trabalho nas pessoas da Rita, Jairo, Camila, Milton e TCel. Duarte.

À CEMIG e FAPEMIG (TEC-APQ-03259-11 – CEMIG D-530), à CEMIG e TAESA (Convênio N°4020000609 - CEMIG D-447), e à PETROBRAS pelo apoio financeiro à pesquisa. Ao CNPq pela bolsa de mestrado.

RESUMO

Os cabos cobertos (cabos protegidos e/ou cabos isolados), dentre os diversos equipamentos do setor elétrico produzidos com materiais poliméricos, se destacam nas redes compactas de distribuição de energia. A obtenção de recobrimento polimérico para cabo condutor com maior suportabilidade à radiação ultravioleta e ao trilhamento elétrico é de fundamental importância para uso em redes compactas. No presente trabalho foram produzidas amostras de polietileno reticulado (XLPE) sem e com aditivo negro de fumo (NF), recobertas e não recobertas com nanopartículas (NPs) de dióxido de titânio (TiO_2), para serem aplicadas como recobrimento de cabo condutor. As amostras foram submetidas ao envelhecimento acelerado por estresse ambiental (radiação ultravioleta, temperatura e umidade) em câmara de intemperismo artificial, durante 1000 e 2000 horas. As amostras, antes e após envelhecimento acelerado, foram caracterizadas pelas seguintes técnicas: medida de hidrofobicidade, espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia por dispersão de energia de raios-x (EDS), termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). A hidrofobicidade das amostras analisadas foi pouco afetada pela adição de NF e/ou recobrimento de TiO_2 , bem como pelo envelhecimento acelerado por 1000 e 2000 horas em câmara de intemperismo artificial. Por MEV foi possível observar que as amostras aditivadas com NF e recobertas com TiO_2 suportaram mais ao processo de degradação superficial em comparação com as demais amostras. De maneira geral, os resultados obtidos por FTIR, TG e DSC indicaram que a presença do NF, bem como de sua concentração, aumentaram a resistência do XLPE ao envelhecimento acelerado por estresse ambiental. O recobrimento das amostras com NPs de TiO_2 não interferiu na hidrofobicidade e na estabilidade oxidativa das amostras aditivadas com NF, porém favoreceu na possível degradação superficial das amostras, principalmente quando elas foram expostas ao envelhecimento acelerado por estresse ambiental em câmara climática. O uso dos dois tipos de aditivo NF e do recobrimento de TiO_2 não foram suficientes para impedirem o efeito da radiação ultravioleta na degradação das superfícies dessas amostras, apesar de se observar diferenças na degradação sofrida pelas amostras em função da adição do NF e do recobrimento com NPs de TiO_2 .

Palavras-chave: recobrimento polimérico, XLPE, negro de fumo, dióxido de titânio, envelhecimento acelerado, caracterização físico-química.

ABSTRACT

The covered cables (protected cables and/or insulated cables), among the various devices of the electric sector produced with polymeric materials stand out in the compact power distribution networks. Obtaining polymeric coating for conductor cable to withstand higher ultraviolet radiation and electrical tracking is of fundamental importance to use in compact networks. In this work different samples of crosslinked polyethylene (XLPE) with and without carbon black additive (NF), and coated and uncoated with titanium dioxide nanoparticles (TiO_2) were produced to be applied as coating conductor cable. The samples were submitted to accelerated aging by environmental stress (ultraviolet radiation, temperature and humidity) in a climatic chamber, during 1,000 and 2,000 hours. Before and after the accelerated aging, the samples were characterized by the following techniques: hydrophobicity, Fourier transform infrared spectrometry (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive spectroscopy (EDS), thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC). Both the presence of NF and and/or TiO_2 coating does not affect significantly the hydrophobicity of XLPE samples as well as the accelerated aging for 1,000 and 2,000 hours in artificial weathering chamber. It could be observed from SEM images that samples containing NF and coated with TiO_2 bore further surface degradation process compared with other samples. In general, the results obtained by FTIR, TG and DSC indicated that the presence of NF at different concentration showed a better resistance of the XLPE to accelerated aging by environmental stress. The coating of the sample with TiO_2 do not interfere in the hydrophobicity and oxidative stability of samples containing NF, but it can influence the surface degradation of the samples, particularly when they were exposed to accelerated aging in climatic chamber by environmental stress. The use of the two types of NF additive and the TiO_2 coating was not sufficient to prevent the effect of ultraviolet radiation on the degradation of the surfaces of these samples, while observing differences in the degradation suffered by the samples due to the addition of the NF and the coating with TiO_2 .

Keywords: polymeric coating, XLPE, carbon black, titanium dioxide, accelerated aging, physicochemical characterization.

SUMÁRIO

1. Introdução	01
2. Objetivos	04
3. Revisão Bibliográfica	05
3.1. O Setor de Distribuição de Energia Elétrica Brasileiro	05
3.2. Polímeros	09
3.2.1. Polietileno	15
3.2.2. Processamento	23
3.2.3. Degradação de Polímeros	25
3.3. Trilhamento Elétrico	28
3.4. Degradação por Exposição à Radiação UV	30
3.5. Aditivação de Cabos Cobertos	33
3.5.1. Negro de Fumo	34
3.5.2. Dióxido de Titânio	37
3.6. Métodos e Técnicas de Análise	39
3.6.1. Análise Térmica	39
3.6.1.1. Calorimetria Exploratória Diferencial	40
3.6.1.2. Termogravimetria	40
3.6.2. Microscopia Eletrônica de Varredura	41
3.6.3. Hidrofobicidade	41
3.6.4. Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	42
3.6.5. Ensaio de Envelhecimento Acelerado	43
4. Metodologia de Trabalho	44
4.1. Preparo das Amostras	45
4.2. Condições do Ensaio de Envelhecimento Acelerado	49
4.3. Caracterização das Amostras	50
4.3.1. Análise Térmica	50
4.3.1.1. Termogravimetria	51
4.3.1.2. Calorimetria Exploratória Diferencial	51
4.3.2. Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier	51
4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura	52
4.3.4. Teste de Hidrofobicidade	52

5. Resultados e Discussão	53
5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura	53
5.2. Ensaio da Medida de Hidrofobicidade	59
5.3. Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier	62
5.4. Análise Térmica	71
5.4.1. Termogravimetria	71
5.4.2. Calorimetria Exploratória Diferencial	76
6. Conclusões	84
7. Sugestões para Trabalhos Futuros	86
8. Referências Bibliográficas	87
Anexo I. Análise por EDS/MEV para Amostras com Recobrimento de TiO ₂	94
Anexo II. Resultados do Teste de Hidrofobicidade	99
Anexo III. Resultados de Termogravimetria	110
Anexo IV. Resultados de Calorimetria Exploratória Diferencial	125

LISTA DE FIGURAS

<p>Figura 1: a) Ilustração da poda de uma árvore atravessada por uma rede convencional, b) Ilustração da poda de uma árvore atravessada por uma rede compacta (Nóbrega, 2011)</p>	07
<p>Figura 2: Representação esquemática dos estados físicos dos polímeros. (Mano, 2001)</p>	13
<p>Figura 3: Representação da estrutura química do polietileno (Peacock, 2000)</p>	15
<p>Figura 4: Representação esquemática das cadeias de alguns tipos de polietilenos (Wasilkoski, 2002)</p>	19
<p>Figura 5: Representação esquemática do mecanismo de reticulação do polietileno via silano (Dias, 2007)</p>	20
<p>Figura 6: Representação esquemática do mecanismo de reticulação do polietileno via radiação (Dias, 2007)</p>	21
<p>Figura 7: Representação esquemática do mecanismo de reticulação do polietileno peróxido orgânico (Dias, 2007)</p>	22
<p>Figura 8: Ilustração de uma extrusora básica (Manrich, 2005)</p>	23
<p>Figura 9: Esquema do processo de moldagem por compressão (Vlachopoulos, 2003)</p>	25
<p>Figura 10: Ilustração do mecanismo do processo de trilhamento elétrico: a) Contaminação e umedecimento da superfície do material, formando uma camada condutora com baixa resistividade superficial. b) Passagem de uma corrente superficial através da solução úmida contaminante, com alta dissipação de calor, causando perda de massa do fluido contaminante, favorecendo a formação de bandas secas. c) Interrupção da corrente superficial devido à presença de bandas secas, causando um aumento no campo elétrico local entre bandas úmidas e iniciando as descargas superficiais. d) Devido as descargas superficiais a superfície do isolante alcança elevadas temperaturas, causando a formação de resíduos a base de carbono levando o material a uma gradual degradação. e) Propagação e aumento do resíduo carbonáceo condutor. f) Ruptura completa da superfície do material isolante, fazendo que o material se comporte como um condutor de eletricidade. Modelo proposto por Malik (1998)</p>	30
<p>Figura 11: Comparação do espectro de absorção de alguns polímeros com o espectro da luz solar na superfície da Terra, linha tracejada (a intensidade da luz solar está na escala vertical da direita). PVC = poli(cloreto de vinila), PE = poli(etileno), PS = poliestireno, PC = policarbonato, AP = poliéster aromático, PET = poli(tereftalato de etileno), PAR = poliarilatos (De Paoli, 2008)</p>	32
<p>Figura 12: Ilustração de agregado de Negro de Fumo (Cabot, 2013)</p>	34
<p>Figura 13: Efeitos do teor e tamanho de partícula de negro de fumo na absorção de luz ultravioleta (Cabot, 2013).....</p>	36
<p>Figura 14: Ilustrações de estruturas e tamanho médio de partícula primária, agregado e</p>	

aglomerado de NF (Cabot, 2013).....	36
Figura 15: Ilustração do ângulo de contato aparente, θ (Oliveira, 2010).....	42
Figura 16: Fotografias da (a) extrusora utilizada no processo e do (b) material extrudado...	47
Figura 17: Fotografia da prensa hidráulica utilizada na confecção dos corpos de prova.....	47
Figura 18: Fotografias do (a) molde com pellets a serem moldados e (b) placa moldada.....	48
Figura 19: Fotografia de gota d'água sobre a superfície de uma amostra.....	52
Figura 20: Micrografias para a amostra XLPE0: (a) sem envelhecimento, (b) após 1000 horas de envelhecimento acelerado e (c) após 2000 horas de envelhecimento acelerado.....	53
Figura 21: Micrografias para a amostra XLPEA2: (a) sem envelhecimento, (b) após 1000 horas de envelhecimento acelerado e (c) após 2000 horas de envelhecimento acelerado.....	54
Figura 22: Micrografias para a amostra XLPEA3: (a) sem envelhecimento, (b) após 1000 horas de envelhecimento acelerado e (c) após 2000 horas de envelhecimento acelerado.....	54
Figura 23: Micrografias para a amostra XLPEB2: (a) sem envelhecimento, (b) após 1000 horas de envelhecimento acelerado e (c) após 2000 horas de envelhecimento acelerado.....	55
Figura 24: Micrografias para a amostra XLPEB3: (a) sem envelhecimento, (b) após 1000 horas de envelhecimento acelerado e (c) após 2000 horas de envelhecimento acelerado.....	55
Figura 25: Micrografias para a amostra XLPE0T: (a) sem envelhecimento, (b) após 1000 horas de envelhecimento acelerado e (c) após 2000 horas de envelhecimento acelerado.....	56
Figura 26: Micrografias para a amostra XLPEA2T: (a) sem envelhecimento, (b) após 1000 horas de envelhecimento acelerado e (c) após 2000 horas de envelhecimento acelerado.....	57
Figura 27: Micrografias para a amostra XLPE3AT: (a) sem envelhecimento, (b) após 1000 horas de envelhecimento acelerado e (c) após 2000 horas de envelhecimento acelerado.....	57
Figura 28: Micrografias para a amostra XLPEB2T: (a) sem envelhecimento, (b) após 1000 horas de envelhecimento acelerado e (c) após 2000 horas de envelhecimento acelerado.....	58
Figura 29: Micrografias para a amostra XLPEB3T: (a) sem envelhecimento, (b) após 1000 horas de envelhecimento acelerado e (c) após 2000 horas de envelhecimento acelerado.....	58
Figura 30: (a) Análise EDS para a amostra XLPE0T com aumento de 100x e (b) Espectro EDS da área analisada para a amostra XLPE0T.....	59
Figura 31: Ângulo de contato para as amostras em função do tempo de envelhecimento acelerado de 1000 e 2000 horas.....	60

Figura 32: Espectros FTIR para a amostra XLPE0: sem envelhecimento (vermelho), após 1000 horas de envelhecimento (azul) e após 2000 horas de envelhecimento (verde).....	62
Figura 33: Espectros FTIR para a amostra XLPEA2: sem envelhecimento (vermelho), após 1000 horas de envelhecimento (azul) e após 2000 horas de envelhecimento (verde).....	64
Figura 34: Espectros FTIR para a amostra XLPEA3: sem envelhecimento (vermelho), após 1000 horas de envelhecimento (azul) e após 2000 horas de envelhecimento (verde).....	64
Figura 35: Espectros FTIR para a amostra XLPEB2: sem envelhecimento (vermelho), após 1000 horas de envelhecimento (azul) e após 2000 horas de envelhecimento (verde).....	65
Figura 36: Espectros FTIR para a amostra XLPEB3: sem envelhecimento (vermelho), após 1000 horas de envelhecimento (azul) e após 2000 horas de envelhecimento (verde).....	65
Figura 37: Espectros FTIR para as amostras XLPE0 (vermelho) e XLPE0T (azul)	66
Figura 38: Espectros FTIR para a amostra XLPE0T: sem envelhecimento (vermelho), após 1000 horas de envelhecimento (azul) e após 2000 horas de envelhecimento (verde).....	67
Figura 39: Espectros FTIR para a amostra XLPEA2T: sem envelhecimento (vermelho), após 1000 horas de envelhecimento (azul) e após 2000 horas de envelhecimento (verde).....	68
Figura 40: Espectros FTIR para a amostra XLPEA3T: sem envelhecimento (vermelho), após 1000 horas de envelhecimento (azul) e após 2000 horas de envelhecimento (verde).....	68
Figura 41: Espectros FTIR para a amostra XLPEB2T: sem envelhecimento (vermelho), após 1000 horas de envelhecimento (azul) e após 2000 horas de envelhecimento (verde).....	69
Figura 42: Espectros FTIR para a amostra XLPEB3T: sem envelhecimento (vermelho), após 1000 horas de envelhecimento (azul) e após 2000 horas de envelhecimento (verde).....	69
Figura 43: Fenômenos induzidos por luz solar ou radiação ultravioleta em superfície recoberta com TiO ₂ . (Scheffer, 2011).....	70
Figura 44: Superfície recoberta com TiO ₂ : (a) antes da exposição à luz UV e (b) após exposição à luz UV. (Adaptado de Thompson <i>et al.</i> , 2006).....	70
Figura 45: Curvas TGA e DrTGA para a amostra XLPE0.....	72
Figura 46: Temperatura de início de perda de massa para todas as amostras sem e com envelhecimento acelerado por 1000 e 2000 horas.....	74
Figura 47: Curva DSC para a amostra XLPE0.....	76
Figura 48: Temperatura onset de oxidação para todas as amostras sem e com	

envelhecimento acelerado por 1000 e 2000 horas.....	78
Figura 49: Curva DSC para a amostra XLPEA2 envelhecida por 1000 horas.....	80
Figura 50: Curva DSC para a amostra XLPE0T.....	80
Figura 51: Curva DSC para a amostra XLPEA3T.....	81
Figura 52: Curva DSC para a amostra XLPEB3T envelhecida por 2000 horas.....	82
Figura 53: Curva DSC para a amostra XLPEB2T envelhecida por 2000 horas.....	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades dos polímeros XLPE, HDPE e LDPE (Bressan, 2006).....	22
Tabela 2: Técnicas de análise térmica e as propriedades avaliadas pela respectiva técnica (Munaro, 2000).....	39
Tabela 3: Código e descrição das amostras dos corpos de prova de XLPE.....	45
Tabela 4: Características dos NFs utilizados (ASTM D 1765).....	46
Tabela 5: Perfil de temperatura utilizado na extrusora.....	46
Tabela 6: Atribuição de bandas de absorção em espectros FTIR (Gulmine, 2006b; Chagas, 2014; Jena <i>et al.</i> , 2010).....	63
Tabela 7: Valores das temperaturas de início e <i>onset</i> de perda de massa e dos percentuais de perda de massa do polímero e do resíduo.....	73
Tabela 8: Valores das temperatura de fusão e <i>onset</i> de oxidação para todas as amostras.	77

NOTAÇÃO

ASTM – American Society for Testing and Materials
CEMIG – Companhia Energética de Minas Gerais S. A.
COPEL – Companhia Paranaense de Energia
DCP- Peróxido de dicumila
DBP – Índice de Absorção de Dibutilftalato
DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial
DTA – Análise Térmica Diferencial
DTG/DrTGA – Termogravimetria Derivada
Eletropaulo – Eletropaulo Metropolitana Eletricidade de São Paulo S.A.
EDS – Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X
EPR – Borracha de Etileno-Propileno
EVA – Acetato de Vinila
FTIR – Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
HDPE – Polietileno de Alta Densidade
K – Kelvin
LLDPE – Polietileno Linear de Baixa Densidade
LDPE – Polietileno de Baixa Densidade
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
mm – Milímetro
nm – Nanômetro
 μm – Micrômetro
NPs – Nanopartículas
min – Minuto
NF – Negro de Fumo
OOT – Temperatura *Onset* de Oxidação
PE – Polietileno
PEAD – Polietileno de Alta Densidade
PEBD – Polietileno de Baixa Densidade
PELBD – Polietileno Linear de Baixa Densidade
PP – Polipropileno
PU – Poliuretana
PVC – Policloreto de Vinila
RDA – Rede de Distribuição Aérea Urbana

RDP – Rede de Distribuição Aérea Protegida
rpm – Rotações por Minuto
 T_i – Temperatura de Início de Perda de Massa
 T_g – Temperatura de Transição Vítrea
 T_m – Temperatura de Fusão
 T_{onset} – Temperatura *Onset* de Perda de Massa
Ti – Titânio
TG – Termogravimetria
TGA – Análise Termogravimétrica
 TiO_2 – Dióxido de Titânio
TMPSi – Trimetóxiopropil-silano
UV – Ultravioleta
UV-Vis – Ultravioleta Visível
V – Volt
XLPE – Polietileno Reticulado
WCA – Ângulo de Contato D'água
 Θ – Ângulo de Contato Aparente
° - Grau do Ângulo Plano
°C – Graus Celsius
 α – Coeficiente de Dilatação Térmica Linear

1. Introdução

Nas últimas décadas, face ao desenvolvimento do país, houve um aumento significativo das redes de distribuição de energia elétrica. O setor de distribuição de energia elétrica brasileiro, principalmente em zonas urbanas, presencia uma grande mudança no conceito de sistemas de distribuição de energia. A rede primária urbana instalada da CEMIG observou um aumento de mais de 1500 % nos últimos 10 anos. O padrão convencional de rede aérea de distribuição urbana utilizada no Brasil apresenta atualmente uma saturação tecnológica, tanto no que diz respeito ao nível de confiabilidade do fornecimento de energia, quanto à necessidade de preservação do meio ambiente. Os sistemas convencionais de cabos nus, suportados por isoladores cerâmicos em cruzetas de madeira, estão sendo gradualmente substituídos por sistemas de cabos cobertos com camadas de polímeros, suportados por espaçadores poliméricos (Ueki *et al.*, 1997). Esses sistemas de cabos cobertos são denominados de redes compactas (Padrão RDP). Esta nova concepção possibilita uma grande economia no que diz respeito à conservação do meio ambiente (poda de árvores), diminuindo o custo dessa operação, bem como reduzindo o espaço ocupado pelos sistemas de distribuição de energia. Além dessas vantagens, esse tipo de configuração é menos susceptível a falhas, apresentando assim, maior confiabilidade, entre outras.

Em condições reais de operação, as RDPs ficam submetidas a diversos tipos de tensão ou estresse, incluindo o elétrico, associado às variáveis campo elétrico aplicado e frequência de operação, o térmico, associado às variáveis temperatura de operação e variação da temperatura ambiente, o mecânico, associado às variáveis tração e compressão, e o estresse ambiental, associado à composição dos gases ambientais, presença de poluentes, umidade e radiação ultravioleta (UV).

No contexto de expansão do padrão RDP, os materiais poliméricos desempenham um papel fundamental. Os equipamentos que compõem as redes compactas são os espaçadores e os isoladores poliméricos, os cabos cobertos e os acessórios de amarração. Paralelamente à expansão das RDPs, observa-se, no sistema elétrico como um todo, uma transição acelerada para o uso de polímeros em equipamentos e materiais utilizados nesse setor, em substituição a materiais classicamente empregados.

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

Dentre os diversos equipamentos do setor elétrico nos quais os materiais poliméricos desempenham papel fundamental, pode-se destacar os cabos cobertos (cabos protegidos e/ou cabos isolados), principalmente nas redes de distribuição. O termo cabo coberto tem sido genericamente utilizado para definir qualquer fio ou condutor com uma cobertura, sem limitação de espessura ou propriedades dessa cobertura. Com a expansão das redes compactas o uso desses cabos tem sido crescente. Ao longo dos anos o desenvolvimento de materiais e aditivos para a confecção de cabos cobertos vem aumentando de forma significativa, destacando-se o uso do polietileno reticulado (XLPE) para a cobertura. Outro material utilizado é a borracha de etileno-propileno (EPR) ou a combinação XLPE-EPR.

Os materiais dielétricos são definidos e conhecidos por possuírem a propriedade fundamental de se polarizarem quando sujeitos a um campo elétrico, enquanto que, os materiais conhecidos como isolantes são aqueles que apresentam uma condutividade suficientemente pequena, de forma a poderem ser empregados na separação de partes condutoras submetidas a uma diferença de potencial elétrico. Esses dois termos, dielétrico e isolante, são muitas vezes empregados como sinônimos, apesar do termo dielétrico ser mais abrangente (Pinheiro, 2008).

A isolação elétrica é uma das mais importantes partes dos componentes de um sistema elétrico e sua qualidade determina a confiabilidade dos diversos equipamentos elétricos utilizados na geração, transmissão e distribuição de energia elétrica, tais como cabos, capacitores, isoladores, transformadores, geradores e motores. Todo sistema de isolação elétrica é projetado para suportar diversos estresses, aos quais fica submetido durante sua vida útil. Esses estresses são

normalmente classificados em quatro tipos, a saber: elétrico (tensão, frequência de operação e sobretensões), térmico (temperatura de operação e gradientes de temperatura), mecânico (vibração e torção) e ambiental (radiação UV, umidade, contaminação, temperatura, etc.), e podem agir sobre o sistema de isolamento de forma individual ou combinada (Silva, 2005).

Este trabalho é composto dos objetivos, geral e específicos, de revisão bibliográfica, na qual são introduzidos e discutidos alguns conceitos relativos aos polímeros, processos de degradação, trilhamento elétrico, aditivação e técnicas de caracterização de materiais, entre outros. No item seguinte, item 4, são abordados a metodologia e os materiais utilizados na parte experimental. Os experimentos envolveram a produção de amostras de XLPE, sem e com aditivos NF e, também, sem e com recobrimento de TiO_2 . Essas amostras passaram por uma etapa de envelhecimento acelerado, sendo caracterizadas física, química e estruturalmente, antes e após essa etapa. Posteriormente, os resultados obtidos na parte experimental são apresentados e discutidos no item 5. Nos itens 6 e 7, são apresentadas as conclusões obtidas no presente trabalho e as sugestões para estudos futuros, respectivamente. As referências bibliográficas estão no item 8 e, por fim, os anexos com dados obtidos durante a execução deste trabalho.

2. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é a obtenção de recobrimento polimérico para cabo condutor, com maior suportabilidade à radiação ultravioleta, para uso em redes compactas de distribuição de energia elétrica.

Os objetivos específicos são os seguintes:

- Produção de amostras (placas) de XLPE sem aditivo e com dois tipos de aditivo NF, com duas concentrações diferentes;
- Funcionalização de NPs de TiO_2 via hidrólise de organosilanos;
- Recobrimento de parte das amostras de XLPE, com e sem aditivos, com NPs funcionalizadas de TiO_2 ;
- Simulação de envelhecimento acelerado por estresse ambiental (radiação ultravioleta, umidade e temperatura), durante 1000 e 2000 horas em câmara de intemperismo, para todas as amostras produzidas;
- Caracterização física, química e estrutural de todas as amostras produzidas, antes e após envelhecimento acelerado;
- Determinação do ângulo de contato de água nas superfícies de todas as amostras, antes e após envelhecimento acelerado;
- Avaliação do recobrimento de TiO_2 sobre as amostras de XLPE com e sem aditivos NF, antes e após envelhecimento acelerado, em relação a suportabilidade à radiação ultravioleta;
- Avaliação do uso de aditivos NF nas amostras de XLPE com e sem recobrimento de TiO_2 , antes e após envelhecimento acelerado, em relação a suportabilidade à radiação ultravioleta;
- Comparação do efeito do tamanho de aglomerado do NF (dos tipos N660 e N683) sobre a suportabilidade à radiação UV do XLPE.

3. Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão abordados conceitos importantes para o desenvolvimento do tema proposto, tais como: o setor de distribuição elétrica no Brasil, os principais polímeros utilizados na cobertura de cabos condutores, degradação e aditivação do revestimento polimérico de cabos cobertos e métodos de caracterização de polímeros.

3.1. O Setor de Distribuição de Energia Elétrica Brasileiro

A transmissão de energia elétrica, tradicionalmente, tem sido realizada por meio de linhas aéreas. Nas áreas urbanas os sistemas convencionais de cabos nus vêm sendo substituídos pelos de cabos protegidos e pelos isolados, que apesar de despenderem maior investimento inicial apresentam algumas vantagens como (Lima, 2008):

- Redução drástica na taxa de falhas, com conseqüente redução das intervenções na rede;
- Redução substancial na duração e frequência dos desligamentos;
- Minimização das manutenções, liberando eletricitistas para outros serviços;
- Aumento da segurança para os eletricitistas e público em geral;
- Redução da frequência e intensidade das podas de árvores;
- Melhoria da imagem da Empresa junto a prefeituras, entidades de proteção/defesa ambiental e consumidores de uma forma geral (Brito, *et al.*, 2007).

Comumente a maioria das falhas nos sistemas de distribuição de energia elétrica é atribuída aos cabos condutores. Com o crescente uso de cabos com cobertura polimérica faz-se fundamental um estudo e acompanhamento dos fenômenos que comprometem a vida útil e eficiência da isolação de forma a minimizar ou mesmo evitar as interrupções não programadas, eliminando, em decorrência disso, os prejuízos e desconfortos associados a essas interrupções (Lima, 2008).

A interrupção no fornecimento de energia elétrica traz transtornos tanto para as concessionárias de energia, com reflexo na arrecadação, quanto para seus clientes devido ao comprometimento da produção (Lima, 2008).

Os polímeros, principalmente o polietileno, são largamente utilizados como isolantes em cabos e acessórios para redes de distribuição de energia elétrica por mais de quatro décadas. O polietileno reticulado (XLPE) é o polímero que mais obteve destaque e que é massivamente utilizado em função de um conjunto de características tecnológicas que lhe conferem vantagens às demais opções disponíveis no mercado (Lima, 2008).

Uma rede compacta é composta de três cabos cobertos (protegidos) que são apoiados em isoladores, espaçadores losangulares ou separadores poliméricos, por meio de um cabo mensageiro (cabo de aço). O cabo mensageiro deve ter boa condutividade e boa resistência mecânica, pois o mesmo tem a função de apoiar o sistema, conferindo-lhe sustentação mecânica e também de atuar como neutro e blindagem estática do sistema. Cabos cobertos são aqueles dotados de uma cobertura protetora extrudada de material polimérico, visando à redução da corrente de fuga em caso de contato acidental do cabo com objetos aterrados e a diminuição do espaçamento entre as fases (Nóbrega, 2011).

O uso de redes compactas vem sendo bastante incentivado, pois ao se levar em conta a redução das interrupções no fornecimento de energia elétrica pelas concessionárias, elas têm um maior índice de confiabilidade. Outra vantagem das redes compactas ao se comparar com as redes convencionais é a diminuição dos impactos ambientais, conforme ilustrado na Figura 1, onde pode-se observar que a rede compacta necessita de uma menor área de poda de árvore para a passagem dos cabos. Outro fator relevante é que a utilização de rede compacta possibilita a passagem de um número maior de circuitos em uma mesma posteação, aproveitando o mesmo corredor de passagem.

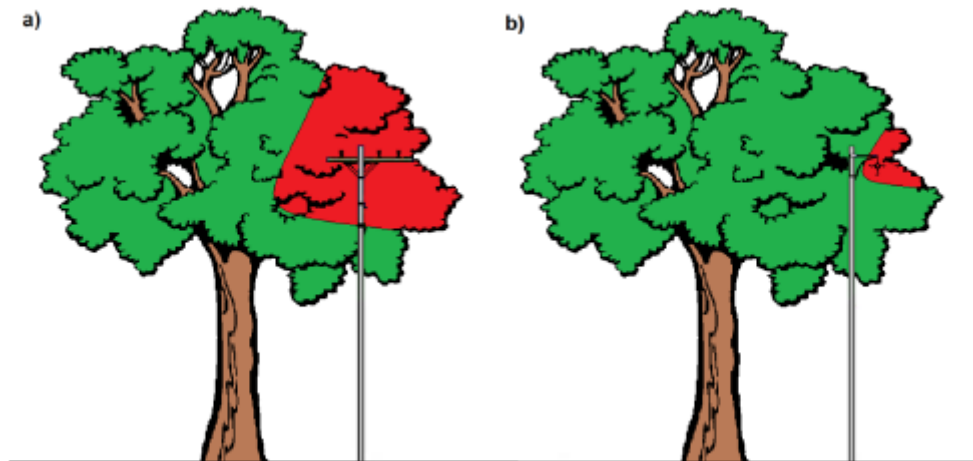


Figura 1: a) Ilustração da poda de uma árvore atravessada por uma rede convencional. b) Ilustração da poda de uma árvore atravessada por uma rede compacta (Nóbrega, 2011).

Em relação aos custos, o custo médio de implantação da rede compacta é cerca de 14% maior do que o da rede convencional (Gomes, 2010). Entretanto o custo de manutenção da rede compacta permite uma redução em torno de 80 % quando comparado ao custo da rede convencional (Velasco *et al.*, 2006).

Cabo coberto é um termo dado ao cabo condutor recoberto por camada(s) isolante(s) de material polimérico. Se o cabo condutor receber uma blindagem metálica antes da cobertura polimérica ele é chamado de cabo isolado, pois nesse caso o campo elétrico fica confinado no interior da sua cobertura, tendo valor nulo na sua superfície. Essa proteção adicional possibilita que os cabos isolados operem em contato uns com os outros e mais próximos de objetos aterrados, bem como reduz a distância entre as fases do sistema, exigindo menor faixa de passagem, sendo, por isso, bem aceitos em sistemas de distribuição urbanos. Quando o cabo condutor recebe a cobertura polimérica sem a blindagem metálica do condutor ele é denominado de cabo protegido. Nesse caso, o campo elétrico em sua superfície não é nulo, sendo necessário uma distância de separação das fases (cabos) e o contato com objetos aterrados, de forma a evitar que o recobrimento seja danificado devido aos altos níveis de estresse elétrico impostos (Nóbrega, 2011).

Os primeiros cabos cobertos de que se tem notícia eram isolados em papel e foram utilizados em linha telegráfica na Espanha em 1795. Outros materiais foram utilizados para isolar os cabos, tais como: os condutores cobertos por *guta percha* (uma planta nativa da Índia); os cabos cobertos com papel impregnado em óleo; os cabos cobertos com borracha natural (início do século XX), com borracha sintética (EPR) e policloreto

de vinila PVC (esses dois últimos logo após a Segunda Guerra Mundial). Embora possuíssem excelentes características isolantes, os cabos cobertos com papel foram perdendo aplicações ao longo do tempo, principalmente devido à dificuldade de manuseio durante a sua instalação, sobretudo na realização de emendas e terminações. Isso propiciou a popularização dos cabos com isolações sólidas, tais como o PVC (Robert *et al.*, 2008).

A função básica da isolação é confinar o campo elétrico gerado pela tensão aplicada ao condutor no seu interior. Com isso, é reduzido (cabo protegido) ou eliminado (cabo isolado) o risco de choques elétricos e curtos-circuitos.

Ao longo dos anos, vários foram os desenvolvimentos na concepção dos cabos protegidos, incluindo “designs” com uma camada, com duas camadas e, até mesmo, com três camadas. Os cabos são projetados para temperatura de 90°C e os materiais poliméricos utilizados devem apresentar flexibilidade para trabalhar nessa temperatura. Os cabos são fabricados pelo processo de extrusão, onde o condutor metálico recebe uma camada de polímero diretamente pela matriz da extrusora, em seguida é resfriado, puxado e bobinado em um equipamento de sistema contínuo. No caso de cabos com dupla camada, são duas extrusoras trabalhando simultaneamente. Para os cabos de XLPE ainda há a necessidade de uma etapa adicional para promover a reticulação do polímero. Dentre os vários tipos de dielétricos poliméricos, o polietileno de alta densidade (PEAD) destaca-se como matéria-prima para recobrimento de cabos condutores utilizados em redes de transmissão e distribuição de energia elétrica.

As redes compactas urbanas estão distribuídas, via de regra, em regiões com extensa arborização. O contato periódico do cabo coberto com as árvores gera estresses elétricos face à diferença de potencial estabelecida por este contato. Tais estresses levam à degradação do material polimérico de forma localizada. Se tal contato ocorre de forma mais permanente, esse processo de degradação resultante do fenômeno de trilhamento elétrico pode levar à ruptura do cabo. A poda frequente de árvores tem por objetivo minimizar tal problema, evitando esse contato permanente.

O trilhamento elétrico é um mecanismo de envelhecimento superficial do dielétrico que produz trilhas elétricas como resultado da ação de descargas elétricas próximas ou na superfície do material isolante. O alto valor de resistividade superficial dos polímeros isolantes, usualmente empregados em redes protegidas, limita a circulação de

correntes superficiais responsáveis pelo fenômeno de trilhamento. Entretanto, fatores ambientais tais como contaminação via poluentes industriais, sais e outros depósitos, na presença de umidade, podem reduzir drasticamente a resistência superficial da isolação, criando assim condições para fluir correntes entre pontos de diferentes potenciais. Correntes superficiais circulando continuamente através do filme condutor podem causar evaporação não-uniforme, formando as chamadas bandas secas. Conseqüentemente, o campo elétrico torna-se não-homogêneo, podendo provocar a ocorrência de descargas superficiais que carbonizam o material e iniciam a formação de trilhas elétricas. Com a carbonização, aumenta-se a não homogeneidade do potencial superficial, contribuindo assim para a aceleração do fenômeno de trilhamento elétrico. A ocorrência desse fenômeno sobre uma área limitada do polímero pode preceder a erosão. Erosão é a perda localizada e gradual de massa que ocorre pela ação de descargas superficiais.

Um dos problemas dos materiais à base de XLPE, largamente empregados em cabos cobertos, é que a resistência à radiação ultravioleta é conseguida por meio de aditivos que atuam de forma antagônica à rigidez dielétrica. Ou seja, maior proteção contra radiação UV implica em menor resistência ao trilhamento elétrico.

No Brasil, as primeiras experiências com cabos cobertos em redes aéreas foram efetuadas pelas concessionárias CEMIG, COPEL e Eletropaulo, no final da década de 80, na tensão 13,8 kV. Naquela época foram apenas substituídos os cabos de alumínio nus por outros cabos do mesmo material, porém recobertos com polietileno, mantendo-se a topologia convencional de cruzetas e de isoladores de porcelana tipo pino. O objetivo era testar em campo a eficiência do cabo coberto frente a contatos ocasionais de galhos de árvores durante a chuva e o vento (Nóbrega, 2011).

3.2. Polímeros

Polímeros são compostos formados pela repetição de um grande número de unidades químicas de origem natural ou sintética com massa molar da ordem de 10^3 a 10^6 (Akcelrud, 2007). A palavra polímero vem do grego poli, cujo significado é “muito”, e de mero, que quer dizer “parte” ou “unidade” (que se repete). Os meros, para formarem um polímero, são ligados entre si por meio de ligações primárias estáveis.

As moléculas que constituem os polímeros geralmente estão ligadas umas as outras por meio de ligações covalentes, enquanto moléculas separadas ou segmentos de

uma mesma molécula são atraídas por forças intermoleculares, também chamadas de forças secundárias, tais como ligações de hidrogênio e força de “van der Waals”. As ligações covalentes são caracterizadas por sua grande energia (35 Kcal mol^{-1} a $150 \text{ Kcal mol}^{-1}$), pequena distância interatômica e por manter os ângulos entre as ligações sucessivas relativamente constantes. As forças secundárias são mais difíceis de caracterizar, pois atuam entre as moléculas ou segmentos da mesma molécula, como dito anteriormente. A intensidade deste tipo de força, que pode chegar até 10 Kcal mol^{-1} , diminui significativamente com o aumento da distância entre as moléculas e pode ser vista como a energia de equilíbrio entre as forças de atração e repulsão das moléculas (Rodríguez, 1982).

No geral, as ligações covalentes determinam a estabilidade térmica e fotoquímica dos polímeros, enquanto as secundárias determinam uma grande parte das propriedades físicas associadas a um composto específico. Propriedades como fusão, dissolução, difusão, escoamento, etc., envolvem a formação e o rompimento de ligações intermoleculares.

O arranjo dessas ligações covalentes no espaço permite criar um método conveniente de classificação que ajuda a explicar as propriedades dos polímeros. Basicamente há dois tipos de arranjo: moléculas simples e moléculas reticuladas (cadeia cruzada). Essa distinção é importante, pois a formação de ligações cruzadas tem um grande efeito nas propriedades mecânicas dos materiais poliméricos. A insolubilidade desses materiais é uma característica dessa classe de polímeros e possui uma considerável expansão em certos solventes. Além disso, esse tipo de material não exhibe escoamento plástico nem solubilidade.

As moléculas simples podem ser lineares ou ramificadas. Essa ramificação modifica em muito as propriedades dos polímeros, ficando assim dependente do tamanho e da quantidade de cadeias laterais. Em muitos materiais é importante controlar o tamanho da ramificação para determinar sua resistência mecânica e física (Rodríguez, 1982).

Os polímeros formados por moléculas simples possuem uma estrutura definida pelas ligações primárias e secundárias que podem determinar configurações diferentes para um mesmo tipo de polímero. A configuração é definida pelo método de polimerização (reação que dá origem ao polímero), e o polímero preserva essa configuração até que haja uma reação química. Uma mudança na configuração requer a ruptura das ligações químicas. Outro tipo de mudança na estrutura da cadeia polimérica é

conhecido como conformação, que é causada pela torção da cadeia em torno de ligações simples, o que não acontece com ligações duplas ou triplas (Gedde, 1999). Os polímeros de rede cruzada podem ser resultados da reticulação de polímeros linear ou ramificado, ou mesmo direto da polimerização de um ou mais monômeros.

Essas estruturas dos polímeros são de grande importância em suas propriedades, como, por exemplo, polímeros ramificados com cadeias laterais curtas têm o efeito da cristalinidade reduzida, os de cadeias laterais longas possuem as propriedades reológicas influenciadas pelo tamanho da ramificação e os com cadeia cruzada não podem ser fundidos.

Outra propriedade relacionada ao tipo de estrutura da cadeia dos polímeros é seu comportamento frente a mudanças de temperaturas. Com relação a este comportamento, eles podem ser classificados, principalmente, como termoplásticos e termorrígidos (Rodríguez, 1982).

Polímeros termoplásticos são materiais poliméricos que amolecem e escoam quando são submetidos a determinadas pressões e aquecimento. Este escoamento ocorre sem variação em sua estrutura química. A maior parte dos materiais termoplásticos pode ser remoldada várias vezes, podendo ser processada por métodos como laminação, injeção e extrusão, tendo, contudo, um limite no número de ciclos de moldagem devido à degradação química. Além disso, há um limite de temperatura, acima do qual o material não pode ser reutilizado. Esta temperatura é denominada temperatura de distorção ao calor.

Polímeros termorrígidos são materiais que, quando aquecidos pela primeira vez, apresentam a possibilidade de formação de ligações covalentes intermoleculares (ligações cruzadas), resultando em uma estrutura reticulada, insolúvel e infundível. O polímero se torna duro, permitindo a produção de moldes rígidos. Aplicações subsequentes de calor e pressão não causam amolecimento ou escoamento, pois seu comportamento em relação à remoldagem é irreversível. Por outro lado, o limite de temperatura de degradação é consideravelmente maior que a temperatura de modelagem.

No estado sólido, o polímero pode apresentar dois arranjos distintos: amorfo (também denominado de estado vítreo) e parcialmente cristalino. Esse último é formado pela estabilização de parte das cadeias poliméricas em uma estrutura regular e ordenada,

como nos metais. Dependendo do grau de cristalinidade que o polímero apresentar, essa estrutura regular estará inserida em regiões amorfas ou as conterá em seu meio.

A cristalinidade depende de alguns requisitos para ocorrer. Quanto mais linear o polímero, maior a possibilidade de se ter regiões cristalinas em sua estrutura. As ramificações impedem a aproximação das cadeias poliméricas e, conseqüentemente, a formação dos arranjos cristalinos. Outro requisito diz respeito às forças secundárias, que devem manter as regiões dessas estruturas ordenadas e estáveis. A cristalinidade está relacionada com as propriedades óticas dos materiais. Em geral, quanto mais cristalino for o polímero mais opaco é o mesmo.

Como dito anteriormente a temperatura também influencia no estado físico dos polímeros. A temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão (T_m) são as temperaturas que registram as mudanças de estado físico do polímero. A T_g pode ser definida como sendo a temperatura na qual a mobilidade das cadeias moleculares se restringe devido à adesão entre as moléculas, quando da diminuição da temperatura. Isto ocorre como consequência da rotação das ramificações em torno das ligações primárias e está relacionada com a parte amorfa dos polímeros. Abaixo da T_g , o material torna-se rígido, pois não há mobilidade e acima da mesma a molécula polimérica tem mais energia, chegando a ser possível o movimento de segmentos moleculares. Nesse estado, os movimentos que podem conduzir o material a fluir estão limitados pela reticulação ou emaranhamento das cadeias poliméricas, que conduzem à formação de ligações secundárias entre as moléculas. Nos casos de polímeros cristalinos, as zonas de cristalinidade podem, também, restringir o fluxo do material (Silva, 2000). A T_m pode ser definida como sendo a temperatura onde acima da mesma as cadeias poliméricas têm total liberdade de movimento. Ela separa ou delimita o estado líquido viscoso do estado de borracha. Um gráfico esquemático apresentando os estados físicos dos polímeros pode ser visto na Figura 2.

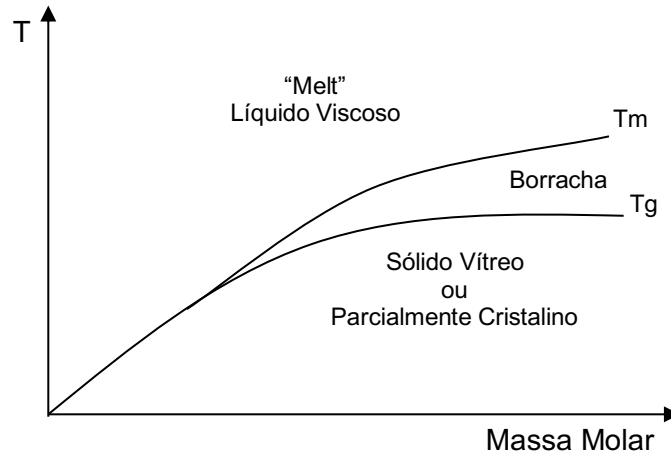


Figura 2: Representação esquemática dos estados físicos dos polímeros (Mano, 2001).

Acima da T_m , o polímero encontra-se no estado líquido viscoso, ou seja, as moléculas do polímero possuem energia suficiente para vencer as restrições impostas pelo emaranhamento de sua cadeia e pelas forças secundárias, podendo fluir. Isso só ocorrerá se a temperatura de fusão for inferior à temperatura de decomposição do material. Reduzindo a temperatura abaixo de T_m , pode ocorrer a formação de cristais na cadeia até se atingir a temperatura de transição vítrea, T_g , onde, abaixo dela, não há mais a possibilidade de cristalização. Vale ressaltar que a taxa de cristalização do polímero depende da taxa de resfriamento do sistema, ou seja, se o resfriamento for rápido a formação de cristais vai ser menor que em um resfriamento lento.

Entre T_m e T_g , existe o estado chamado de borracha, onde as moléculas se dispõem aleatoriamente, como resultado da livre rotação em torno das ligações covalentes simples da cadeia principal. Várias propriedades mudam de valor consideravelmente ao se passar do estado de borracha para o estado vítreo, como consequência da variação na mobilidade molecular.

Até agora foi mencionado que o polímero pode ser linear, ramificado ou de ligações cruzadas. A reação que permite determinar o tipo de polímero é conhecida como polimerização. Esse processo de formação de polímero a partir de monômeros pode proceder com muitas variações. Algumas dessas reações podem ser classificadas pelas seguintes situações (Rodríguez, 1982):

- Número de ligações que cada monômero pode formar na reação. Esse número de ligações é conhecido como funcionalidade.
- Esquema cinético de polimerização.
- Reação química usada para produzir novas ligações.

- Número de monômeros usados para formar homopolímeros ou copolímeros. Copolímeros são polímeros formados por dois ou mais tipos de monômeros.
- Pela disposição física da reação.

Em relação ao esquema cinético de polimerização, a reação pode ser por adição (poliadição) ou por condensação (policondensação). A polimerização por adição difere das policondensações em diversos aspectos. As poliadições são reações em cadeia apresentando três diferentes etapas reacionais: a iniciação, a propagação e a terminação, todas com velocidade e mecanismo diferentes. A policondensação é uma reação em etapas em que não há distinção reacional entre o início da formação do polímero, o crescimento macromolecular e a interrupção desse crescimento. Além disso, nas poliadições não há subprodutos. As espécies reagentes têm centros ativos que podem ser íons ou radicais, os quais acarretam um crescimento rápido e diferenciado, resultando desde o princípio em cadeias de altas massas molares. Nas policondensações há subprodutos. O crescimento da cadeia depende da eliminação de moléculas pequenas, propiciando um desaparecimento rápido das espécies monoméricas sem com isso acarretar imediato crescimento da cadeia macromolecular (Mano, 1991). Em ambas as reações podem existir moléculas de monômeros não reagidas, uma vez que sua conversão não é total.

Vários meios físicos (massa, solução, suspensão e emulsão) podem ser usados na polimerização. Cada meio físico em que ocorre a reação é dependente do tipo de polímero que se deseja formar, dos reagentes e das condições de controle da reação. Aliás, essas condições de controle além de evitar alguns problemas (toxicidade, inflamabilidade de monômeros ou catalisadores, odores desagradáveis, reações de polimerização exotérmicas, entre outros) ajudam a controlar uma das principais propriedades dos polímeros, que é a massa molar.

O aumento da massa molar gera alterações importantes nas propriedades dos polímeros, aumentando sua viscosidade, T_g e rigidez. Do ponto de vista industrial, a massa molar é de grande importância na fabricação de produtos poliméricos, uma vez que é a massa molar que determina as principais propriedades físico-químicas dos polímeros. Em muitas aplicações o custo de fabricação é o mais importante, sendo muitas vezes o motivo da substituição de materiais tradicionais por materiais poliméricos de características iguais ou superiores.

Dentre a gama de polímeros existentes e utilizados no setor elétrico pode-se citar o polietileno (PE), o polipropileno (PP), o poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA), o poli(etileno-propileno) (EPR), a poliuretana (PU), o policarbonato, o silicone, entre outros. Destacam-se os polímeros polietileno de alta densidade (PEAD) e o polietileno reticulado (XLPE).

3.2.1. Polietileno

Os primeiros cabos protegidos utilizados em redes de distribuição de energia elétrica com polietileno datam de 1960 (Tomczac, 2000). O polietileno (PE) é um polímero membro de uma série de compostos químicos chamados poliolefinas. Sua produção ocorre via polimerização por adição do etileno para formar a estrutura básica $-(CH_2-CH_2)_n-$ (Silva, 2005). Uma representação da estrutura do polietileno pode ser vista na Figura 3. O PE é um polímero amplamente utilizado devido as suas características químicas, físicas, elétricas e ao seu baixo custo. Apesar da composição química se manter constante, o polietileno pode apresentar diferenças nas suas propriedades físicas e químicas devido ao processo de polimerização, densidade, reticulação, etc.

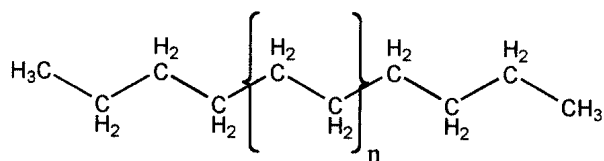


Figura 3: Representação da estrutura química do polietileno (Peacock, 2000).

As resinas de polietileno podem ser descritas por três características básicas que influenciam enormemente a sua processabilidade e seu uso final: densidade, massa molar e distribuição da massa molar. As propriedades físicas e características de processamento de qualquer resina de polietileno requerem uma compreensão das funções desempenhadas por esses três parâmetros (Chong, 2006; Erbetta, 2015).

O polietileno é um material termoplástico, pois funde por aquecimento e solidifica por resfriamento em um processo reversível (os polímeros de estrutura linear ou ramificada pertencem a esse grupo) (Lage, 2007). As características moleculares da resina de polietileno controlam suas propriedades reológicas no estado fundido. Essas características incluem a distribuição da massa molar e o número e tipo de ramificação (se houver) (Peacock, 2000). O polietileno é ainda classificado como um material viscoelástico, com propriedades tanto de um sólido puro, quanto de um líquido puro.

Com alterações na temperatura, o comportamento mecânico do polietileno sofre alteração devido ao movimento das cadeias (Cheng, 2008, Erbetta *et al.*, 2014).

As propriedades físicas do polietileno sólido são determinadas pela sua natureza semicristalina (Peacock, 2000). A relação estequiométrica entre elas é chamada de grau de cristalinidade, que é expresso em porcentagem (De Paoli, 2008). O polietileno é um polímero quimicamente simples, semicristalino, onde a fase cristalina oferece integridade estrutural ao polietileno, enquanto a fase amorfa confere propriedades elásticas. A natureza semicristalina do polietileno lhe permitiu tornar-se um dos polímeros mais utilizados no mundo (Cheng, 2008).

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

As propriedades mecânicas do polietileno são controladas pela sua história de processamento dentro dos limites impostos pelas suas características moleculares (Peacock, 2000). As propriedades mecânicas mostram uma forte dependência com a temperatura. Dependendo da temperatura e das condições de equilíbrio termodinâmico, o polímero pode apresentar os comportamentos típicos de líquido viscoso, material elástico ou vítreo. O comportamento viscoelástico está associado a processos termicamente ativados. Em temperaturas muito baixas, próximas à temperatura do zero absoluto, a energia térmica do polímero é minimizada. À medida que a temperatura aumenta, a energia térmica é partilhada por todos os modos possíveis de movimentos moleculares. As propriedades mecânicas são determinadas principalmente pelas regiões amorfas, nas quais ocorrem interações intermoleculares do tipo van der Waals. Os valores da temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão da fase cristalina (T_m) determinam o comportamento mecânico do polietileno em função da temperatura. Abaixo da T_g o polietileno se comporta como no estado vítreo, acima da T_g existe um considerável aumento da flexibilidade das cadeias (estado borracha) e acima da T_m o polietileno funde (*melt*) (Erbetta, 2015; Leguenza, 2003).

Além das propriedades térmicas que caracterizam os polímeros como termoplásticos ou termorrígidos e das transições térmicas dos polímeros, entre os pontos importantíssimos na escolha dos materiais adequados para sua aplicação, destacam-se a baixa condutividade térmica e altos coeficientes de dilatação térmica linear (α). Essa última propriedade (α), quando comparada à de materiais não poliméricos, é de quatro a cinco vezes maior, da ordem de $0,2 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ a $2,3 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. A condutividade térmica para a maioria dos polímeros é da ordem de $0,3 \text{ W mK}^{-1}$. Para os metais essa encontra-se entre 20 W mK^{-1} e 400 W mK^{-1} e para os materiais cerâmicos de 2 W mK^{-1} a 50 W mK^{-1} (Mano, 2001).

O polietileno é um excelente isolante elétrico com pequena condutividade elétrica, a qual pode ser causada por impurezas introduzidas durante o processo de polimerização. Tais impurezas promovem a mobilidade de íons que pode dar origem à pequena condução iônica. Se o polietileno está sob a ação de um intenso campo elétrico, elétrons poderão migrar do eletrodo para dentro do polímero, estabelecendo, portanto, uma condução eletrônica. O polietileno suporta um elevado campo elétrico e sua rigidez dielétrica pode atingir valores da ordem de 100 KV mm^{-1} (Fragoso, 2011; Leguenza, 2003).

As propriedades elétricas do polietileno são pouco afetadas pela variação na massa molar, distribuição da massa molar e ramificações, ao contrário das propriedades mecânicas e térmicas (Chong, 2006). As principais características elétricas do polietileno podem ser definidas em termos de sua resistividade, permissividade, fator de dissipação, rigidez dielétrica e resistência ao arco. As três primeiras características são importantes na presença de baixo estresse elétrico, enquanto as duas últimas são mais importantes em alto estresse elétrico (Erbetta, 2015; Peacock, 2000).

Os tipos mais conhecidos de polietileno são: polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE), polietileno de baixa densidade linear (PELBD ou LLDPE) e polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE). As principais características desses diferentes tipos de polietileno são (Mesquita, 2010):

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

- LLDPE: possui elevada resistência de solda a quente, sendo utilizado principalmente na produção de filmes para embalagens, sacaria industrial e filme esticável (*stretch*);
- HDPE: apresenta elevada rigidez, resistência à fluência, à abrasão, ao impacto, ao tensofissuramento sob tensão ambiental e química. Por tudo isso, esse material encontra aplicações em diferentes segmentos da indústria de transformação de plásticos, abrangendo os processos de extrusão, moldagem por sopro e por injeção.

O HDPE tem estrutura química constituída principalmente por moléculas não ramificadas e apresenta poucas irregularidades na linearidade de sua cadeia molecular. Com um nível extremamente baixo de defeitos, que facilita a organização das cadeias poliméricas, um elevado grau de cristalinidade pode ser alcançado, resultando em polímeros com elevada densidade em relação a outros tipos de polietileno (Peacock, 2000). A síntese do polietileno de alta densidade se opera em condições menos extremas que o LDPE. Sob a ação de catalisadores Ziegler-Natta, a polimerização se efetua sob pressões de etileno na faixa de 10 atm a 15 atm e temperaturas na faixa de 20 °C a 80 °C em meio de hidrocarbonetos parafínicos em presença de um composto alquil-alumínio e um sal de níquel, cobre, zircônio ou titânio. Esses sistemas catalíticos (iniciadores) são ativos o suficiente para permitir que a reação ocorra, inclusive, à pressão atmosférica e temperaturas inferiores a 100 °C. O primeiro polietileno obtido à baixa pressão foi preparado por Max Fischer em 1934 pela ação de alumínio e tetracloreto de titânio. No processo Phillips, a polimerização se realiza a baixas pressões, em torno de 50 atm, e temperaturas brandas (inferiores a 100 °C). Nesse processo, é empregado um catalisador suportado em alumina constituído de óxido de cromo, ativado por uma base. Comparado com o PE obtido com catalisadores Ziegler-Natta, o produto é menos ramificado e tem por isso maior densidade devido à mais alta cristalinidade (Coutinho *et al.*, 2003).

Existe ainda um tipo especial de polietileno, geralmente obtido por reticulação a partir do polietileno de baixa densidade, que é o polietileno reticulado (conhecido como XLPE). O fato desse tipo de polietileno possuir uma estrutura reticulada transforma-o em um material termorrígido (Silva, 2005). O polietileno reticulado (XLPE) é obtido por reação de reticulação realizada por iniciadores que provocam ligações químicas entre as macromoléculas do polietileno, formando uma rede tridimensional termorrígida, não podendo ser processado ou dissolvido sem que ocorra a degradação do polímero.

Logo, esse material é mais estável frente às variações de temperatura (Wasilkoski, 2002).

O processo de reticulação dá origem a um grande número de ligações entre as cadeias do polímero, o que aumenta a massa molar e reduz a mobilidade entre estas cadeias. Essa característica confere ao material uma excelente estabilidade térmica quando submetido a elevadas temperaturas. O polietileno reticulado é amplamente utilizado como material isolante em cabos condutores (ou de potência). A excelente estabilidade térmica permite que mais potência possa ser transportada para uma mesma seção do condutor do que um cabo com isolamento em polietileno não reticulado, o que reduz perdas principalmente em sistemas onde se tem alto nível de curto-circuito. Com essa característica o XLPE pode suportar temperaturas em torno de 90 °C a 105 °C, em regime permanente, e de 130 °C a 140 °C em regime de sobrecarga (Bressan, 2006). Uma ilustração das cadeias poliméricas do XLPE e de outros polietilenos (LDPE, LLDPE e HDPE) pode ser observada na Figura 4.

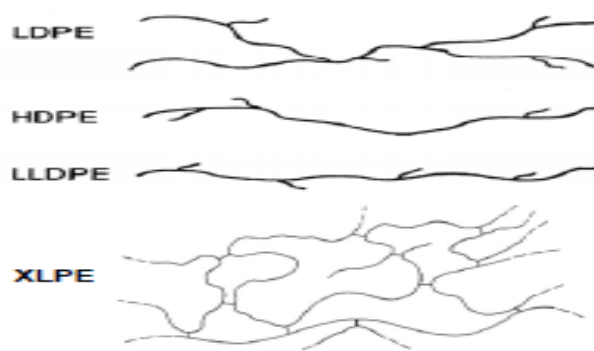


Figura 4: Representação esquemática das cadeias de alguns tipos de polietilenos (Wasilkoski, 2002).

Segundo Dias (2007), o processo de reticulação do polietileno pode ser realizado por três métodos diferentes, descritos a seguir:

Método 1: Viniltrióxido ou viniltrimetóxido são “grafitizados” na cadeia polimérica com auxílio de pequenas quantidades de peróxido como iniciadores, seguido pela hidrólise do silano e reação de condensação do silanol. As reações químicas correspondentes são representadas a seguir na Figura 5:

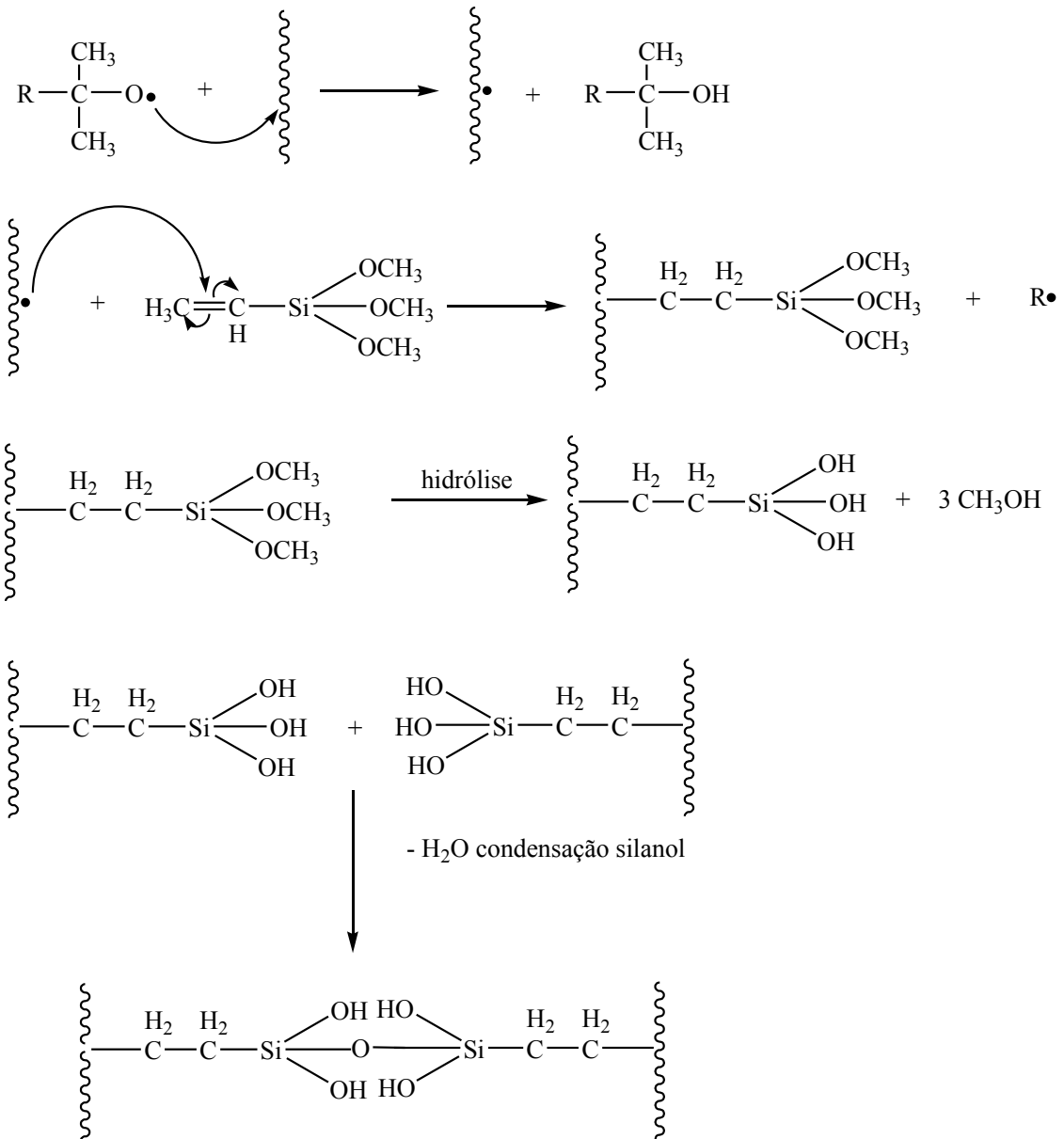


Figura 5: Representação esquemática do mecanismo de reticulação do polietileno via silano (Dias, 2007).

Método 2: A radiação proveniente de feixes de elétrons ou radiação ultravioleta (uv) provoca a formação de radicais livres nas cadeias, a união entre dois radicais resulta na reticulação do polietileno, como é mostrado na Figura 6. Neste processo o grau de reticulação é limitado pela profundidade de alcance do feixe de elétrons ou radiação ultravioleta ao longo da espessura do material.

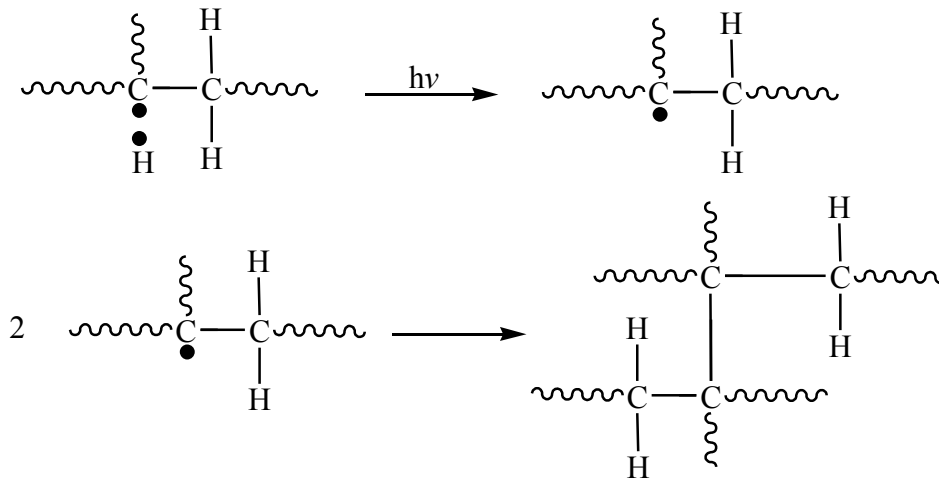


Figura 6: Representação esquemática do mecanismo de reticulação do polietileno via radiação (Dias, 2007).

Método 3: O terceiro método utiliza peróxidos orgânicos, sendo que o mais empregado é o peróxido de dicumila (DCP). A reação se dá pela decomposição térmica homolítica do peróxido, produzindo radicais livres, como ilustrado na Figura 7. Esses radicais atacam a molécula do polímero formando um radical, pela abstração de hidrogênio. Em seguida ocorre a formação de ligações entre dois radicais. Geralmente é incorporado 2% de peróxido ao polietileno, antes da extrusão, e submete-se a mistura a temperaturas superiores a 150°C e pressões acima de 14,80 atm (1,50 MPa). O uso de peróxidos permite uma distribuição mais uniforme das interconexões das cadeias por todo o volume do material. Por outro lado, os subprodutos gerados durante a decomposição do peróxido tais como acetofenona, *o*-metil estireno e álcool cumílico, podem exercer um efeito deletério no desempenho mecânico do material.

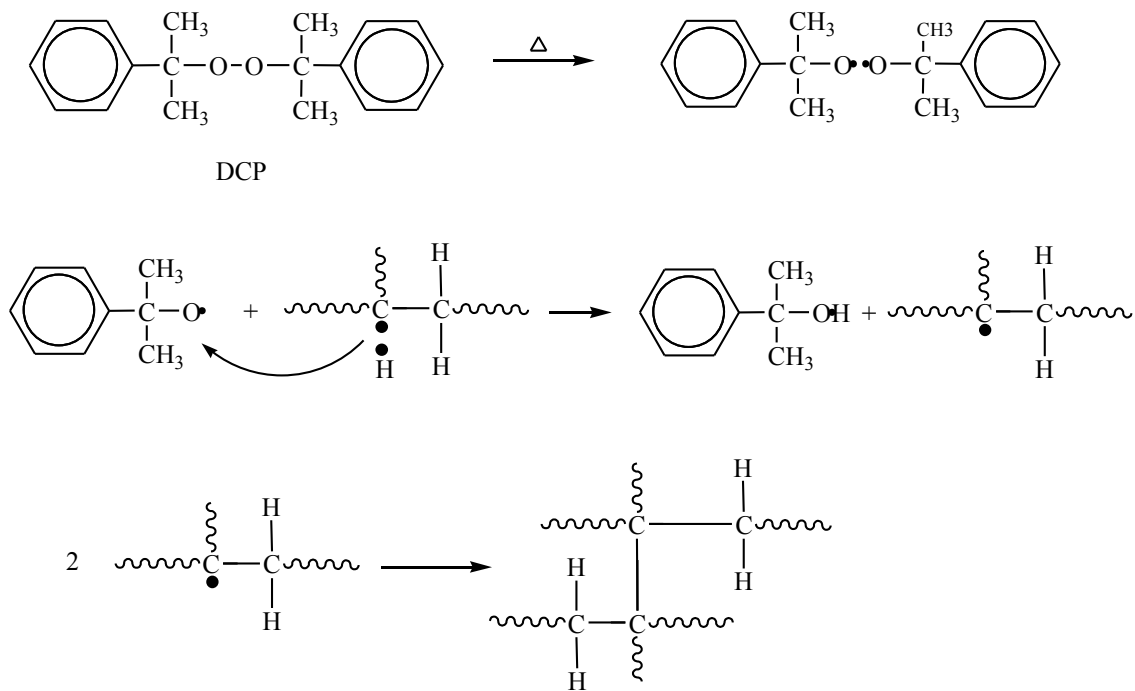


Figura 7: Representação esquemática do mecanismo de reticulação do polietileno via peróxido orgânico (Dias, 2007).

Algumas das principais propriedades desses polietilenos são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades dos polímeros XLPE, HDPE e LDPE (Bressan, 2006).

Propriedades	LDPE	HDPE	XLPE
Rigidez dielétrica (kV mm^{-1})	75	100	50
Permissividade relativa (kHz)	2,3	2,35	2,3
Resistividade volumétrica ($\Omega \text{ cm}$)	5×10^{17}	5×10^{17}	10^{16}
Fator de dissipação (kHz)	2×10^{-4}	2×10^{-4}	3×10^{-4}
Densidade (g cm^{-3})	0,92	0,95	0,92
Resistência a tração (N mm^{-2})	12	15	20
Módulo de Elasticidade (kN mm^{-2})	0,15	0,7	0,1

Apesar do XLPE possuir excelentes características elétricas e térmicas, tem se observado que esse polímero apresenta processos de envelhecimento e de degradação quando submetido a diferentes estresses, os quais podem levar à ruptura elétrica do equipamento ou peça produzida com esse polímero (Bressan, 2006).

3.2.2. Processamento

O processamento de um polímero consiste na sua transformação em um produto comercial. A escolha do processo e seu tipo variam de acordo com as características da peça (forma e dimensões), do polímero em si e da quantidade de peças a serem produzidas (escala de processamento).

Dentre os diversos tipos de técnicas de processamento, o mais importante e utilizado é a extrusão. Essa técnica consiste de processo de transformação dos termoplásticos em que a extrusora, por meio de seus componentes, é a responsável por fornecer maior parte da energia térmica e mecânica necessária para tal transformação. O processo de extrusão consiste em forçar a passagem de um material através de um orifício determinado.

Conforme pode ser observado na Figura 8, a extrusora é composta por diversos componentes sendo que, dentre eles, a rosca, é um dos mais importantes, já que ela é responsável por transportar, fundir ou amolecer, homogeneizar e plastificar o polímero. É devido ao movimento, e conseqüente cisalhamento sobre o material, que a rosca gera cerca de 60% da energia térmica e mecânica necessária para transformar o polímero. A outra parte da energia é obtida por aquecimento externo (Manrich, 2005).

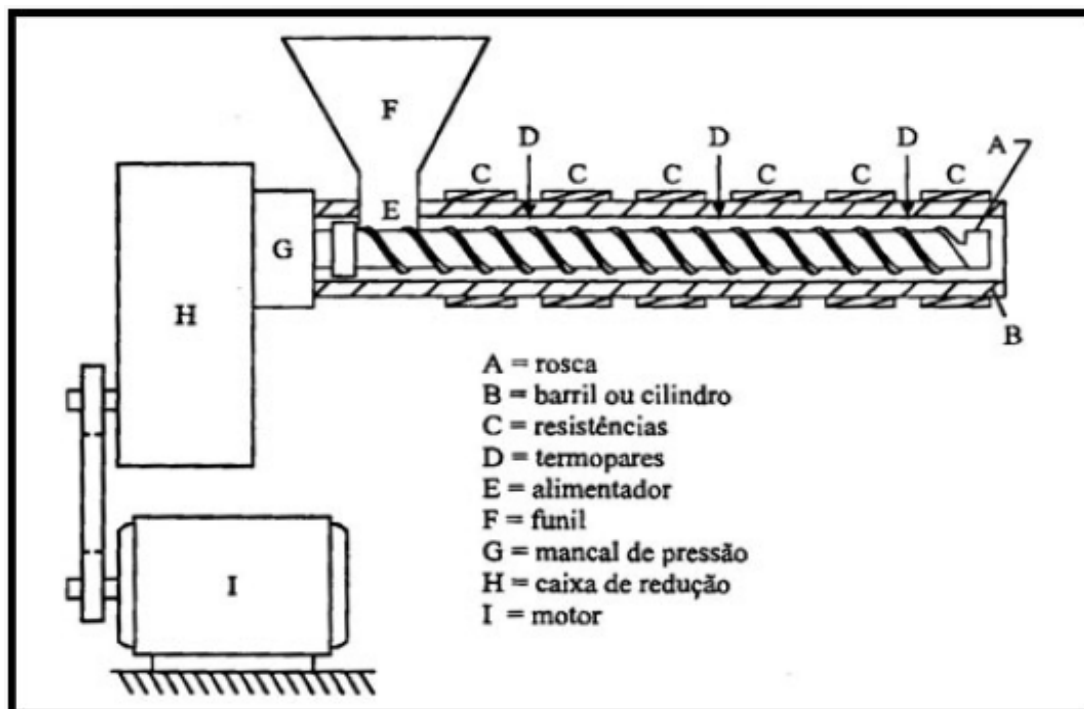


Figura 8: Ilustração de uma extrusora básica (Manrich, 2005).

Durante o processo de extrusão o polímero amolece e elimina o ar que está dentro da cadeia, fazendo com que a densidade aumente. Para compensar esse aumento de densidade e manter os níveis de cisalhamento adequados é necessário que o material seja comprimido pela rosca, o que gera um gradiente de pressão decrescente ao longo do canal rosca, fazendo com que o material escoe (Manrich, 2005). Ao longo da rosca é possível identificar três regiões básicas:

- Zona de alimentação;
- Zona de compressão;
- Zona de controle de vazão.

O perfil de pressão e velocidade nessas regiões irá variar de acordo com a matriz e grelha (que ficam na saída da extrusora), forma de alimentação, atrito entre a rosca e o material e as paredes do cilindro, principalmente na região abaixo do funil. A temperatura, e conseqüente viscosidade, também contribui para a variação da pressão (Manrich, 2005).

A eficiência da extrusão é função de inúmeras variáveis envolvidas no processamento, sendo essas desde o material propriamente dito até as dimensões da extrusora. A otimização da produção está intimamente ligada aos parâmetros de processamento. Por exemplo, em alguns casos é necessário aumentar a rotação da rosca para aumentar a taxa de cisalhamento, que gera maior atrito, maior temperatura, diminuição da viscosidade, que, por sua vez, causa melhor mistura devido ao fluxo de contrapressão, podendo ser o responsável pelo aumento da eficiência de extrusão (Manrich, 2005).

A extrusão é um método muito comum que faz parte do processo produtivo de filmes, sacolas e utensílios plásticos, cabos cobertos, isoladores e espaçadores poliméricos, chapas e peças de plástico, bem como barras e peças de metal e até mesmo de alimentos.

Outra técnica de processamento é a moldagem por compressão. Essa técnica é uma das mais antigas para processamento de polímeros e é usada, principalmente, para termoplásticos. Esse processo é análogo à estampagem de chapas metálicas. A Figura 9 ilustra o seu funcionamento (Vlachopoulos, 2003).

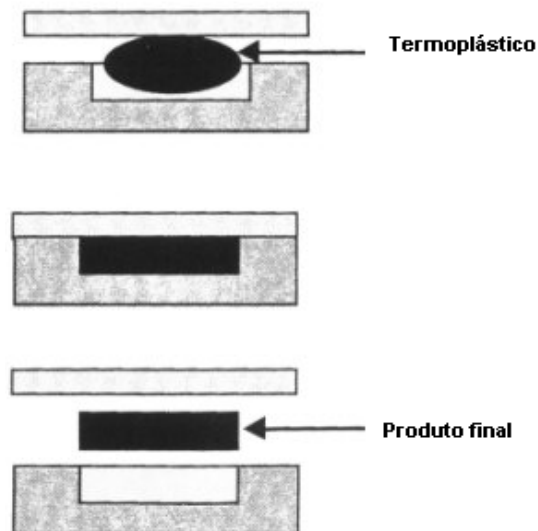


Figura 9: Esquema do processo de moldagem por compressão (Vlachopoulos, 2003).

A injeção de polímeros substituiu a moldagem por compressão, devido às vantagens de manuseio de materiais e automação. No entanto, a moldagem por compressão tem uma vantagem na transformação de polímeros reforçados. Devido aos níveis modestos de deformação e estresse envolvido na moldagem por compressão, as fibras de reforço não são danificadas. Fibras de alta densidade e fibras mais longas podem ser incluídas na moldagem por compressão para a obtenção de produtos mais rígidos (Vlachopoulos, 2003).

3.2.3. Degradação de Polímeros

Os polímeros sofrem degradação em vários ambientes e condições de serviço, tendo sua vida útil limitada dependendo da agressão sofrida. Muitos polímeros são susceptíveis à degradação proveniente da ação de intempéries, em que reações fotoquímicas envolvendo a radiação solar e o oxigênio atmosférico resultam em quebra de cadeias moleculares do polímero. Essas reações podem ser aceleradas por temperaturas acima de 70 °C, causadas pelo calor proveniente do sol, pela presença de tensões aplicadas externamente ou tensões residuais do processamento.

O tipo de polímero e a polimerização irão influenciar a estabilidade do material e a sua suscetibilidade a determinados tipos de reações de degradação. Na polimerização, o tipo de grupo químico ou resíduo que permanece na cadeia polimérica poderá atuar como ligação fraca, facilitando a degradação térmica, ou como absorvedor de luz (cromóforo) facilitando a degradação fotoquímica. No primeiro caso o efeito vai se manifestar de forma acentuada se houver a formação de peróxidos. No segundo caso,

se houver a formação de grupos cetonas. Com relação ao processamento, pode-se dizer que, em todos os diferentes tipos de processamento os materiais poliméricos estarão sujeitos a diferentes esforços que poderão causar a degradação ou gerar os grupos químicos que irão iniciar ou acelerar os processos de degradação. O processamento de um artefato polimérico precisa ser bem controlado e, muitas vezes, necessita de aditivos específicos para aumentar a resistência à degradação.

Os polímeros termoplásticos são constituídos por estruturas macromoleculares que podem sofrer reações de degradação em maior ou menor extensão, resultantes de processos mecânicos, químicos, térmicos, radioativos, elétricos ou da combinação entre eles. Esses processos poderão vir a afetar as propriedades físicas, químicas, reológicas, mecânicas e térmicas do material, bem como seu aspecto físico.

Os cabos protegidos durante seu uso ficam sujeitos a diversos tipos de estresses como:

- Elétrico (tensão e frequência de operação);
- Térmico (variações da temperatura ambiente e temperatura de operação);
- Mecânico (vibração, torção, tração);
- Ambiental (radiação ultravioleta, umidade, temperatura e contaminação por agentes químicos e biológicos).

A atuação de múltiplos estresses aceleram o processo de envelhecimento dos cabos, o qual com o passar do tempo pode causar mudanças irreversíveis nos materiais dielétricos prejudicando o desempenho requerido. Em estágios mais avançados de envelhecimento ou a partir de defeitos de fabricação, tais como, bolhas e impurezas, tem-se o início do processo de degradação que, em última instância, podem levar à ruptura do sistema de isolamento.

Entre os mecanismos de degradação que ocorrem em cabos protegidos pode-se citar:

- Erosão;
- Degradação mecânica;
- Degradação térmica;
- Descargas parciais internas e superficiais;
- Intemperismo.

A degradação do revestimento de XLPE em cabos muda as propriedades de isolamento do material. É possível observar essas mudanças por meio de análises químicas.

Essas alterações químicas no material podem reduzir o nível de tensão elétrica suportado pelos cabos cobertos com XLPE (Hyvönen, 2008).

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

Dentre as formas de se abordar a degradação de polímeros, cita-se duas delas:

- Pelos tipos de reações químicas que ocorrem no início e durante a degradação: cisão (ou quebra) de ligações na cadeia principal ou em grupos laterais, reticulação, eliminação ou substituição de cadeias laterais, reações intramoleculares, auto-oxidação e despolimerização.
- Pelo processo de iniciação destas reações: térmica, fotoquímica, mecânica, radiação de alta energia, química ou “stress-cracking” (fissuração por esforço mecânico).

Qualquer que seja a forma de degradação ou o tipo de classificação, a primeira etapa da degradação, ou seja, a iniciação, sempre está relacionada ao rompimento de uma ligação química covalente, seja ela na cadeia principal ou em cadeia lateral. Esse rompimento vai gerar espécies reativas que serão responsáveis pela propagação do processo. Essas espécies reativas são, na maioria dos casos, radicais livres. A iniciação pode ser causada por calor, luz, radiação de alta energia, tensão mecânica, ataque químico ou biológico, etc. Todas essas formas de iniciação implicam em fornecer energia para o rompimento de uma ou mais ligações químicas.

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

A presença de elementos introduzidos no polímero durante a polimerização, processamento ou estocagem, tais como: resíduos de catalisadores dos processos de síntese, grupos carbonila, hidroperóxidos e peróxidos, traços de metais dos

equipamentos de processamento, também aceleram a oxidação. Pequenas quantidades de íons metálicos provocam grandes efeitos de degradação oxidativa, pois não são consumidos no processo.

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

As formas de iniciação térmica, fotoquímica e por radiação de alta energia podem ocorrer de forma independente, já as formas de iniciação mecânica e termo-mecânica, química e “stress-cracking” sempre ocorrem de modo associado.

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

3.3. Trilhamento Elétrico

Os materiais poliméricos são os preferidos em diversas aplicações elétricas devido a sua facilidade de fabricação, seu baixo peso e excelentes propriedades dielétricas. Entretanto sua aplicação em sistemas de média e alta tensão está associada aos processos de degradação por trilhamento elétrico e por erosão devido à presença de descargas na superfície do material.

Descargas superficiais podem ocorrer na superfície de um material dielétrico, normalmente partindo do eletrodo para a superfície. Quando a componente de campo elétrico que tangencia a superfície excede um certo valor crítico, o processo de descarga superficial é iniciado. Essas descargas ocasionam alterações na superfície do dielétrico, iniciando caminhos condutores que se propagam ao longo da direção do campo elétrico. Este fenômeno, conhecido como trilhamento, pode levar à ruptura completa da isolação. Esse tipo de descarga normalmente ocorre em cabos protegidos

e terminações de cabos isolados, em saias de isoladores e no sistema de alívio de barras de geradores (Silva, 2005).

Como os cabos protegidos possuem campo elétrico não nulo em sua superfície, podem também surgir correntes elétricas que fluem sobre essa superfície. A condução de corrente é facilitada, pois a resistência superficial nos cabos é reduzida devido à presença de oxidação, umidade e de poluentes. A corrente leva ao aquecimento do local (caminho) por onde passa, formando as chamadas bandas secas, que são bem propícias a descargas parciais. A carbonização dos locais por onde passa a corrente, é acompanhada de cintilações, com produção de trilhas, que são condutivas e geram um caminho facilitador para a condução da corrente elétrica (Nóbrega, 2011).

De acordo com Tomczac (2000), o processo de ruptura por trilhamento elétrico sob condições úmidas pode ser descrito como:

1. Contaminação e umedecimento da superfície do material, formando uma camada condutora com baixa resistência superficial.
2. Passagem de corrente superficial com alta dissipação de calor, causando perda não uniforme da solução da camada condutora, favorecendo à formação das bandas secas.
3. Interrupção do fluxo de corrente superficial devido à presença de banda seca, causando aumento da tensão elétrica por meio da banda seca e iniciando-se descargas parciais.
4. Devido às descargas superficiais a superfície do isolante alcança elevadas temperaturas (maiores que 350 °C), causando a formação de resíduos carbonáceos levando a gradual erosão.
5. Propagação da trilha de resíduo de carbono.
6. Ruptura completa da superfície do material isolante, de maneira que o isolante restante é incapaz de apresentar resistência à tensão elétrica aplicada.

Na Figura 10 observa-se a ilustração do processo de trilhamento elétrico.

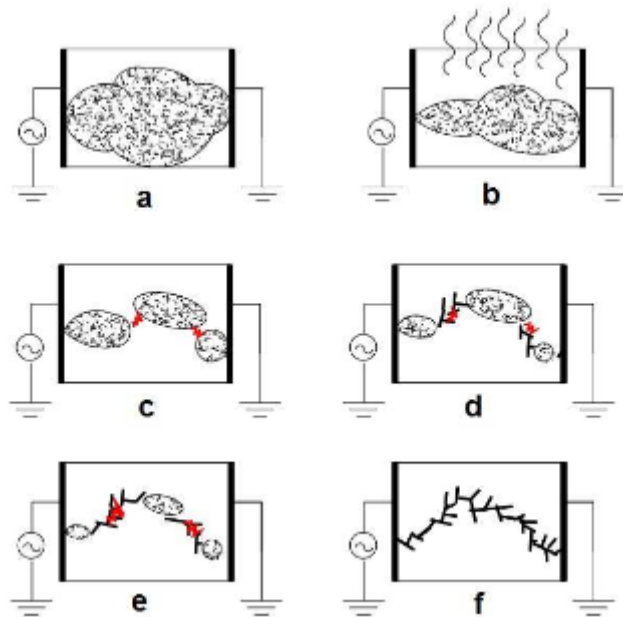


Figura 10: Ilustração do mecanismo do processo de trilhamento elétrico: a) Contaminação e umedecimento da superfície do material, formando uma camada condutora com baixa resistividade superficial. b) Passagem de uma corrente superficial através da solução úmida contaminante, com alta dissipação de calor, causando perda de massa do fluido contaminante, favorecendo a formação de bandas secas. c) Interrupção da corrente superficial devido à presença de bandas secas, causando um aumento no campo elétrico local entre bandas úmidas e iniciando as descargas superficiais. d) Devido as descargas superficiais a superfície do isolante alcança elevadas temperaturas, causando a formação de resíduos a base de carbono levando o material a uma gradual degradação. e) Propagação e aumento do resíduo carbonáceo condutor. f) Ruptura completa da superfície do material isolante, fazendo que o material se comporte como um condutor de eletricidade. Modelo proposto por Malik (1998).

3.4 Degradação por Exposição à Radiação UV

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

rachaduras na superfície, descoloração e perda de hidrofobicidade (Farook *et al.*, 2010; Amin, 2007).

A luz ultravioleta, que incide diretamente sobre a superfície do polímero, afeta a reação química entre o oxigênio do ar e a ligações entre os átomos da cadeia polimérica, levando a cisões na cadeia do polímero, afetando sua estrutura (Farook *et al.*, 2010).

A iniciação da degradação fotoquímica ocorre com a geração de um estado excitado, que pode ocorrer por incidência de luz sobre o polímero. A fonte de luz mais importante para nós é a luz solar. A luz do sol, após ser filtrada pela atmosfera (camada de ozônio mais camada de ar úmido mais os gases que estão presentes na atmosfera terrestre), chega à superfície do planeta Terra com uma faixa de comprimento de onda que vai do infravermelho ($\lambda \geq 700$ nm) passando pelo espectro do visível ($400 \leq \lambda \leq 700$ nm) até o ultravioleta ($\lambda \leq 400$ nm), com menor quantidade de radiação com λ abaixo de 300 nm (De Paoli, 2008).

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

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

nenhuma transição eletrônica na região do espectro solar (ver Figura 11). Certamente que a degradação fotoquímica nesse caso é causada por cromóforos extrínsecos. De um modo geral essas contaminações estão em concentrações tão baixas, que não podem ser detectadas pelos métodos analíticos que conhecemos hoje. Algumas vezes podem ser detectadas indiretamente pelo seu espectro de emissão (De Paoli, 2008).

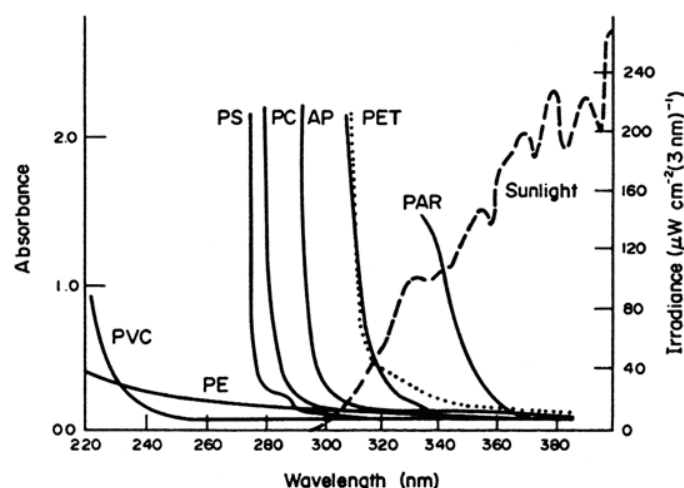


Figura 11: Comparação do espectro de absorção de alguns polímeros com o espectro da luz solar na superfície da Terra, linha tracejada (a intensidade da luz solar está na escala vertical da direita). PVC = poli(cloreto de vinila), PE = poli(etileno), PS = poliestireno, PC = policarbonato, AP = poliéster aromático, PET = poli(tereftalato de etileno), PAR = poliarilatos (De Paoli, 2008).

Os grupos químicos mais comuns, presentes nos polímeros ou nas suas contaminações, que serão responsáveis pela absorção de luz na região do espectro solar são: as ligações duplas C=C conjugadas, os anéis aromáticos (C₆H₅) ou a ligação C=O. As técnicas de luminescência são as mais apropriadas para a detecção de pequenas concentrações de contaminações fotoquimicamente ativas em polímeros que não deveriam conter grupos cromóforos, como no caso do PE e PP. Na verdade quem emite luz (fluorescência ou fosforescência) são as contaminações ou os defeitos da cadeia polimérica e não o polímero puro. A maioria dos experimentos nesse sentido visa identificar a presença de grupos carbonilas, pois estes grupos são responsáveis pelo início da maioria dos processos fotoquímicos e, além disso, produz intensa fosforescência (De Paoli, 2008).

Um aspecto importante da degradação fotoquímica é que, a não ser em filmes finos e transparentes é um processo localizado na superfície do polímero. A profundidade de penetração da luz dependerá do seu comprimento de onda, mas sempre será limitada a uma camada de alguns μm (micrômetros) de espessura. Além da baixa penetração da luz, durante a exposição à luz solar ou artificial, grande parte dela será refletida ou espalhada antes de penetrar no polímero. Pelo fato dos processos estarem localizados na superfície, eles serão também mais afetados pela presença de oxigênio. Sempre que houver a formação de radicais livres na superfície de um polímero em uma atmosfera contendo oxigênio, ocorrerá o processo autocatalítico de oxidação (De Paoli, 2008).

No caso da fotodegradação na ausência de O_2 , predomina a reticulação. A fotodegradação também causa alteração na T_g do material. De um modo geral, os mecanismos são pouco conhecidos porque os polímeros normalmente contêm impurezas que absorvem luz de forma mais eficiente que o próprio polímero e agem com aceptores de energia ou doadores dando uma fotoquímica diferente daquela esperada para o polímero puro. Resumindo, a fotólise vai gerar radicais livres que irão deflagrar o processo autocatalítico de degradação, seja por radicais livres, seja por oxidação. Uma característica especial é que cromóforos adicionais (compostos contendo grupos carbonila) são criados durante a etapa de propagação produzindo novas reações em cadeia e acelerando ainda mais a degradação (De Paoli, 2008).

3.5 Aditivção de Cabos Cobertos

No processo de fabricação de polímeros sempre são utilizados aditivos, que tem a finalidade de reforçar ou melhorar determinadas características de interesse para o material em questão.

Cargas como fibra de vidro e pó de quartzo são utilizadas para alterar as propriedades mecânicas dos polímeros. Plastificantes são utilizados em alguns tipos de materiais poliméricos com o intuito de facilitar o processamento, baixar a temperatura de transição vítrea, alterar a flexibilidade e a dureza. Existem outros aditivos tais como os antioxidantes, colorantes, estabilizantes, etc.

Os estabilizadores de radiação ultravioleta são aditivos que atuam na proteção do polímero contra os efeitos nocivos da radiação ultravioleta do espectro solar. A estabilização pode ser alcançada pela redução da taxa de fotoiniciadores e da cinética

de propagação da reação de degradação, por desativação do estado excitado ou pelo aprisionamento dos radicais livres da cadeia polimérica. A degradação fotooxidativa ocorre por meio de mecanismo via radical livre, similar em muitos aspectos à termooxidação (Munaro, 2000).

Os agentes de ocultação evitam a penetração de radiação UV no polímero, refletindo ou absorvendo as radiações UV do espectro solar. Normalmente são pigmentos opacos. Os mais utilizados em cabos e acessórios são o dióxido de titânio (rutilo), como refletor, e o negro de fumo (NF), como absorvente. O NF ainda atua como aprisionador de radicais livres e desativador dos estados excitados (Munaro, 2000).

3.5.1. Negro de Fumo

O negro de fumo ou negro de carbono é um material obtido a partir da decomposição térmica ou craqueamento de hidrocarbonetos aromáticos pesados. É formado por partículas primárias esféricas, compostas de carbono com estrutura pouco orientada e micro estrutura “quase-grafítica”, que formam agregados primários conforme ilustração mostrada na Figura 12 (Munaro, 2000).

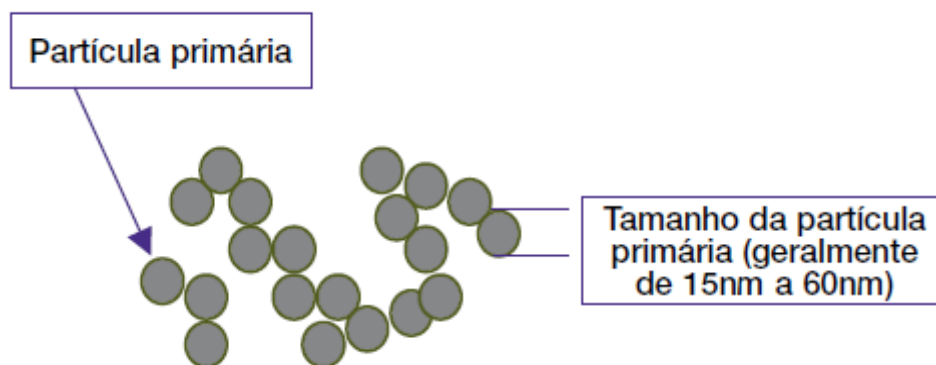


Figura 12: Ilustração de agregado de Negro de Fumo (Cabot, 2013).

O negro de fumo é basicamente um pó de cor preta que é usado como pigmento em termoplásticos e como agente de reforço em borracha vulcanizada. Existem muitos tipos diferentes de negro de fumo e cada um será usado para um propósito, de acordo com suas características, tais como sua matéria-prima de origem, área superficial, tamanho de partícula, entre outras.

Pode-se obter um maior efeito estabilizante, com relação à fotoestabilização, de diversas formas, como, por exemplo:

- Ao diminuir o tamanho de partícula (aumentando a área superficial) é produzida uma maior estabilidade devido a maior absorção de luz;
- Ao aumentar a dispersão das partículas (o mesmo que reduzir grau de aglomeração) também aumenta-se a absorção de luz.

Como o negro de fumo é preto, ele absorve luz em toda a faixa espectral do visível e impede que essa luz atinja o polímero evitando ou retardando o processo de degradação (De Paoli, 2008).

O negro de fumo é um material de atividade multifuncional, pois atua como eficiente absorvedor de luz UV-Vis, opera como doador ou receptor de espécies químicas em processos de rompimento de cadeias, desativa espécies químicas em estados excitados de energia e decompõe hidroperóxidos. Além de atuar como pigmento preto, o negro de fumo é conhecido pela sua excelente ação na estabilização fotooxidativa 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 frente ao envelhecimento natural (Saron *et al.*, 2006).

Quando o negro de fumo é adicionado ao polietileno o material resultante pode se tornar um semicondutor ou manter as propriedades de isolamento elétrico da matriz, dependendo somente da quantidade de negro de fumo adicionada. Se a adição for da ordem de 3 % (m/m), a resistividade elétrica do polietileno não será alterada, porém, concentrações superiores a esse valor poderão aumentar a condutividade elétrica do material. A adição de concentrações até 3% (m/m) de negro de fumo dá ao material final uma proteção contra a degradação causada pela ação da radiação ultravioleta e a degradação térmica (Kowalski *et al.*, 2009). A quantidade adequada de negro de fumo a ser utilizada depende da espessura da peça, condições de exposição e tipo de negro de fumo empregado. A quantidade utilizada normalmente para proteção contra os raios UV varia entre 2 % e 3 %. Além disso a proteção à radiação UV também é dependente do tamanho de partícula de NF utilizado, conforme é apresentado na Figura 13. Quanto menor a partícula maior a proteção (Cabot, 2013).

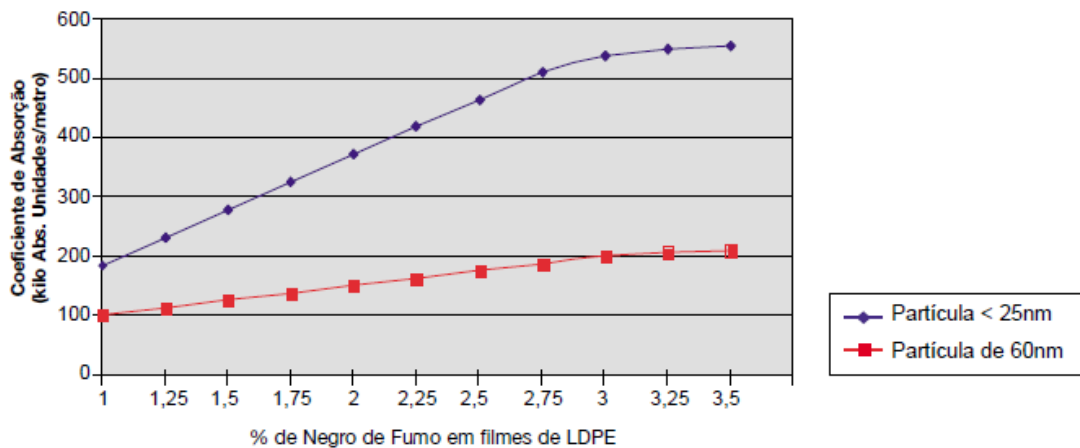
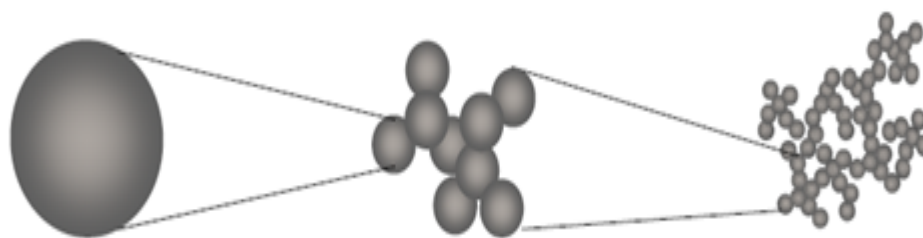


Figura 13: Efeitos do teor e tamanho de partícula de negro de fumo na absorção de luz ultravioleta (Cabot, 2013).

No processo de fabricação do NF ocorre a formação de partículas primárias, que também são conhecidas como grânulos. Essas partículas se unem por meio de forças eletrostáticas, formando estruturas maiores, os agregados (Alves, 2009). Os agregados se ligam por forças de Van der Waals e formam os aglomerados, que são estruturas tridimensionais complexas (Ferreira, 2007), como ilustrado na Figura 14. Pode-se ver nessa figura, que os agregados são estruturas menores que os aglomerados, sendo mais fácil a dispersão das partículas de NF a partir dessas estruturas.



Partícula primária (~10-100nm) Agregado (~50-300nm) Aglomerado (> ~200nm)

Figura 14: Ilustrações de estruturas e tamanho médio de partícula primária, agregado e aglomerado de NF (Cabot, 2013).

O NF possui especificações bem definidas que podem ser mantidas por meio do controle das variáveis de processo. Os principais processos de produção de NF são:

- “Lampblack”: É um dos processos mais antigos de obtenção de NF. Desde a antiguidade esse processo é usado para a produção de tintas (Donnet *et al.*, 1993). O “Lampblack” pode ser produzido em múltiplos fornos por meio da

combustão incompleta de petróleo ou resíduo de alcatrão de carvão. Suas partículas apresentam o tamanho médio entre 100 nm e 200 nm (Alves, 2009).

- “Acetylene black”: O processo ocorre em reatores fechados por meio da decomposição térmica do gás acetileno na ausência de oxigênio (Donnet *et al.*, 1993). Comparando com o NF produzido por “Lampblack”, o “Acetylen black” apresenta maior pureza, maior capacidade de absorção líquida e maior condutividade elétrica. Suas partículas podem variar de 3 nm a 130 nm (Alves, 2009).
- “Channel black”: Pequenas chamas de gás natural são produzidas em uma superfície resfriada onde ocorre a deposição do NF. O tamanho de cada partícula é de aproximadamente 10 nm (Alves, 2009).
- “Furnace black”: É o processo mais utilizado na produção de NF, totalizando 95 % da produção mundial (Alves, 2009). É produzido a partir decomposição oxidativa de gás natural em reatores cerâmicos. Por meio desse processo é possível a obtenção de uma grande variedade de NF pelo controle da temperatura, tempo de queima e a interrupção do processo com um jato de água, determinando assim, o tamanho da partícula (varia entre 10 nm e 400 nm) e a estrutura de NF (Donnet *et al.*, 1993).
- “Thermal black”: Neste processo o NF é formado pela decomposição térmica de gás natural na ausência de ar em uma câmara forrada por tijolos refratários pré-aquecidos. Esse processo produz partículas de até 500 nm, bem maiores que os demais (Alves, 2009).

3.5.2. Dióxido de Titânio

O dióxido de titânio é um bom exemplo de pigmento branco que atua como agente de ocultação. Em filme de polipropileno de 100 μm de espessura contendo 2 % em massa de TiO_2 , mais de 95 % da luz UV abaixo de 380 nm que incide no material é refletida pelo pigmento. Porém, esse pigmento também é capaz de iniciar a oxidação dos polímeros, por gerar espécies altamente oxidantes. Quando esse pigmento é usado em polímeros, o efeito fotocatalítico é, geralmente, reduzido por meio de tratamento superficial com sílica ou alumina (Saron *et al.*, 2006).

O dióxido de titânio (TiO_2) é a substância mais largamente utilizada no mundo como pigmento branco. Ele é estável quimicamente, não apresenta toxicidade e é de custo relativamente baixo. Além disso, absorve no comprimento de onda de 365 nm, que o torna atrativo para diversas aplicações, tais como, melhoramento do brilho, opacidade

e alvura na indústria de tintas. O dióxido de titânio pode ser encontrado em três formas cristalinas: anatásio, rutilo e bruquita. Essas formas de TiO_2 podem ser minerais naturais ou podem ser preparadas sinteticamente. No entanto, somente as fases anatásio e rutilo são produzidas comercialmente. O dióxido de titânio é também um material fotoestável. O TiO_2 favorece, por meio de oxidações direta e indireta, mecanismos de mineralização total de compostos orgânicos, considerados de risco para o meio ambiente. O TiO_2 quando em contato direto com uma solução aquosa de poluentes tende a desenvolver um ambiente redox capaz de transformá-los em substâncias não tóxicas (Saleiro *et al.*, 2010).

Um aspecto importante do dióxido de titânio (tipo rutilo) é a sua capacidade de proteção à radiação ultravioleta em poliolefinas. No caso do polipropileno, 2,0 % de dióxido de titânio equivale à proteção oferecida por 0,2 % de negro de fumo, que se combinado com um estabilizante UV do tipo aminas estericamente impedidas, proporciona sinergismo bastante pronunciado na proteção à radiação ultravioleta (Ueki *et al.*, 1997).

TiO_2 é um material muito importante por ser utilizado em diversas aplicações industriais, como, por exemplo, em células solares, fotocatalise, dispositivos fotovoltaicos e pigmentos. Além disso, é o composto mais estudado no desenvolvimento de molhabilidade reversível (a superfície se tornar hidrofóbica ou hidrofílica dependendo do tratamento aplicado, como por exemplo, tratamento a plasma) (Chagas e Weibel, 2014).

Segundo Chagas e Weibel (2014), o recobrimento de polipropileno com nanopartículas de dióxido de titânio funcionalizadas com trimetóxi-propil-silano (TMPSi) transforma a superfície do polímero em uma superfície superhidrofóbica. Superfícies superhidrofóbicas tem propriedades autolimpantes, anti-contaminantes, anticorrosivas e antiaderentes.

O TiO_2 P-25 (NPs de TiO_2) utilizado neste trabalho é o mais utilizado por grupos de pesquisa (Chagas, 2013), apresentando pureza de 99,5 % e diâmetros que variam de 20 nm a 30 nm. As NPs de TiO_2 possuem as fases anatase/rutilo na proporção aproximada de 70/30 com área superficial de aproximadamente $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} \pm 15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

3.6 Métodos e Técnicas de Análise

Neste subitem são descritos, de forma sucinta, os métodos e técnicas de análise utilizados para caracterização física, química e estrutural das amostras estudadas nesta pesquisa.

3.6.1. Análise Térmica

Análise térmica é um termo que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada (West, 1984).

Existem várias técnicas de análise térmica, algumas delas são listadas na Tabela 2. Cada técnica apresenta respostas de propriedades específicas do comportamento dos materiais diante da variação de temperatura.

Tabela 2: Técnicas de análise térmica e as propriedades avaliadas pela respectiva técnica. [Munaro, 2000]

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

As principais técnicas de análise térmica são a calorimetria exploratória diferencial (DSC), que mede a quantidade de energia absorvida ou liberada por uma amostra em

função da temperatura ou tempo e a termogravimetria (TG), que monitora a mudança na massa de uma substância em função da temperatura ou tempo, enquanto a amostra é submetida a um programa controlado de temperatura (Silva, 2006).

3.6.1.1. Calorimetria Exploratória Diferencial

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é usada para investigar as propriedades térmicas de materiais orgânicos e inorgânicos. Ela fornece informações quantitativas sobre essas mudanças térmicas, incluindo a taxa de transferência de calor. Dentre as aplicações podemos citar a determinação qualitativa e quantitativa de transições de fases, tais como ponto de fusão, temperatura de transição vítrea, cristalização, estudo de cinética de polimerização, de decomposição, de cura e testes de estabilidade oxidativa (West, 1984). Na DSC mede-se a quantidade de calor envolvido na transformação. Quando uma transição térmica ocorre na amostra, energia térmica é transferida tanto para a amostra, quanto para a referência com o objetivo de mantê-las à mesma temperatura. Como esta energia transferida é exatamente equivalente à quantidade de energia absorvida ou liberada na transição, o balanceamento fornece uma medida direta desta energia envolvida no processo, à temperatura na qual ocorreu a transição (Perry, 1984).

3.6.1.2. Termogravimetria

A termogravimetria é definida como um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura (varredura de temperatura), ou do tempo a uma temperatura constante (modo isotérmico) (West, 1984). As áreas de aplicação de TG incluem a determinação de pureza, de teores de umidade, de voláteis e de resíduos, da composição de blendas e copolímeros, da estabilidade térmica do material, da eficiência de retardantes de chama e antioxidantes, da cinética de reações e muitas outras. Sua aplicação na análise de polímeros se deu em função da necessidade do conhecimento de fatores como estabilidade térmica e oxidativa de polímeros, tão importantes e determinantes das condições de processamento do material (Ohlweiler, 1978). Adicionalmente, os padrões de decomposição são característicos para cada tipo de polímero e podem, algumas vezes, ser usados para fins de identificação (Holler *et al.*, 2009).

3.6.2. Microscopia Eletrônica de Varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura mostra as alterações na superfície da amostra. Ela mostra a mudança na morfologia e topografia, a rugosidade, fissuras ou outra heterogeneidade na superfície. A superfície da amostra é explorada com um feixe de elétrons. Os elétrons secundários e retroespalhados produzidos são detectados e usados para gerar uma imagem da amostra (Amin *et al.*, 2007). O microscópio eletrônico de varredura é capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300000 vezes) e resolução. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons da superfície da amostra.

Outra característica importante do MEV é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da grande profundidade de campo. Permite, também, o exame em pequenos aumentos e com grande profundidade de foco, o que é extremamente útil, pois a imagem eletrônica complementa a informação dada pela imagem óptica (Dedavid *et al.*, 2007). O MEV pode ser usado para estudar a superfície de materiais poliméricos, tais como: plásticos, filmes, membranas, fibras e compósitos, entre outros.

A análise por EDS (espectroscopia por dispersão de energia de raios-X) é uma ferramenta importante do MEV para a caracterização de materiais, pois permite identificar a composição de sua amostra, mesmo que qualitativamente, em pontos específicos da imagem (Dedavid *et al.*, 2007; Erbeta, 2015). Esse é um método de análise química elementar de pequenas regiões (Chinaglia e Correa, 1997). O resultado da análise por EDS é apresentado na forma de espectro.

3.6.3. Hidrofobicidade

Líquidos quando em contato com superfícies sólidas apresentam um ângulo de contato, conhecido como ângulo de contato aparente (θ). Ele é definido como o valor entre retas que tangenciam a interface líquido-gás e sólido-gás. A interseção dessas duas retas é o único ponto de contato entre esses três meios. A representação da medida do ângulo de contato aparente para uma gota de líquido sobre uma superfície rodeada de gás é representada na Figura 15 (Oliveira, 2010).

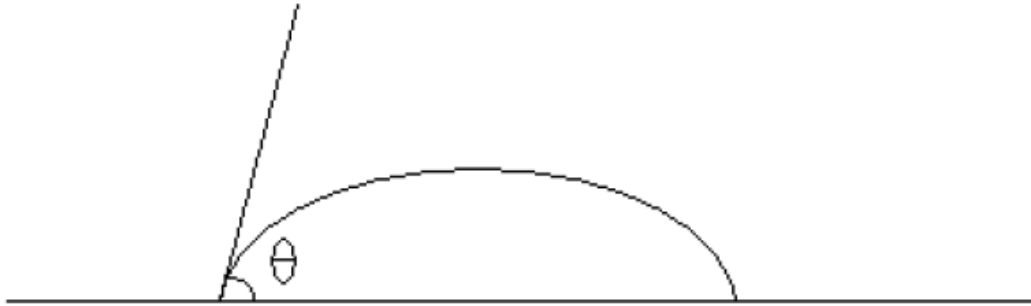


Figura 15: Ilustração do ângulo de contato aparente, θ (Oliveira, 2010).

A molhabilidade de uma superfície é determinada pela análise do ângulo de contato d'água (WCA – “Water Contact Angle”), que de acordo com seu resultado determinará se a superfície é super-hidrofílica, hidrofílica, hidrofóbica ou superhidrofóbica.

As superfícies são classificadas como hidrofóbicas quando o ângulo de contato de gota d'água é maior que 90 graus ou como hidrofílicas, quando o ângulo de contato é menor que 90 graus. Superfícies super-hidrofóbicas são aquelas que apresentam um ângulo de contato com a água maior do que 150° e super-hidrofílicas ângulo de contato com a água igual a 0° , ambas na prática são superfícies autolimpantes.

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

A espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma ferramenta versátil aplicada às determinações qualitativa e quantitativa de espécies moleculares de todos os tipos. Os espectros de absorção, emissão e reflexão no infravermelho de espécies moleculares podem ser racionalizados assumindo-se que todos se originam de numerosas variações de energia produzidas por transições de moléculas de um estado de energia vibracional ou rotacional para outro (Holler *et al.*, 2009).

Uma molécula emite sinal na espectroscopia de infravermelho se houver uma mudança no momento de dipolo durante uma vibração, o que significa que as moléculas que têm ligações assimétricas são ativadas por radiação infravermelho. Moléculas simples têm somente um tipo de ligação, a qual pode esticar. Moléculas mais complexas podem ter mais ligações, as quais podem vibrar de várias formas diferentes, como estiramento (*stretching*) simétrico e assimétrico, tesoura (*scissoring*), balanço (*rocking*), abano (*wagging*) e torção (*twisting*) (Silverstein *et al.*, 2007).

A técnica de FTIR pode ser usada para caracterizar e identificar materiais, para monitorar reações químicas e para determinar a ausência ou presença de grupos químicos específicos. Também pode ser utilizada para identificar alterações nos grupos funcionais e estrutura molecular estrutura do material polimérico com o envelhecimento (Hyvönen, 2008; Holler *et al.*, 2009).

3.6.5. Ensaio de Envelhecimento Acelerado

Os ensaios de exposição ao intemperismo artificial devem ser considerados como indicativo do comportamento do material em condições próximas à exposição natural, visto que ainda não existem correlações (equações e/ou modelos) confiáveis entre resultados de exposição ao envelhecimento natural e acelerado, mas sim observações de tendências semelhantes.

A grande vantagem do envelhecimento acelerado em materiais, dentro de câmara de intemperismo ambiental, é poder simular os efeitos da exposição natural de longo prazo em um curto espaço de tempo de experimento. Há também a possibilidade de introdução e controle de agentes diversos sobre o material durante o processo de envelhecimento, tais como, temperatura, radiação ultravioleta, umidade, poluentes, entre outros. O controle da influência de diferentes agentes externos possibilita um estudo mais detalhado do comportamento do material no local específico onde o mesmo atuará, visto que programas para o controle de temperatura, radiação e umidade podem ser estabelecidos baseados em dados coletados desse local.

4. Metodologia de Trabalho

Neste trabalho foram produzidas várias amostras a partir de 5 tipos de corpos de prova, todos tendo como formulação base o polietileno reticulado. Desses corpos de prova, um tipo foi feito sem aditivo, dois com o aditivo negro de fumo N683 e os outros dois tipos restantes com o aditivo negro de fumo N660. Duas concentrações diferentes, 2 % e 3 % em relação à massa de XLPE, foram utilizadas para os dois tipos de NF. Metade dessas amostras foram recobertas com nanopartículas de dióxido de titânio. Amostras dos 5 tipos de corpos de prova, sem e com recobrimento de TiO_2 , foram colocadas em câmara de intemperismo para simulação de envelhecimento acelerado por estresse ambiental, durante períodos de tempo iguais a 1000 e 2000 horas.

Todas as amostras, antes e após envelhecimento acelerado, foram caracterizadas física, química e estruturalmente por meio das técnicas de MEV, FTIR, TGA e DSC e, também, pelo teste de hidrofobicidade.

Para codificação das amostras, adotou-se a seguinte nomenclatura:

- XLPE: polímero base utilizado na produção de todas as amostras;
- 0: sem adição de aditivo;
- A: adição do aditivo negro de fumo N683;
- B: adição do aditivo negro de fumo N660;
- 2: 2 % (m m^{-1}) de aditivo em relação ao XLPE;
- 3: 3 % (m m^{-1}) de aditivo em relação ao XLPE;
- T: com recobrimento de NPs de TiO_2 ;
- 1000h: envelhecimento acelerado por 1000 horas;
- 2000h: envelhecimento acelerado por 2000 horas.

A descrição de todas as amostras analisadas e o código estabelecido para cada uma delas, de acordo com a nomenclatura adotada, são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Código e descrição das amostras dos corpos de prova de XLPE.

AMOSTRA	Descrição
XLPE0	Sem aditivo, sem recobrimento e não envelhecida
XLPE0-1000h	Sem aditivo, sem recobrimento e envelhecida por 1000 horas
XLPE0-2000h	Sem aditivo, sem recobrimento e envelhecida por 2000 horas
XLPEA2	Com 2 % de aditivo NF N683, sem recobrimento e não envelhecida
XLPEA2-1000h	Com 2 % de aditivo NF N683, sem recobrimento e envelhecida por 1000 horas
XLPEA2-2000h	Com 2 % de aditivo NF N683, sem recobrimento e envelhecida por 2000 horas
XLPEA3	Com 3 % de aditivo NF N683, sem recobrimento e não envelhecida
XLPEA3-1000h	Com 3 % de aditivo NF N683, sem recobrimento e envelhecida por 1000 horas
XLPEA3-2000h	Com 3 % de aditivo NF N683, sem recobrimento e envelhecida por 2000 horas
XLPEB2	Com 2 % de aditivo NF N660, sem recobrimento e não envelhecida
XLPEB2-1000h	Com 2 % de aditivo NF N660, sem recobrimento e envelhecida por 1000 horas
XLPEB2-2000h	Com 2 % de aditivo NF N660, sem recobrimento e envelhecida por 2000 horas
XLPEB3	Com 3 % de aditivo NF N660, sem recobrimento e não envelhecida
XLPEB3-1000h	Com 3 % de aditivo NF N660, sem recobrimento e envelhecida por 1000 horas
XLPEB3-2000h	Com 3 % de aditivo NF N660, sem recobrimento e envelhecida por 2000 horas
XLPE0T	Sem aditivo, com recobrimento e não envelhecida
XLPE0T-1000h	Sem aditivo, com recobrimento e envelhecida por 1000 horas
XLPE0T-2000h	Sem aditivo, com recobrimento e envelhecida por 2000 horas
XLPEA2T	Com 2 % de aditivo NF N683, com recobrimento e não envelhecida
XLPEA2T-1000h	Com 2 % de aditivo NF N683, com recobrimento e envelhecida por 1000 horas
XLPEA2T-2000h	Com 2 % de aditivo NF N683, com recobrimento e envelhecida por 2000 horas
XLPEA3T	Com 3 % de aditivo NF N683, com recobrimento e não envelhecida
XLPEA3T-1000h	Com 3 % de aditivo NF N683, com recobrimento e envelhecida por 1000 horas
XLPEA3T-2000h	Com 3 % de aditivo NF N683, com recobrimento e envelhecida por 2000 horas
XLPEB2T	Com 2 % de aditivo NF N660, com recobrimento e não envelhecida
XLPEB2T-1000h	Com 2 % de aditivo NF N660, com recobrimento e envelhecida por 1000 horas
XLPEB2T-2000h	Com 2 % de aditivo NF N660, com recobrimento e envelhecida por 2000 horas
XLPEB3T	Com 3 % de aditivo NF N660, com recobrimento e não envelhecida
XLPEB3T-1000h	Com 3 % de aditivo NF N660, com recobrimento e envelhecida por 1000 horas
XLPEB3T-2000h	Com 3 % de aditivo NF N660, com recobrimento e envelhecida por 2000 horas

4.1. Preparo das Amostras

Os dois aditivos NFs utilizados são denominados, conforme classificação feita pela norma ASTM D 1765, de Statex N660 e o Statex N683. Esses aditivos NF foram produzidos pela *Columbian Chemicals Brasil*, pelo processo *furnace black* (fornalha). As principais características desses NFs são apresentadas na Tabela 4. Os NFs N660 e N683, apesar de possuírem diâmetros de partícula primária próximos, apresentam tamanho de estrutura diferentes (valores diferentes do Índice de Absorção de

Dibutilftalato - DBP). NFs com valores de DBP mais elevados apresentam maior estrutura (tamanho) aglomerada. Portanto, o tamanho de aglomerado no N683 é maior que o do N660.

Tabela 4: Características dos NFs utilizados (ASTM D 1765).

Negro de Fumo	Diâmetro médio de partícula primária (nm)	Área Específica (m² g⁻¹)	DBP (mL 10⁻² g⁻¹)
N660	54	36	91
N683	58	38	135

*DBP = Índice de absorção de dibutilftalato.

O XLPE utilizado na produção dos corpos de prova foi obtido a partir da mistura do polietileno de baixa densidade linear (LLX6400) com composto reticulante (MC4400K), na proporção de 95:5 (% em massa), respectivamente. Ambos os produtos foram gentilmente cedidos pela Braskem. Proporções e tipos diferentes de NF foram adicionados durante o processo de extrusão para obtenção dos corpos de prova, conforme mostrado na Tabela 3. A massa utilizada para produção de cada corpo de prova foi em torno de 200,0 g.

As amostras foram extrudadas para melhorar a homogeneização entre os componentes da mistura, de forma a confeccionar os corpos de prova o mais homogêneo possível. A temperatura de extrusão foi determinada considerando-se a análise termogravimétrica realizada, onde procurou-se trabalhar abaixo da temperatura de degradação dos constituintes, bem como com os dados fornecidos pelo fabricante. O perfil térmico foi composto por quatro zonas de aquecimento, conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5: Perfil de temperatura utilizado na extrusora.

Temperatura de extrusão (°C)			
Bico	Zona 1	Zona 2	Zona 3
200	190	175	160

Utilizou-se uma extrusora monorosca da AX Plásticos (modelo LAB 25-30), com rosca de diâmetro igual a 25 mm e relação de L/D (comprimento/diâmetro) igual a 30. A velocidade de rotação da rosca foi mantida em 30 rpm. Todas as amostras passaram duas vezes pelo processo de extrusão e peletização com a finalidade de garantir maior

homogeneização da mistura, visto que o NF é um material de difícil dispersão. Fotografias dessa extrusora e do material extrudado são apresentadas na Figura 16.

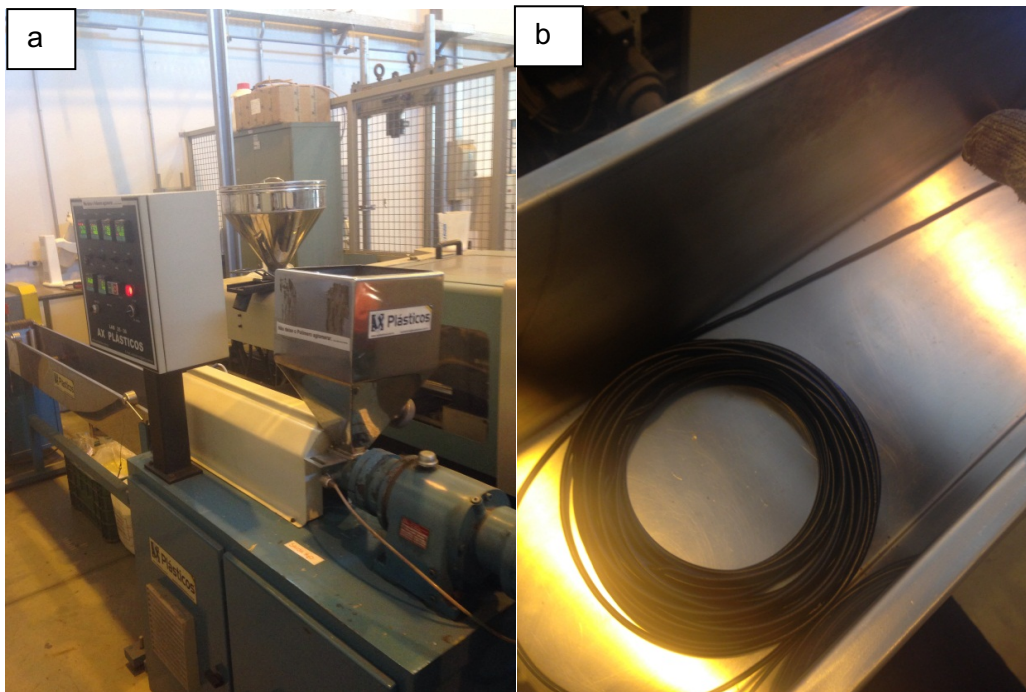


Figura 16: Fotografias da (a) extrusora utilizada no processo e do (b) material extrudado.

Os pellets foram moldados em prensa hidráulica (Carver, modelo C – Figura 17) a 175 °C, no formato de placas retangulares de 10 cm x 8 cm, com 1 mm de espessura.



Figura 17: Fotografia da prensa hidráulica utilizada na confecção dos corpos de prova.

Na Figura 18 pode-se ver fotografias dos pellets a serem moldados e da placa moldada a partir desses pellets. A pressão aplicada variou de 1 a 6 toneladas durante o intervalo de 7 minutos. Dessas placas foram retirados (cortados) os corpos de prova com tamanho de 2 cm x 4 cm e espessura de 1 mm.

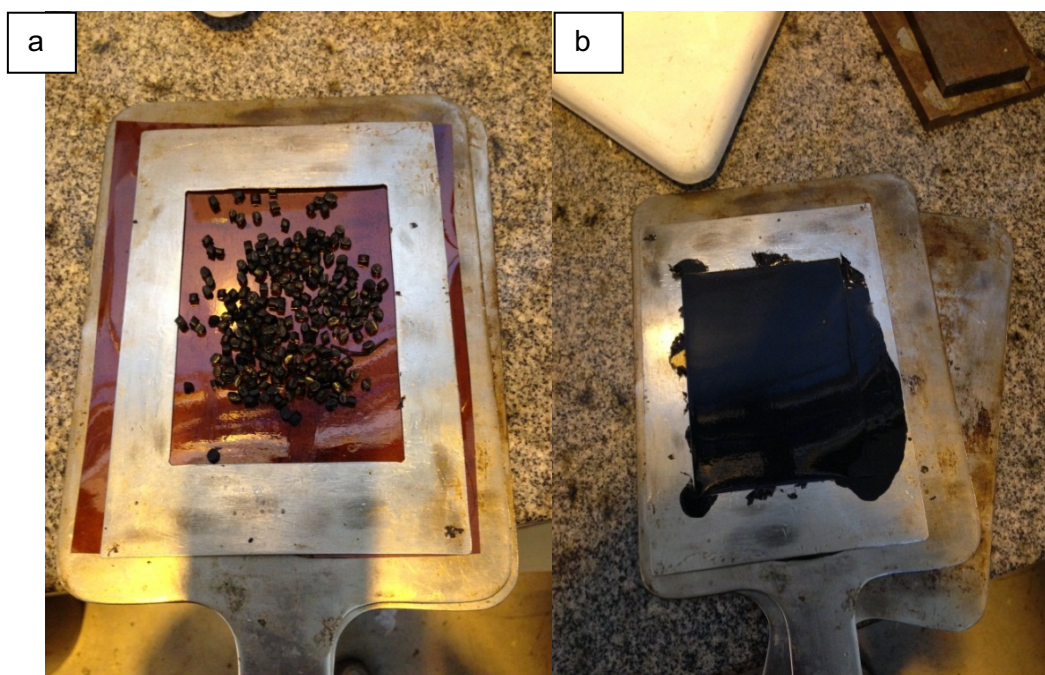


Figura 18: Fotografias do (a) molde com pellets a serem moldados e (b) placa moldada.

Metade das amostras obtidas a partir dos corpos de prova receberam um banho com nanopartículas de TiO_2 funcionalizadas com trimetóxi-propil-silano (TMPSi) (Sigma-Aldrich), conforme metodologia descrita por Chagas (2014), com a finalidade de se estudar a influência desse recobrimento na resistência à radiação UV. Os corpos de prova, no formato de placas planas retangulares, foram previamente limpos em banho de ultrassom da Thornton Inpec Eletrônica S.A. (modelo Gerador GA 450). Para remoção de possíveis impurezas e matéria orgânica nos corpos de prova, utilizou-se 3 solventes no banho de ultrassom, na seguinte sequência: heptano, clorofórmio e isopropanol (Vetec). Os corpos de prova permaneceram 5 minutos dentro do banho de ultrassom para cada solvente utilizado. Posteriormente eles foram secados em temperatura ambiente.

As nanopartículas de TiO_2 (Sigma-Aldrich), com concentração de 1,0 % (m/v), foram funcionalizadas em 400 mL de solução de xileno (Vetec) e TMPSi, na proporção respectiva de 95:5 (v/v). Essa funcionalização ocorreu em banho de ultrassom por 3 horas. A solução foi aquecida em estufa até atingir a temperatura desejada (120 °C).

Após atingir essa temperatura, as placas dos corpos de prova foram imersas nessa solução durante um tempo de 5 segundos. Após a etapa de imersão, os corpos de prova foram secados em estufa à vácuo a 100 °C por 2 horas. O solvente xileno utilizado e o tempo de imersão de 5 segundos foram condições de recobrimento usadas segundo trabalho publicado por Chagas (2012). Para identificação dessas amostras, acrescentou-se a letra “T” no código estabelecido anteriormente e apresentado na Tabela 3.

4.2. Condições do Ensaio de Envelhecimento Acelerado

Os agentes externos utilizados durante os ensaios de envelhecimento acelerado, na câmara climática da Zundar (modelo ZTSO061L), foram temperatura, umidade, radiação e tempo de ensaio, conforme descrito a seguir.

Temperatura: Visando simular as condições de maior estresse, escolheu-se as estações do ano, verão e inverno. Pelos registros do Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), para a região de Belo Horizonte (BH) entre os anos de 2009 e 2013, identificou-se as temperaturas médias, máxima e mínima, de 35 °C e 10 °C, respectivamente. Ensaio de ajuste dos parâmetros foram realizados e, em função do aquecimento das amostras, gerado pela transmissão de calor por convecção e radiação, foi possível estabelecer a temperatura do ciclo de verão em 45 °C e a do inverno em 0 °C, o que corresponde à temperatura média máxima (em BH) mais 10 °C para o ciclo de verão e temperatura média mínima (em BH) menos 10 °C para o ciclo de inverno. Logo, o estresse térmico aplicado foi de 10 °C (+10 °C para o verão e -10 °C para o inverno). A variação de temperatura em ciclos é interessante para prover a expansão e contração do material, a fim de estressá-lo (Erbetta, 2015).

Umidade: Aplicada na forma de *spray* d’água utilizando bico aspersor instalado na parte inferior da prateleira interna da câmara, com a saída d’água voltada para a parte inferior da câmara. A programação do pulverizador foi ajustada para manter a umidade relativa em torno de 50 % para o período referente ao verão. Quanto ao inverno, como não seria possível controlar a umidade relativa, em função da baixa temperatura e da possibilidade de formação de gelo em algumas partes do equipamento (temperatura a 0 °C no inverno), optou-se por não inseri-la durante essa estação. A água empregada atende os requisitos da norma ASTM G155, evitando incrustações no equipamento (Erbetta, 2015).

Radiação: Pelo estudo de Barreto e colaboradores (2010) a irradiância global média em Belo Horizonte é de 374 W m^{-2} (região da Pampulha). Tal valor encontra-se abaixo da regulação mínima da câmara de intemperismo usada (600 W m^{-2}), desta forma, optou-se por aplicar 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 (Erbeta, 2015).

Tempo de ensaio: Alguns autores mencionam que 200 h de envelhecimento acelerado sob radiação UV equivalem a 1 ano de envelhecimento natural, considerando apenas o envelhecimento causado pela radiação UV (300 nm – 400 nm) (Ehsani *et al.*, 2004; Amin *et al.*, 2007a). Com base nessas referências, determinou-se os tempos de envelhecimento na câmara de intemperismo, sendo esses: 1000 h e 2000 h (múltiplos de 200). Para estabelecer a duração dos ciclos de verão e inverno, utilizou-se o seguinte raciocínio. Supondo que 200 h em envelhecimento acelerado correspondam a 1 ano de envelhecimento natural e que, em termos práticos de estações do ano em Belo Horizonte, tem-se bem definidas apenas verão e inverno, onde o verão representaria 8 meses do ano (66,67 % do ano) e o inverno, 4 meses (33,33 % do ano), tem-se a seguinte correspondência: verão = 133 h e inverno = 67 h (total de 200 h). Logo, a cada 200 h na câmara de intemperismo, as amostras foram submetidas ao ciclo de verão por 133 h e ao ciclo de inverno por 67 h (Erbeta, 2015).

4.3. Caracterização das Amostras

Amostras de todos os corpos de prova obtidos neste trabalho foram caracterizadas, antes e após o envelhecimento acelerado por 1000 e 2000 horas sob estresse ambiental, pelas seguintes técnicas: termogravimetria, calorimetria exploratória diferencial, espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier e microscopia eletrônica de varredura. O teste de hidrofobicidade para todas as amostras também foi realizado, antes e após o envelhecimento acelerado.

4.3.1. Análise Térmica

Para análise das amostras foram aplicadas a termogravimetria (TG) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC).

4.3.1.1. Termogravimetria

Para determinar a estabilidade térmica e a temperatura de degradação das amostras, utilizou-se a norma ASTM E1131-08 (*Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry*). Essa análise foi realizada em equipamento da Shimadzu, modelo TGA-50. A razão de aquecimento empregada foi de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, a partir da temperatura ambiente ($\approx 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) até $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, em atmosfera de nitrogênio a uma vazão de 50 mL min^{-1} , com 1 minuto de isoterma (tempo para troca do gás de arraste) e, em seguida, aquecimento de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ em atmosfera oxidante (ar sintético) na mesma vazão (50 mL min^{-1}). A massa das amostras variou entre 9 mg e 10 mg.

4.3.1.2. Calorimetria Exploratória Diferencial

Para determinação da OOT (Temperatura *Onset* de Oxidação) as análises foram realizadas conforme a norma ASTM E2009-08 (Test method C) (*Standard Test Method for Oxidation Onset Temperature of Hydrocarbons by Differential Scanning Calorimetry*). A análise por DSC foi realizada em equipamento da Shimadzu, modelo DSC-60. Empregou-se massa de 3 mg a 3,3 mg de amostra, razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera de ar sintético a 50 mL min^{-1} . O aquecimento foi programado da temperatura ambiente ($\approx 20\text{ }^{\circ}\text{C}$) até $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, mas foi interrompido durante o evento de degradação (após o ponto máximo do pico exotérmico), conforme consta na norma de referência. A temperatura de transição de fase (T_m) e a OOT foram determinadas a partir da curva DSC obtida nessa análise.

4.3.2. Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

Os espectros de absorção molecular na região do infravermelho, na faixa de 4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1} , foram obtidos em espectrômetro FTIR da Thermo Fisher Scientific, modelo Nicolet 6700, no modo ATR, com 64 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} . A técnica de FTIR foi aplicada com o objetivo de identificar qualquer alteração na composição das amostras obtidas a partir dos corpos de prova após o envelhecimento acelerado, quando comparadas às amostras dos corpos de prova não envelhecidos. Buscou-se ainda identificar alterações nos espectros FTIR das amostras, como aparecimento, desaparecimento e deslocamento de bandas de absorção.

4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

Os ensaios foram realizados em um MEV de bancada da Hitachi, modelo TM-3000, sem necessidade de tratamento da amostra, com tensão de aceleração de 15 kV. Como referência, para as imagens no modo Topo, usou-se ampliação de 100 e 1000 vezes (escala de ref. de 1 mm e 100 μm). No entanto, somente as imagens com 1000 vezes de ampliação serão apresentadas, por permitirem uma melhor visualização da superfície das amostras. Análise por MEV foi realizada para avaliar as condições superficiais (topografia) das amostras envelhecidas e não envelhecidas (modo Topo). Também foi realizada a análise por EDS (espectroscopia por dispersão de energia de raios-X) para identificar qualitativamente a composição elementar das amostras, com ampliação de 100 vezes em pontos específicos da imagem (modo Compo).

4.3.4 Teste de Hidrofobicidade

O teste de hidrofobicidade foi realizado segundo metodologia de Castro e colaboradores (2009). Na superfície horizontal de cada amostra foi depositada uma gota de água destilada, com volume de 10 μL , medido com auxílio de uma micropipeta Eppendorf (capacidade entre 2 μL e 20 μL). A gota sobre a superfície de cada amostra foi fotografada, conforme pode-se ver na Figura 19. Utilizando-se o programa Adobe Illustrator CS3, mediu-se os ângulos de contato dessa gota com a superfície da amostra. Os valores médios dos ângulos de contato e os respectivos desvios padrão foram calculados. Os testes de hidrofobicidade foram realizados em triplicata.



Figura 19: Fotografia de gota d'água sobre a superfície de uma amostra.

5. Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir dos ensaios de caracterização de todas as amostras, antes e após o envelhecimento acelerado.

5.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

O corpo de prova constituído somente de polietileno reticulado, sem NF e sem recobrimento com NPs de TiO_2 (XLPE0), apresentou uma superfície pouco rugosa, com alguns buracos (vazios) e sem a presença de partículas ou substâncias sobre ela, conforme pode ser observado na micrografia apresentada na Figura 20a. Amostra do corpo de prova XLPE0, após 1000 horas de envelhecimento acelerado em câmara de intemperismo ambiental, apresentou superfície semelhante à amostra não envelhecida, porém um pouco mais rugosa aparentemente (Figura 20b). No entanto, a micrografia da amostra desse corpo de prova após 2000 horas de envelhecimento, apresentada na Figura 20c, mostrou uma superfície mais rugosa do que as outras duas, com o aparecimento de trincas e rachaduras, fenômeno que deixou a amostra quebradiça.

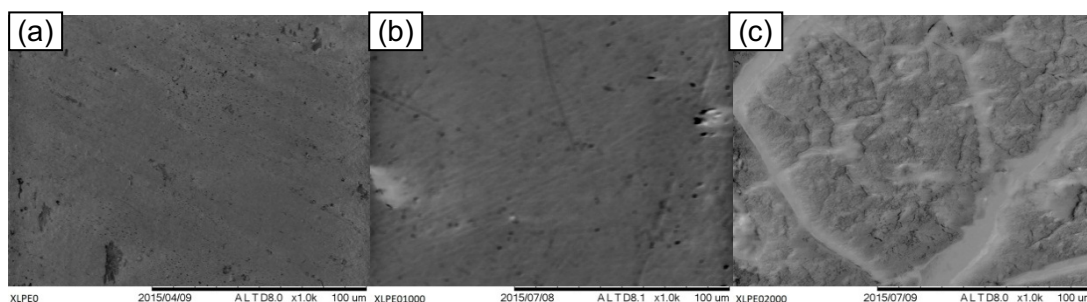


Figura 20: Micrografias para a amostra XLPE0: (a) sem envelhecimento, (b) após 1000 horas de envelhecimento acelerado e (c) após 2000 horas de envelhecimento acelerado.

Resultados semelhantes foram obtidos por Gulmine e colaboradores (2006a), que ao exporem amostras de XLPE e LDPE (ambas sem aditivos) à radiação UV e ao intemperismo artificial (sem radiação UV) também observaram trincas nas superfícies das amostras após envelhecimento acelerado, no entanto com uma diferença em relação ao formato das trincas. As amostras que não foram expostas à radiação ultravioleta apresentaram trincas em uma direção preferencial de propagação, ao contrário das amostras envelhecidas sob radiação UV, em que as trincas se apresentaram em forma de mosaico. Os resultados deste trabalho estão coerentes

com a literatura pesquisada, visto que as trincas que surgiram nas amostras do corpo de prova XLPE0, após 2000 horas de exposição à radiação UV, também possuem a forma de mosaico.

Na Figuras 21 e 22 pode-se ver as micrografias para o corpo de prova constituído de polietileno reticulado com 2 % e 3 % de negro de fumo N683 (amostras XLPEA2 e XLPEA3, respectivamente), sem e com 1000 e 2000 horas de envelhecimento acelerado em câmara de estresse ambiental. O resultado é semelhante ao apresentado por esse corpo de prova sem NF, Figura 20, onde se percebe um aparente aumento de rugosidade na superfície com o tempo de envelhecimento acelerado, bem como o surgimento de trincas e rachaduras (também em forma de mosaico) e de uma camada superior, na superfície dessas amostras. Uma diferença perceptível nessas micrografias pode ser vista nas superfícies das amostras XLPEA2 e XLPEA3 após 2000 h de envelhecimento (Fig. 21c e Fig. 22c, respectivamente) quando comparadas à da amostra XLPE0 nesse tempo de envelhecimento (Fig. 20c), pois elas apresentaram muito mais trincas e rachaduras do que a superfície da amostra XLPE0, entretanto não são quebradiças como a amostra XLPE0. Essas trincas e rachaduras se intensificam em quantidade com o aumento de NF N683 de 2 % para 3 %.

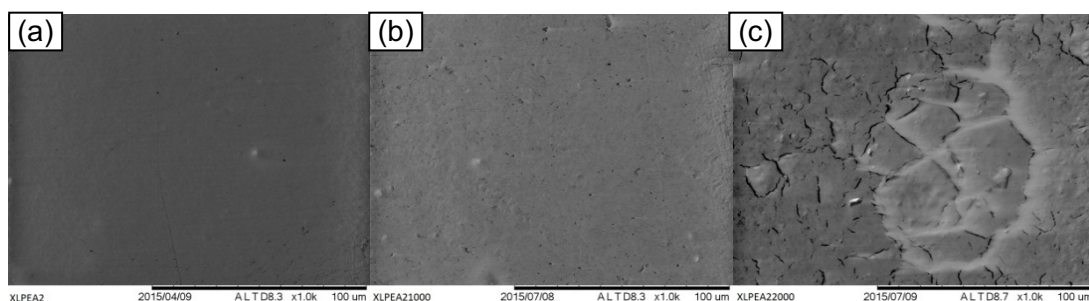


Figura 21: Micrografias para a amostra XLPEA2: (a) sem envelhecimento, (b) após 1000 horas de envelhecimento acelerado e (c) após 2000 horas de envelhecimento acelerado.

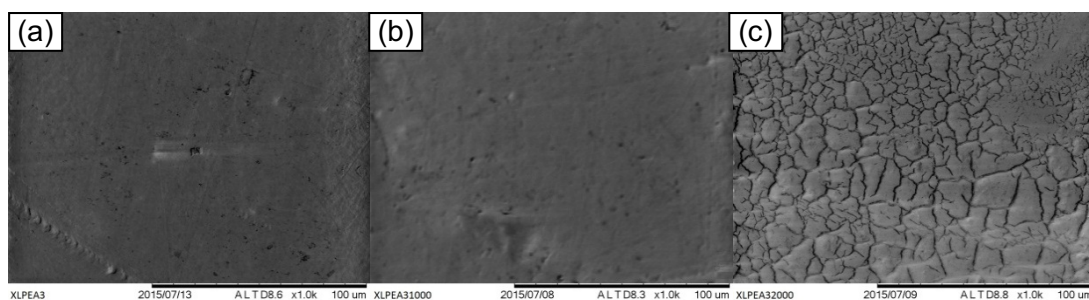


Figura 22: Micrografias para a amostra XLPEA3: (a) sem envelhecimento, (b) após 1000 horas de envelhecimento acelerado e (c) após 2000 horas de envelhecimento acelerado.

Na Figuras 23 e 24 pode-se ver as micrografias para o corpo de prova constituído de polietileno reticulado com 2 % e 3 % de negro de fumo N660 (amostras XLPEB2 e XLPEB3, respectivamente), não envelhecidas e com 1000 e 2000 horas de envelhecimento acelerado com estresse ambiental. A rugosidade nas superfícies dessas amostras, de forma semelhante as outras vistas nas micrografias mostradas nas Figuras 20 a 22, apresenta um aumento com o tempo de envelhecimento acelerado. No entanto, a aparente camada superior formada, as trincas e rachaduras, sobre a superfície das amostras XLPEB2 e XLPEB3, são menos intensas. Essa diferença é melhor visualizada nas micrografias para as amostras XLPEB2 e XLPEB3 após 2000 h de envelhecimento acelerado (Fig. 23c e Fig. 24c, respectivamente) quando comparadas às das amostras XLPE0, XLPEA2 e XLPEA3 nesse tempo de envelhecimento (Fig. 20c, Fig. 21c e Fig. 22c). De forma análoga, o aumento da quantidade de NF N660 de 2 % para 3 % no polietileno reticulado intensifica o aparecimento de trincas e rachaduras nas superfícies das amostras.

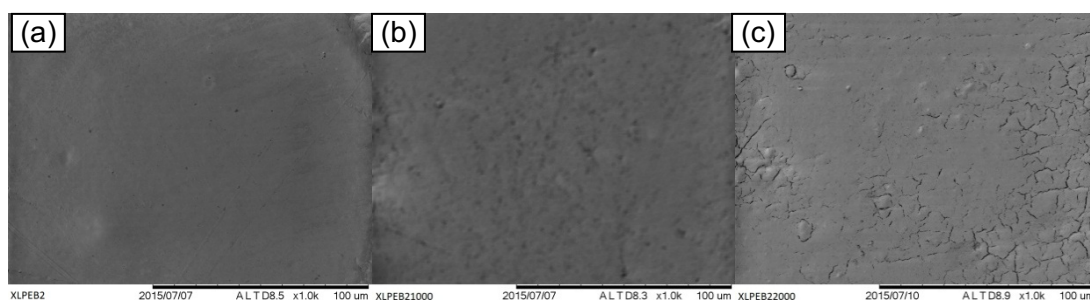


Figura 23: Micrografias para a amostra XLPEB2: (a) sem envelhecimento, (b) após 1000 horas de envelhecimento acelerado e (c) após 2000 horas de envelhecimento acelerado.

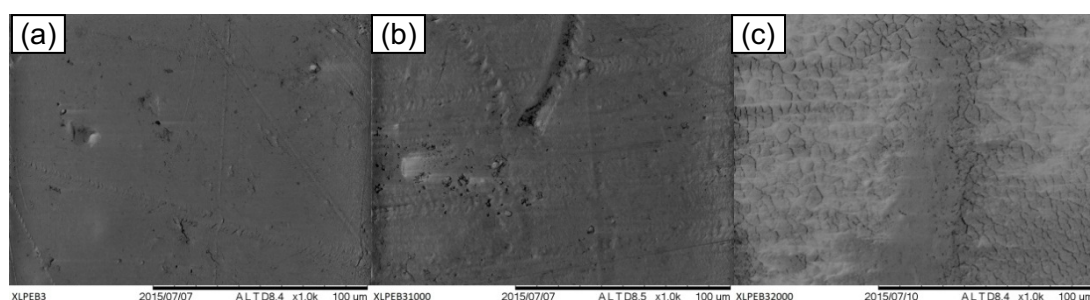


Figura 24: Micrografias para a amostra XLPEB3: (a) sem envelhecimento, (b) após 1000 horas de envelhecimento acelerado e (c) após 2000 horas de envelhecimento acelerado.

A adição dos NFs N660 e N683 ao XLPE tende a aumentar a formação de trincas e rachaduras, bem como de uma camada superior, na superfície do XLPE, quando ele é submetido ao envelhecimento acelerado em câmara de estresse ambiental por 2000 h.

O fato do tamanho de aglomerado (estrutura) no negro de fumo N683 ser maior do que o do NF N660, em função de seu maior valor de DBP, talvez seja a variável responsável pela diferença observada na quantidade de trincas e rachaduras formadas nas superfícies das amostras de XLPE com esses dois tipos de NF.

Na Figura 25, pode-se ver as micrografias para as amostras dos corpos de prova XLPE0T com recobrimento de NPs de TiO_2 , sem NF, não envelhecida e após 1000 e 2000 horas de envelhecimento acelerado em câmara de estresse ambiental. Na micrografia da amostra não envelhecida (Fig. 25a), percebe-se uma tonalidade esbranquiçada na superfície do corpo de prova, correspondendo ao recobrimento com as NPs de TiO_2 . O recobrimento não parece ser uniforme sobre a superfície, porém está cobrindo-a quase que completamente, com a possibilidade de formação de aglomerados na superfície do polímero. Após 1000 horas de envelhecimento acelerado, percebe-se, na micrografia para essa amostra (Fig. 25b), alteração em sua superfície, com a perda parcial do recobrimento que existia sobre a superfície da amostra XLPE0T. Essa perda de recobrimento se torna mais intensa após 2000 horas de envelhecimento acelerado da amostra XLPE0T, conforme pode-se ver na micrografia da Figura 25c. Esse resultado indica que o recobrimento com NPs de TiO_2 sobre os corpos de prova de polietileno reticulado não resistiu completamente às condições impostas durante o envelhecimento acelerado, aumentando seu desgaste (perda) com o tempo sob influência do estresse ambiental.

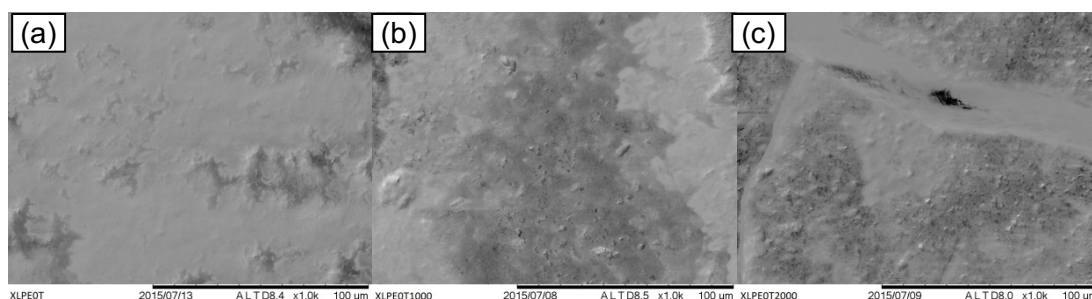


Figura 25: Micrografias para a amostra XLPE0T: (a) sem envelhecimento, (b) após 1000 horas de envelhecimento acelerado e (c) após 2000 horas de envelhecimento acelerado.

Esse resultado, comparado com a análise feita em relação às micrografias para a amostra XLPE0 (Fig. 20), ou seja, corpos de prova sem o TiO_2 , indica que a presença desse óxido, recobrindo o polietileno reticulado sem NF, evita a formação de trincas e rachaduras em sua superfície, até 2000 h de envelhecimento acelerado em câmara de estresse ambiental. Esse comportamento pode ser indício de uma maior

suportabilidade das amostras aditivadas com TiO_2 aos efeitos do envelhecimento acelerado.

O recobrimento com NPs de TiO_2 nas amostras de polietileno reticulado aditivadas com 2 % e 3 % de NF N683, antes do envelhecimento e com 1000 e 2000 horas de envelhecimento acelerado, pode ser visto nas micrografias das Figuras 26 e 27 (amostras XLPEA2T e XLPEA3T, respectivamente). Observa-se que, de uma forma geral, essas amostras perdem parte do recobrimento com o tempo de envelhecimento. Porém, diferentemente da amostra XLPE0T, que não tem NF, as amostras XLPEA2T e XLPEA3T apresentam trincas e rachaduras em suas superfícies, principalmente com 2000 h de envelhecimento acelerado. Entretanto, a quantidade de trincas e rachaduras é inferior ao que foi observado nessas amostras sem o recobrimento com o TiO_2 .

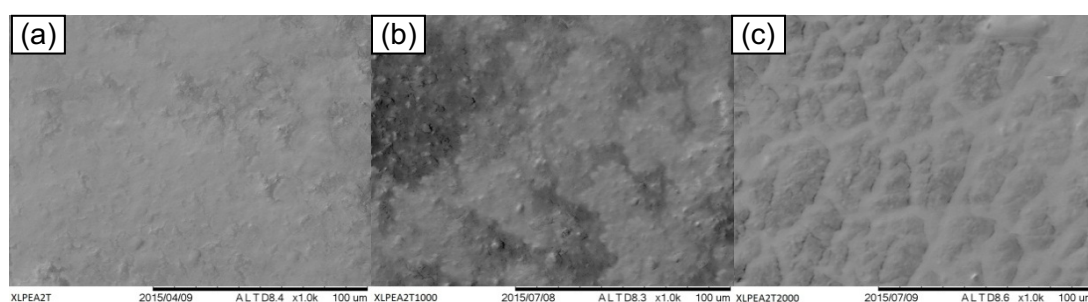


Figura 26: Micrografias para a amostra XLPEA2T: (a) sem envelhecimento, (b) após 1000 horas de envelhecimento acelerado e (c) após 2000 horas de envelhecimento acelerado.

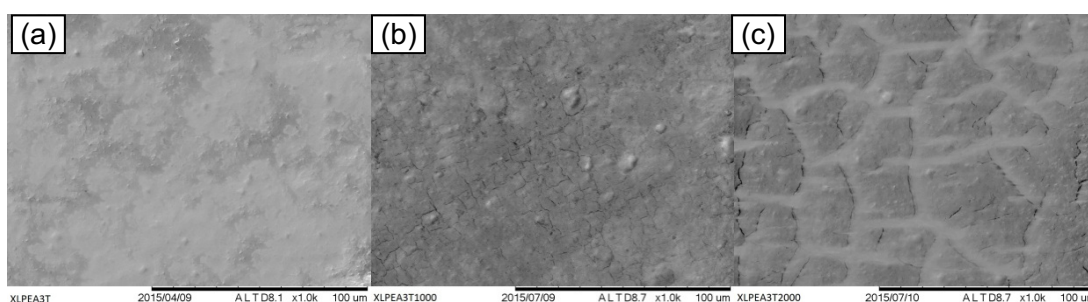


Figura 27: Micrografias para a amostra XLPEA3T: (a) sem envelhecimento, (b) após 1000 horas de envelhecimento acelerado e (c) após 2000 horas de envelhecimento acelerado.

As amostras de XLPE aditivadas com 2 % e 3 % de NF N660 recobertas com NPs de TiO_2 (XLPEB2T e XLPEB3T) apresentaram comportamento distinto ao descrito anteriormente para essas amostras sem o NF e com o NF N683, conforme pode-se ver nas micrografias mostradas nas Figuras 28 e 29 (amostras XLPEB2T e XLPEB3T, respectivamente). O recobrimento de TiO_2 é menos afetado pelo tempo de envelhecimento de 1000 e 2000 h e quase não se vê trincas e rachaduras em suas superfícies após serem estressadas em câmara ambiental.

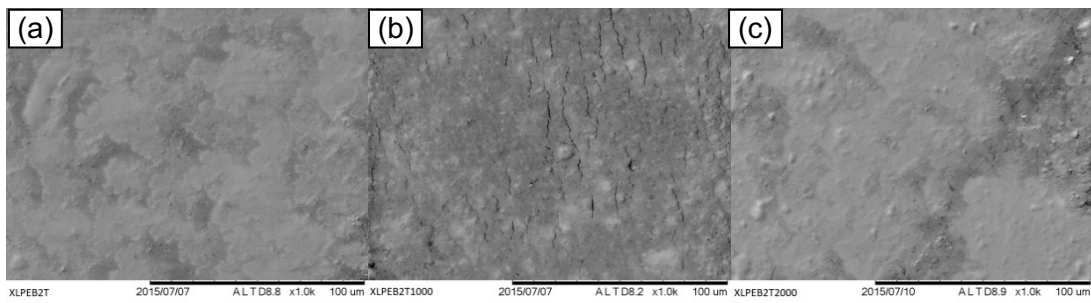


Figura 28: Micrografias para a amostra XLPEB2T: (a) sem envelhecimento, (b) após 1000 horas de envelhecimento acelerado e (c) após 2000 horas de envelhecimento acelerado.

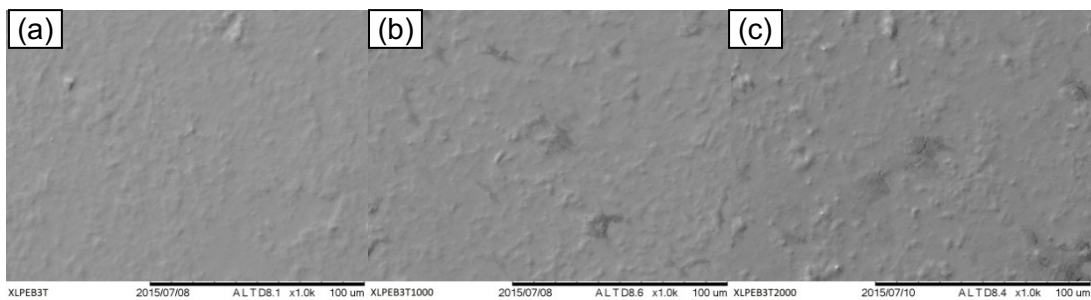


Figura 29: Micrografias para a amostra XLPEB3T: (a) sem envelhecimento, (b) após 1000 horas de envelhecimento acelerado e (c) após 2000 horas de envelhecimento acelerado.

A tendência em formar trincas e rachaduras na superfície do XLPE aditivadas com NFs N660 e N683, após serem recobertas com NPs de TiO_2 , diminuiu nos dois tempos de envelhecimento acelerado usados nesse ensaio, principalmente no caso do XLPE com NF N660. Acredita-se que isso talvez seja devido a menor estrutura do aglomerado de NF N660, a qual permite uma maior área de ancoragem para as NPs de TiO_2 . Essa maior ancoragem permitiria uma maior estabilidade dessas amostras frente aos efeitos do envelhecimento acelerado induzido em câmara de estresse ambiental, por até 2000 h.

Na Figura 30 pode-se ver a análise elementar por EDS e o espectro EDS, referente a essa área analisada, com aumento de 100 vezes, para a amostra de polietileno reticulado sem aditivo NF mas recoberta com NPs de TiO_2 (XLPE0T). Resultados da análise por EDS/MEV para todas as amostras com recobrimento de TiO_2 , antes do envelhecimento acelerado, são apresentados nas Figuras I.1 a I.5 no Anexo I. Como pode ser visto na Figura 30a, o elemento titânio (representado pela cor turquesa) está presente na superfície da amostra XLPE0T, com uma distribuição aparentemente homogênea, indicando que o recobrimento sobre a amostra foi efetivo. Esse mesmo tipo de resultado foi observado para todas amostras recobertas com NPs de TiO_2 ,

conforme pode ser observado nos resultados da análise por EDS/MEV mostrados nas Figuras I.1 a I.5 no Anexo I.

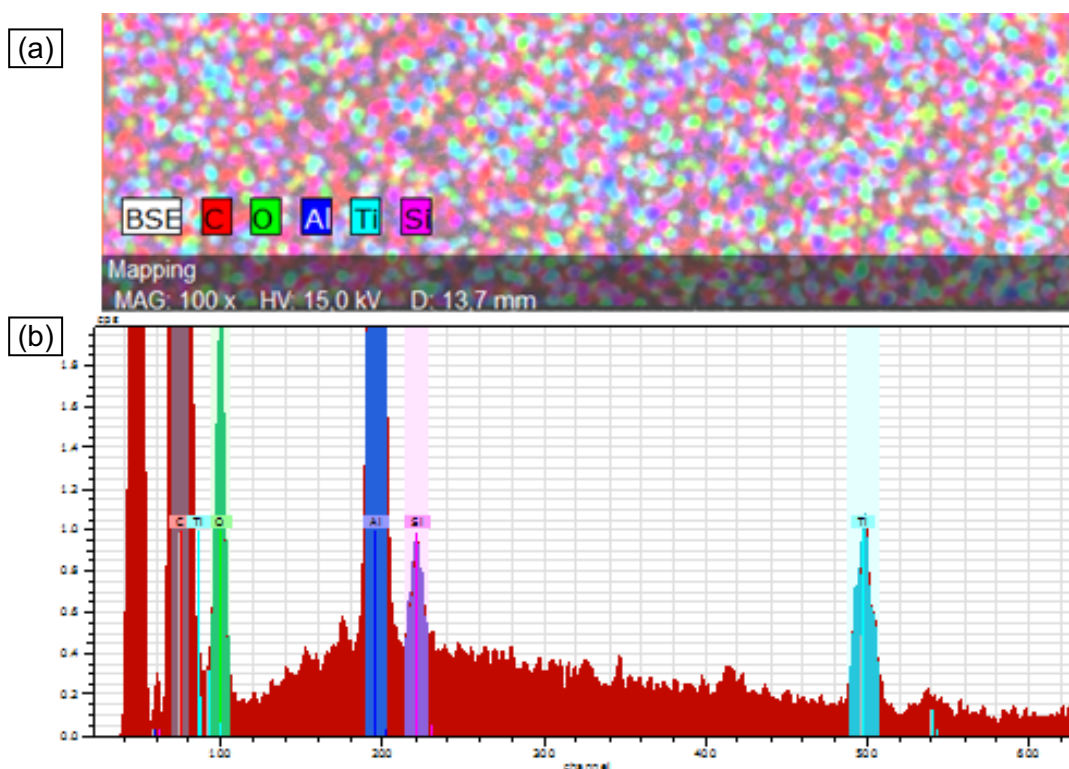


Figura 30: (a) Análise EDS para a amostra XLPE0T com aumento de 100x e (b) Espectro EDS da área analisada para a amostra XLPE0T.

5.2. Ensaio da Medida de Hidrofobicidade

Os resultados das médias dos ângulos de contato de cada gota d'água (WCA) em contato com a superfície de todas as amostras dos corpos de prova produzidas, antes e após envelhecimento acelerado de 1000 e 2000 horas, são apresentados na Figura 31. Os valores das médias desses ângulos, bem como seus respectivos desvios padrão, estão na Tabela II.1 no Anexo II. As fotografias obtidas para determinação do WCA também encontram-se no Anexo II (Figuras II.1 a II.30).

O ângulo de contato médio referente ao corpo de prova de polietileno reticulado, sem NF e sem recobrimento com TiO_2 , foi de 68° , indicando que o XLPE0 apresenta uma superfície hidrofílica. O envelhecimento acelerado de 1000 e 2000 horas, a que esse corpo de prova foi submetido, teve pouca ou nenhuma influência no comportamento de sua superfície, pois os valores de WCA foram de 60° e 69° , respectivamente, continuando, em ambos os casos, como hidrofílica.

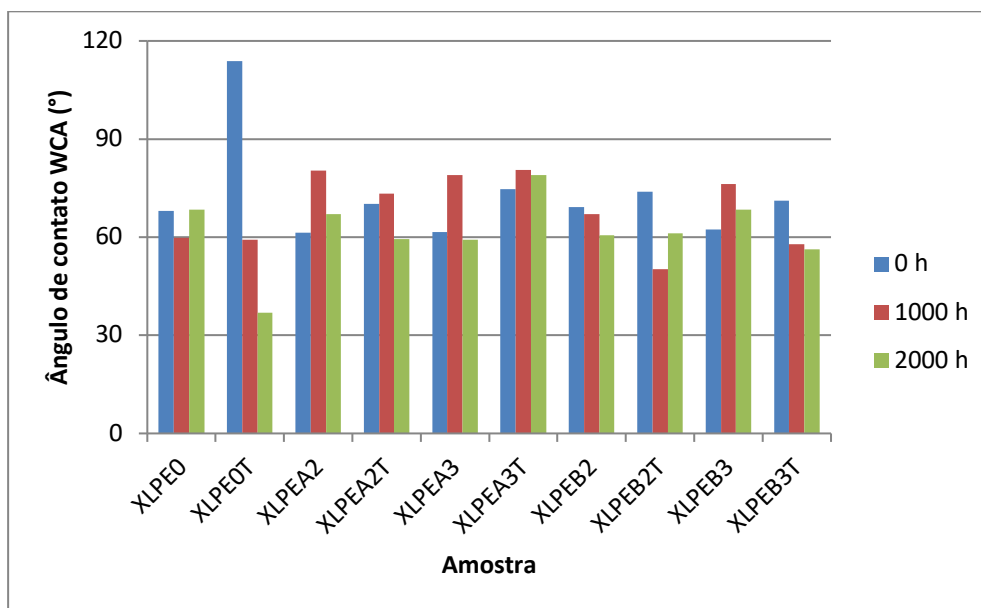


Figura 31: Ângulo de contato para as amostras em função do tempo de envelhecimento acelerado de 1000 e 2000 horas.

Quando o corpo de prova XLPE0 é recoberto com NPs de TiO_2 , denominado de XLPE0T, percebe-se um aumento considerável no valor de WCA, passando de 68° para 114° , o que corresponde a um aumento de 68 %. Isto significa que o recobrimento com NPs de TiO_2 , sobre a matriz polimérica sem NF, faz com que a superfície desse corpo de prova (XLPE0) mude seu comportamento de hidrofílico para hidrofóbico. A princípio esse resultado é muito interessante, pois com o recobrimento de TiO_2 consegue-se uma mudança de comportamento na superfície do polímero. No entanto, quando esse corpo de prova revestido com NPs de TiO_2 (XLPE0T) é submetido ao envelhecimento acelerado, em câmara de intemperismo ambiental, sua superfície perde a hidrofobicidade, tornando-se novamente hidrofílica. Percebe-se também que quanto maior o tempo de envelhecimento acelerado menor é o ângulo de contato (para 1000 h o valor de WCA é de 60° e para 2000 h 37°).

Chagas e Weibel (2013) ao submeterem o polietileno (PEAD, Braskem HF 0150) ao tratamento com NPs funcionalizadas de TiO_2 (solução 1,0 % de NPs de TiO_2 por 5 segundos) obtiveram um aumento de 57 % no WCA, menor um pouco que 68 % encontrado nesta pesquisa. Essa variação pode ser atribuída a diferença de temperatura do processo, o que segundo essa referência, é uma variável de processo que afeta diretamente os resultados, assim como o tempo de imersão. Os autores imergiram o polímero em suspensão aquecida à 100°C , enquanto que neste trabalho utilizou-se 120°C , pois o XLPE apresenta temperatura de trabalho um pouco superior ao PEAD (normalmente entre 90°C e 110°C). Esses autores afirmaram que quanto

maior a temperatura utilizada para a imersão dos corpos de prova em suspensão de xileno maior será o amolecimento e expansão das camadas superficiais do polímero, permitindo que as NPs de TiO_2 consigam se aglomerar não somente na superfície do polímero, mas também em regiões internas próximas à superfície, por meio de um mecanismo de ancoragem, o que provoca um aumento significativo no valor do WCA.

Miyauchi e colaboradores (2002) demonstraram que filmes finos de TiO_2 se tornam hidrofílicos quando são expostos à radiação UV, resultado semelhante ao observado para o corpo de prova XLPE0T após 1000 e 2000 horas de envelhecimento acelerado. Possivelmente, de acordo com a literatura citada, se a camada do recobrimento com TiO_2 não tivesse se desgastado com o envelhecimento, essa mudança de comportamento não teria ocorrido da forma como foi observado. Esses autores também demonstraram que a molhabilidade de superfícies recobertas com TiO_2 é reversível, tornando-se hidrofílicas ao serem expostas à radiação UV, possivelmente devido ao surgimento de espécies hidroxiladas fotogeradas por irradiação.

A partir da Figura 31, observa-se que os valores de WCA para todas as amostras dos corpos de prova de polietileno reticulado com negro de fumo, com ou sem recobrimento de NPs de TiO_2 , são inferiores a 90° e próximos do valor do WCA para o XLPE0 (68°), variando entre 61° e 74° . Isto indica que a superfície dessas amostras continua hidrofílica, mesmo com a presença do aditivo NF. Constata-se também que a adição de NF ao XLPE mascara o efeito de recobrimento com NPs de TiO_2 sobre a superfície do polímero, pois, nesse caso, todas as amostras dos corpos de prova apresentaram superfície hidrofílica.

Quando se observa os valores de WCA para as amostras dos corpos de prova de XLPE com NF, com ou sem recobrimento de NPs de TiO_2 , após 1000 e 2000 horas de envelhecimento acelerado (Fig. 31), verifica-se que eles também são inferiores a 90° , variando entre 50° e 81° . Ou seja, a superfície dessas amostras dos corpos de prova também são hidrofílicas.

Portanto, a mistura de negro de fumo ao polietileno reticulado, com ou sem o recobrimento de NPs de TiO_2 , bem como com ou sem envelhecimento acelerado por até 2000 horas, não influencia no comportamento hidrofílico da superfície da matriz polimérica. A tentativa de se obter uma superfície hidrofóbica com o recobrimento de NPs de TiO_2 não alcançou o resultado esperado, pois tanto o NF quanto o

envelhecimento acelerado não permitiram. Isso demonstra a necessidade de mudança no processo de recobrimento no sentido de se obter superfícies hidrofóbicas.

5.3. Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

Na Figura 32 são apresentados os espectros FTIR para as amostras de polietileno reticulado sem NF e sem recobrimento com NPs de TiO₂, antes e após envelhecimento acelerado de 1000 e 2000 horas. As bandas de absorção em 2915 cm⁻¹ e 2850 cm⁻¹ são referentes aos estiramentos assimétrico e simétrico do C-H, respectivamente, e entre 1473 cm⁻¹ e 1460 cm⁻¹ às deformações angulares da ligação C-H. Em 1377 cm⁻¹, pode-se ver uma banda de absorção de intensidade fraca relacionada à deformação angular do CH₃. Em torno de 720 cm⁻¹ podem ser observadas as bandas características de rotação da ligação de C-H. Todas essas bandas de absorção são correspondentes à grupos químicos do polietileno.

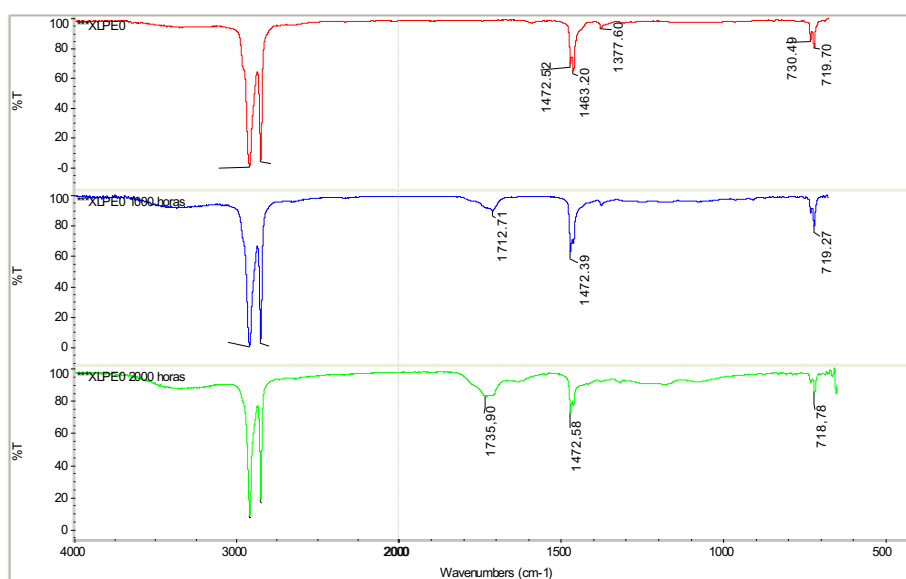


Figura 32: Espectros FTIR para a amostra XLPE0: sem envelhecimento (vermelho), após 1000 horas de envelhecimento (azul) e após 2000 horas de envelhecimento (verde).

Nos espectros FTIR mostrados na Figura 32, também são observadas bandas de absorção largas entre 3600 cm⁻¹ e 3000 cm⁻¹, que se apresentam mais acentuadas em função do tempo de envelhecimento acelerado que a amostra XLPE0 foi submetida. Essas bandas são características de grupamentos -OH, no entanto, a ausência de banda de absorção nesses espectros FTIR, em torno de 1636 cm⁻¹, elimina a possibilidade de presença de moléculas de água por absorção (Jena *et al.*, 2010). Nos espectros FTIR para as amostras XLPE0 envelhecidas por 1000 e 2000 horas em

câmara climática (Fig. 32), observa-se bandas de absorção em torno de 1736 cm^{-1} e 1713 cm^{-1} , características de ligações C=O (carbonila). Essa banda não aparece no espectro FTIR para a amostra XLPE0 não envelhecida. A degradação do polietileno pode ser acompanhada via FTIR monitorando o aparecimento de bandas características de grupos carbonila, localizadas na região entre 1800 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} (Gulmine, 2006b). Esse fato, juntamente com a banda característica de hidroxila, pode indicar uma possível degradação da amostra XLPE0, quando submetida ao envelhecimento acelerado por estresse ambiental em câmara climática. A atribuição de algumas dessas bandas de absorção são indicadas na Tabela 6.

Tabela 6: Atribuição de bandas de absorção em espectros FTIR (Gulmine, 2006b; Chagas, 2014; Jena *et al.*, 2010).

Banda (cm^{-1})	Atribuição	Intensidade
3600-3000	Estiramento de grupamentos hidroperóxidos e -OH	Fraca
2915	Estiramento assimétrico de CH_2	Forte
2848	Estiramento simétrico de CH_2	Forte
1773, 1736, 1714	Estiramento de C=O de γ -lactonas, ésteres e/ou aldeídos e cetonas, respectivamente	Forte
1492 e 1462	Deformação angular tipo flexão de CH_2	Forte
1377	Deformação angular de CH_3	Fraca
1366 e 1351	Deformação angular tipo oscilação de CH_2	Média
1306	Deformação angular tipo torção de CH_2	Fraca
1176	Deformação angular tipo oscilação de CH_2	Muito Fraca
1300-1100	Estiramento de grupos sulfato	Forte
1105	Ligações Si-O-Si (ligações em gaiola)	Forte
1062	Ligações Si-O-Si (ligações longas)	Forte
1028	Ligações Si-O-Si (ligações em cadeia)	Forte
965, 909, 888	Estiramento de trans-vinileno, vinila e vinilideno, respectivamente	Fracas
897	Ligações Si-O-Ti	Forte
875	Ligações Si-O-/Si-OH	Forte
729-719	Deformação angular tipo balanço de CH_2	Média
669-555	Ligações Ti-O-Ti	Forte

Nas Figuras 33 a 36 são apresentados os espectros FTIR para as amostras XLPEA2, XLPEA3, XLPEB2 e XLPEB3, sem envelhecimento e após 1000 h e 2000 h de envelhecimento acelerado, respectivamente. Essas amostras são de polietileno

reticulado com negro de fumo e sem recobrimento com NPs de TiO₂. Em todos os espectros FTIR apresentados pode-se ver as bandas de absorção características do polietileno, conforme já descrito e discutido anteriormente (Tabela 6).

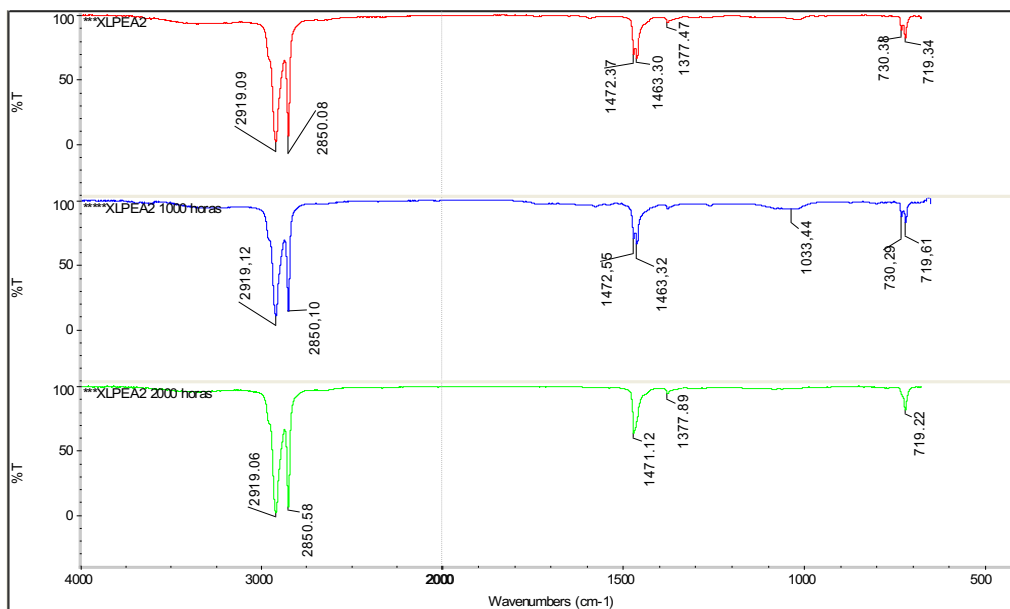


Figura 33: Espectros FTIR para a amostra XLPEA2: sem envelhecimento (vermelho), após 1000 horas de envelhecimento (azul) e após 2000 horas de envelhecimento (verde).

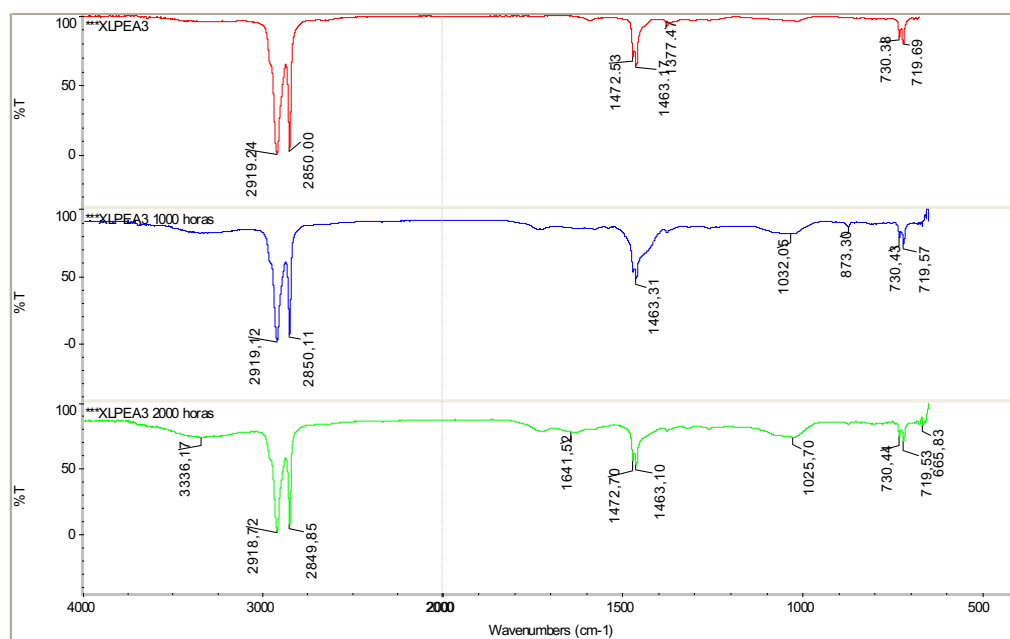


Figura 34: Espectros FTIR para a amostra XLPEA3: sem envelhecimento (vermelho), após 1000 horas de envelhecimento (azul) e após 2000 horas de envelhecimento (verde).

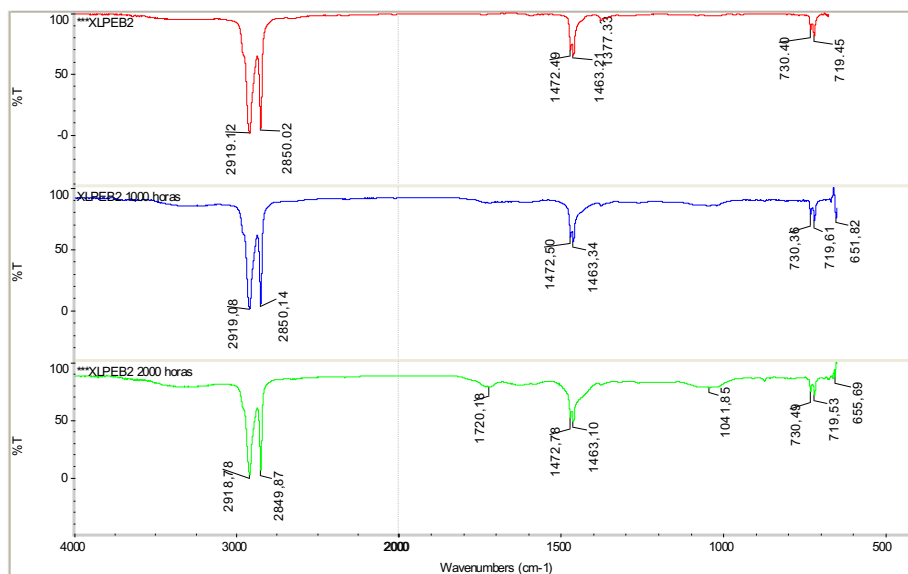


Figura 35: Espectros FTIR para a amostra XLPEB2: sem envelhecimento (vermelho), após 1000 horas de envelhecimento (azul) e após 2000 horas de envelhecimento (verde).

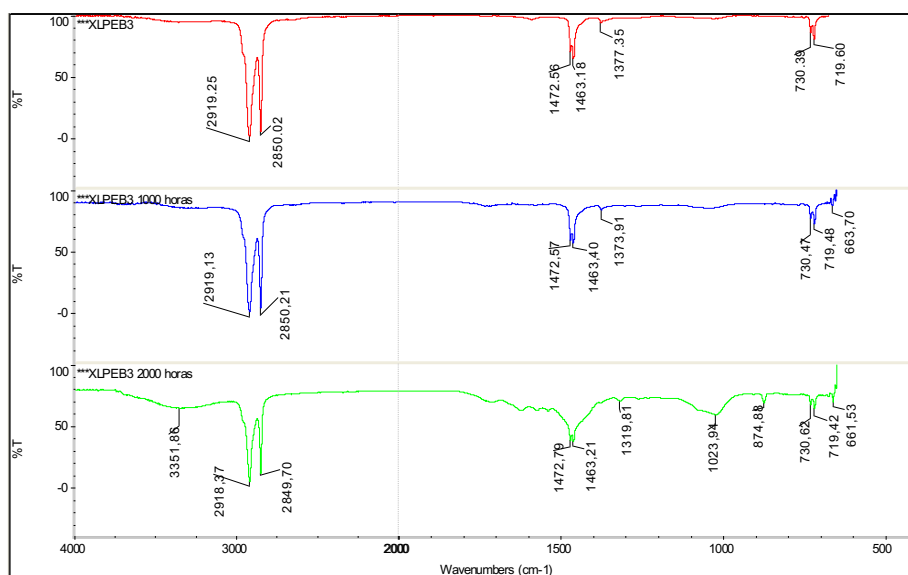


Figura 36: Espectros FTIR para a amostra XLPEB3: sem envelhecimento (vermelho), após 1000 horas de envelhecimento (azul) e após 2000 horas de envelhecimento (verde).

As bandas de absorção características dos grupamentos hidroxila e carbonila aparecem nos espectros FTIR para essas amostras (Figuras 33 a 36) após o envelhecimento acelerado por 1000 e 2000 horas sob estresse ambiental em câmara climática, da mesma forma como apareceram nos espectros FTIR para a amostra XLPE0 após envelhecimento acelerado por 1000 h e 2000 h (Figura 32). No entanto, a banda de absorção relacionada à carbonila parece ser menos acentuada quando o negro de fumo está presente na composição das amostras. O NF pode estar

retardando ou diminuindo o processo de degradação que essas amostras sofrem quando submetidas ao envelhecimento acelerado em câmara de estresse ambiental.

Pela análise dos espectros FTIR mostrados nas Figuras 33 a 36 não há evidência de qual tipo de negro de fumo (N660 e N683) e qual a concentração (2 % e 3 %) utilizados são mais eficientes na inibição do processo de degradação que as amostras de XLPE parecem sofrer, após o ensaio de envelhecimento acelerado.

Na Figura 37 são apresentados os espectros FTIR para as amostras não envelhecidas de polietileno reticulado sem e com recobrimento de NPs de TiO_2 : XLPE0 e XLPE0T, respectivamente. As bandas de absorção em 2915 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} , entre 1471 cm^{-1} e 1461 cm^{-1} , em 1377 cm^{-1} , e em torno de 720 cm^{-1} , são todas relacionadas ao polietileno. As bandas de absorção características de rotação da ligação de C-H, entre 730 cm^{-1} e 720 cm^{-1} , presentes no espectro FTIR para a amostra XLPE0T (espectro na cor azul), parecem estar sobrepostas com o deslocamento das bandas características do Si-O-Ti e Si-O-/Si-OH, que ocorrem em 897 cm^{-1} e 875 cm^{-1} , respectivamente (Chagas, 2014). A presença dessas bandas indica que a superfície do polietileno reticulado pode ter sido recoberta com as NPs funcionalizadas de TiO_2 , corroborando os resultados observados nas micrografias apresentadas nas Figuras 25 a 29. A atribuição dessas bandas de absorção está descrita na Tabela 6.

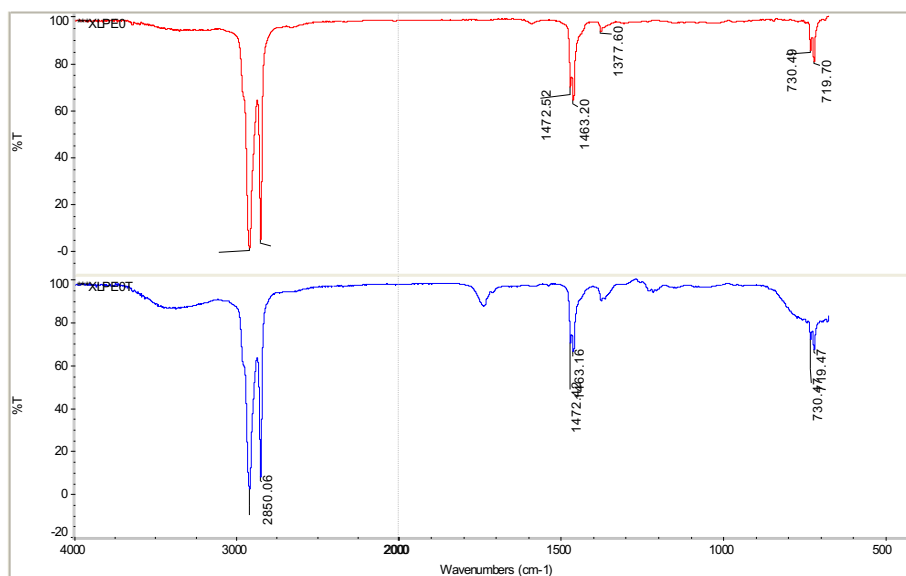


Figura 37: Espectros FTIR para as amostras XLPE0 (vermelho) e XLPE0T (azul).

No espectro FTIR para a amostra XLPE0T, mostrado na Figura 37, observa-se bandas de absorção características de grupamentos $-\text{OH}$ entre 3600 cm^{-1} e 3000 cm^{-1} , e uma

banda de absorção em torno de 1730 cm^{-1} , característica de ligações C=O (carbonila). Essas bandas não aparecem no espectro FTIR para a amostra XLPE0 (espectro na cor vermelha mostrado na Fig. 37). De modo semelhante ao discutido em relação aos espectros FTIR apresentados na Figura 32, a ausência de banda em 1636 cm^{-1} indica que moléculas de água não devem ter sido absorvidas pela amostra XLPE0T (Jena *et al.*, 2010). Essas bandas, observadas no espectro FTIR para a amostra XLPE0T (Fig. 37), sugerem uma possível degradação do recobrimento com NPs de TiO_2 feito sobre sua superfície.

Quando se analisa os espectros FTIR para as amostras XLPE0T envelhecidas por 1000 h e 2000 h com o espectro FTIR dessa amostra não envelhecida artificialmente, apresentado na Figura 38, percebe-se o aparecimento de várias outras bandas de absorção. A presença dessas bandas, indicando o surgimento de outras interações químicas, podem ser decorrentes de algum processo de degradação tanto do recobrimento com NPs de TiO_2 quanto das cadeias poliméricas do XLPE. As bandas de absorção características dos grupamentos hidroxila e carbonila, presentes no espectro FTIR para a amostra XLPE0T antes do envelhecimento, aparecem com mais evidência nos espectros FTIR para as amostras XLPE0T após envelhecimento acelerado por 1000 e 2000 horas sob estresse ambiental em câmara climática.

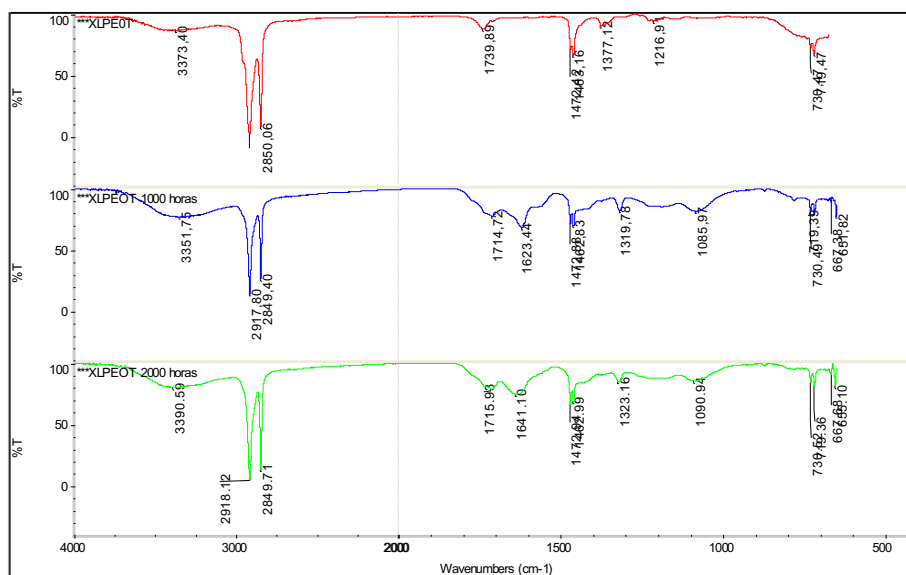


Figura 38: Espectros FTIR para a amostra XLPE0T: sem envelhecimento (vermelho), após 1000 horas de envelhecimento (azul) e após 2000 horas de envelhecimento (verde).

Nas Figuras 39 a 42 são apresentados os espectros FTIR para as amostras de polietileno reticulado com NF e recobertas com NPs de TiO_2 . Os espectros FTIR referem-se às amostras XLPEA2T, XLPEA3T, XLPEB2T e XLPEB3T, antes e após

envelhecimento acelerado por 1000 h e 2000 h, respectivamente. Com era de se esperar, em todos esses espectros FTIR estão presentes as bandas de absorção características do polietileno. As bandas de absorção relacionadas às ligações Si-O-Ti e Si-O-/Si-OH, em 897 cm^{-1} e 875 cm^{-1} , respectivamente (Chagas, 2014), aparecem um pouco deslocadas nesses espectros FTIR. A presença dessas duas bandas é outro indicativo do recobrimento das superfícies dessas amostras com as NPs funcionalizadas de TiO_2 . A atribuição dessas bandas de absorção encontra-se na Tabela 6.

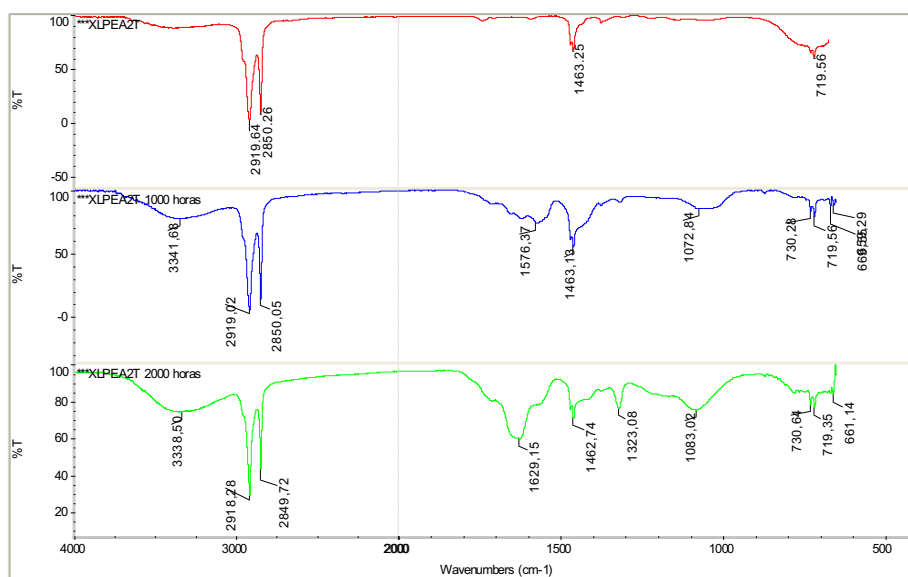


Figura 39: Espectros FTIR para a amostra XLPEA2T: sem envelhecimento (vermelho), após 1000 horas de envelhecimento (azul) e após 2000 horas de envelhecimento (verde).

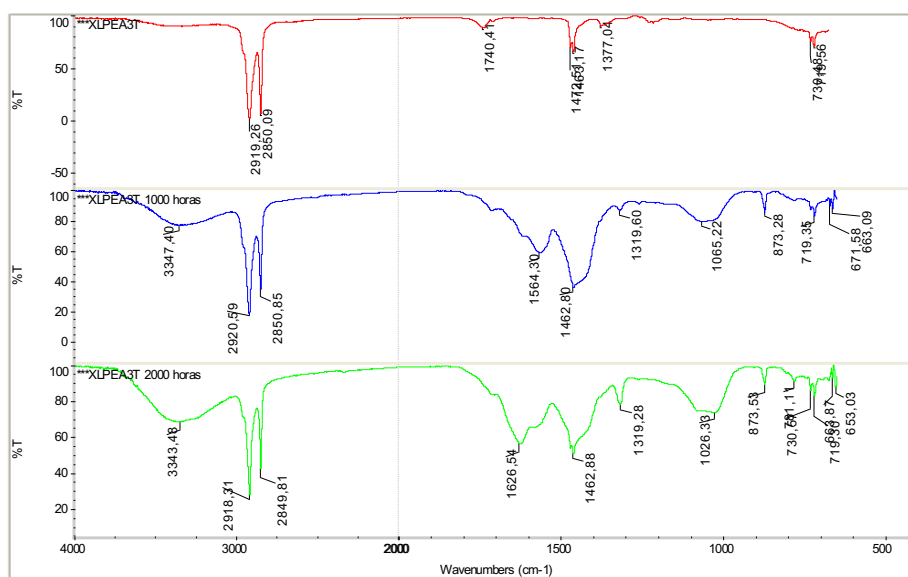


Figura 40: Espectros FTIR para a amostra XLPEA3T: sem envelhecimento (vermelho), após 1000 horas de envelhecimento (azul) e após 2000 horas de envelhecimento (verde).

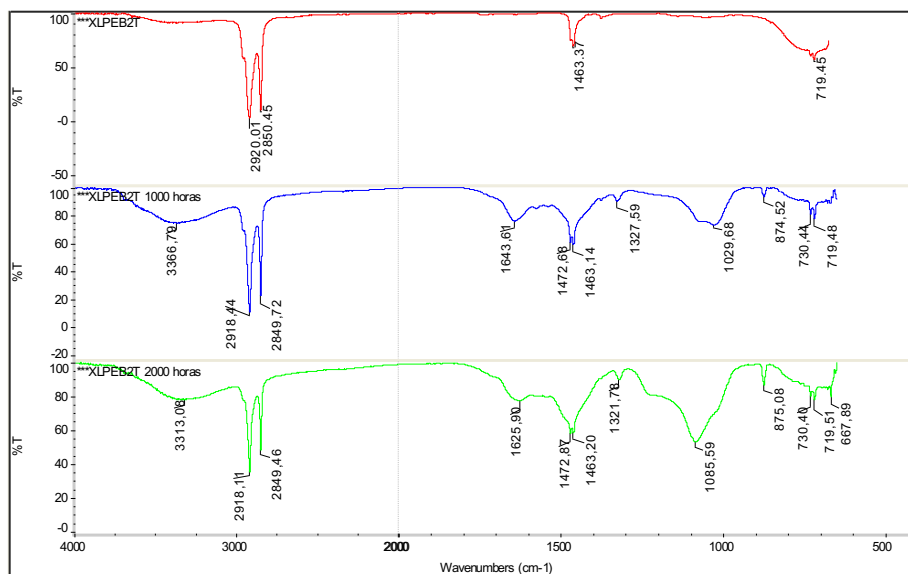


Figura 41: Espectros FTIR para a amostra XLPEB2T: sem envelhecimento (vermelho), após 1000 horas de envelhecimento (azul) e após 2000 horas de envelhecimento (verde).

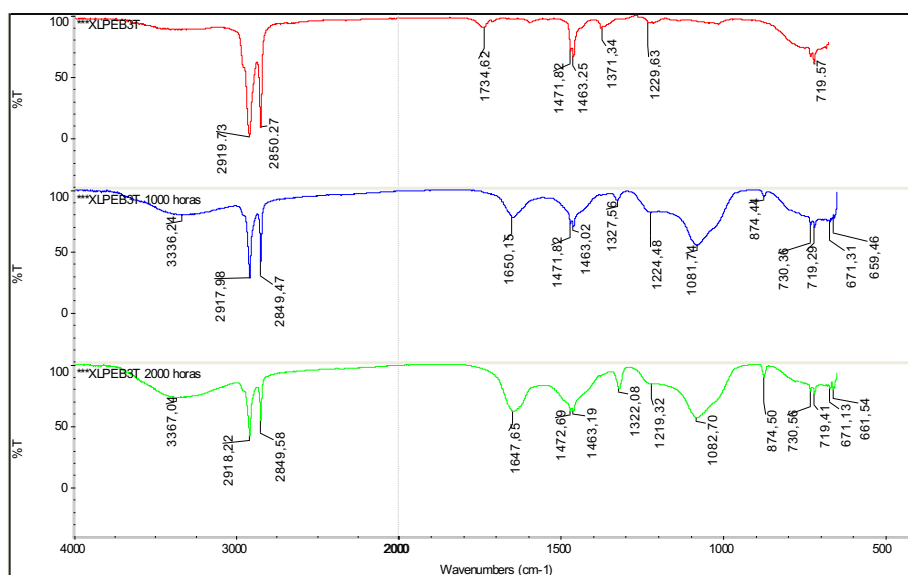


Figura 42: Espectros FTIR para a amostra XLPEB3T: sem envelhecimento (vermelho), após 1000 horas de envelhecimento (azul) e após 2000 horas de envelhecimento (verde).

De modo semelhante ao observado nos espectros FTIR para as amostras de XLPE recobertas com TiO_2 , após envelhecimento acelerado por 1000 h e 2000 h, apresentados na Figura 38, nota-se o aparecimento de várias outras bandas de absorção nos espectros FTIR para as amostras envelhecidas, conforme pode-se constatar nas Figuras 39 a 42. Como mencionado anteriormente, isso pode ser decorrente de algum processo de degradação que esteja ocorrendo no recobrimento de TiO_2 e/ou nas cadeias poliméricas do XLPE.

Segundo Scheffer (2011), o TiO_2 ao ser exposto à luz solar ou radiação ultravioleta é ativado, passando a atuar como catalisador de dois fenômenos que podem ocorrer simultaneamente: (i) a geração de radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$) e íons superóxidos ($\cdot\text{O}_2^-$) que conferem um forte poder de decomposição; e (ii) um alto poder de molhabilidade gerado pela super-hidrofilicidade fotoinduzida, conforme representado na Figura 43.

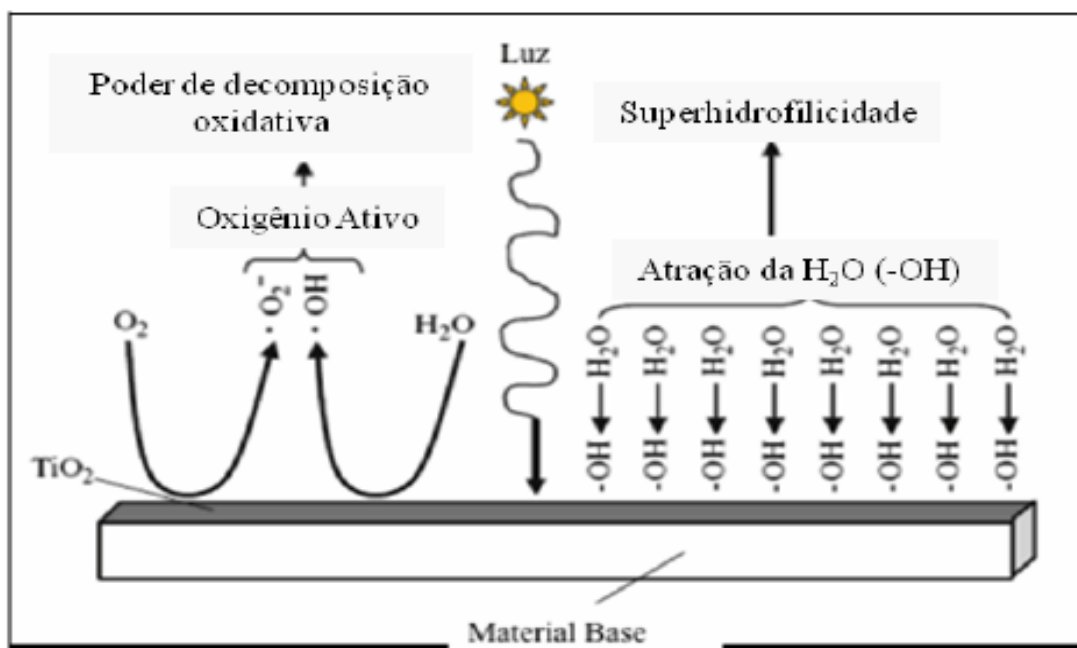


Figura 43: Fenômenos induzidos por luz solar ou radiação ultravioleta em superfície recoberta com TiO_2 . (Scheffer, 2011).

Thompson e colaboradores (2006) estudaram o efeito da hidrofilicidade induzida por radiação UV em filmes de TiO_2 , o qual é ilustrado na Figura 44.

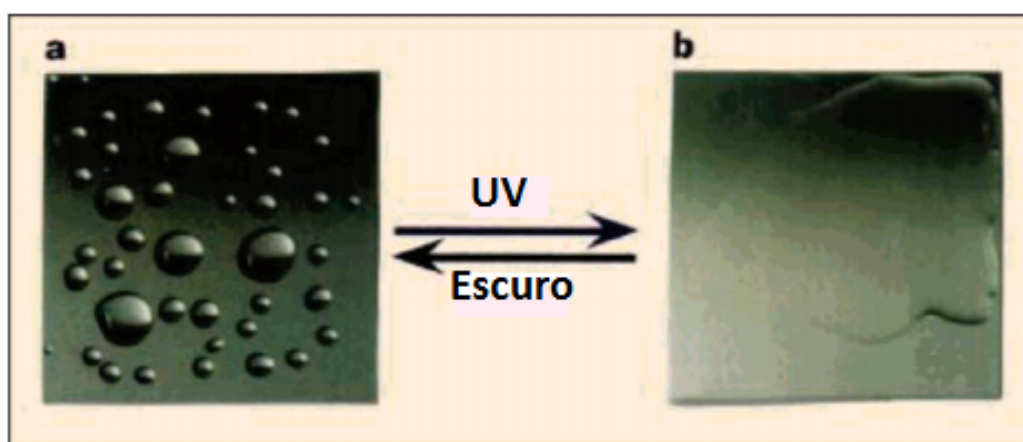


Figura 44: Superfície recoberta com TiO_2 : (a) antes da exposição à luz UV e (b) após exposição à luz UV. (Adaptado de Thompson *et al.*, 2006).

Nessa figura, gotas de água são observadas em um substrato de vidro recoberto com um filme de TiO_2 , antes da exposição à radiação UV (Figura 44a). Após exposição à radiação UV, as gotas d'água que estavam sobre o vidro desfazem-se, molhando toda a superfície do substrato (Figura 44b). Nesse experimento, conduzido em atmosfera ambiente e com controle da exposição à luz UV, o WCA medido inicialmente apresentou uma diminuição de $\approx 99\%$ após exposição à radiação UV.

Conforme descrito no item 5.2 (Teste de Hidrofobicidade), comportamento semelhante foi observado neste trabalho, quando a amostra XLPE0, revestida com NPs de TiO_2 (XLPE0T), foi submetida ao envelhecimento acelerado em câmara de intemperismo, ou seja, exposta à radiação UV. Em 1000 horas de envelhecimento, o valor de WCA diminuiu 47% (114° para 60°), enquanto que, para 2000 horas a diminuição foi de 68% (114° para 37°). Mais significativo do que essa expressiva redução no WCA, foi o fato da superfície do polímero tornar-se hidrofílica. Como essa amostra ficou exposta à luz UV antes do envelhecimento acelerado e, principalmente, durante o envelhecimento por 1000 h e 2000 h, acredita-se que tenha ocorrido a formação de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$). O resultado de FTIR confirma a presença de grupamentos –OH que, muito provavelmente, não são provenientes da existência de moléculas de água. Além disso, a geração de íons superóxidos ($\bullet\text{O}_2^-$), possibilidade também citada por Scheffer (2011) dentro de um dos fenômenos simultâneos, conferiria um forte poder de decomposição no meio. Alguns desses íons poderiam reagir com as cadeias poliméricas da matriz de XLPE, formando carbonilas. Esse grupamento foi detetado no espectro FTIR para as amostras XLPE0T, antes e após envelhecimento acelerado, e está ausente no espectro FTIR para a amostra de XLPE sem o recobrimento com NPs de TiO_2 .

Portanto, a análise por FTIR indicou que as amostras de polietileno reticulado, sem e com os dois tipos de negro de fumo usados, recobertas ou não com NPs de TiO_2 , parecem sofrer degradação quando submetidas ao envelhecimento acelerado por 1000 e 2000 horas em câmara de estresse ambiental. Essa degradação parece ser mais acentuada no recobrimento de TiO_2 .

5.4. Análise Térmica

Os resultados obtidos pela caracterização das amostras por termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial são apresentados a seguir.

5.4.1. Termogravimetria

As curvas TGA e sua derivada (DrTGA) para a amostra de polietileno reticulado, sem negro de fumo e sem recobrimento com nanopartículas de dióxido de titânio (XLPE0), podem ser vistas na Figura 45. Observando-se a curva TGA, pode-se ver apenas um estágio de perda de massa para essa amostra até a temperatura de 600 °C, correspondente a uma perda de 99 %, aproximadamente. Esse evento está relacionado à degradação completa das cadeias poliméricas do polietileno. Os valores da temperatura de início (T_i) e da temperatura *onset* (T_{onset}) para essa perda de massa foram de ≈ 286 °C e ≈ 436 °C, respectivamente.

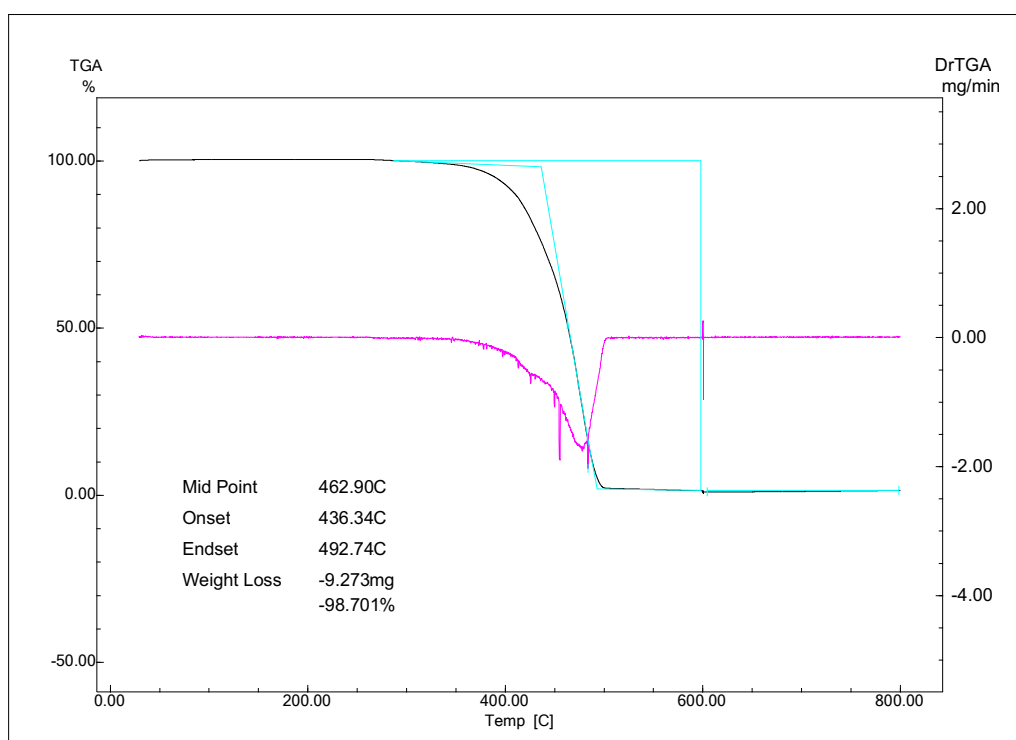


Figura 45: Curvas TGA e DrTGA para a amostra XLPE0.

As curvas TGA e DrTGA para todas as amostras produzidas neste trabalho e os resultados obtidos a partir delas encontram-se no Anexo III (Figuras III.1 a III.30). O perfil dessas curvas é muito semelhante ao apresentado na Figura 45, diferenciando-se apenas em relação aos valores da temperatura de início de perda de massa (T_i), temperatura *onset* de perda de massa (T_{onset}) e dos percentuais de perda de massa das cadeias poliméricas e do resíduo. Esses valores, obtidos a partir das curvas TGA e DrTGA, são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7: Valores das temperaturas de início e *onset* de perda de massa e dos percentuais de perda de massa do polímero e do resíduo.

AMOSTRA	T _i (°C)	T _{onset} (°C)	Perda de Massa (%)	Resíduo (%)
XLPE0	286	436	98,7	1,3
XLPE0-1000h	194	451	98,5	1,5
XLPE0-2000h	124	452	98,1	1,9
XLPEA2	315	454	96,8	3,2
XLPEA2-1000h	313	437	96,7	3,3
XLPEA2-2000h	334	449	96,7	3,3
XLPEA3	338	466	95,1	4,9
XLPEA3-1000h	271	435	95,7	4,3
XLPEA3-2000h	351	456	95,2	4,8
XLPEB2	340	460	96,9	3,1
XLPEB2-1000h	361	458	96,8	3,2
XLPEB2-2000h	348	453	97,0	3,0
XLPEB3	295	439	96,6	3,4
XLPEB3-1000h	340	452	96,0	4,0
XLPEB3-2000h	331	443	95,8	4,2
XLPE0T	364	443	98,3	1,7
XLPE0T-1000h	202	453	98,3	1,7
XLPE0T-2000h	153	451	98,1	1,9
XLPEA2T	337	463	96,6	3,4
XLPEA2T-1000h	352	455	96,8	3,2
XLPEA2T-2000h	329	447	97,1	2,9
XLPEA3T	324	448	97,6	2,4
XLPEA3T-1000h	323	454	94,9	5,1
XLPEA3T-2000h	338	454	96,4	3,6
XLPEB2T	314	447	96,6	3,4
XLPEB2T-1000h	361	456	96,7	3,3
XLPEB2T-2000h	354	454	96,6	3,4
XLPEB3T	348	456	95,7	4,3
XLPEB3T-1000h	363	453	95,8	4,2
XLPEB3T-2000h	359	450	96,2	3,8

Os valores da temperatura *onset* de perda de massa oscilaram entre 436 °C e 466 °C, sem apresentarem nenhuma tendência em relação à presença ou não do aditivo negro

de fumo e/ou do recobrimento com NPs de TiO₂, bem como em função dos tempos de envelhecimento acelerado de 1000 e 2000 horas em câmara de estresse ambiental. Esse resultado era de certa forma previsível e esperado, uma vez que essa temperatura corresponde ao início extrapolado do evento térmico analisado (neste caso, perda de massa). A T_{onset} é normalmente utilizada na análise de curva TGA por ser mais fácil de ser determinada que a temperatura de início de perda de massa. Esta determinação é feita por meio do software do equipamento de termogravimetria, de forma automática.

A temperatura de início de perda de massa (T_i) representa o exato momento em que a amostra analisada começa a perder massa. Ou seja, ela está diretamente relacionada com a estabilidade térmica da amostra. Portanto, ela define melhor essa estabilidade do que a T_{onset} . No entanto, a determinação da T_i não é tão fácil quanto à T_{onset} , pois é feita visualmente na curva TGA, podendo apresentar uma certa imprecisão dependendo de quem está analisando. Os valores da T_i para todas as amostras, descritos na Tabela 7, são apresentados, de forma comparativa, no gráfico de barras mostrado na Figura 46.

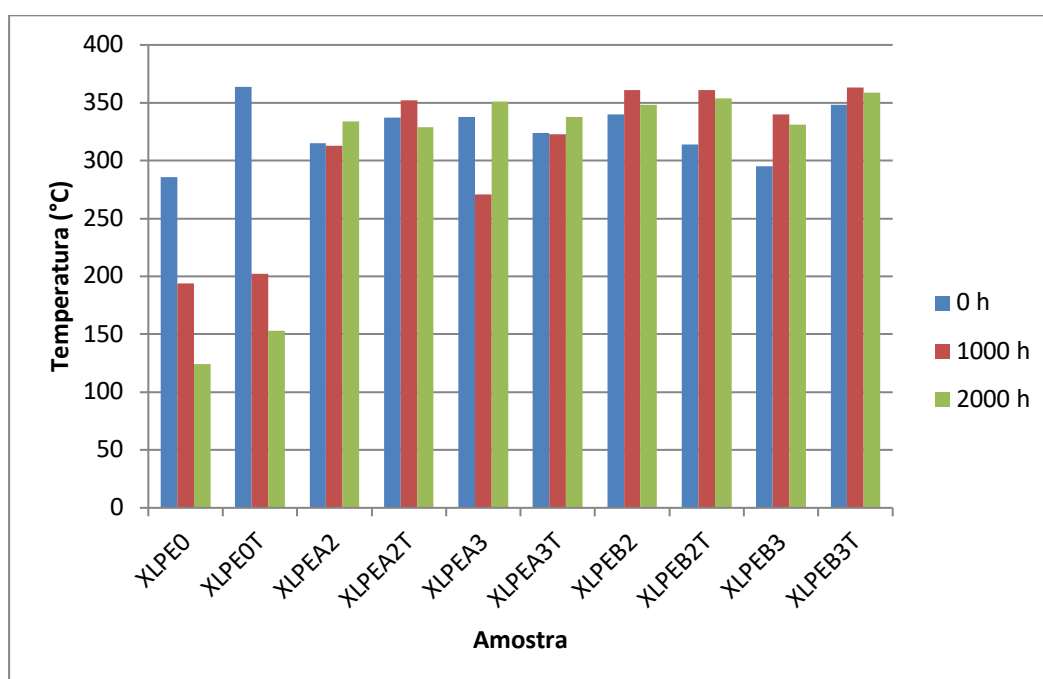


Figura 46: Temperatura de início de perda de massa para todas as amostras sem e com envelhecimento acelerado por 1000 e 2000 horas.

Em relação à amostra XLPE0, nota-se, tanto pela Tabela 7 quanto pela Figura 46, que a T_i diminui drasticamente quando ela é introduzida em câmara de estresse ambiental,

passando de 286 °C para 194 °C, com 1000 horas de envelhecimento acelerado, e depois para 124 °C, com 2000 horas de envelhecimento acelerado. Nesse caso, o estresse ambiental a que essa amostra foi submetido reduz de forma significativa sua estabilidade térmica. Quando a amostra XLPE0 é recoberta com NPs de TiO₂ (amostra XLPE0T), percebe-se um aumento na T_i, passando de 286 °C para 364 °C. Isso indica que o recobrimento de TiO₂ aumenta a estabilidade térmica do XLPE. De modo semelhante ao ocorrido com a amostra XLPE0, a amostra XLPE0T, ao ser submetida ao envelhecimento acelerado por 1000 e 2000 horas, apresenta uma redução na T_i também significativa, passando para 202 °C e 153 °C, respectivamente. Conforme observado nos valores de T_i, as amostras XLPE0T, envelhecidas por 1000 h e 2000 h, apresentam valores um pouco superiores aos das amostras XLPE0, envelhecidas durante o mesmo intervalo de tempo.

Todas as amostras de polietileno reticulado, com os dois tipos de negro de fumo (N660 e N683) em ambas as concentrações (2 % e 3 %), com ou sem o recobrimento de TiO₂, apresentaram temperaturas de início de perda de massa entre 295 °C e 363 °C, exceto para a amostra XLPEA3 com 1000 h de envelhecimento acelerado, cujo valor de T_i foi de 271 °C, conforme pode ser observado na Tabela 7 e na Figura 46. Esses valores são superiores ao valor de T_i encontrado para a amostra de XLPE sem a presença de negro de fumo, indicando que esse aditivo melhora a estabilidade térmica do XLPE. Além disso, percebe-se que as T_i's das amostras de XLPE com o NF (exceto a amostra XLPEA3-1000h) não sofrem uma redução quando submetidas ao envelhecimento acelerado durante 1000 e 2000 horas em câmara de estresse ambiental, conforme constatado anteriormente com as amostras XLPE0 e XLPE0T (sem a presença de NF). Portanto, a presença do aditivo NF nas amostras de XLPE mantém a estabilidade térmica dessas amostras, mesmo quando submetidas ao envelhecimento acelerado por 1000 h e 2000 h de estresse ambiental, apesar do processo de degradação que essas amostras parecem sofrer, conforme indicado pelos resultados por MEV e FTIR. As amostras aditivadas com NF responderam de forma satisfatória à temperatura de início de perda de massa apresentada, o que demonstra a interferência positiva do NF na suportabilidade à intempérie térmica.

A partir da Tabela 7, pode-se ver que o percentual relativo ao resíduo das amostras de XLPE, sem a presença do NF, oscilou entre 1,3 % e 1,9 %. Para todas as amostras com NF, a variação da quantidade de resíduo ficou entre 2,4 % e 5,1 %. Essa oscilação pode sugerir que as quantidades de 2 % e 3 % de NF, bem como o

recobrimento de TiO₂, não foram totalmente incorporadas ao XLPE ou então foram de forma heterogênea.

A análise por termogravimetria possibilitou avaliar a estabilidade térmica das amostras e o seu comportamento térmico em relação ao ensaio de envelhecimento acelerado. A adição de NF na matriz polimérica mostrou-se de fundamental importância para aumentar e manter a estabilidade térmica do polímero.

5.4.2. Calorimetria Exploratória Diferencial

A curva DSC para a amostra XLPE0 (sem aditivo NF e sem recobrimento de TiO₂), antes de ser submetida ao envelhecimento acelerado, é apresentada na Figura 43. Pode-se ver dois eventos térmicos. O primeiro, endotérmico, está relacionado com a fusão cristalina do XLPE, enquanto o segundo, exotérmico, indica a temperatura *onset* de oxidação (OOT) da amostra. Essas temperaturas estão indicadas na Figura 47.

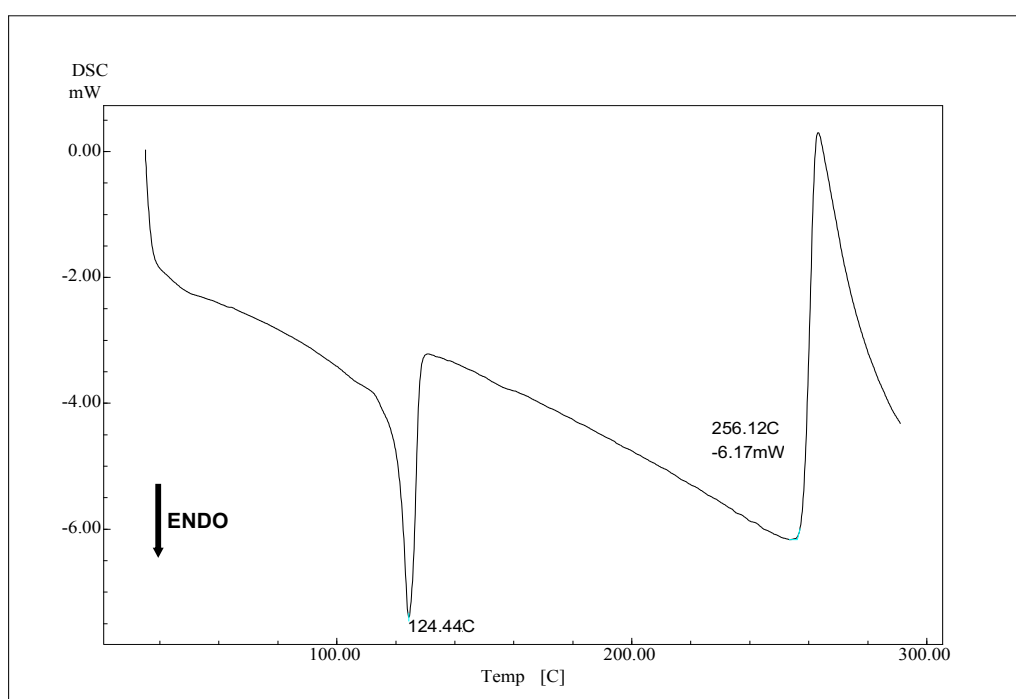


Figura 47: Curva DSC para a amostra XLPE0.

As curvas DSC de todas as amostras produzidas neste trabalho encontram-se no Anexo IV. Em todas elas estão presentes os dois eventos térmicos descritos anteriormente: fusão cristalina do XLPE (endotérmico) e a temperatura *onset* de oxidação da amostra (exotérmico). Na Tabela 8 são apresentados os resultados da

análise por DSC, indicando os valores da temperatura de fusão (T_m) do XLPE e da temperatura *onset* de oxidação (OOT) para todas as amostras analisadas.

Tabela 8: Valores das temperatura de fusão e *onset* de oxidação para todas as amostras.

AMOSTRA	T_m (°C)	OOT (°C)
XLPE0	124	256
XLPE0-1000h	125	204
XLPE0-2000h	125	203
XLPEA2	125	256
XLPEA2-1000h	125	243
XLPEA2-2000h	125	217
XLPEA3	125	258
XLPEA3-1000h	125	248
XLPEA3-2000h	126	244
XLPEB2	127	254
XLPEB2-1000h	125	240
XLPEB2-2000h	126	225
XLPEB3	125	258
XLPEB3-1000h	126	248
XLPEB3-2000h	127	239
XLPE0T	126	254
XLPE0T-1000h	126	204
XLPE0T-2000h	124	194
XLPEA2T	125	256
XLPEA2T-1000h	126	236
XLPEA2T-2000h	126	228
XLPEA3T	125	257
XLPEA3T-1000h	126	240
XLPEA3T-2000h	125	238
XLPEB2T	126	255
XLPEB2T-1000h	127	239
XLPEB2T-2000h	126	226
XLPEB3T	128	258
XLPEB3T-1000h	127	236
XLPEB3T-2000h	128	227

A temperatura de fusão cristalina (T_m) do XLPE de todas as amostras (Tabela 8) variou muito pouco, permanecendo entre 124 °C e 128 °C. Portanto, como era de se esperar, independente da adição ou não de negro de fumo, bem como da existência ou não de recobrimento de TiO_2 , a T_m do XLPE ficou praticamente inalterada. Essa temperatura também não foi afetada pelo envelhecimento acelerado por 1000 h e 2000 h de estresse ambiental em câmara climática. Resultados semelhantes foram encontrados por Erbetta (2015) quando submeteu isoladores poliméricos de PEAD ao envelhecimento acelerado sob as mesmas condições utilizadas neste trabalho.

Ao se analisar a OOT de todas as amostras, descritas na Tabela 8 e representadas no gráfico de barras mostrado na Figura 48, pode-se constatar dois fatos. Primeiro, todas as amostras de XLPE, com ou sem NF, recobertas ou não com TiO_2 , apresentaram OOT bem próximas, entre 254 °C e 258 °C. Portanto, o início de oxidação das cadeias poliméricas não é afetado pela presença do aditivo NF e/ou do recobrimento com TiO_2 . Segundo, quando essas amostras foram submetidas ao envelhecimento acelerado durante 1000 h, a OOT diminuiu um pouco, passando para uma faixa compreendida entre 204 °C e 248 °C. Aumentando o tempo de envelhecimento acelerado para 2000 h, a temperatura *onset* de oxidação diminuiu um pouco mais, ficando entre 194 °C e 244 °C. Assim, de maneira geral, o envelhecimento acelerado influencia na OOT do polímero, diminuindo sua resistência ao início do processo de oxidação.

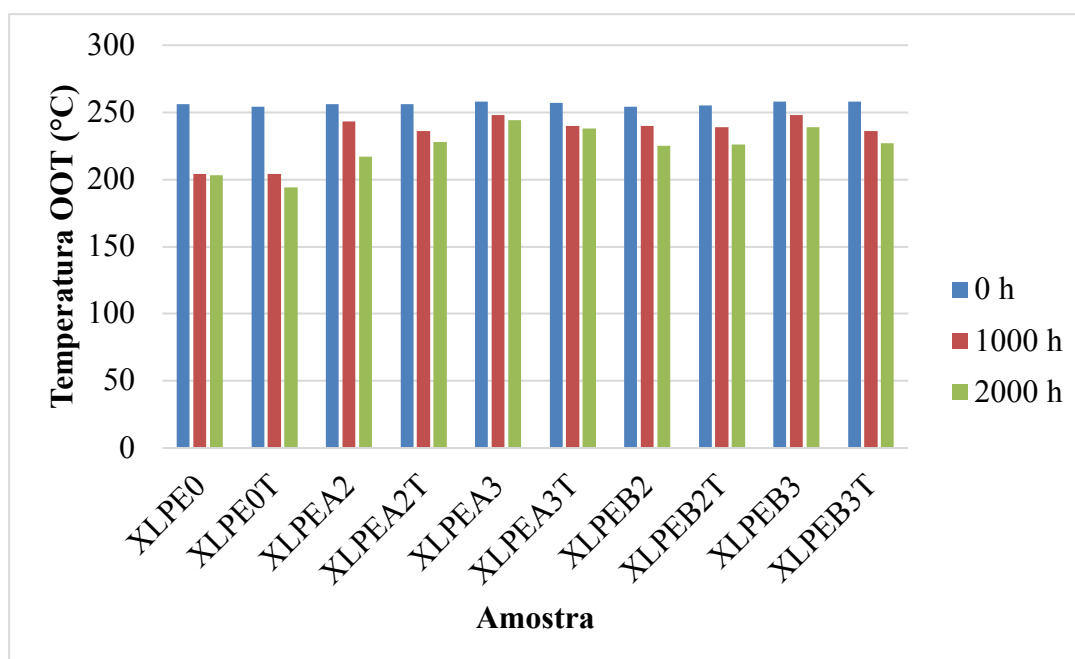


Figura 48: Temperatura *onset* de oxidação para todas as amostras sem e com envelhecimento acelerado por 1000 e 2000 horas.

O tempo de envelhecimento acelerado de 1000 e 2000 horas afetou principalmente a OOT das amostras sem o aditivo NF: XLPE0 e XLPE0T (Figura 48). Nesse caso, a OOT da amostra XLPE0 passou de 256 °C para 204 °C e 203 °C, respectivamente. O mesmo comportamento foi observado com a amostra XLPE0T, onde a OOT diminuiu de 254 °C para 204 °C e para 194 °C, com 1000 e 2000 horas de envelhecimento acelerado, respectivamente (Tabela 8). A diminuição da OOT com o tempo de envelhecimento para as amostras aditivadas com negro de fumo foi menor, sendo pequena em alguns casos, como, por exemplo, para as amostras XLPEA3, XLPEB3, XLPEA3T e XLPEB3T, onde a redução na OOT foi, em média, próximo de 7 %. Nessas amostras, a quantidade de NF era maior: 3 %. Assim sendo, percebe-se que a presença do NF, bem como sua concentração, ajudam o XLPE a resistir um pouco mais à oxidação térmica quando ele é submetido ao envelhecimento acelerado por estresse ambiental em câmara climática. A maior estabilidade oxidativa dessas amostras aditivadas evidencia a influência positiva do uso de NF, que se mostrou independente de sua estrutura (N660 ou N683), mas dependente de sua concentração (2 % e 3 %). Além disso, é possível notar que o recobrimento com TiO₂ não interfere na estabilidade oxidativa das amostras aditivadas com NF. A análise da OOT mostrou-se de grande importância na avaliação das amostras ao longo do envelhecimento acelerado, indicando diferenças na estabilidade oxidativa entre elas.

As curvas DSC para as amostras XLPE0 submetidas ao envelhecimento acelerado por 1000 e 2000 horas, bem como as curvas DSC para as amostras XLPEA2, XLPEA3, XLPEB2 e XLPEB3 (todas sem recobrimento de TiO₂), são apresentadas nas Figuras IV.2, IV.3, IV.4, IV.7, IV.10 e IV.13, respectivamente, no Anexo IV. Os perfis dessas curvas são idênticos ao da curva DSC apresentada na Figura 47, qual seja, um evento endotérmico relacionado à fusão cristalina do XLPE e outro exotérmico indicando a temperatura *onset* de oxidação (OOT) da amostra.

Além dos dois eventos térmicos relatados e presentes em todas as curvas DSC mostradas nas Figuras IV.1 a IV.30 (Anexo IV), a análise por DSC para a amostra XLPEA2 envelhecida durante 1000 h apresentou um pequeno pico endotérmico em torno de 82 °C, conforme pode-se ver na curva DSC apresentada na Figura 49. As curvas DSC para as amostras XLPEA2-2000h, XLPEA3-1000h, XLPEA3-2000h, XLPEB2-1000h, XLPEB2-2000h, XLPEB3-1000h e XLPEB3-2000h, mostradas nas Figuras IV.6, IV.8, IV.9, IV.11 IV.12, IV.14 e IV.15, respectivamente, no Anexo IV, apresentam perfil semelhante ao da curva DSC presente na Figura 49, com a temperatura do pequeno pico endotérmico variando entre 75 °C e 85 °C. Esse pico,

cuja origem ainda é indeterminada, pode estar relacionado ao processo de degradação que essas amostras parecem sofrer quando submetidas ao envelhecimento acelerado por estresse ambiental de 1000 e 2000 horas.

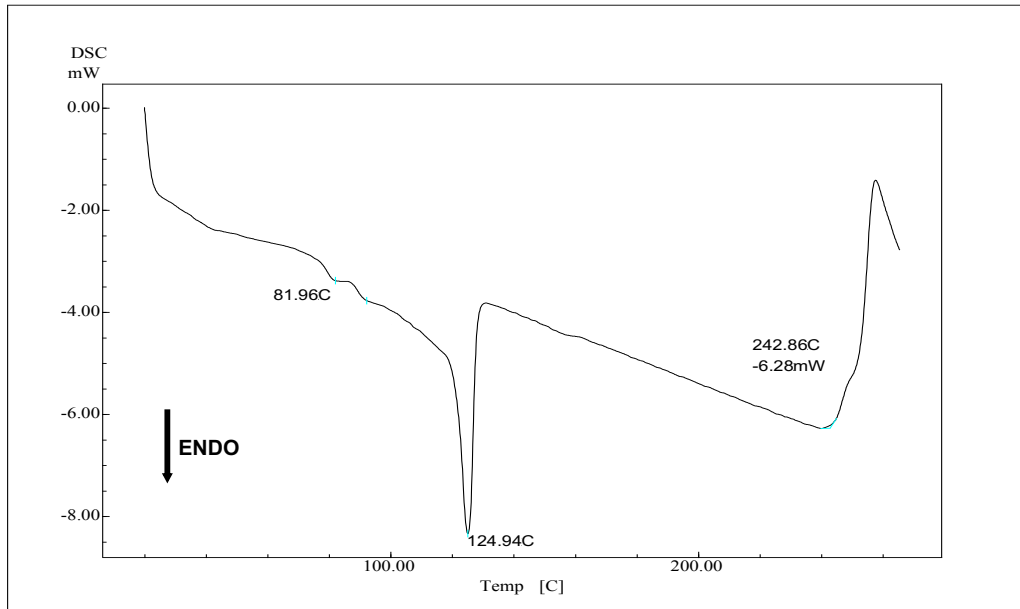


Figura 49: Curva DSC para a amostra XLPEA2 envelhecida por 1000 horas.

Na Figura 50 pode-se ver, na curva DSC para a amostra XLPE0T, a presença de um pequeno pico endotérmico em torno de 101 °C, antes do evento térmico relacionado com a fusão cristalina do XLPE.

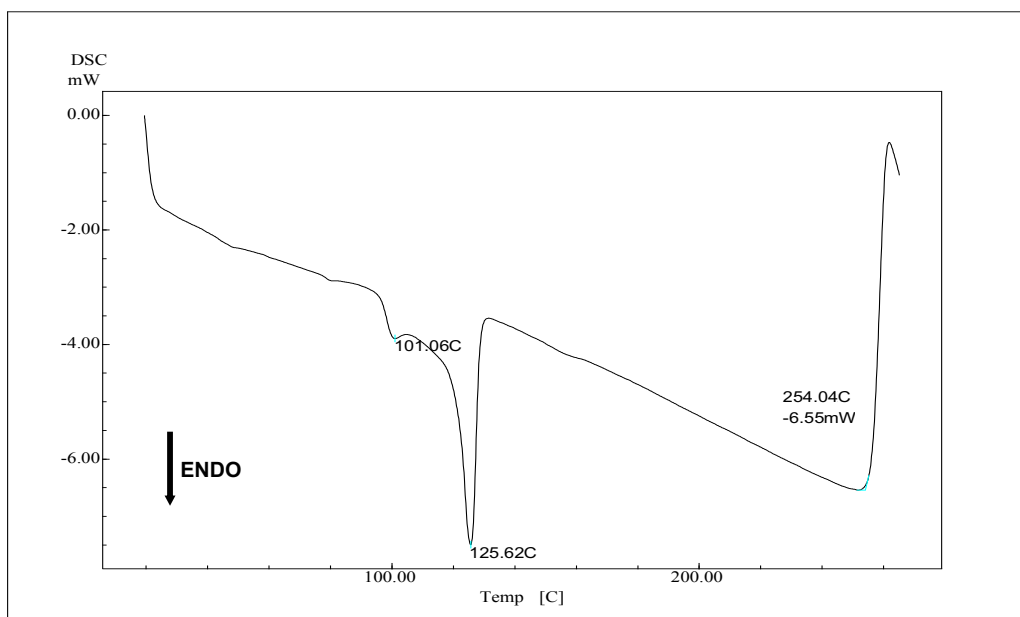


Figura 50: Curva DSC para a amostra XLPE0T.

Esse pico, presente na curva DSC mostrada na Figura 46 e ausente nas curvas DSC para a amostra XLPE0 (Figura 47) e para o TiO₂ (Figura IV.31 no Anexo IV), pode estar relacionado à geração de radicais hidroxilas ($\bullet\text{OH}$) e de íons superóxidos ($\bullet\text{O}_2^-$), que conferem um forte poder de decomposição, quando o recobrimento do XLPE com TiO₂ foi exposto à luz solar (Scheffer, 2011). Esse resultado corrobora a discussão feita em relação aos espectros FTIR (Figura 37) para ambas as amostras, onde levantou-se a hipótese de uma possível degradação do recobrimento com NPs de TiO₂ feito sobre a superfície da amostra XLPE0T.

A curva DSC para a amostra XLPEA3T é apresentada na Figura 51. Percebe-se a presença de dois pequenos picos endotérmicos, antes da fusão do XLPE, nas temperaturas de 100 °C e 117 °C, respectivamente. Curvas DSC semelhantes a essa são apresentadas nas Figuras IV.19, IV.25 e IV.28, no Anexo IV, para as amostras XLPEA2T, XLPEB2T e XLPEB3T, respectivamente. As temperaturas para esses dois picos, determinadas nessas curvas, são próximas aos valores observados na curva DSC mostrada na Figura 51. A presença desses picos também pode ser devida à exposição dessas amostras à luz solar, ocasionando o fenômeno discutido no parágrafo anterior. O fato de serem dois picos, e não somente um como no caso anterior, pode estar relacionado à presença do aditivo NF nessas amostras e ausente nas amostras XLPE0 e XLPE0T.

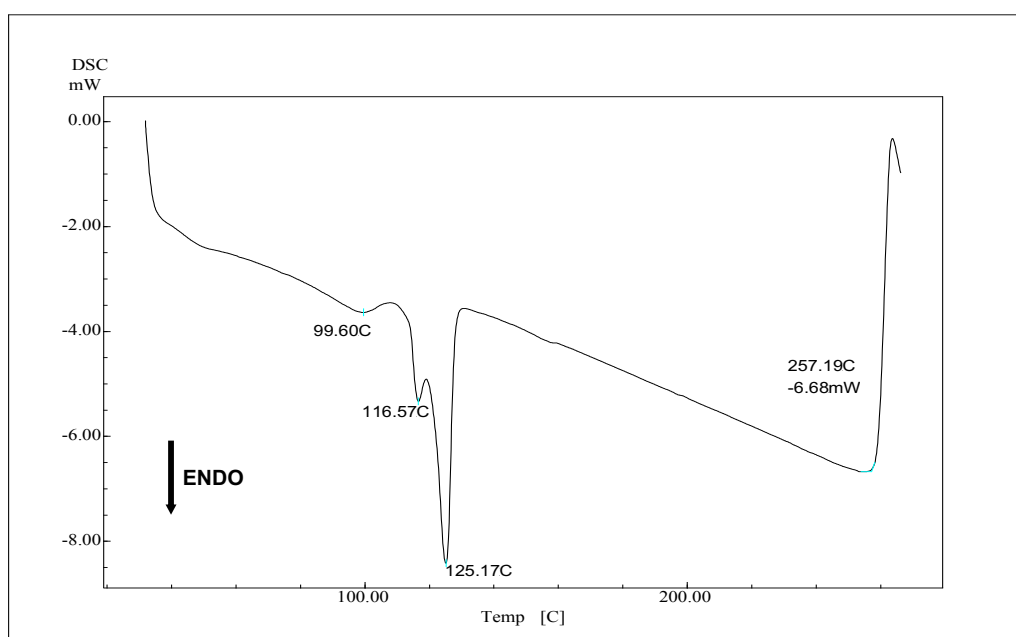


Figura 51: Curva DSC para a amostra XLPEA3T.

O aparecimento de pequenos picos endotérmicos nas curvas DSC para as amostras de XLPE recobertas com TiO_2 , com ou sem aditivo NF, antes da fusão cristalina do XLPE, aumentou depois que elas foram submetidas ao envelhecimento acelerado por estresse ambiental, sendo esse aumento mais significativo no tempo de 2000 h, comparado ao de 1000 h, conforme pode-se ver nas curvas DSC para as amostras XLPEB3T-2000h e XLPEB3T-1000h, apresentadas nas Figuras 52 e 53, respectivamente. As curvas DSC para as amostras XLPE0T-1000h, XLPE0T-2000h, XLPEA2T-1000h, XLPEA2T-2000h, XLPEA3T-1000h, XLPEA3T-2000h, XLPEB2T-1000h e XLPEB2T-2000h são mostradas, respectivamente, nas Figuras IV.17, IV.18, IV.20, IV.21, IV.23, IV.24, IV.26 e IV.27, no Anexo IV.

O número de picos endotérmicos, antes da fusão cristalina do XLPE, aumenta com o tempo de envelhecimento acelerado. Na Figura 52, percebe-se quatro pequenos picos na curva DSC para a amostra XLPEB3T, depois de ficar 2000 horas sob estresse ambiental em câmara climática. A curva DSC para essa amostra, porém envelhecida durante 1000 h, mostrada na Figura 53, apresenta dois picos endotérmicos antes da fusão do XLPE. Portanto, o envelhecimento acelerado parece intensificar a possível degradação que ocorre na superfície das amostras de XLPE recobertas com NPs de TiO_2 , com ou sem a presença do NF. Além da possível degradação superficial do recobrimento de TiO_2 , talvez também esteja ocorrendo algum processo de degradação das cadeias poliméricas do XLPE. Resultados semelhantes a esse foram obtidos nos estudos por MEV e, principalmente, por FTIR, conforme apresentado anteriormente.

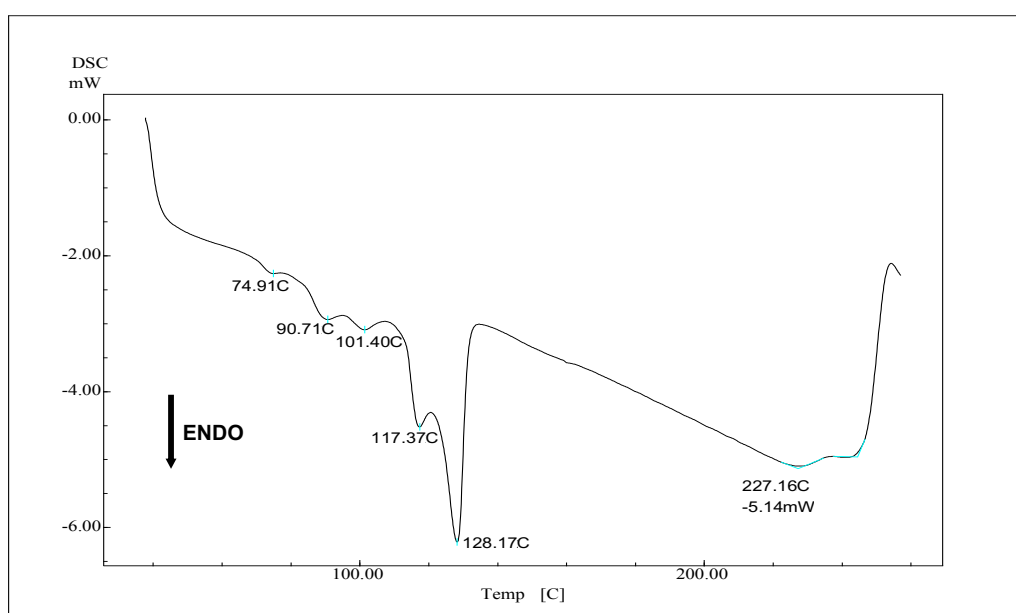


Figura 52: Curva DSC para a amostra XLPEB3T envelhecida por 2000 horas.

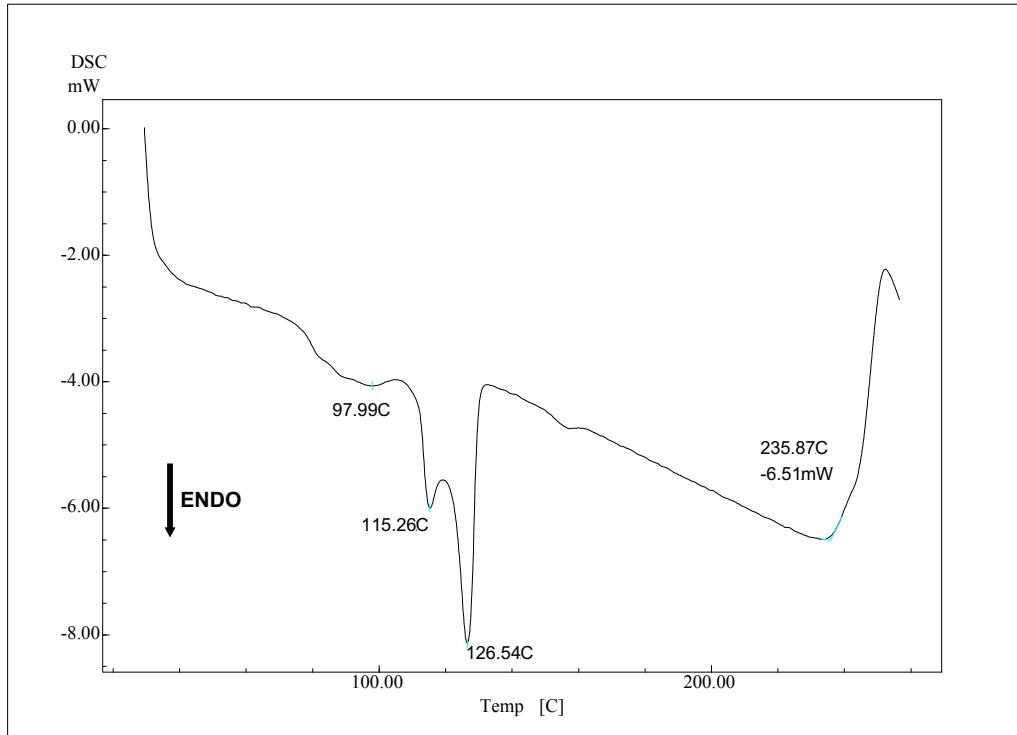


Figura 53: Curva DSC para a amostra XLPEB3T envelhecida por 1000 horas.

Assim, pelo estudo por DSC, constatou-se que o envelhecimento acelerado influencia diretamente na OOT do polímero, fazendo com que sua resistência ao início do processo de oxidação tenha uma diminuição. A presença do NF, bem como sua concentração, melhoram um pouco a estabilidade oxidativa do XLPE quando ele é submetido ao envelhecimento acelerado por 1000 e 2000 horas. O recobrimento das amostras com NPs de TiO_2 não interfere na estabilidade oxidativa das amostras aditivadas com NF, porém favorece significativamente na possível degradação superficial das amostras, principalmente quando elas são expostas ao envelhecimento acelerado por estresse ambiental em câmara climática.

6. Conclusões

Corpos de prova de polietileno reticulado sem aditivo e com dois tipos de aditivo negro de fumo, em duas concentrações diferentes, foram produzidos via extrusão e prensa hidráulica. Metade desses corpos de prova foi recoberta com nanopartículas de dióxido de titânio funcionalizadas via hidrólise de organosilanos. Os corpos de prova submetidos ao envelhecimento acelerado por estresse ambiental em câmara de intemperismo foram submetidos por 1000 e 2000 horas.

Pela análise das micrografias obtidas no MEV, concluiu-se que as amostras dos corpos de prova recobertas com NPs de TiO_2 (XLPE0T, XLPEA2T, XLPEA3T, XLPEB2T e XLPEB3T) mostraram menor tendência a formação de trincas e rachaduras em relação as amostras que não tiveram recobrimento de TiO_2 (XLPE0, XLPEA2, XLPEA3, XLPEB2 e XLPEB3). A amostra que apresentou maior resistência à degradação superficial foi aquela aditivada com o NF N660 e com recobrimento de NPs de TiO_2 , mesmo depois de submetida a 2000 horas em câmara artificial com estresse ambiental. Essa amostra também foi a que o recobrimento teve a distribuição mais homogênea quando comparado às demais amostras que receberam o recobrimento de NPs de TiO_2 .

O comportamento hidrofílico da superfície da matriz polimérica de XLPE foi pouco afetado pela adição de negro de fumo e/ou do recobrimento com NPs de TiO_2 , bem como pelo envelhecimento acelerado por 1000 e 2000 horas, exceto para a amostra XLPE0T (antes do envelhecimento acelerado) que apresentou a superfície hidrofóbica. A tentativa de se obter uma superfície hidrofóbica com o recobrimento de TiO_2 não alcançou o resultado esperado, pois tanto o NF quanto o envelhecimento acelerado não permitiram a obtenção da desejada hidrofobicidade na superfície do polímero. O ângulo de contato de água na superfície das amostras não apresentou variação significativa, a ponto de se mudar o comportamento hidrofílico/hidrofóbico das superfícies das amostras.

Com relação às análises por FTIR, identificou-se a possibilidade de oxidação para todas as amostras submetidas ao envelhecimento acelerado por 1000 e 2000 horas em câmara de estresse ambiental. A banda de absorção característica da carbonila, relacionada à oxidação, apresentou-se menos acentuada quando o negro de fumo estava presente na composição das amostras, sugerindo que esse aditivo pode retardar o processo de degradação por oxidação por meio do efeito de fotoproteção.

As amostras que receberam recobrimento de TiO_2 apresentaram uma maior degradação, provavelmente devido a formação de espécies oxidantes quando o recobrimento foi exposto à radiação UV.

A adição de NF nas matrizes poliméricas mostrou-se de fundamental importância para aumentar e manter a estabilidade térmica do polímero, mesmo após elas serem submetidas ao envelhecimento acelerado por 1000 e 2000 horas. Esse resultado foi o que indicou a análise termogravimétrica, apesar da degradação que elas parecem sofrer, conforme indicado pelos resultados por MEV e FTIR.

Por DSC, todas as amostras apresentaram redução no valor de OOT, após o envelhecimento, em maior intensidade para as amostras não aditivadas com NF (XLPE0 e XLPE0T). A presença e a concentração de NF foram fatores que melhoraram a estabilidade oxidativa do XLPE, mesmo depois de ser submetido ao envelhecimento acelerado por 1000 e 2000 horas. O recobrimento das amostras com NPs de TiO_2 não interferiu na estabilidade oxidativa das amostras aditivadas com NF, porém favoreceu na possível degradação superficial das amostras, principalmente quando elas foram expostas ao envelhecimento acelerado por estresse ambiental em câmara climática.

Diante de todas análises realizadas e resultados apresentados foi possível concluir que todas as amostras submetidas ao envelhecimento acelerado em câmara artificial com estresse ambiental indicaram a ocorrência do início de um processo de degradação superficial nas amostras. O uso dos dois tipos de aditivo negro de fumo, em duas concentrações diferentes, bem como o recobrimento com nanopartículas de óxido de titânio sobre as superfícies das amostras dos corpos de prova produzidos, não foram suficientes para impedirem o efeito da radiação ultravioleta, simulado em câmara de estresse ambiental, na degradação das superfícies dessas amostras. No entanto, foi possível observar diferenças na degradação sofrida pelas amostras em função da adição do NF e do recobrimento com NPs de TiO_2 .

7. Sugestões para Trabalhos Futuros

- Produzir uma matriz polimérica com uma dispersão homogênea do aditivo NF;
- Mudar o processo de recobrimento utilizado no sentido de se obter superfícies hidrofóbicas;
- Usar algum aditivo que seja específico para proteger a cadeia polimérica de uma possível degradação devida ao recobrimento de TiO_2 ;
- Utilizar NF com outro tamanho de partícula de forma a comparar com os resultados obtidos neste trabalho e avaliar a interferência dessa variável;
- Introduzir o ciclo noturno na câmara ambiental para se avaliar a molhabilidade reversível;
- Realizar ensaios mecânicos, de rigidez dielétrica e de trilhamento elétrico nas amostras que apresentarem resistividade à degradação ambiental.
- Realizar o estudo para determinar a influência do NF na hidrofobicidade.
- Fazer ensaio de reticulação e determinar qual a relação com a degradação polimérica.

8. Referências Bibliográficas

- Akcelrud, L. *Fundamentos da ciência dos polímeros*. Editora Manole Ltda, Barueri São Paulo, 2007.
- Alves, A. L. *Preparação e caracterização de compósitos condutores obtidos a partir da borracha natural com raspas de couro e negro de fumo*. Tese de doutorado. Universidade Estadual Paulista. Presidente Prudente, SP, 2009.
- Amin, M. Agin *Investigation of Polymeric Insulators*. Tese de Doutorado. Universidade de Engenharia e Tecnologia. Taxila, Paquistão, 2007.
- Anton, J. J. *Avaliação térmica, mecânica e morfológica de incorporação de nanopartícula de sílica coloidal em matriz de poli(etileno-co-acetato de vinila)*. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, RS, 2009.
- ASTM Standard E1877, *Standard Practice for Calculating Thermal Endurance of Materials from Thermogravimetric Decomposition Data*, PA, 2013, DOI: 10.1520/E1877-13, www.astm.org.
- ASTM Standard D2765-11, *Standard Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics*, DOI: 10.1520/D2765-11, www.astm.org.
- ASTM Standard D1765-14, *Standard Classification System for Carbon Blacks Used in Rubber Products*, DOI: 10.1520/D1765-14, www.astm.org.
- ASTM Standard E1131, *Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry*, PA, 2008, DOI: 10.1520/E1131-08, www.astm.org.
- ASTM Standard E2009, *Standard Test Method for Oxidation Onset Temperature of Hydrocarbons by Differential Scanning Calorimetry*, PA, 2008, DOI: 10.1520/E2009-08, www.astm.org.
- ASTM Standard G155-05a, *Standard Practice for Operating Xenon Arc Light Apparatus for Exposure of Non-Metallic Materials*, PA, 2005, DOI: 10.1520/G0155-05a, www.astm.org.
- Barreto, A. A.; Alberto, F. L. A.; Jacomino, V. M. F. *Estudo das Informações Meteorológicas da Região da Pampulha em Belo Horizonte no Período de 1997 a 2009*. In: IX Simpósio Brasileiro de Climatologia Geográfica, 2010, Fortaleza - CE. IX SBCG, 2010.
- Bressan, B. N. *Desenvolvimento de Sistema e Metodologia Para Avaliar a Influência da Temperatura em Medidas de Tensão de Retorno em Cabos Isolados em XLPE*. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR. 2006.

- Brito, M. L. S.; Castro, P. M. *Viabilidade Econômica de Redes de Distribuição Protegidas. Revista da Sociedade Brasileira de Arborização Urbana*, v. 2, 130-137, 2007.
- Cabot Carbon Blacks, *Um Novo Tipo de Negros do Tipo-P para um Desempenho Superior e sua Aplicação em Tubos de Alta Pressão*. Catálogo do Produto, acessado pela internet em 28/07/2013.
- Castro Jr., J. B.; Oliveira Jr., J. B.; Toledo, L. G. Martins, A. J. A. L., Silva, M. E. S. R., Freitas, R. F. S., Sousa, R. G. *Avaliação da hidrofobicidade de materiais poliméricos utilizados em linhas de alta tensão*. 10º Congresso Brasileiro de Polímeros (10º CBPol). Foz do Iguaçu, 2009.
- Canevarolo Jr., S. V. *Técnicas de caracterização de polímeros*. Editora Artiber Ltda, 1ª reimpressão, São Carlos, São Paulo, 2007.
- Chagas, G. R.; Weibel, D. E. *Obtenção de superfícies superhidrofóbicas de polipropileno através do recobrimento com nanopartículas funcionalizadas*. 12º Congresso Brasileiro de Polímeros (12º CBPol). Florianópolis, 2013.
- Chagas, G. R.; Weibel, D. E. *Development of Poly(propylene) Superhydrophobic Surfaces by Functionalised TiO₂ Nanoparticles: Effect of Solvents and Dipping Times*. *Macromolecular Symposia*, v. 344, 55-62, 2014.
- Chagas, G. R. *Preparação de superfícies poliméricas superhidrofóbicas via recobrimento com nanopartículas funcionalizadas*. Dissertação de mestrado. Porto Alegre, 2014.
- Cheng, J. J. *Mechanical and Chemical Properties of High Density Polyethylene: Effects of Microstructure on Creep Characteristics*. Tese de Doutorado, Universidade de Waterloo, Canadá, 2008.
- Chong, T. S. *Design and Formulating Silane Crosslinkable Extrusion Blow Molded High Density Polyethylene Compound*. Thesis of the degree of Master, University of Technology Malaysia, Malaysia, 2006.
- Coutinho, F. M. B.; Mello, I.L.; Santa Maria, L. C. *Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, n. 1, p. 1-13, 2003.
- De Paoli, M. A. *Degradação e Estabilização de Polímeros*. Chemkeys, Editado por João C. Andrade, 2008.
- Dedavid, B. A.; Gomes, C. I.; Machado, G. *Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e Preparações de Amostras*. Editado pelo Centro de Microscopia Eletrônica e Microanálise (CEMM) do IDEIA – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (PUCRS), 2007.

- Dias, D. B. *Estudo da caracterização de espumas de polietileno reticulado pelo processo de irradiação com feixe de elétrons*. Dissertação de mestrado. Ipen – Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2007.
- Donnet, J. B.; Bansai, R. C. Wang, M. J. *Carbon black: science and technology*. Segunda edição, Dekker: New York, 1993.
- Elastotec. Publicação Técnica: Borracha de Etileno Propileno, características, composto, aplicações. [Periódico].
- Ehsani M. *Multi-component polymeric alloys as outdoor high voltage insulator*. PhD thesis, Department of Polymer Processing, Iran, 2004.
- Erbetta, C. D. C.; Manoel, G. F.; Oliveira, A. P. L. R.; Silva, M. E. S. R.; Freitas, R. F. S.; Sousa, R. G. *Rheological and Thermal Behavior of High-Density Polyethylene (HDPE) at Different Temperatures*. Materials Sciences and Applications, v.5, 923-931, 2014.
- 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, MG, 2015.
- Farook, S.; Sangameswara, P. *Research methodology for the life evaluation of Hollow polymer insulators for High Voltage Applications*, Conferência, 16th NATIONAL POWER SYSTEMS CONFERENCE. - 2010.
- Fragoso, J. R. *Desenvolvimento de Sistema de Medida para Diagnóstico de Arborescências em Cabos Isolados de Média Tensão*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2011.
- Ferreira, A. A. *Comportamento Percolativo do Transporte Elétrico em Negro de Fumo*. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2007.
- Gedde, U. W. *Polymer physics*, Ed. Kluwer Academic Publisher, 1999.
- Goeking, W. *Fios e cabos: condutores da evolução humana*, Periódico, O setor elétrico. - 2009. - 47.
- Gomes, H. J. *Estudos de viabilidade das redes de distribuição secundárias compactas no sistema elétrico da CELG D*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2010.
- Gulmine, J. V.; Akcelrud, L. Correlations between structure and accelerated artificial ageing of XLPE. *European Polymer Journal*, 42, 553-562, 2006a.
- Gulmine, J. V.; Akcelrud, L. FTIR characterization of aged XLPE. *Polymer Testing*, 25, 932-942, 2006b.

- Heo, J.; Lim, K. J.; Lim, J. N.; Jung, E. H.; Lee, H. K. *AC Insulation Performance of HDPE Mixed with EVA Applied for Power Cable Insulation*, The International Conference on Electrical Engineering. - 2009.
- Holler, F. J.; Skoog, D. A.; Crouch, S. R. *Princípios de Análise Instrumental*, Livro. Porto Alegre, Bookman, 2009. - 6ª.
- Hosier, I. L.; Vaughan, A. S.; Swingler, S. G. *An investigation of the potential of ethylene vinyl acetate/polyethylene blends for use in recyclable high voltage cable insulation systems*, Artigo. J Mater Sci. - 2010.
- Hyvönen, P. *Prediction Of Insulation Degradation Of Distribution Power Cables Based On Chemical Analysis And Electrical Measurements*. Tese de doutorado. Helsinki University of Technology. - Espoo, Finlândia, 2008.
- Jena, A.; Vinu, R.; Shivashankar, S. A.; Madras, G. *Microwave Assited Synthesis of Nanostructured Titanium Dioxide with High Potocatalytic Activity*. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 49, n. 20, p. 9636-9643, 2010.
- Kowalski, E. L.; Robert, R.; Rúvolo Filho, A. *Estudo da Resposta Termicamente Estimulada do Compósito LDPE/CB por Meio da Técnica de Corrente de Despolimerização Termicamente Estimulada (TSDC)*, Quim. Nova, v. 32, n. 5, 1115-1118, 2009.
- Lage, R. O. *Processamento e Caracterização do Polietileno Reticulado por Silano*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE), Rio de Janeiro, 2007.
- Leguenza, E. L. *Comportamento Dielétrico, Viscoelástico e Físico-químico do Polietileno Reticulado Envelhecido sob Condições Aceleradas de Múltiplo Estresse*. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- Lima, F. N. *Uma contribuição à estimativa de indicadores de desempenho do estado operacional de cabos isolados sob a ação das arborescências*. Tese de doutorado. Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, MG, 2008.
- Ma, Z. *Synergetic Effects Of Silane-Grafting And Eva On Water Tree Resistance Of LDPE*, Artigo, Chinese Journal of Polymer Science. - 2010. - 1. - Vol. 28.
- Malik, N. H. *Electrical insulation in power systems*. Power engineering. Maecel Dekker, 1998.
- Maliska, A. N. *Microscopia Eletrônica de Varredura*. Apostila. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, SC.
- Mano, E. B. *Polímeros como materiais de engenharia*. 1ªed. Rio de Janeiro: Ed. Edgard Blucher Ltda, 1991.

- Mano E. B; Mendes L. C. *Introdução a polímeros*. 2ed. São Paulo: Ed. Edgard Blucher Ltda, 2001.
- Manrich, S. *Processamento de termoplásticos*, Editora Artliber, São Carlos, São Paulo, 2005.
- Mesquita, F. A. Modificação das propriedades do polietileno de alta densidade por diferentes condições de extrusão. Dissertação de mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- Miyauchi, M. *Reversible wettability control of TiO₂ surface by light irradiation*. Surface Science, 511 (1-3), 2002.
- Molina, F. H.; Volpini, J. E.; Angelini, J. M. G. *Degradation Studies Of Polymeric Insulators – Products Performance Requirements*, Conferência, 21st International Conference on Electricity Distribution. - Frankfurt, 2011.
- Munaro, M. *Avaliação da Degradação do Polietileno, Empregado em Equipamentos para Distribuição de Energia Elétrica, Através da Temperatura de Oxidação Medida por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR, 2000.
- Nóbrega, A. M. *Estudo das redes aéreas compactas por meio de ensaios e modelagem utilizando o método dos elementos finitos*. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Itajubá. Itajubá, MG, 2011.
- Oliveira, L. R. *Modelagem Bidimensional de hidrofobicidade e superhidrofobicidade em superfícies de pilares*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, RS, 2010.
- Ohlweiler, O. A., “*Métodos Termométricos*”. In: - Métodos Instrumentais de Análise Química, São Paulo, Livros Técnicos e Científicos, 1978.
- Peacock, A. J. *Handbook of polyethylene. Structures, Properties and Applications*. Livro - Baytown, Texas. Exxon Chemical Company, 2000.
- Perry, R. H. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 6th ed., McGraw-Hill, 1984.
- 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, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, SP, 2008.
- Ramanathan, R.; Weibel, D. E. *Novel liquid–solid adhesion superhydrophobic surface fabricated using titanium dioxide and trimethoxypropyl silane*. Applied Surface Science, v. 258, 7950– 7955, 2012.

- Ramanathan, R.; Weibel, D. E. *NEXAFS and FTIR-ATR Investigation of the Static and Dynamic Superhydrophobicity of Functionalized Titanium Dioxide Nanoparticle Coatings*. J. Braz. Chem. Soc., Vol. 24, No. 6, 1041-1048, 2013.
- Ribeiro, M. V. *Procedimentos para Avaliação Da Degradação de Reservatórios De Polietileno Para Água Potável Expostos Às Intempéries*. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo. São Paulo, SP, 2004.
- Robert, R.; Kowalski, E. L.; Gomes, D. M. *Corrente de absorção e reabsorção em dielétricos*. Revista Brasileira de Ensino de Física, v.30, 2008.
- Rodriguez, F. *Chemical engineering series: Principles of polymer systems*. 2ª ed. Editora McGraw-Hill, 1982.
- Sakai, N.; Fujishima, A.; Watanabe, T.; Hashimoto, K. *Quantitative Evaluation of the Photoinduced Hydrophilic Conversion Properties of TiO₂*. J. Phys. Chem. B , 107, 1028-1035, 2003.
- Saleiro, G. T.; Cardoso, S. L.; Toledo, R.; Holanda, J. N. F. *Avaliação das fases cristalinas de dióxido de titânio suportado em cerâmica vermelha*, Cerâmica, v.56, 162-167, 2010.
- Santos, A. M. *Estudo De Compósitos Híbridos Polipropileno / Fibras De Vidro E Coco Para Aplicações Em Engenharia*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR, 2006.
- Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D. J., *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*, Editora LTC, Sétima edição, 2007.
- Saron, C.; Felisberti, M. I. *Ação de Colorantes na Degradação e Estabilização de Polímeros*. Química Nova, v. 29, n. 1, 124-128, 2006.
- Scheffer, F. R. *Nanoestruturas de TiO₂: Síntese, caracterização e aplicação*. Trabalho de conclusão de curso. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2011.
- Silva, G. C. *Comportamento elétrico e dielétrico de cabos de potência extrudados utilizados em redes de distribuição de energia elétrica*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR, 2000.
- Silva, G. C. *Descargas parciais estimuladas por raios-X contínuo e pulsado em materiais dielétricos: similaridades e diferenças*. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR, 2005.
- Stojanović, Z. *Determination of particle size distributions by laser diffraction*, *Technics – New Materials*, v. 21, 2012.
- Thompson, T. L.; Yates, Jr. J. T. *Surface Science Studies of the Photoactivation of TiO₂ – New Photochemical Processes*. Chem. Rev., 4428–4453, 2006.

- Tomczac, F. *Correlação Entre Ensaios De Resistência Ao Trilhamento Elétrico*. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR, 2000.
- Torres, A. A. U. *Envelhecimento físico químico de tubulações de polietileno de alta densidade empregadas em redes de distribuição de derivados de petróleo*. Dissertação de mestrado. Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, RJ, 2007.
- Ueki, M. M.; Zanin, M. *Influência de Aditivos na rigidez Dielétrica do Polietileno de Alta Densidade*, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 42-50, 1997.
- Vlachopoulos, J.; Carreau, P. J. *Polymer processing*. *Advances in polymer technology*, 407, 2003.
- Wang, R.; Hashimoto, K.; Fujishima, A.; Chikuni, M.; Kojima, E.; Kitamura, A.; Shimohigoshi, M.; Watanabe, T. *Light-induced amphiphilic surfaces*. *Nature*, 388, 431, 1997.
- Wasilkoski, C. M. *Caracterização De Polietileno De Baixa Densidade Através Da Técnica De Análise Dinâmico-Mecânica E Comparação Com A Análise Por Impedância Dielétrica*. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR, 2002.
- West, A. R., *Solid State Chemistry and its Applications*, John Wiley & Sons (ed), New York, 1984.
- Velasco, G. D. N.; Lima, A. M. L. P.; Couto H. T. Z. *Análise comparativa dos custos de diferentes redes de distribuição de energia elétrica no contexto da arborização urbana*. *Revista Árvore*, v.30, n.4, 679-686, 2006.
- Zattera, A. J. *Caracterização de Resíduos de Copolímeros de Etileno-Acetato de Vinila – EVA*. *Periódico. Polímeros: Ciência e Tecnologia*. vol. 15, n.1, 73-78, 2005.

Anexo I. Análise por EDS/MEV para Amostras com Recobrimento de TiO₂

A análise elemental por EDS e o espectro EDS, referente a essa área analisada, com aumento de 100 vezes, para todas as amostra de polietileno reticulado sem aditivo NF e recobertas com NPs de TiO₂ (XLPE0T), antes do envelhecimento acelerado, são apresentados nas Figuras I.1 a I.5.

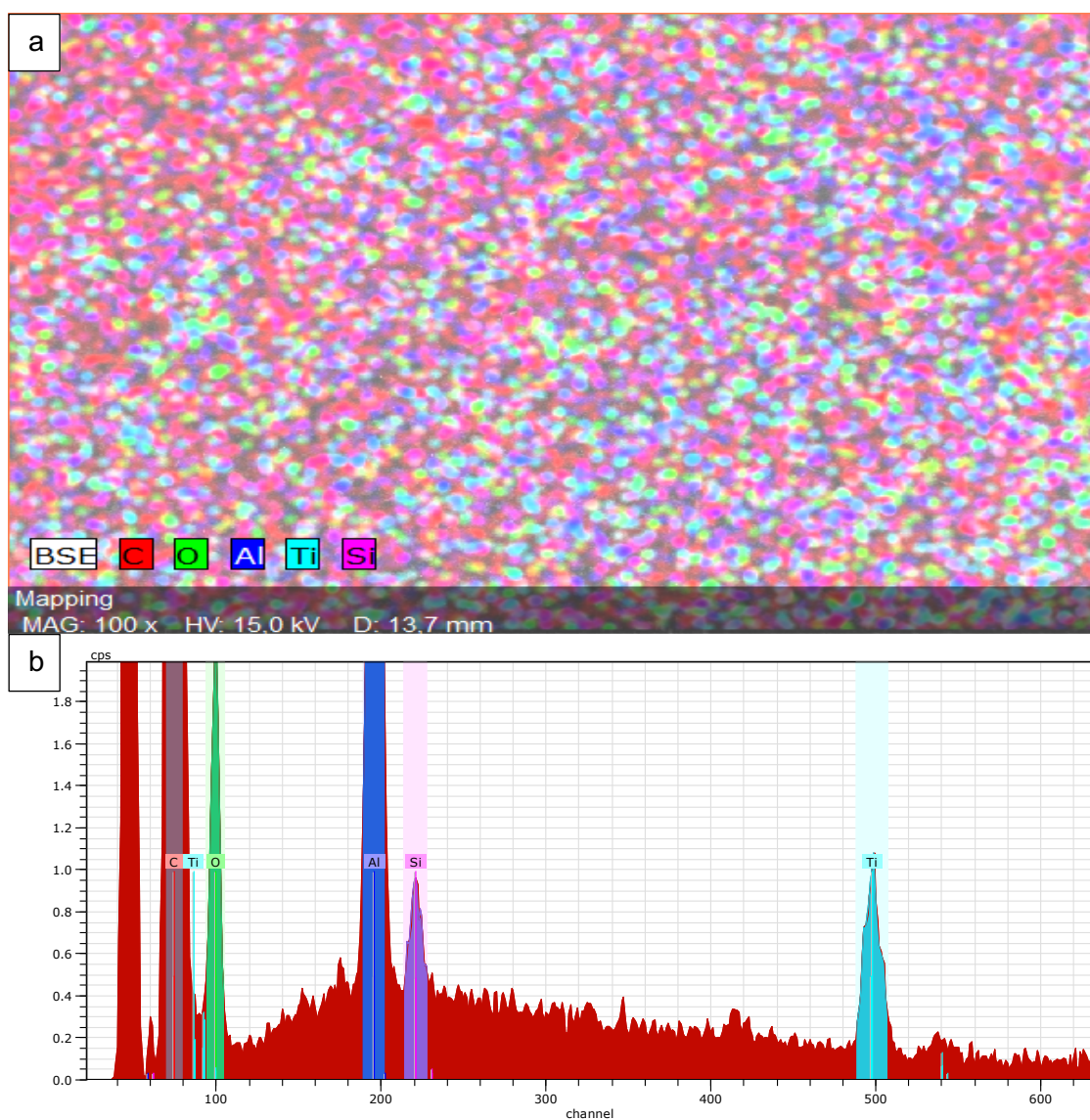


Figura I.1: (a) Análise EDS para a amostra XLPE0T com aumento de 100x e (b) Espectro EDS da área analisada para a amostra XLPE0T.

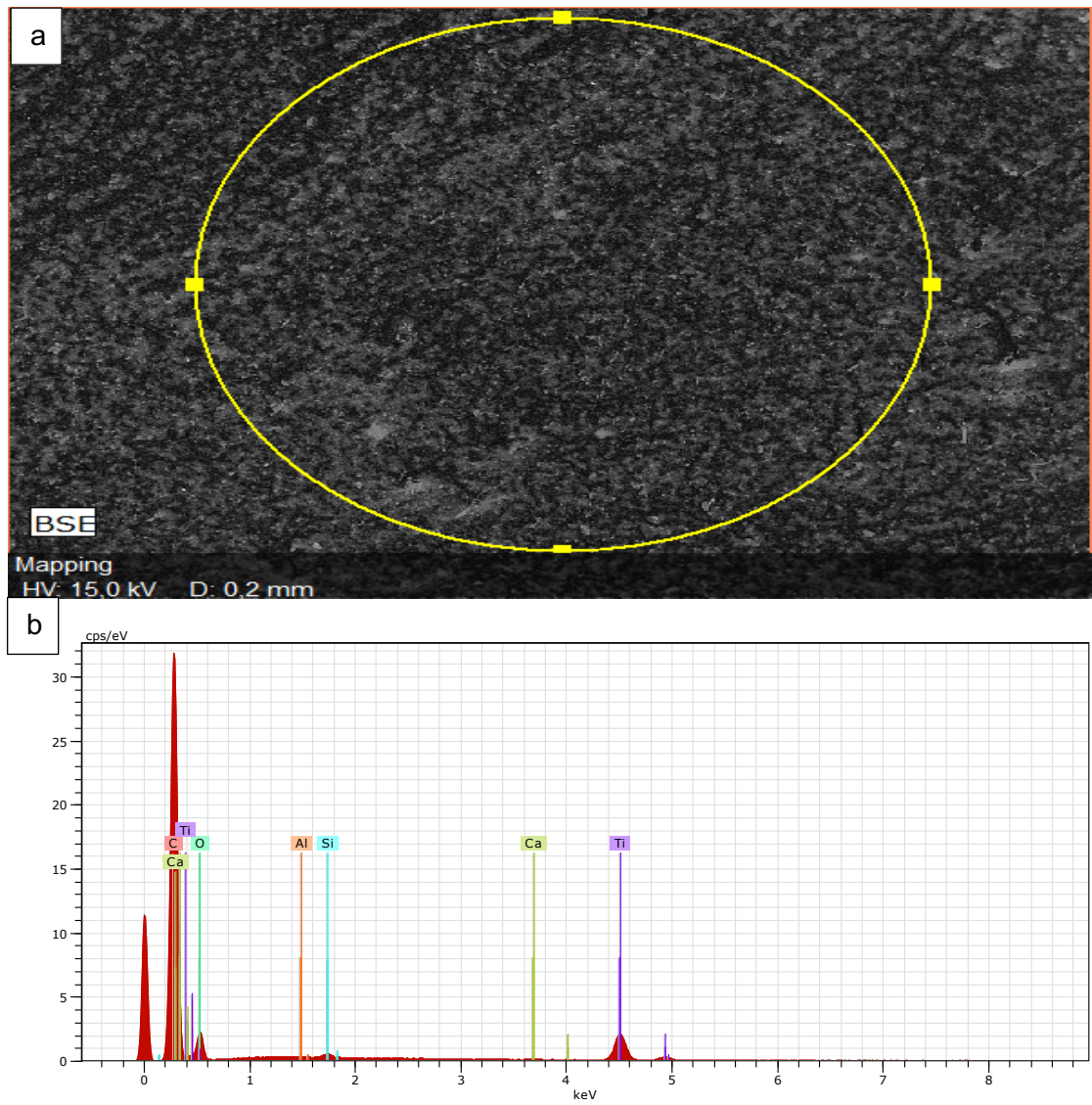


Figura 1.2: (a) Análise EDS para a amostra XLPEA2T com aumento de 100x e (b) Espectro EDS da área analisada para a amostra XLPEA2T.

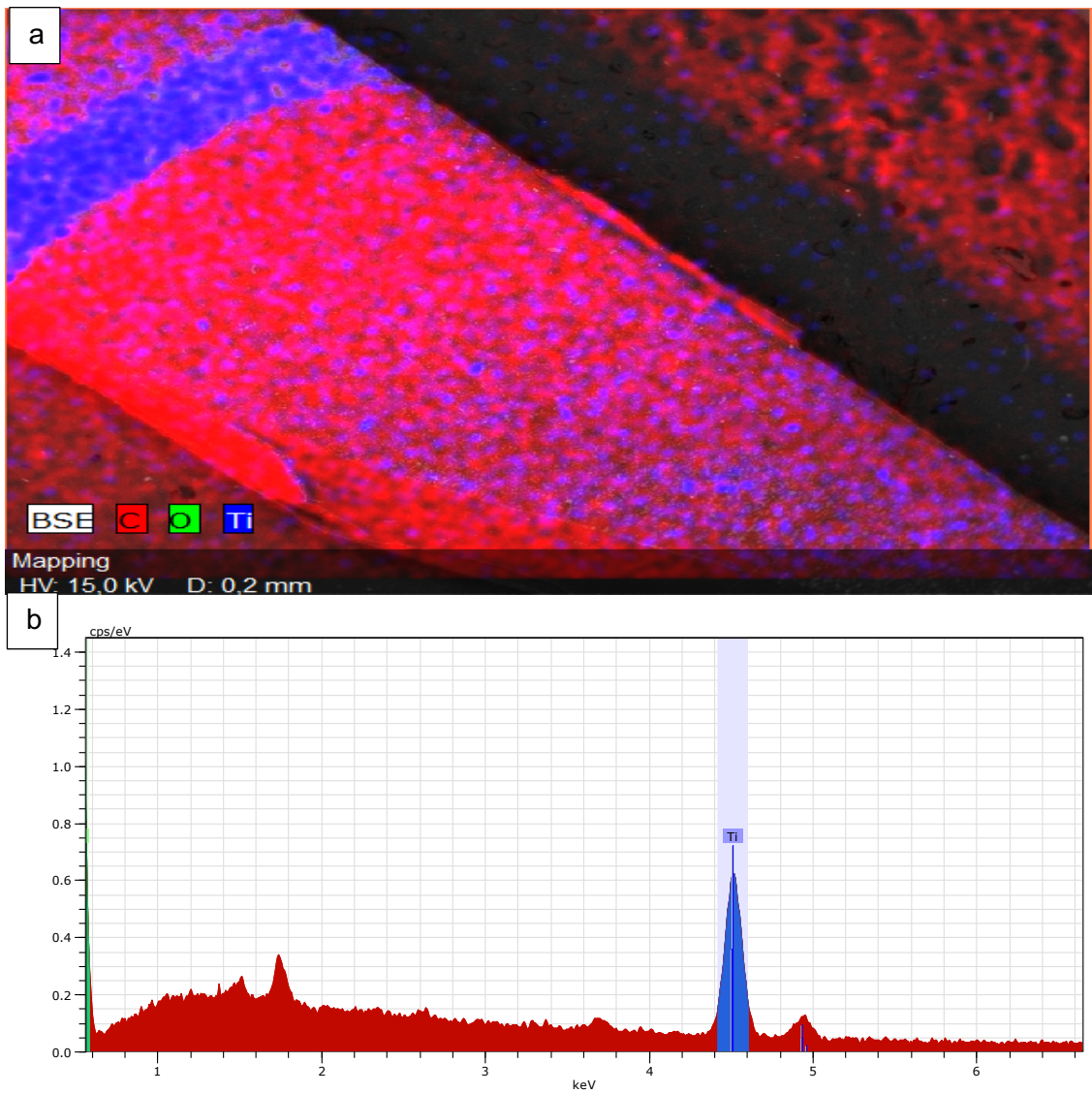


Figura I.3: (a) Análise EDS para a amostra XLPEA3T com aumento de 100x e (b) Espectro EDS da área analisada para a amostra XLPEA3T.

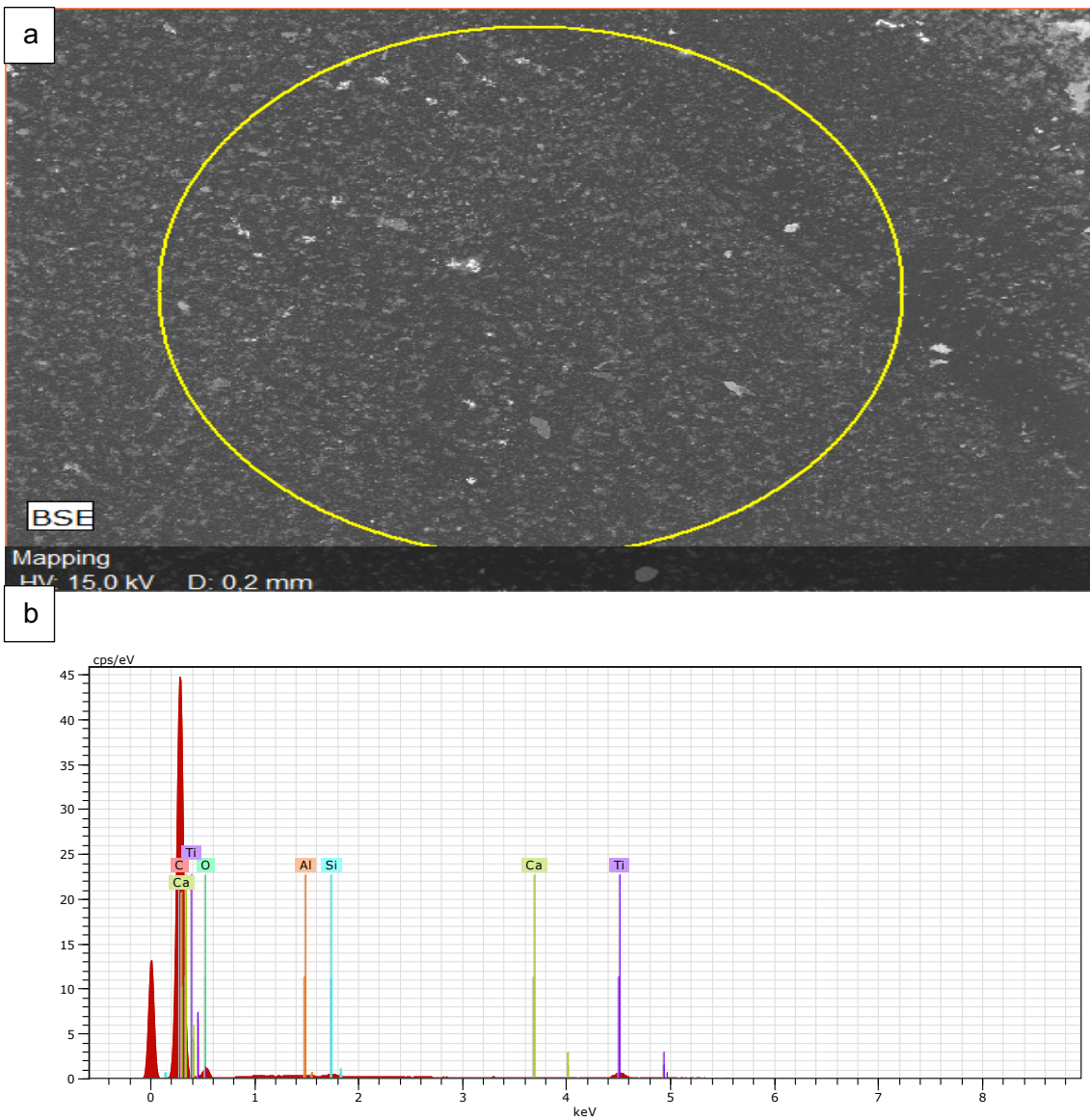


Figura I.4: (a) Análise EDS para a amostra XLPEB2T com aumento de 100x e (b) Espectro EDS da área analisada para a amostra XLPEB2T.

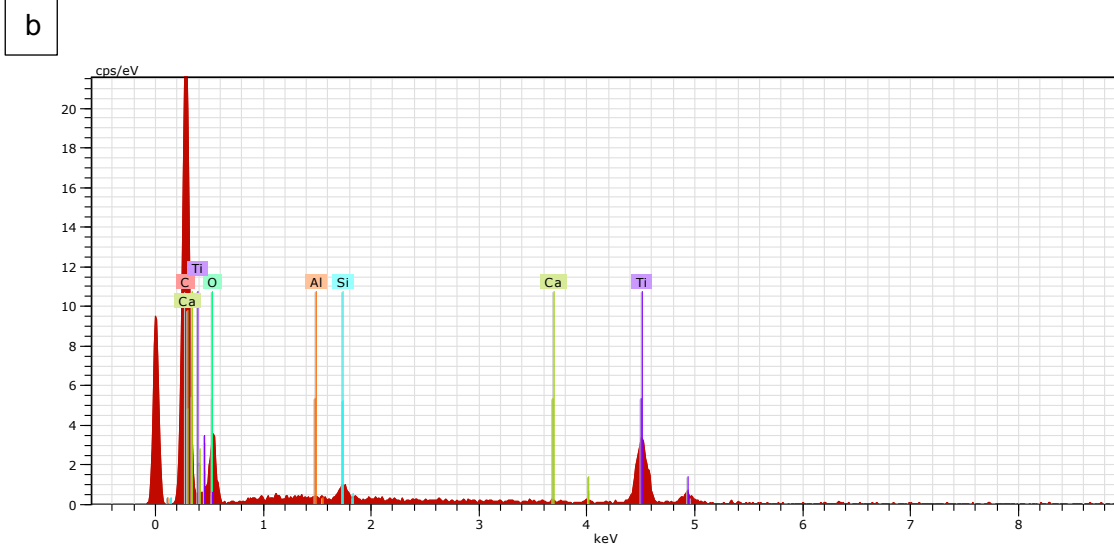
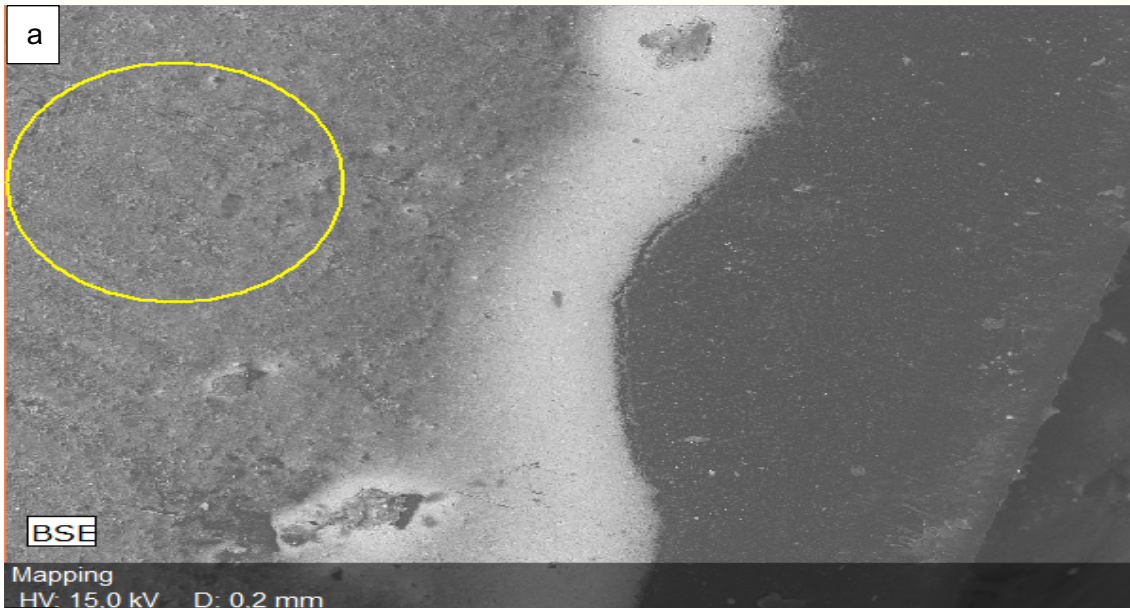


Figura 1.5: (a) Análise EDS para a amostra XLPEB3T com aumento de 100x e (b) Espectro EDS da área analisada para a amostra XLPEB3T.

Anexo II. Resultados do Teste de Hidrofobicidade

Tabela II.1: Resultados do teste de hidrofobicidade para as amostras antes e após envelhecimento.

AMOSTRA	Ângulo (°)	Desvio
XLPE0	68	2
XLPE0-1000h	60	1
XLPE0-2000h	69	1
XLPEA2	61	4
XLPEA2-1000h	80	4
XLPEA2-2000h	67	3
XLPEA3	62	2
XLPEA3-1000h	79	3
XLPEA3-2000h	59	2
XLPEB2	69	1
XLPEB2-1000h	67	9
XLPEB2-2000h	61	4
XLPEB3	62	2
XLPEB3-1000h	76	7
XLPEB3-2000h	68	4
XLPE0T	114	4
XLPE0T-1000h	60	5
XLPE0T-2000h	37	2
XLPEA2T	70	3
XLPEA2T-1000h	73	1
XLPEA2T-2000h	60	3
XLPEA3T	74	3
XLPEA3T-1000h	81	2
XLPEA3T-2000h	79	6
XLPEB2T	74	1
XLPEB2T-1000h	50	3
XLPEB2T-2000h	61	3
XLPEB3T	71	5
XLPEB3T-1000h	58	5
XLPEB3T-2000h	56	2

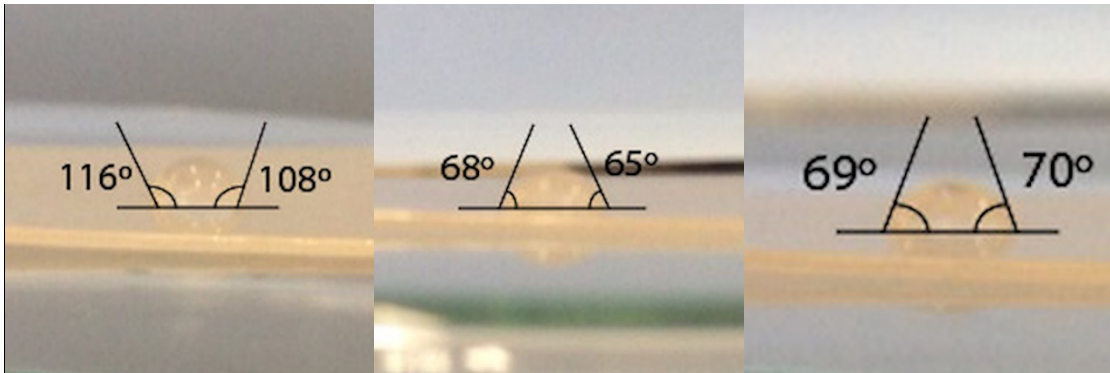


Figura II.1: Medidas do WCA para a amostra XLPE0.



Figura II.2: Medidas do WCA para a amostra XLPE0 envelhecida por 1000 horas.

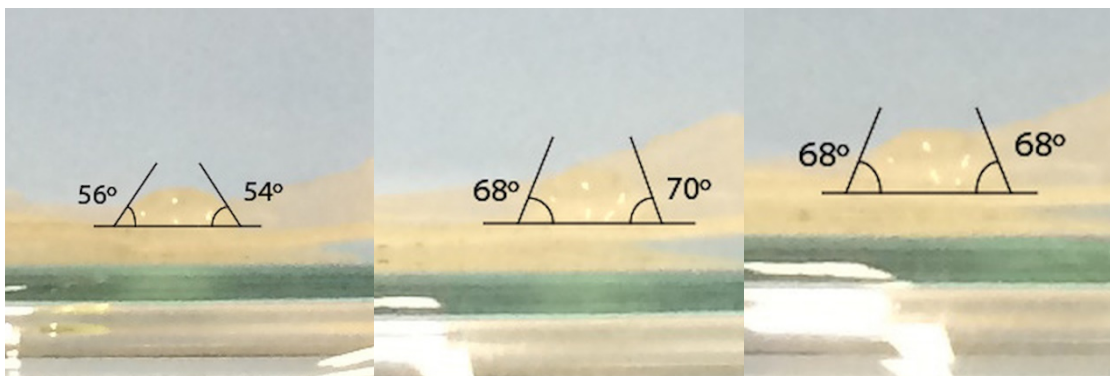


Figura II.3: Medidas do WCA para a amostra XLPE0 envelhecida por 2000 horas.

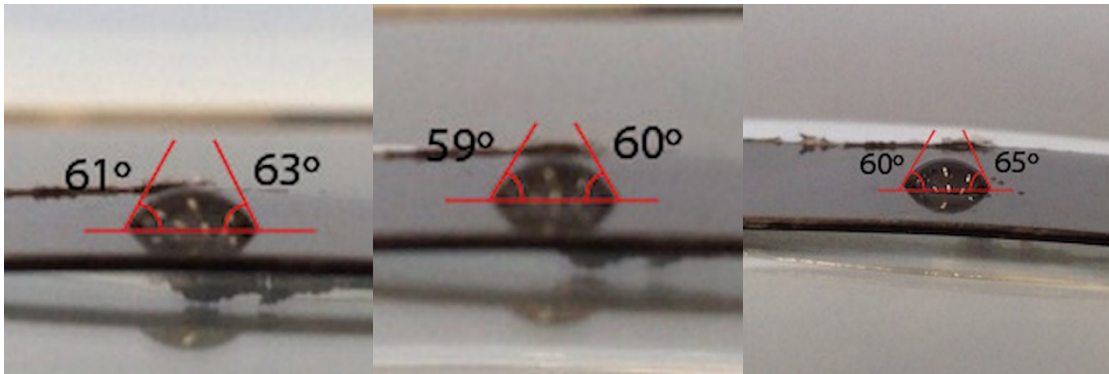


Figura II.4: Medidas do WCA para a amostra XLPEA2.

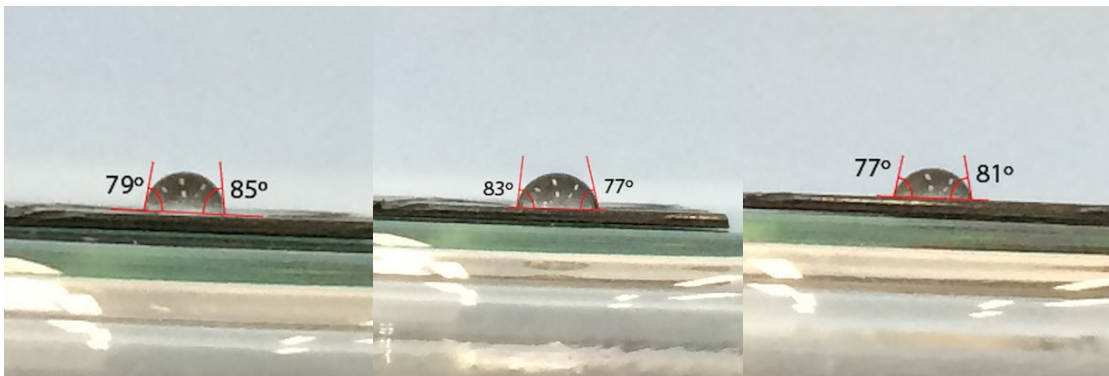


Figura II.5: Medidas do WCA para a amostra XLPEA2 envelhecida por 1000 horas.



Figura II.6: Medidas do WCA para a amostra XLPEA2 envelhecida por 2000 horas.

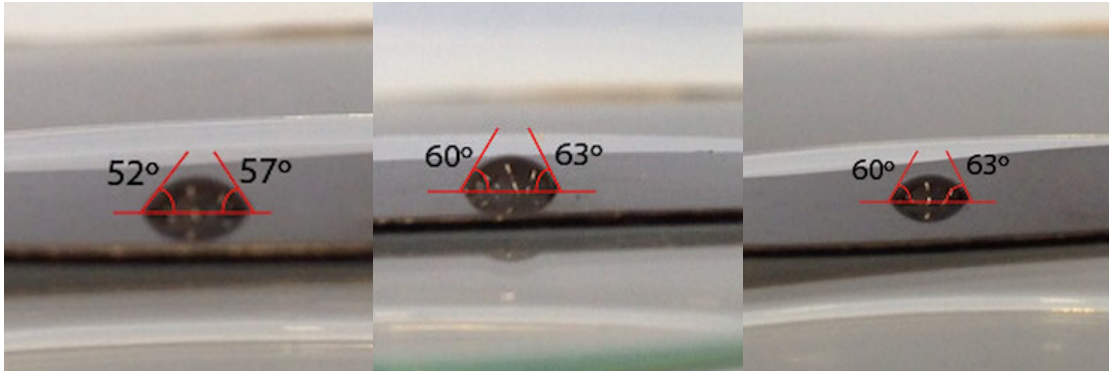


Figura II.7: Medidas do WCA para a amostra XLPEA3.

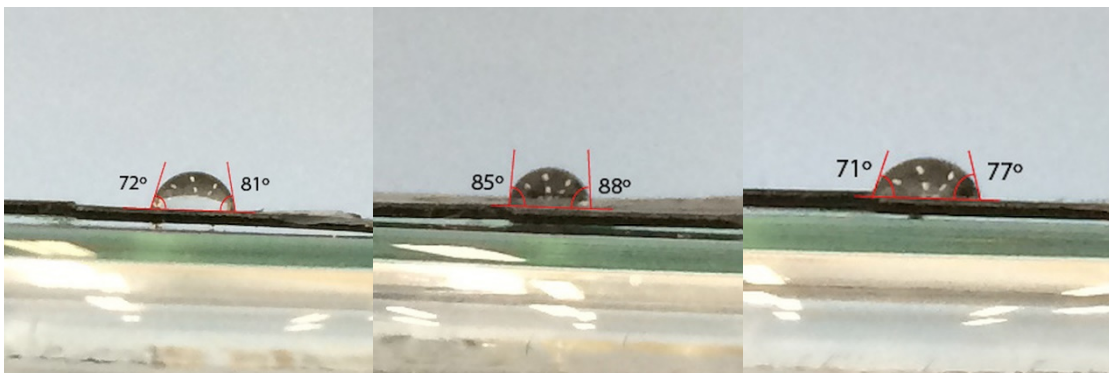


Figura II.8: Medidas do WCA para a amostra XLPEA3 envelhecida por 1000 horas.

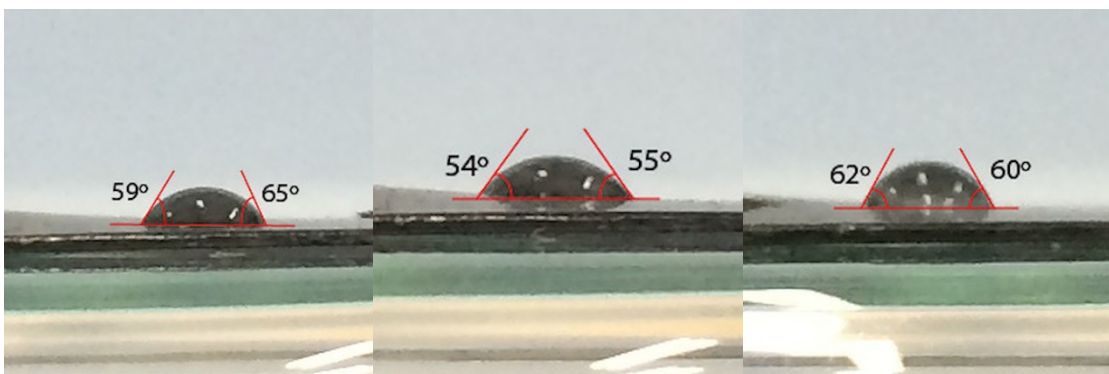


Figura II.9: Medidas do WCA para a amostra XLPEA3 envelhecida por 2000 horas.



Figura II.10: Medidas do WCA para a amostra XLPEB2.

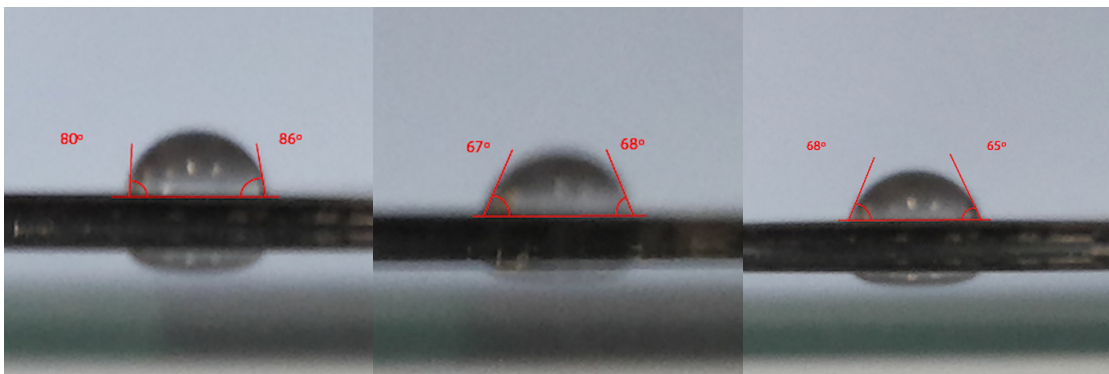


Figura II.12: Medidas do WCA para a amostra XLPEB2 envelhecida por 1000 horas.

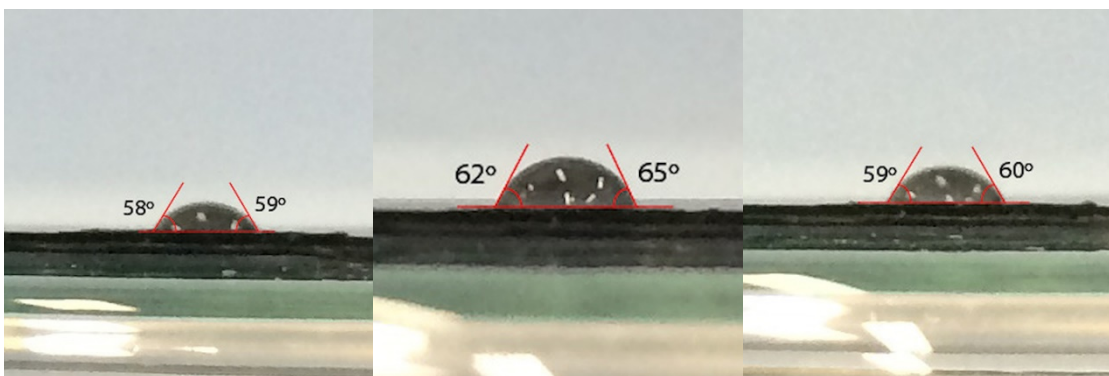


Figura II.12: Medidas do WCA para a amostra XLPEB2 envelhecida por 2000 horas.

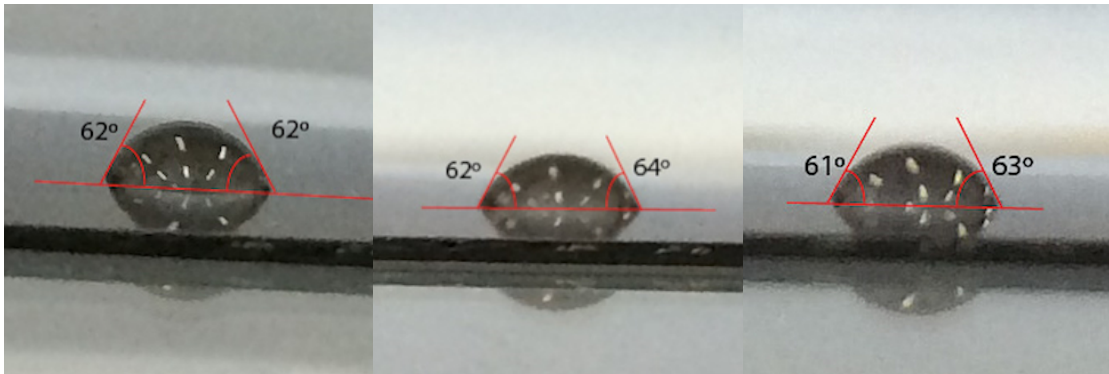


Figura II.13: Medidas do WCA para a amostra XLPEB3.

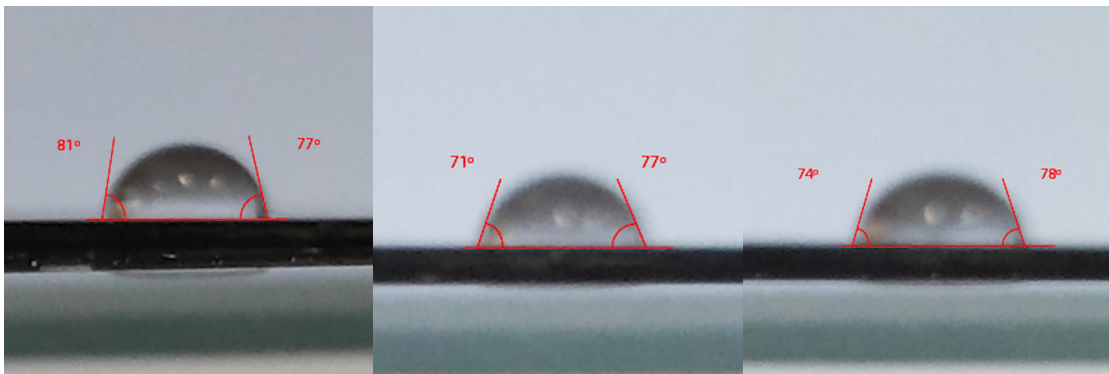


Figura II.14: Medidas do WCA para a amostra XLPEB3 envelhecida por 1000 horas.

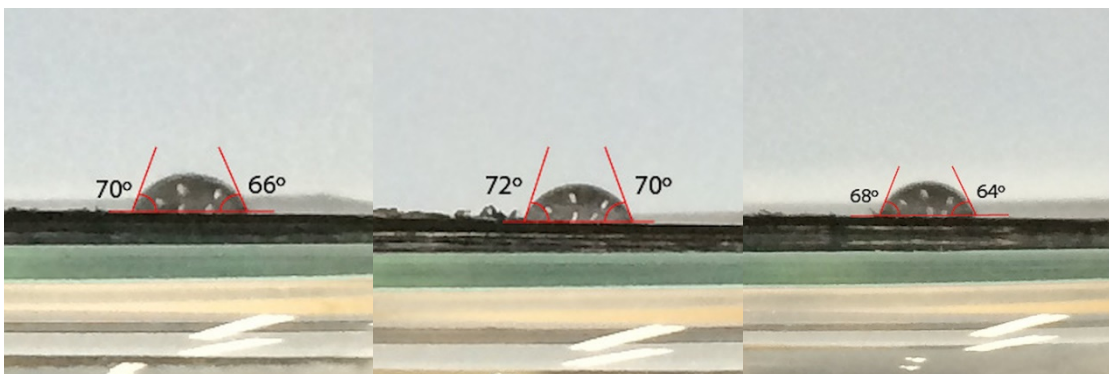


Figura II.15: Medidas do WCA para a amostra XLPEB3 envelhecida por 2000 horas.

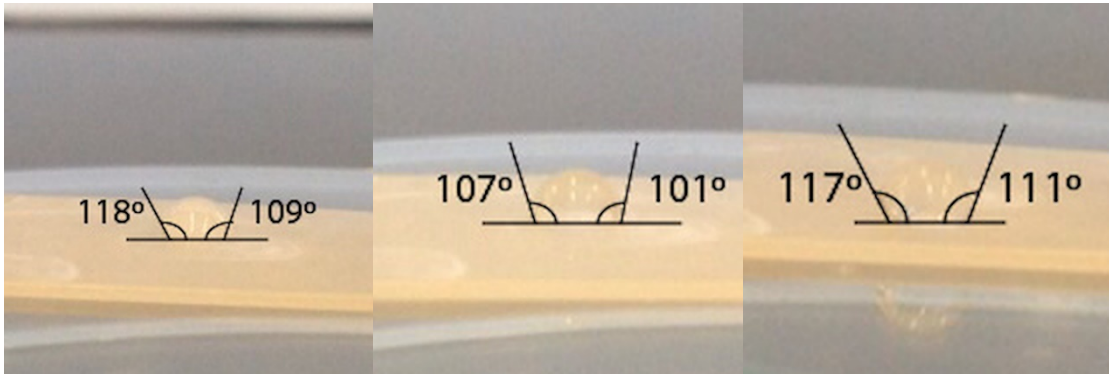


Figura II.16: Medidas do WCA para a amostra XLPE0T.

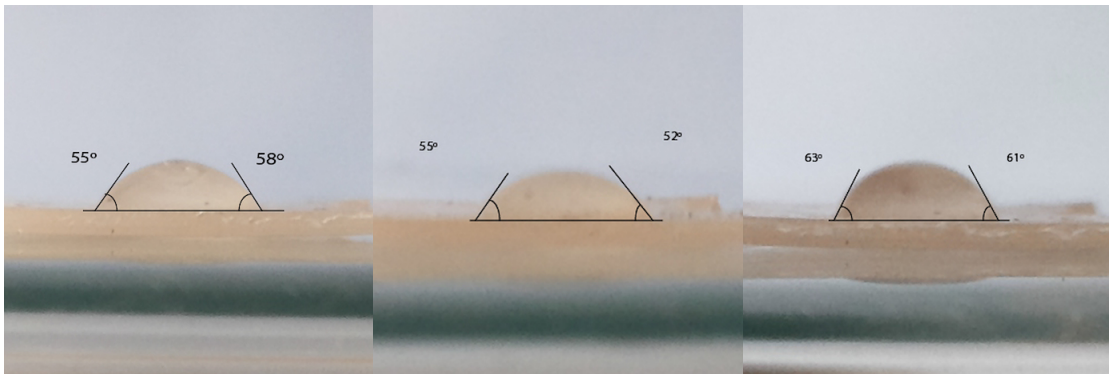


Figura II.17: Medidas do WCA para a amostra XLPE0T envelhecida por 1000 horas.

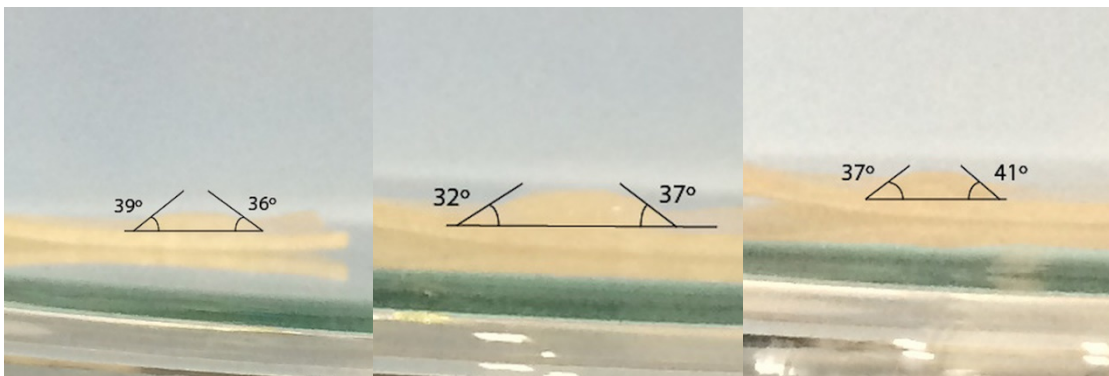


Figura II.18: Medida do WCA para a amostra XLPE0T envelhecida por 2000 horas.

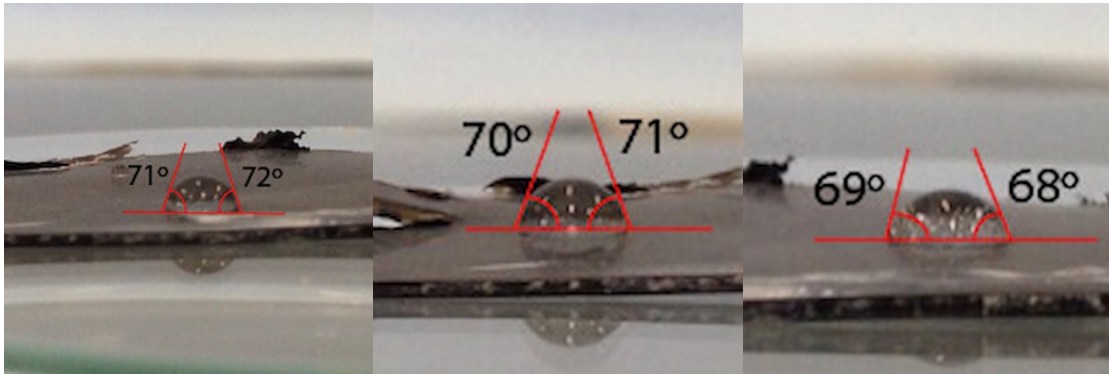


Figura II.19: Medidas do WCA para a amostra XLPEA2T.



Figura II.20: Medidas do WCA para a amostra XLPEA2T envelhecida por 1000 horas.

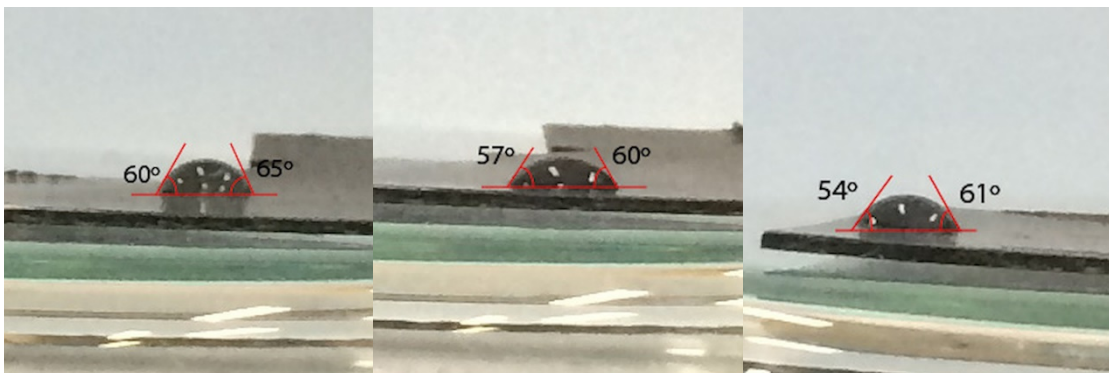


Figura II.21: Medidas do WCA para a amostra XLPEA2T envelhecida por 2000 horas.

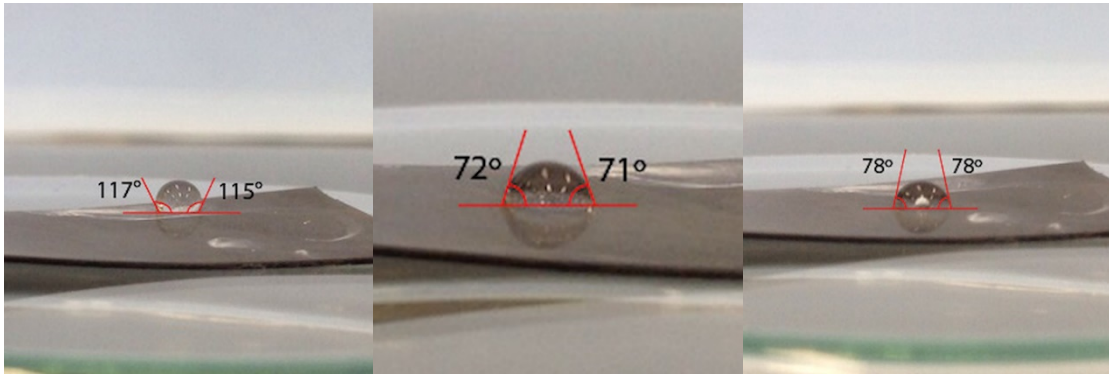


Figura II.22: Medidas do WCA para a amostra XLPEA3T.

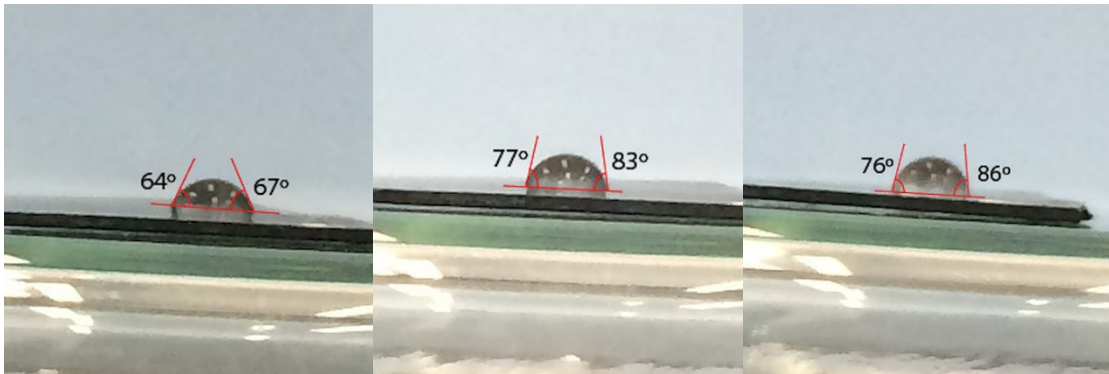


Figura II.23: Medidas do WCA para a amostra XLPEA3T envelhecida por 1000 horas.

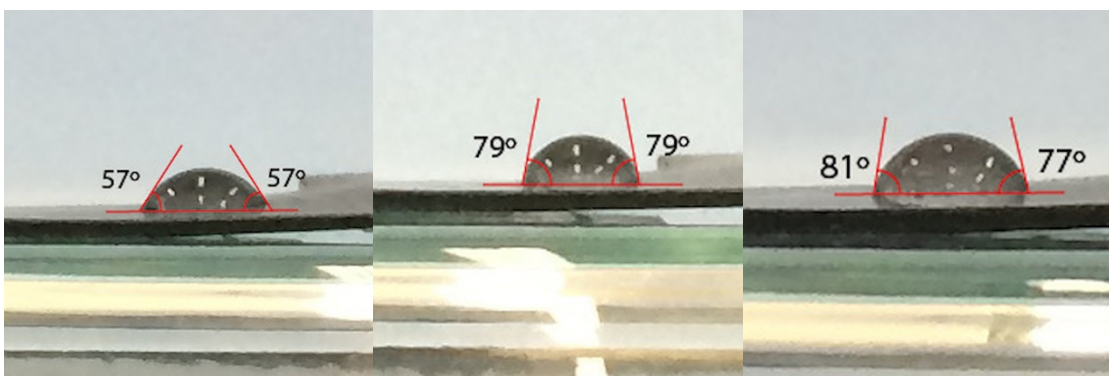


Figura II.24: Medidas do WCA para a amostra XLPEA3T envelhecida por 2000 horas.

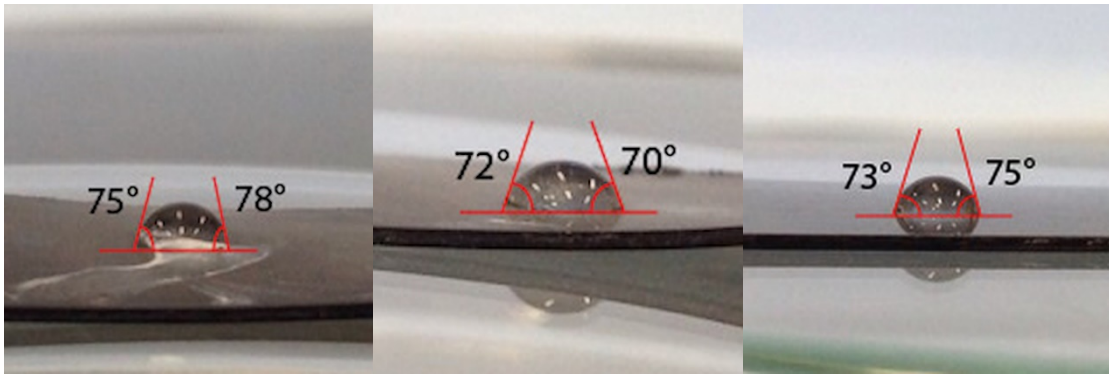


Figura II.25: Medidas do WCA para a amostra XLPEB2T.

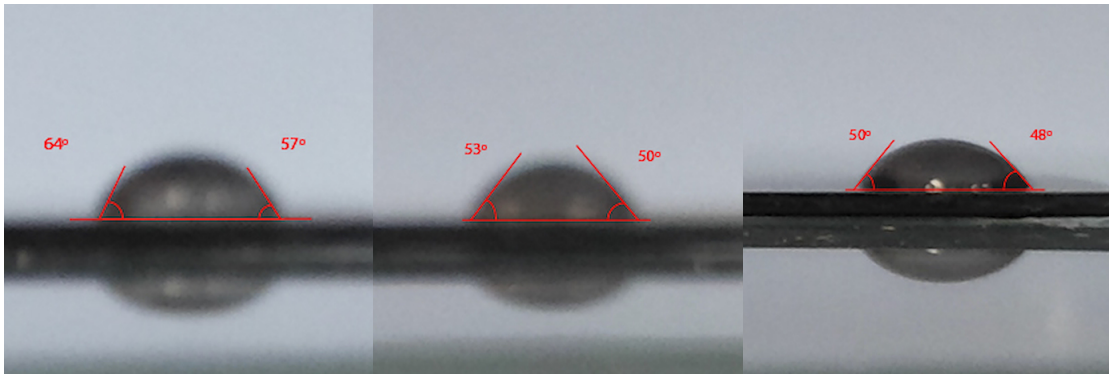


Figura II.26: Medidas do WCA para a amostra XLPEB2T envelhecida por 1000 horas.



Figura II.27: Medidas do WCA para a amostra XLPEB2T envelhecida por 2000 horas.

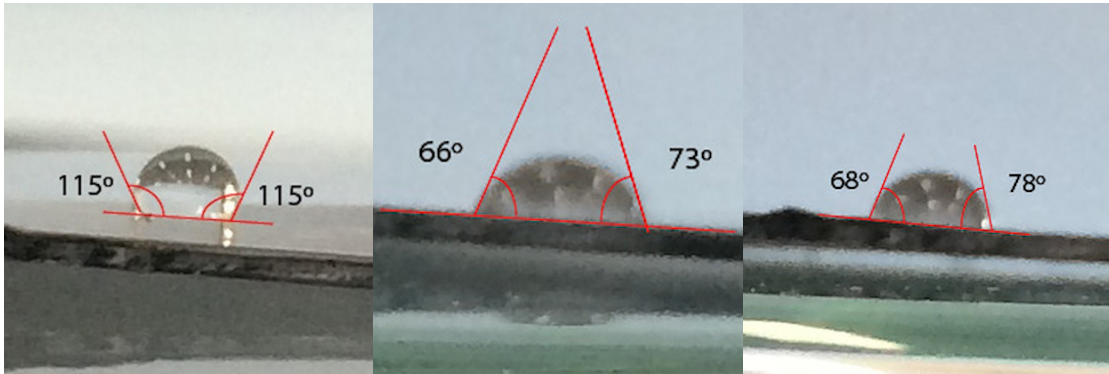


Figura II.28: Medidas do WCA para a amostra XLPEB3T.

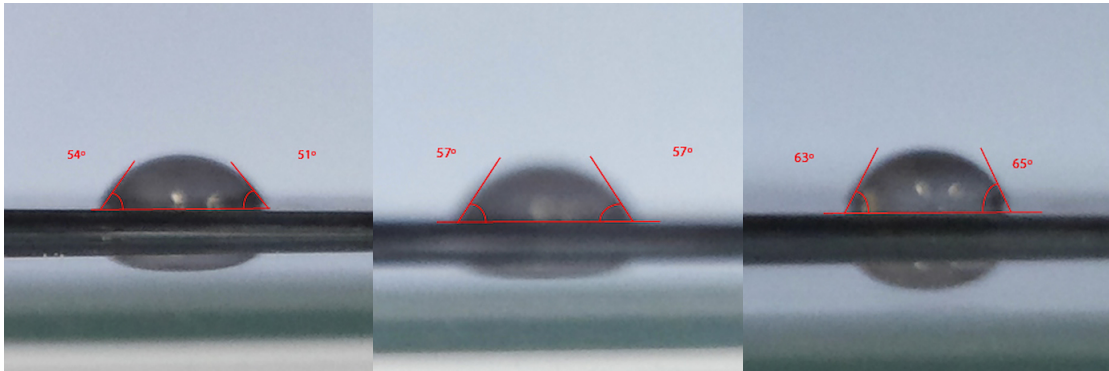


Figura II.29: Medidas do WCA para a amostra XLPEB3T envelhecida por 1000 horas.

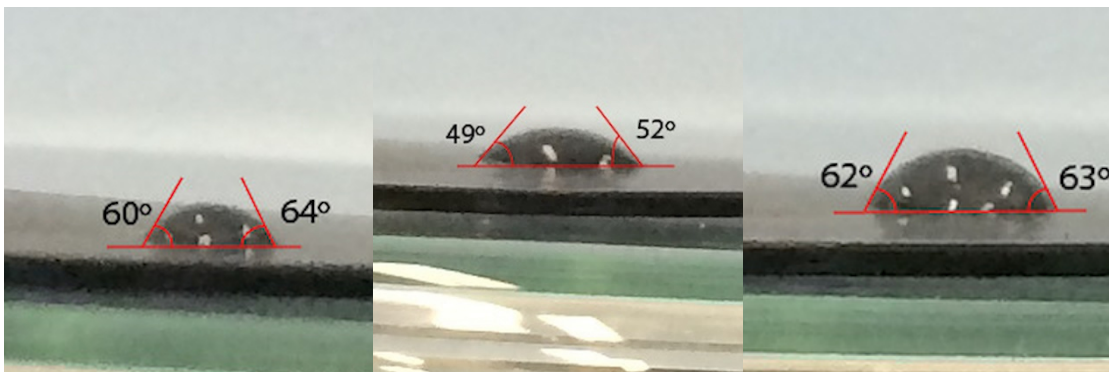


Figura II.30: Medidas do WCA para a amostra XLPEB3T envelhecida por 2000 horas.

Anexo III. Resultados de Termogravimetria

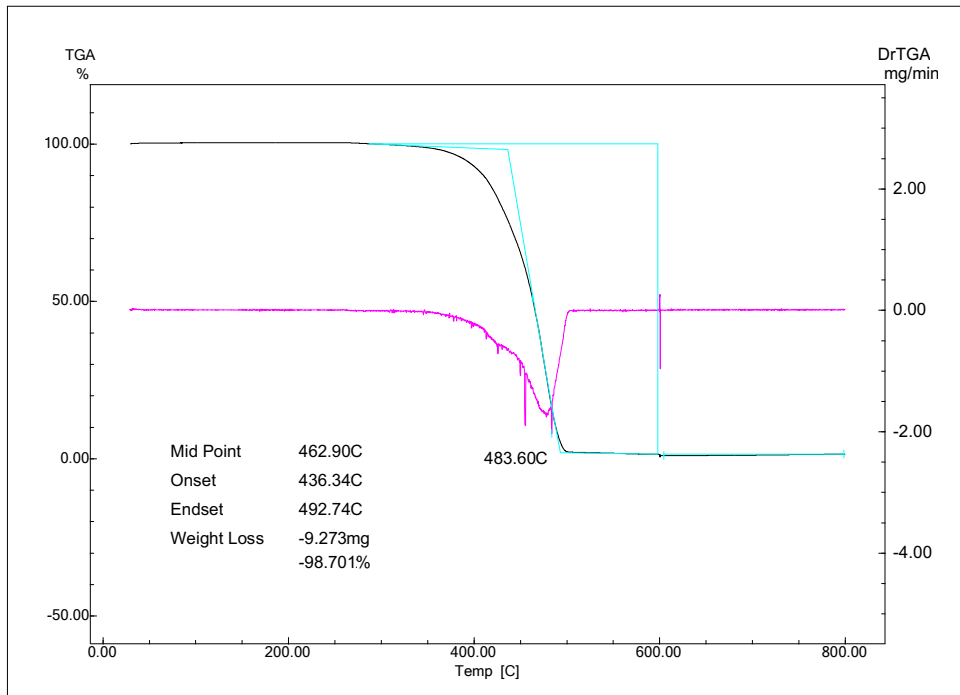


Figura III.1: Curva TG para a amostra XLPE0.

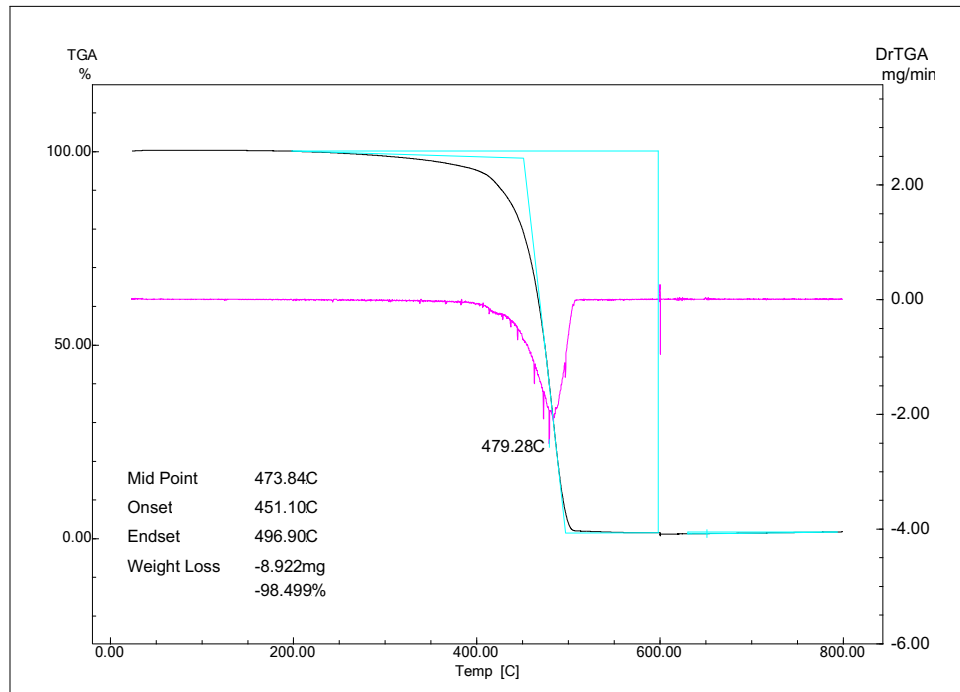


Figura III.2: Curva TG para a amostra XLPE0 envelhecida por 1000 horas.

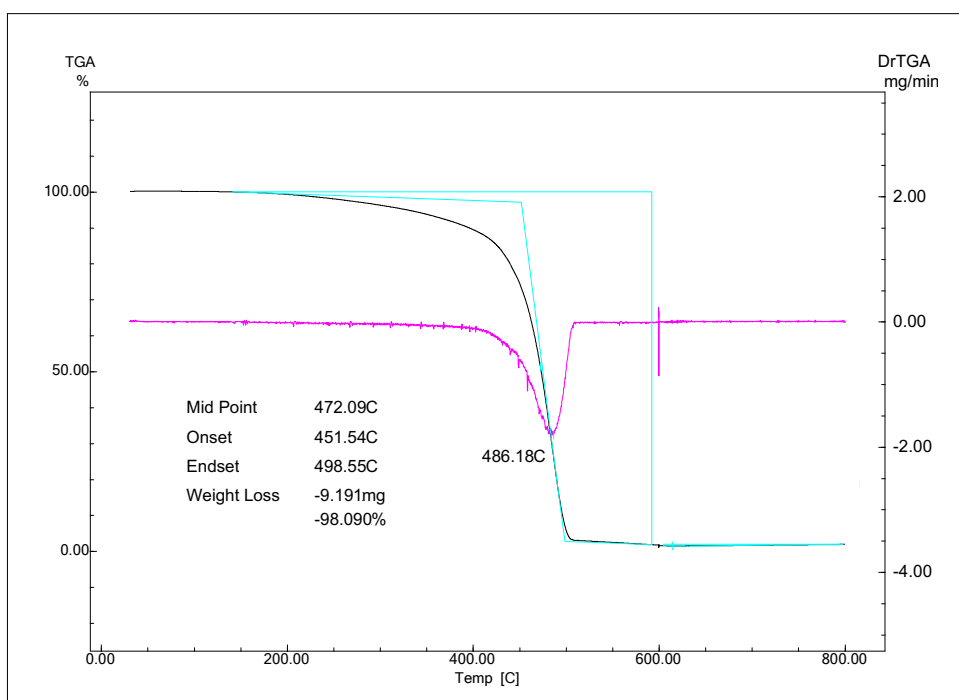


Figura III.3: Curva TG para a amostra XLPE0 envelhecida por 2000 horas.

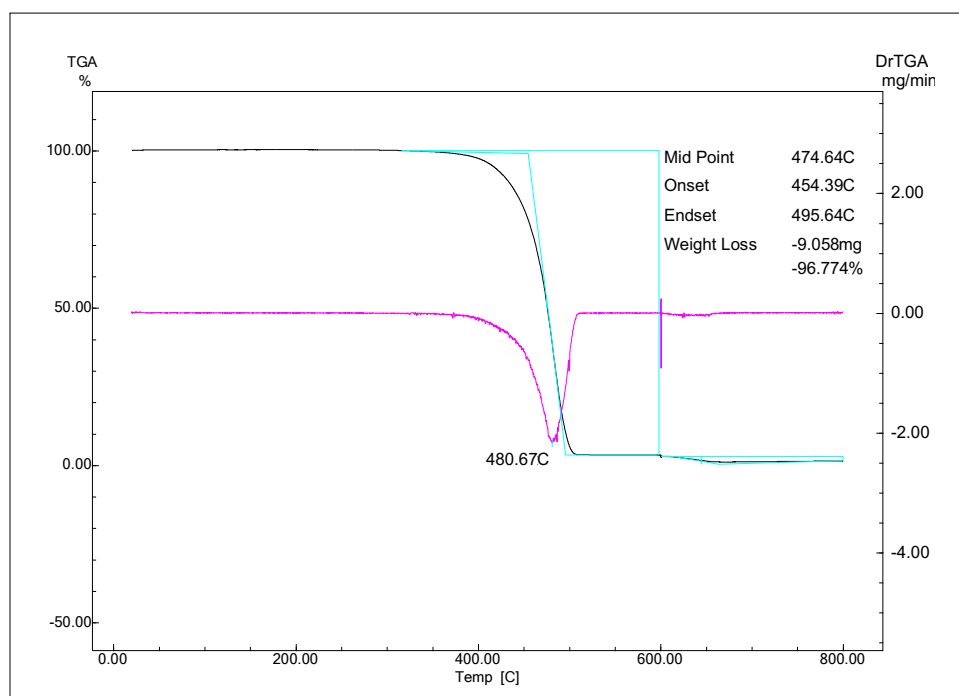


Figura III.4: Curva TG para a amostra XLPEA2.

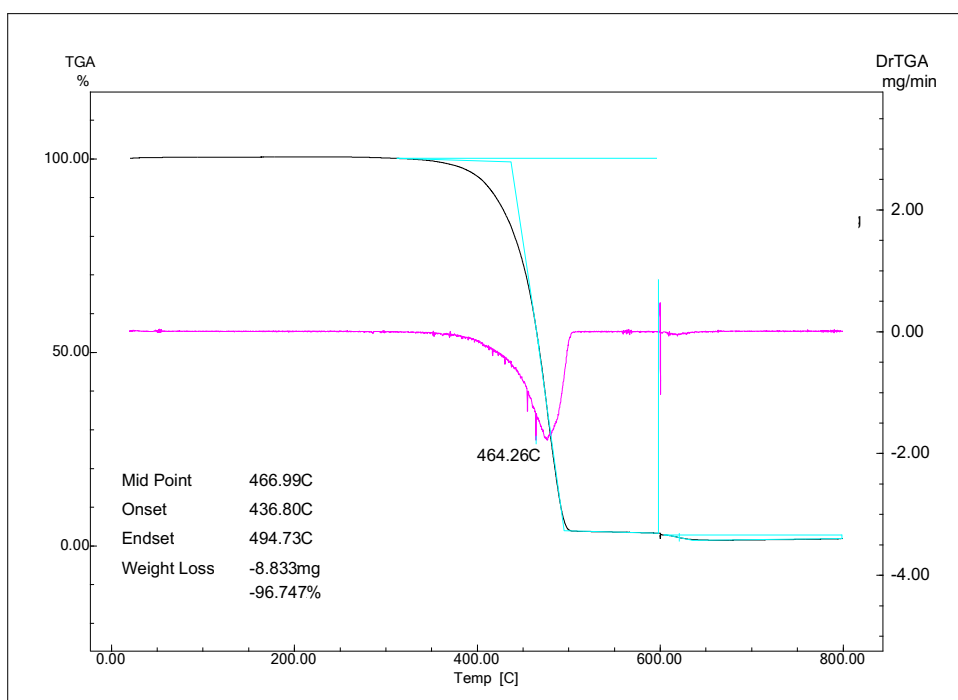


Figura III.5: Curva TG para a amostra XLPEA2 envelhecida por 1000 horas.

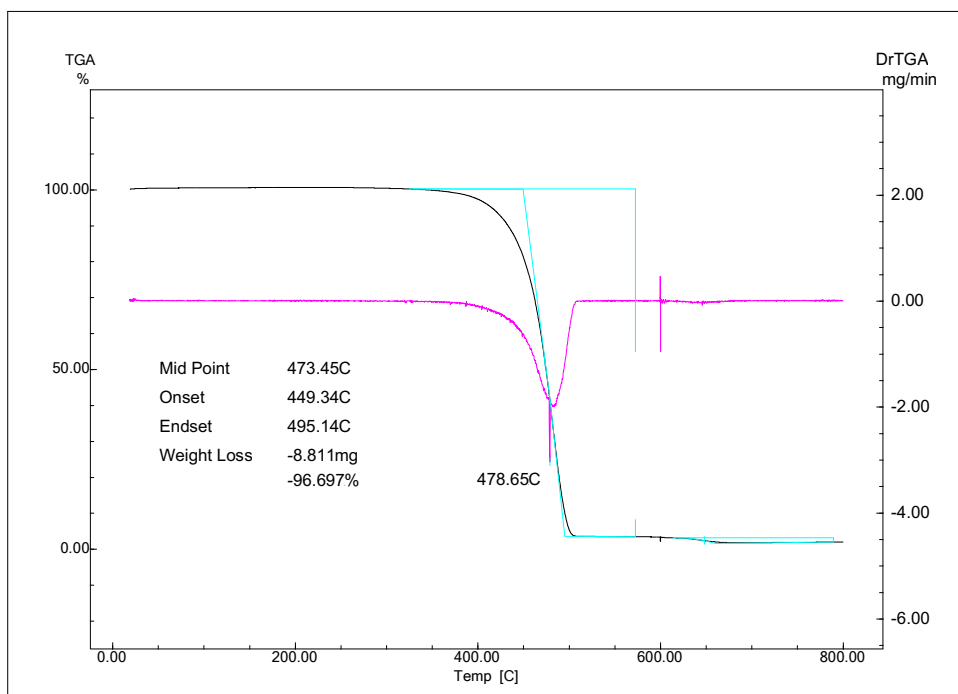


Figura III.6: Curva TG para a amostra XLPEA2 envelhecida por 2000 horas.

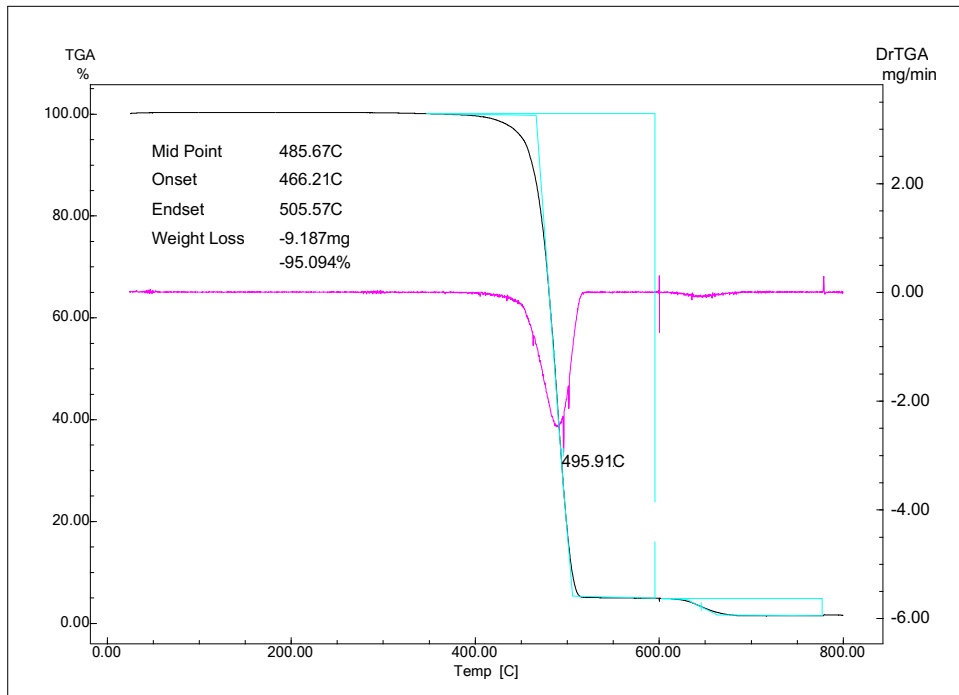


Figura III.7: Curva TG para a amostra XLPEA3.

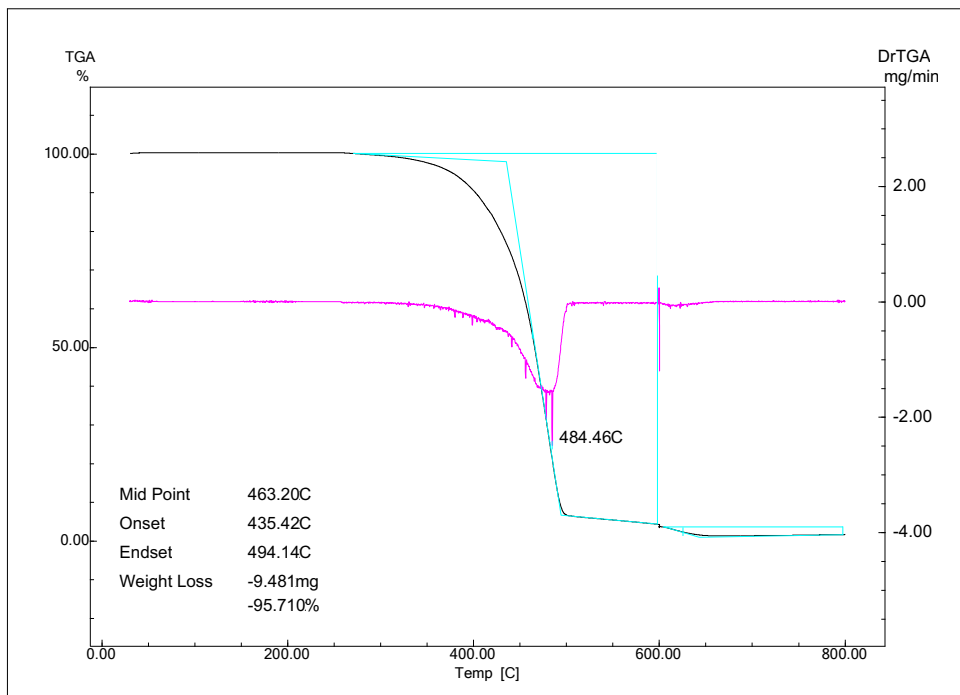


Figura III.8: Curva TG para a amostra XLPEA3 envelhecida por 1000 horas.

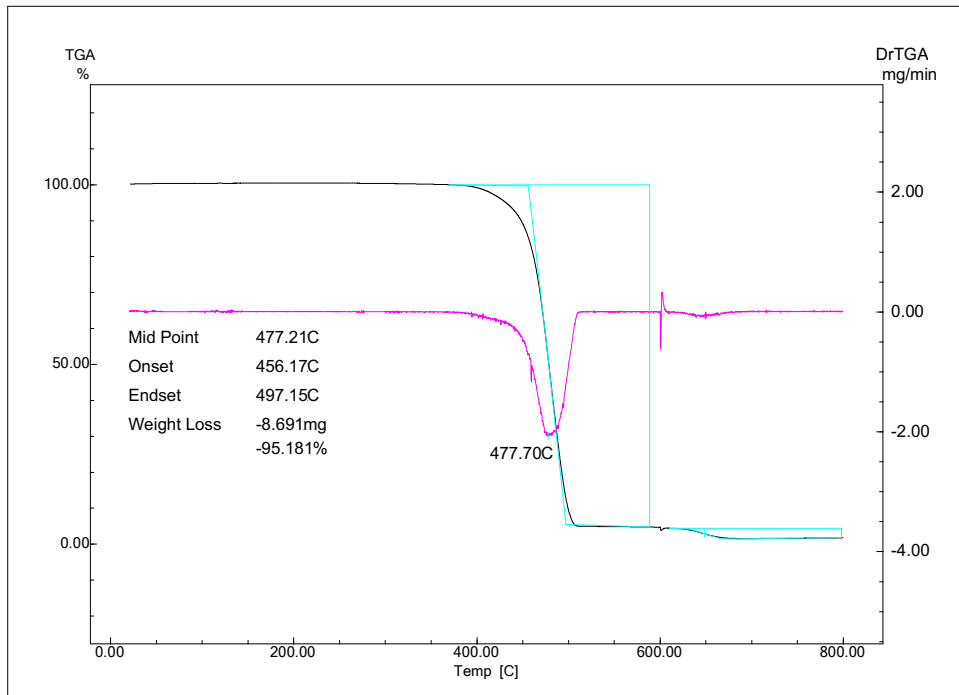


Figura III.9: Curva TG para a amostra XLPEA3 envelhecida por 2000 horas.

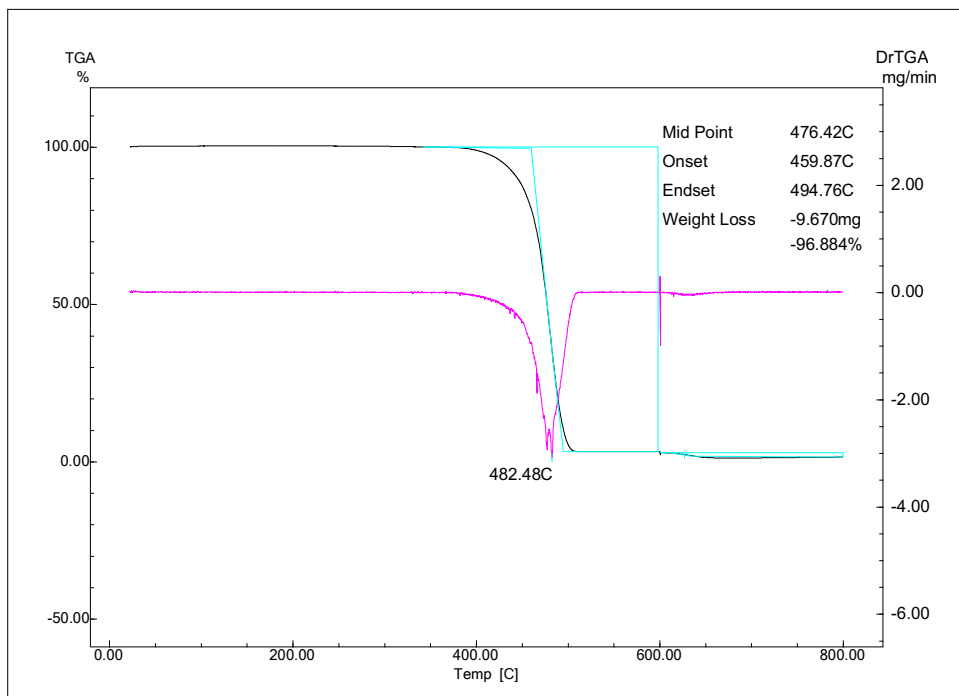


Figura III.10: Curva TG para a amostra XLPEB2.

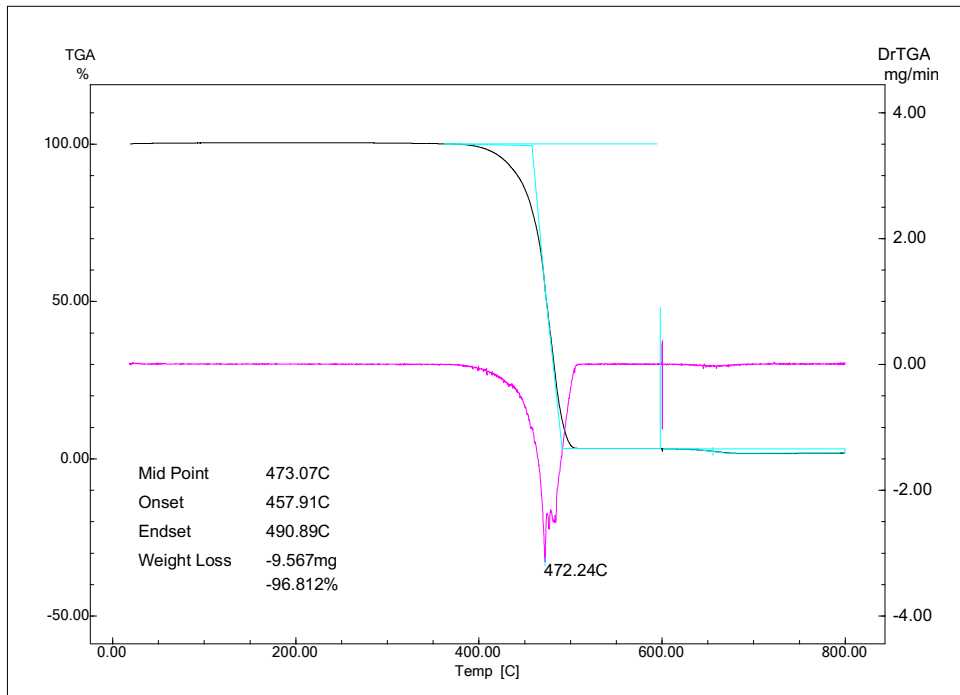


Figura III.11: Curva TG para a amostra XLPEB2 envelhecida por 1000 horas.

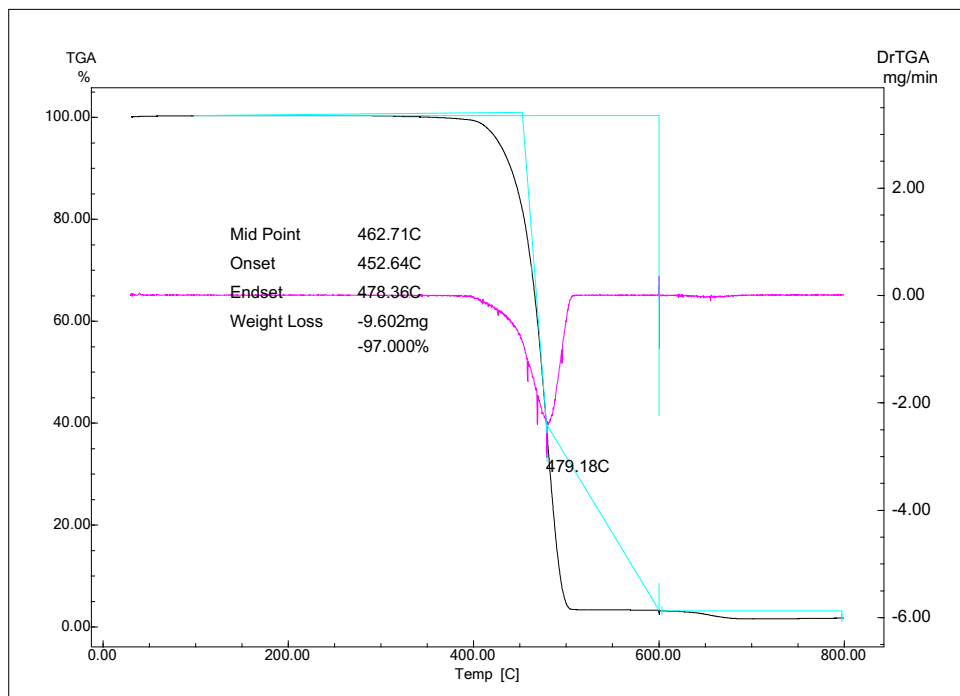


Figura III.12: Curva TG para a amostra XLPEB2 envelhecida por 2000 horas.

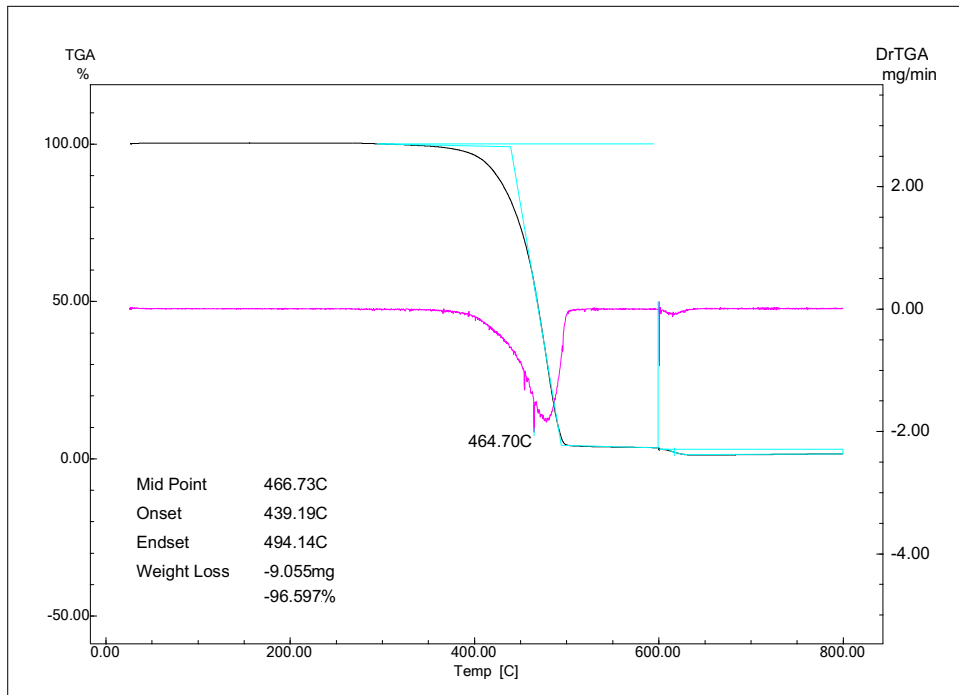


Figura III.13: Curva TG para a amostra XLPEB.

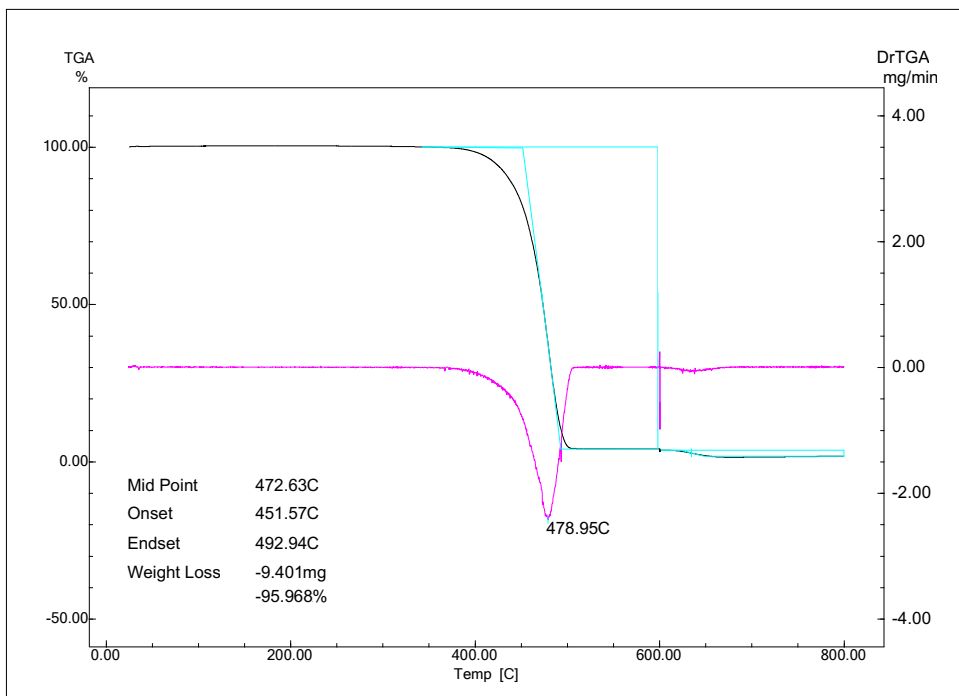


Figura III.14: Curva TG para a amostra XLPEB3 envelhecida por 1000 horas.

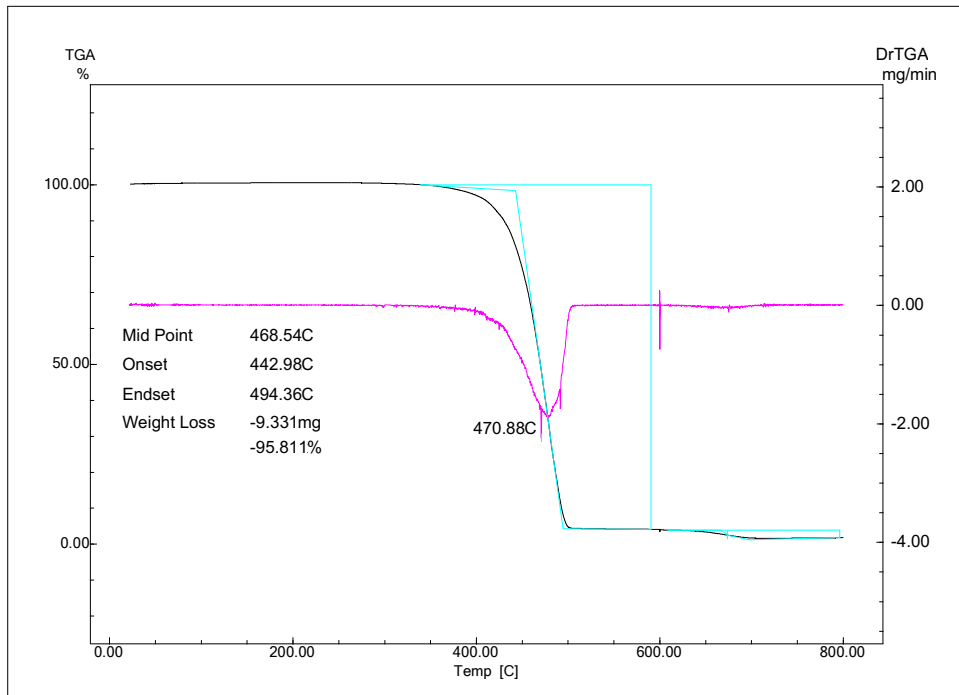


Figura III.15: Curva TG para a amostra XLPEB3 envelhecida por 2000 horas.

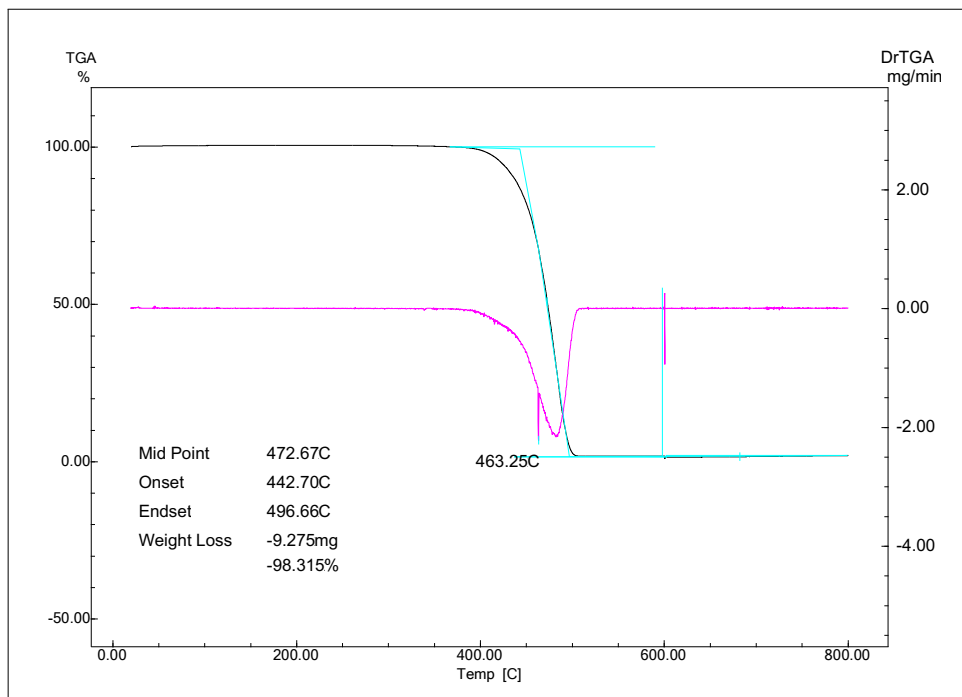


Figura III.16: Curva TG para a amostra XLPE0T.

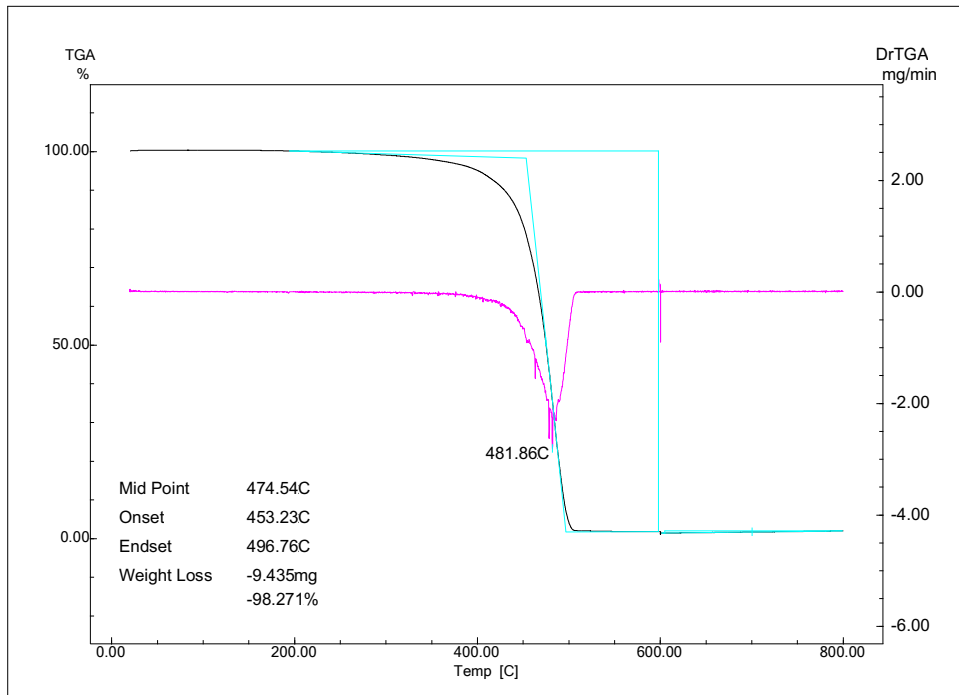


Figura III.17: Curva TG para a amostra XLPE0T envelhecida por 1000 horas.

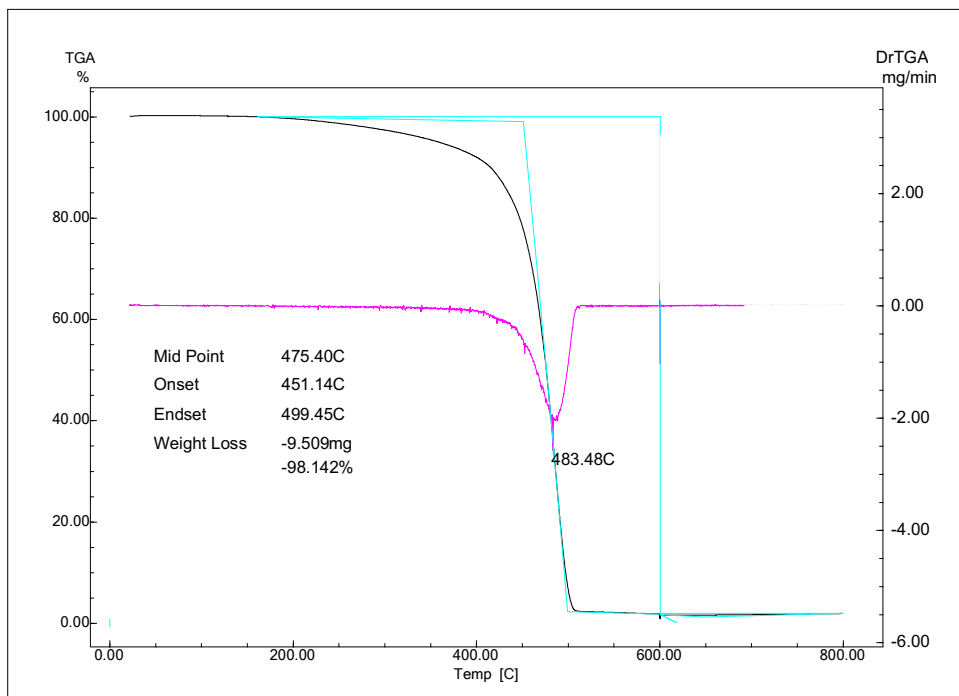


Figura III.18: Curva TG para a amostra XLPE0T envelhecida por 2000 horas.

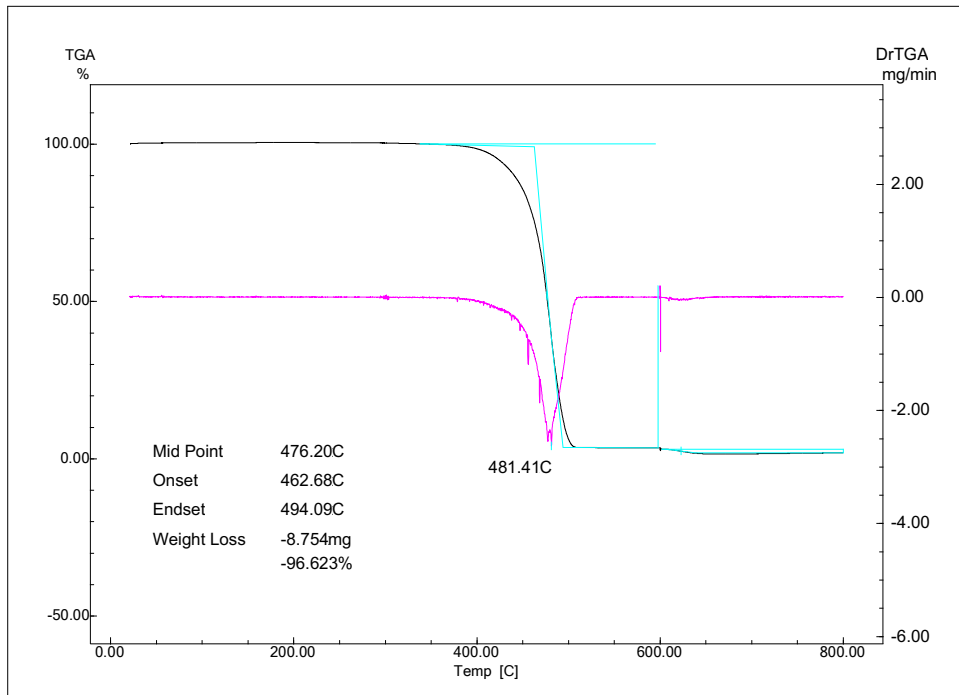


Figura III.19: Curva TG para a amostra XLPEA2T.

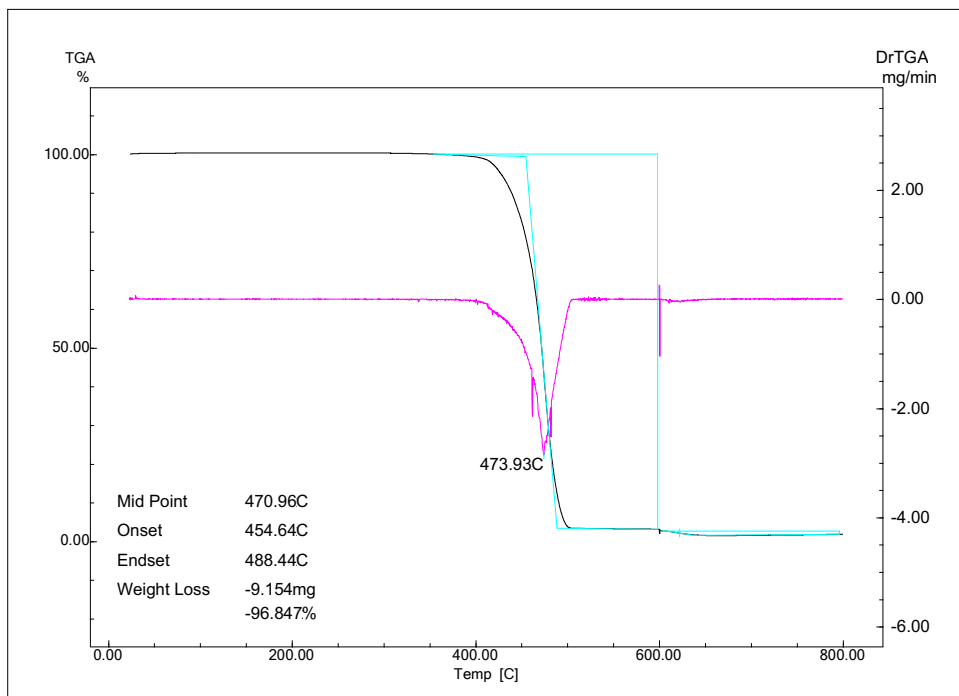


Figura III.20: Curva TG para a amostra XLPEA2T envelhecida por 1000 horas.

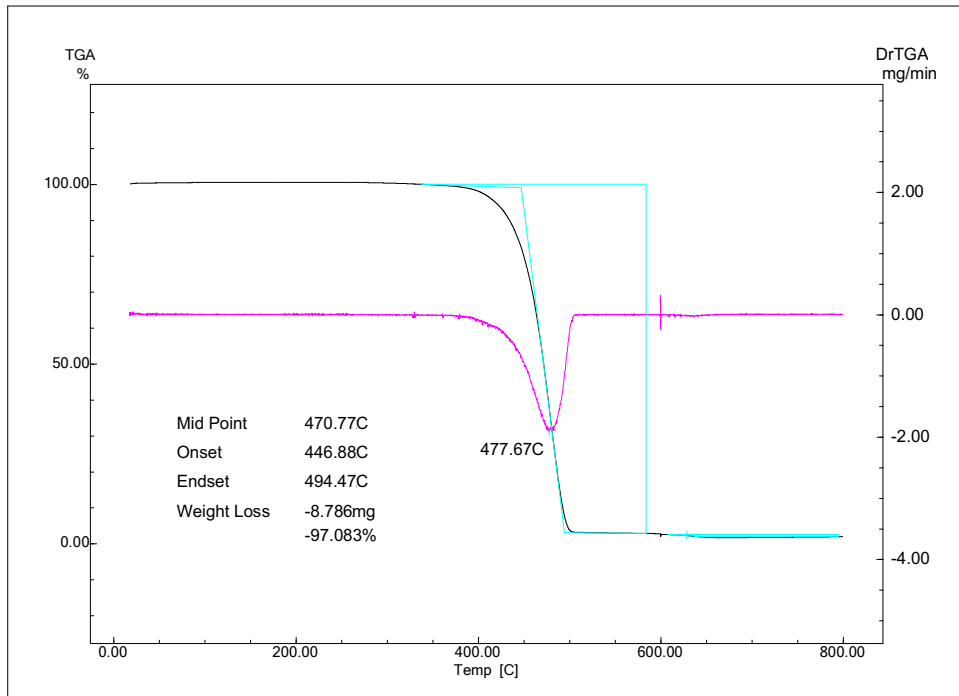


Figura III.21: Curva TG para a amostra XLPEA2T envelhecida por 2000 horas.

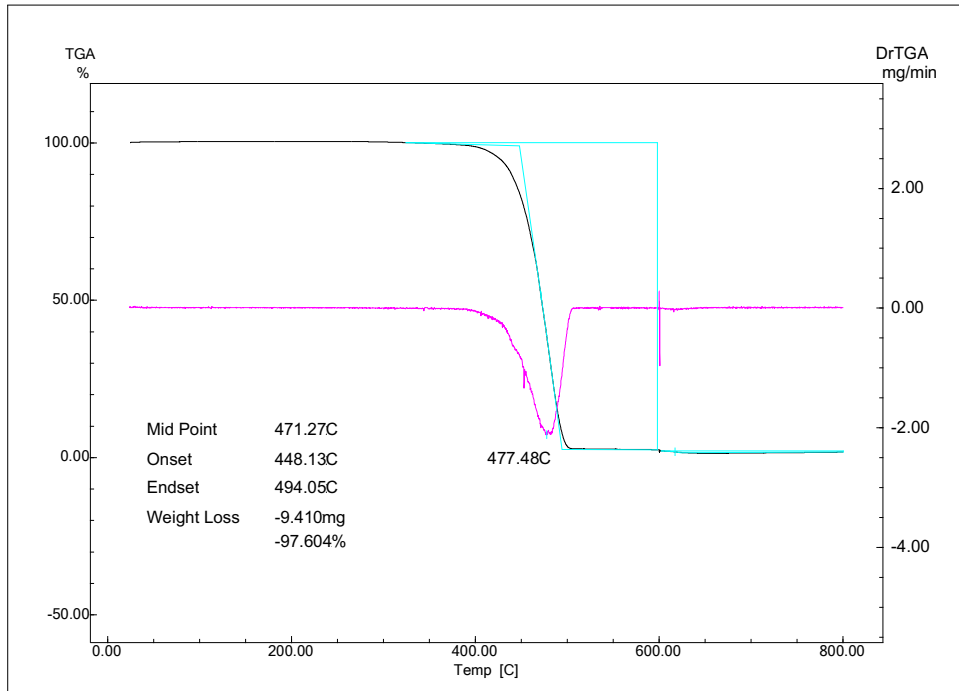


Figura III.22: Curva TG para a amostra XLPEA3T.

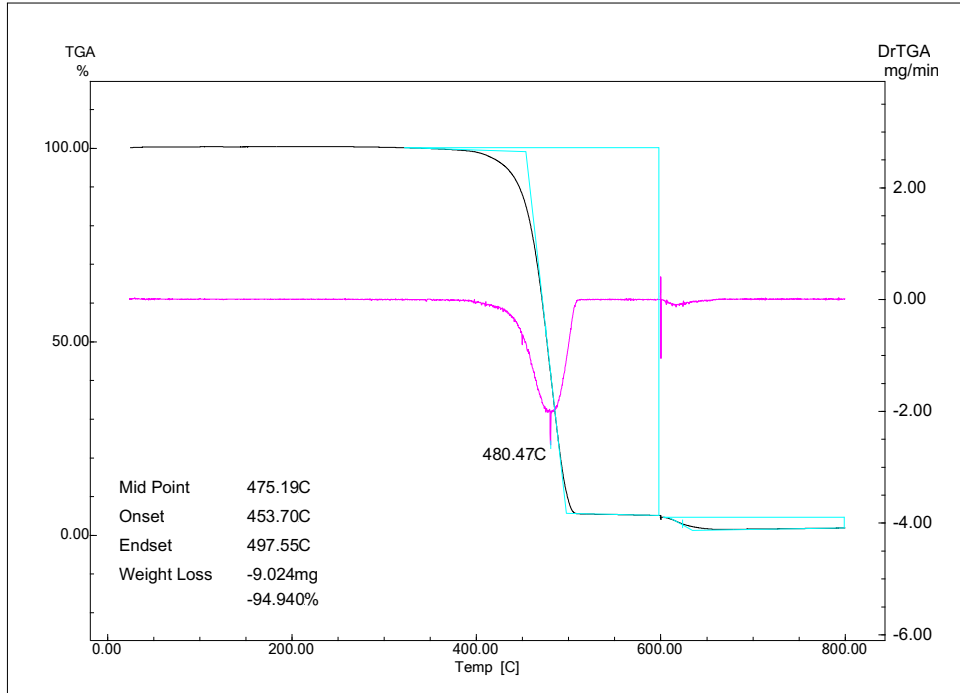


Figura III.23: Curva TG para a amostra XLPEA3T envelhecida por 1000 horas.

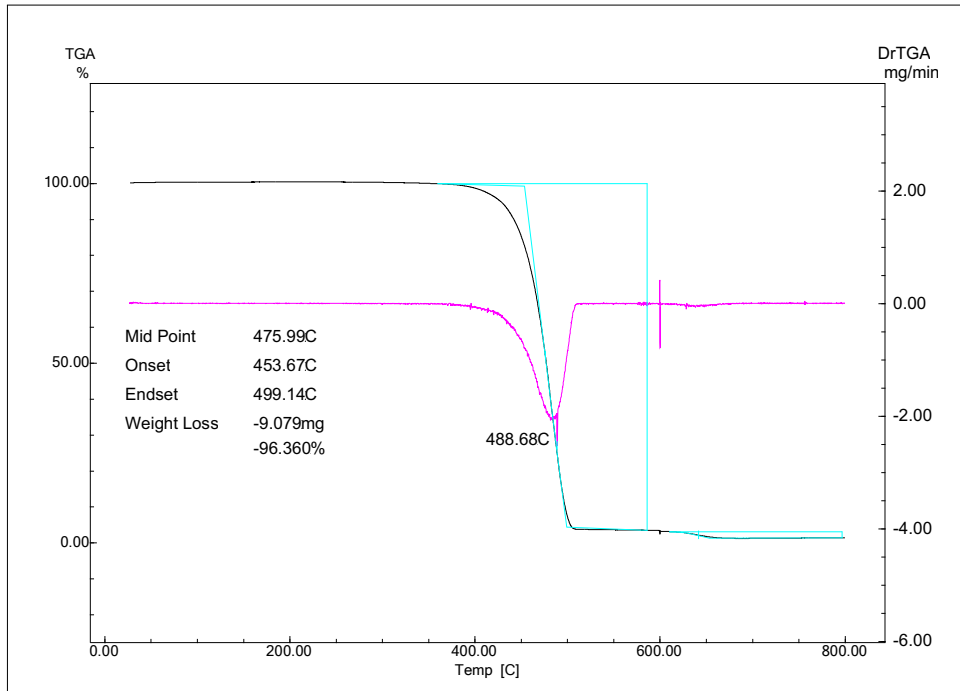


Figura III.24: Curva TG para a amostra XLPEA3T envelhecida por 2000 horas.

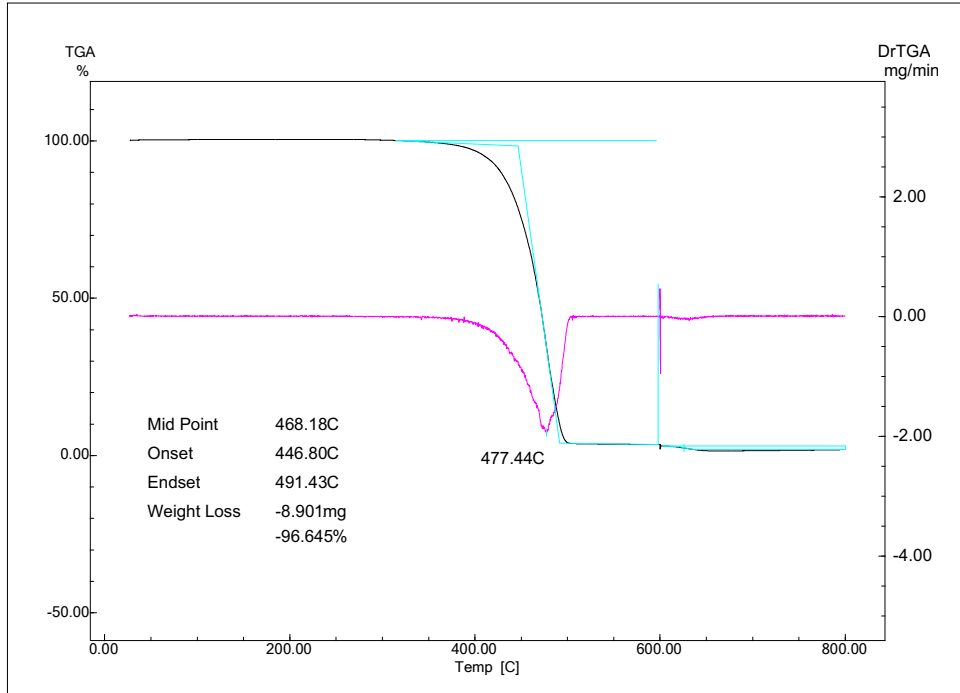


Figura III.25: Curva TG para a amostra XLPEB2T.

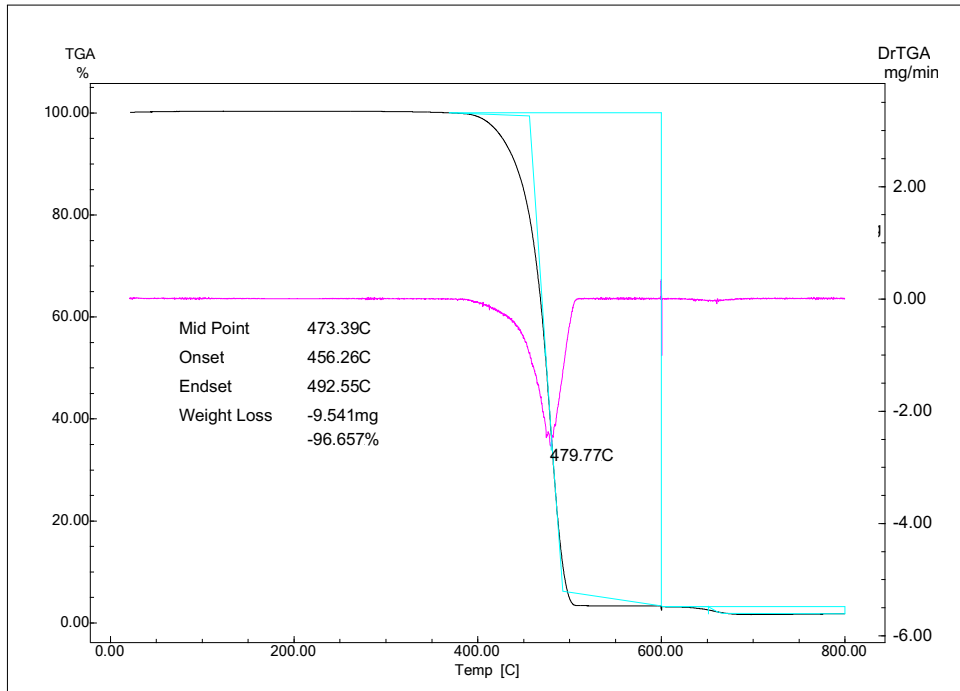


Figura III.26: Curva TG para a amostra XLPEB2T envelhecida por 1000 horas.

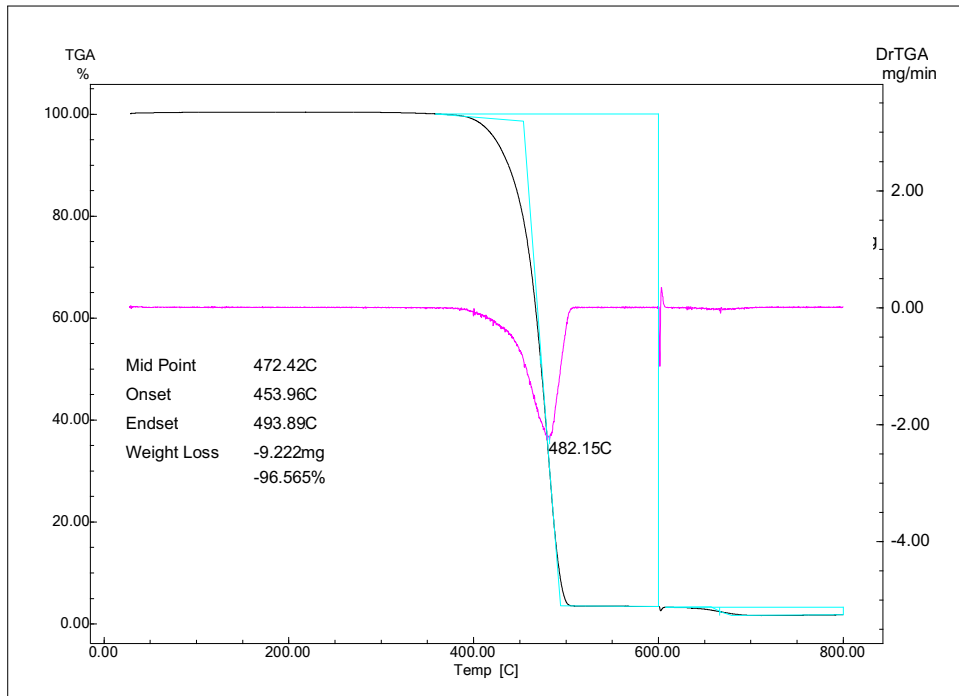


Figura III.27: Curva TG para a amostra XLPEB2T envelhecida por 2000 horas.

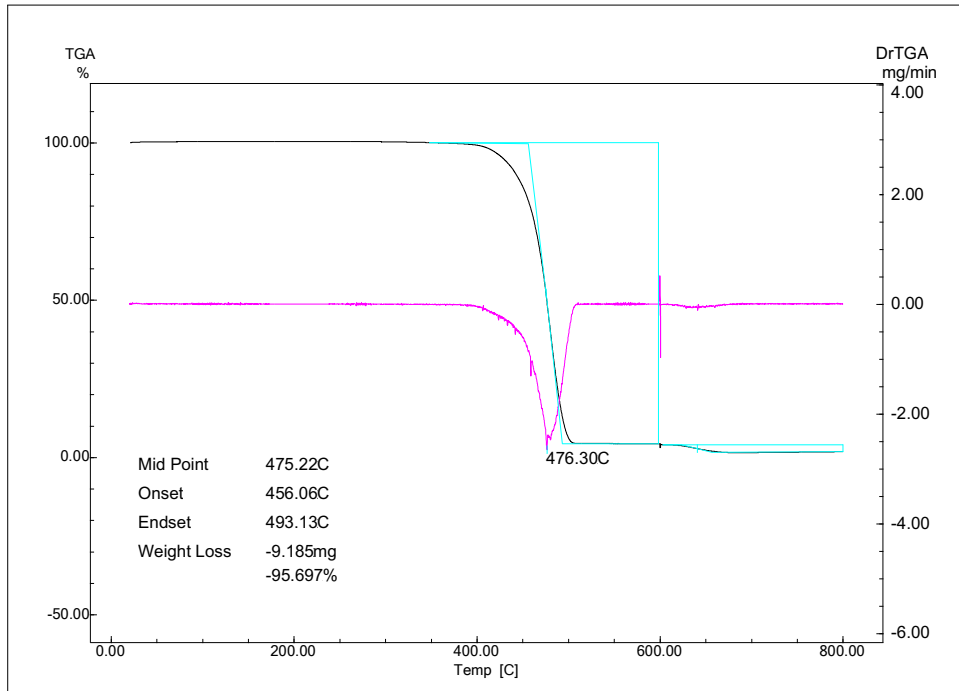


Figura III.28: Curva TG para a amostra XLPEB3T.

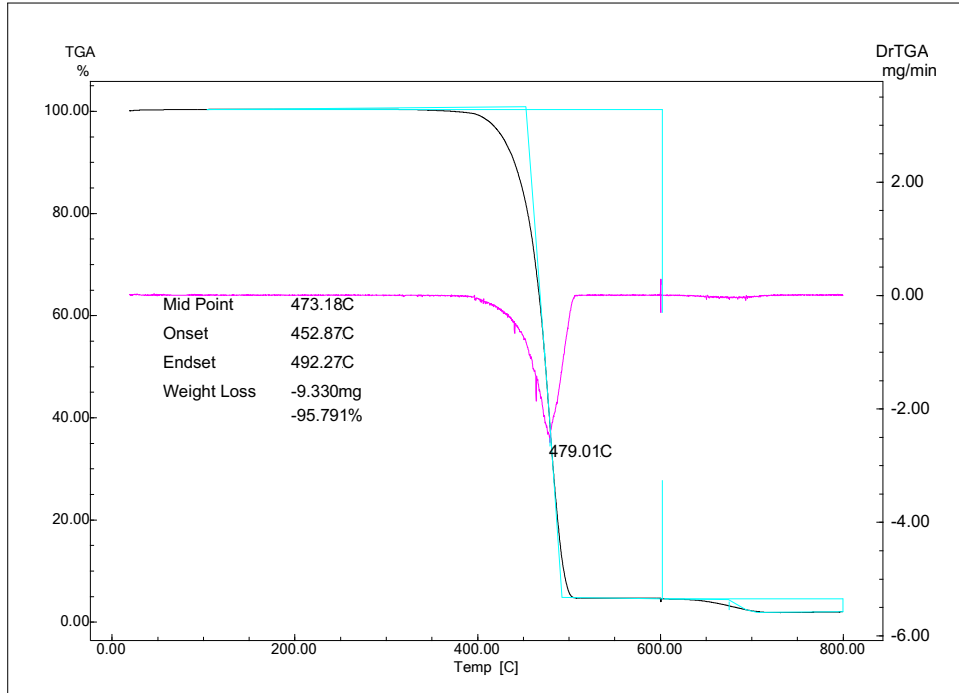


Figura III.29: Curva TG para a amostra XLPEB3T envelhecida por 1000 horas.

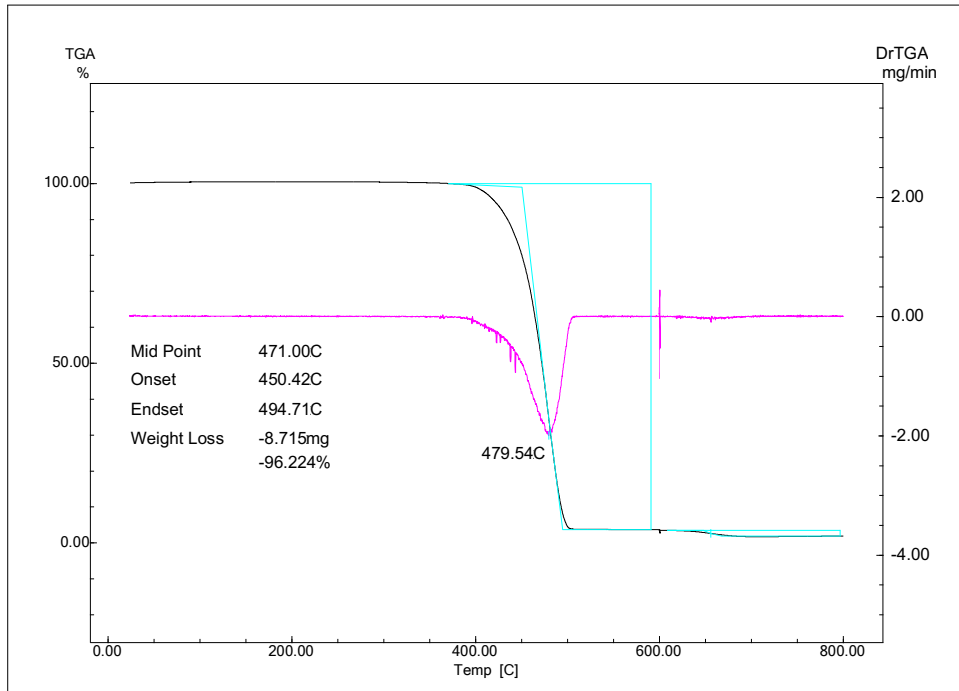


Figura III.30: Curva TG para a amostra XLPEB3T envelhecida por 2000 horas.

Anexo IV. Resultados de Calorimetria Exploratória Diferencial

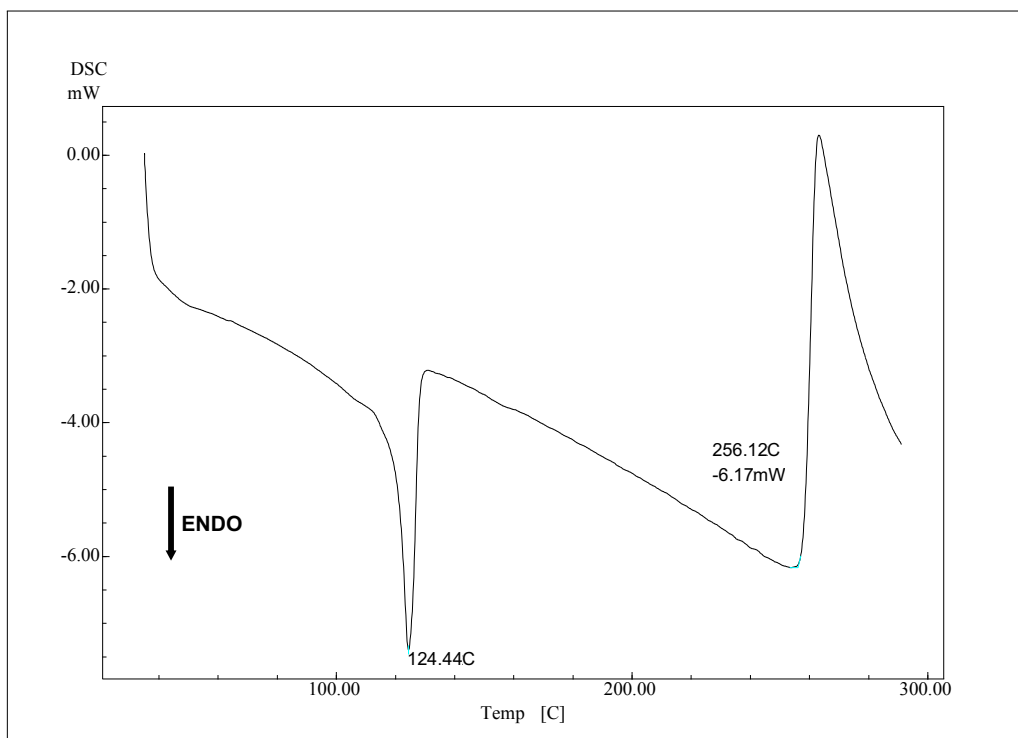


Figura IV.1: Curva DSC para a amostra XLPE0.

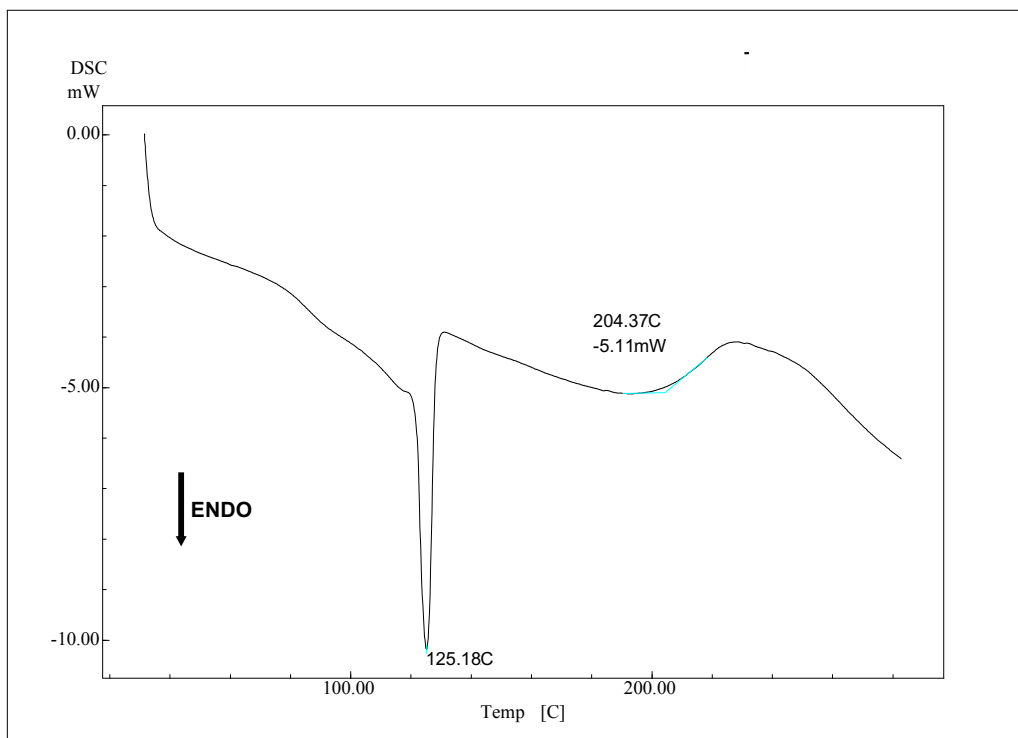


Figura IV.2: Curva DSC para a amostra XLPE0 envelhecida por 1000 horas.

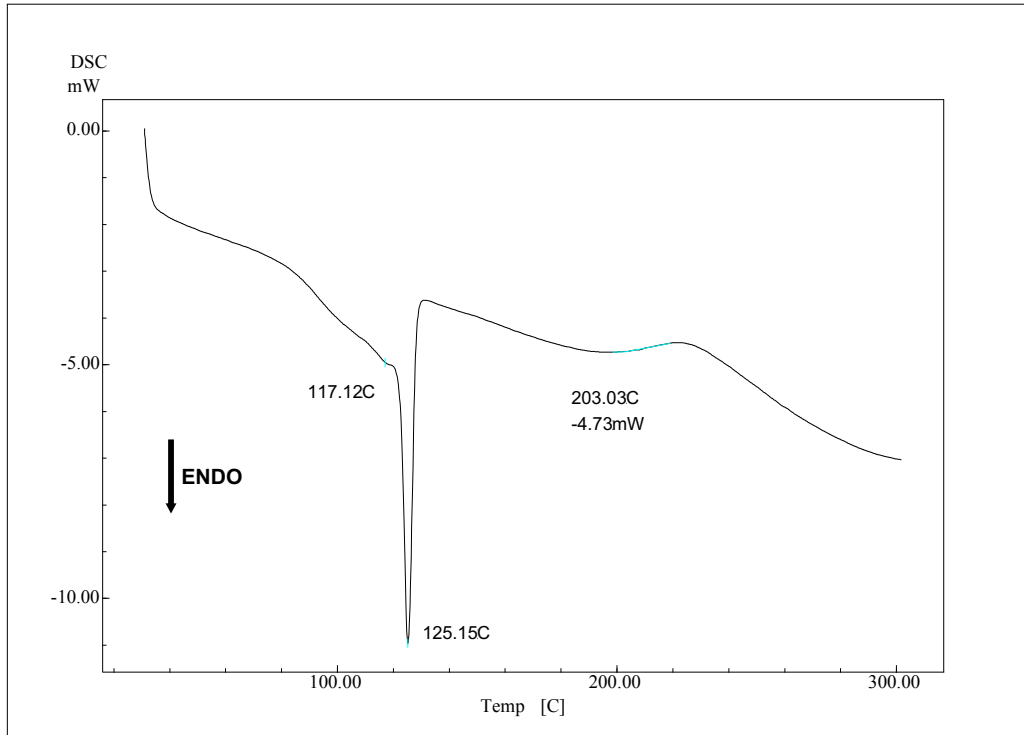


Figura IV.3: Curva DSC para a amostra XLPE0 envelhecida por 2000 horas.

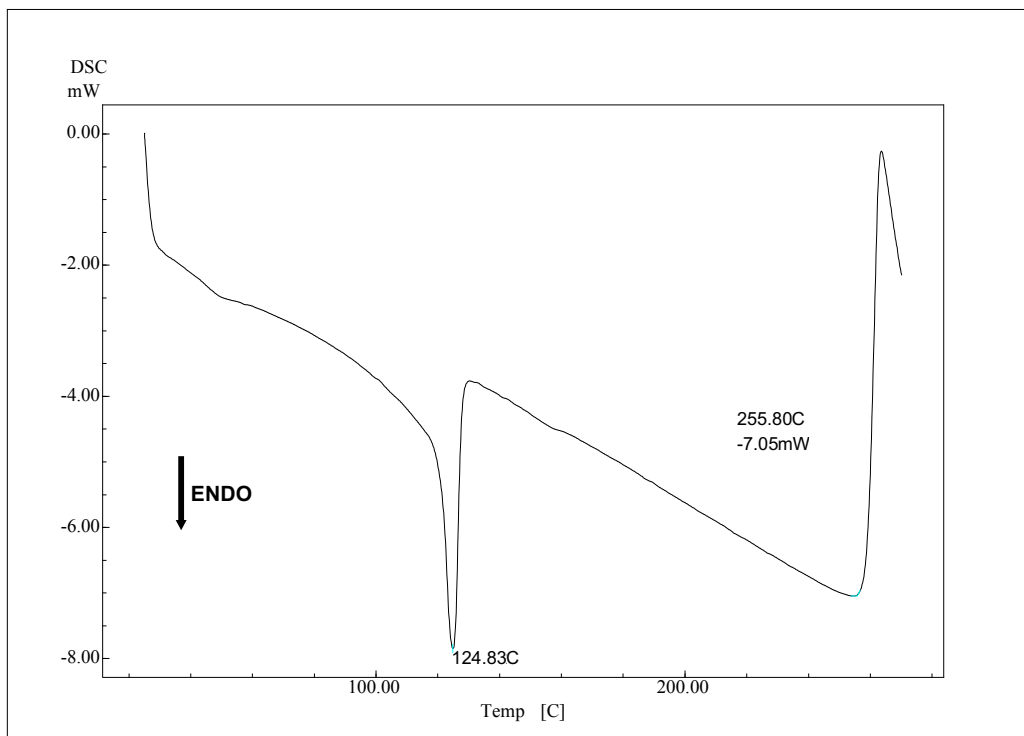


Figura IV.4: Curva DSC para a amostra XLPEA2.

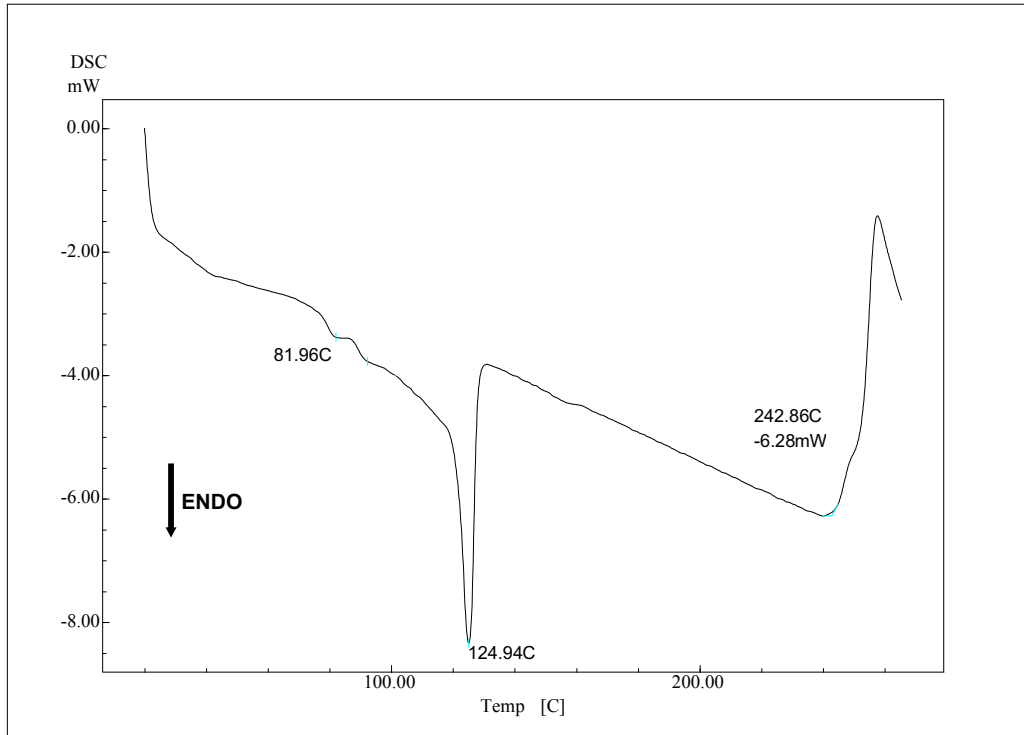


Figura IV.5: Curva DSC para a amostra XLPEA2 envelhecida por 1000 horas.

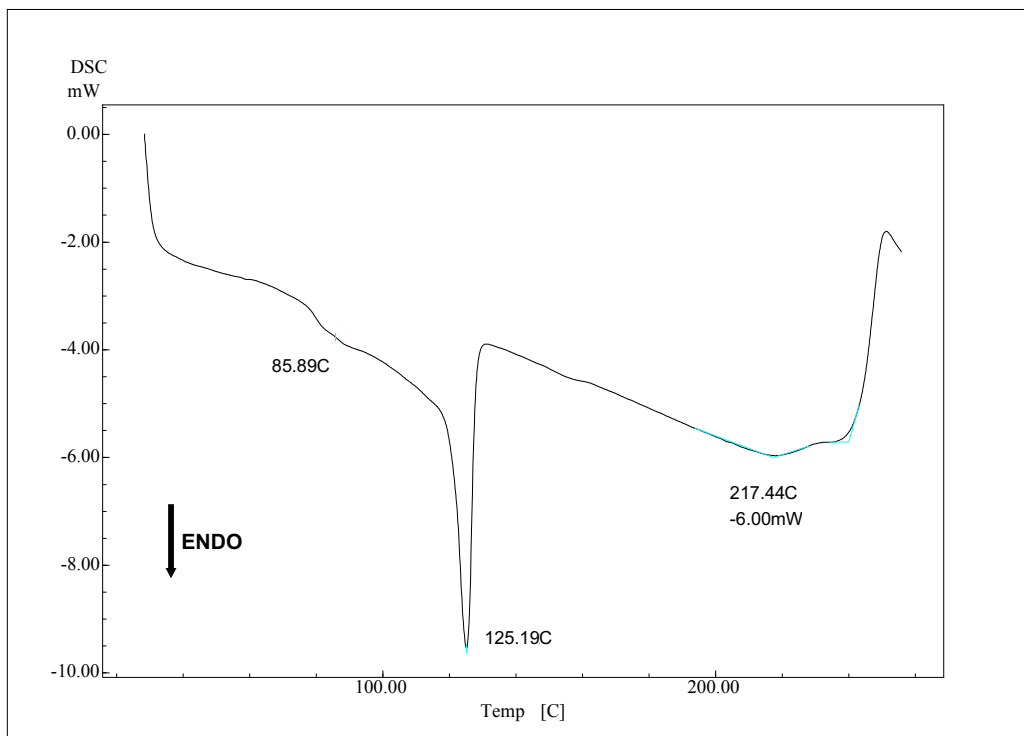


Figura IV.6: Curva DSC para a amostra XLPEA2 envelhecida por 2000 horas.

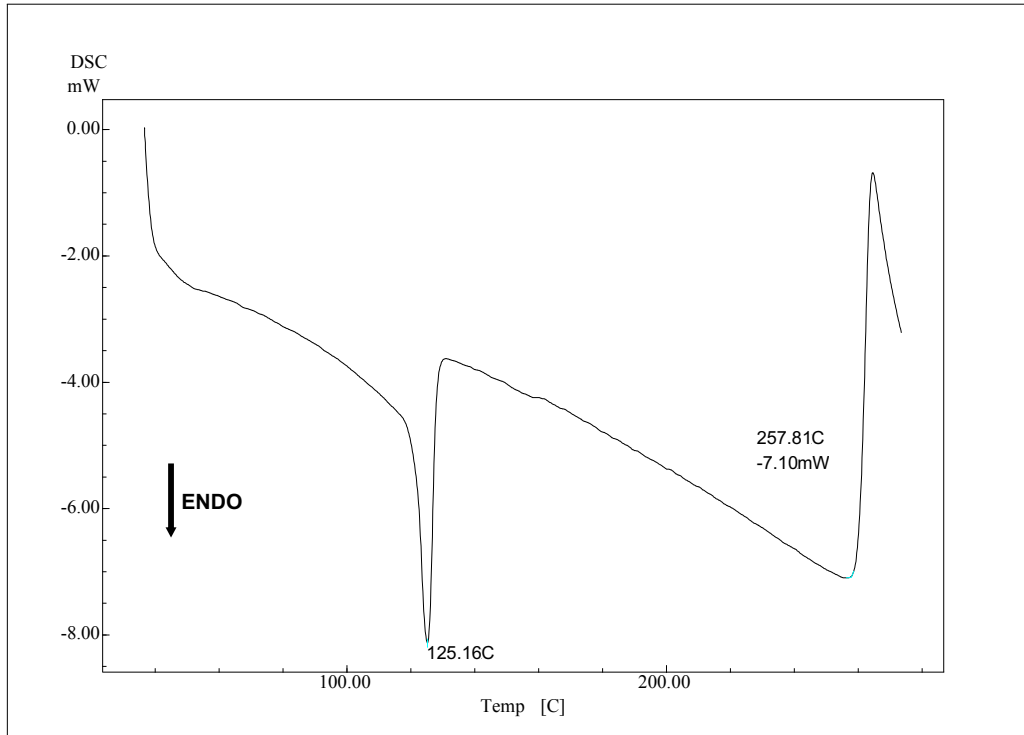


Figura IV.7: Curva DSC para a amostra XLPEA3.

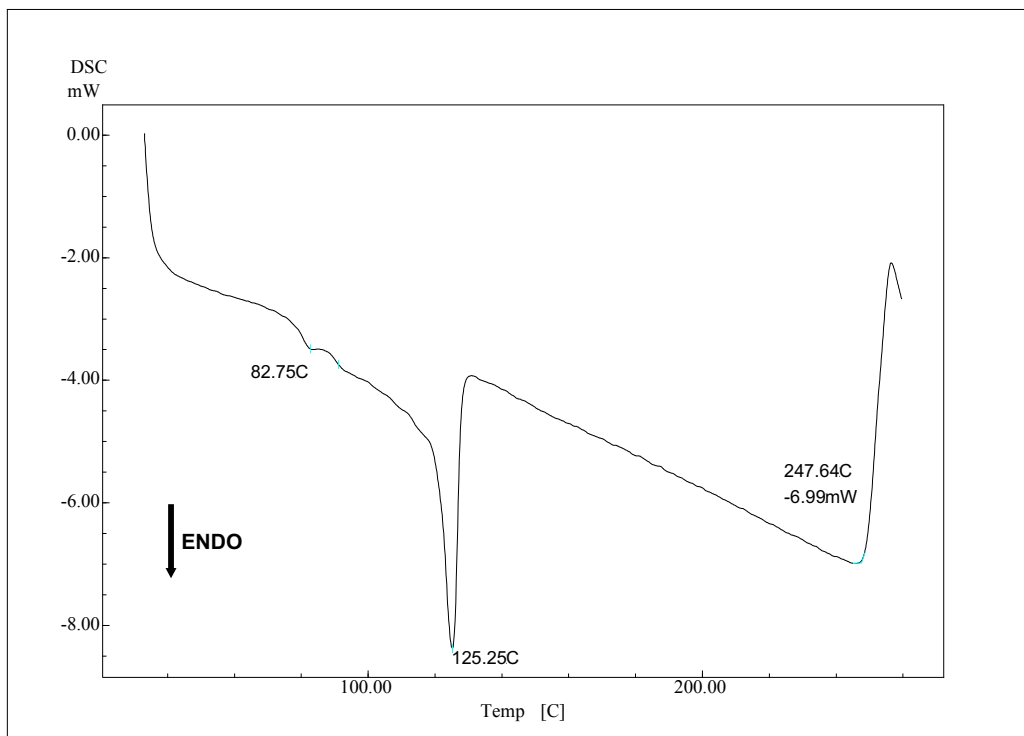


Figura IV.8: Curva DSC para a amostra XLPEA3 envelhecida por 1000 horas.

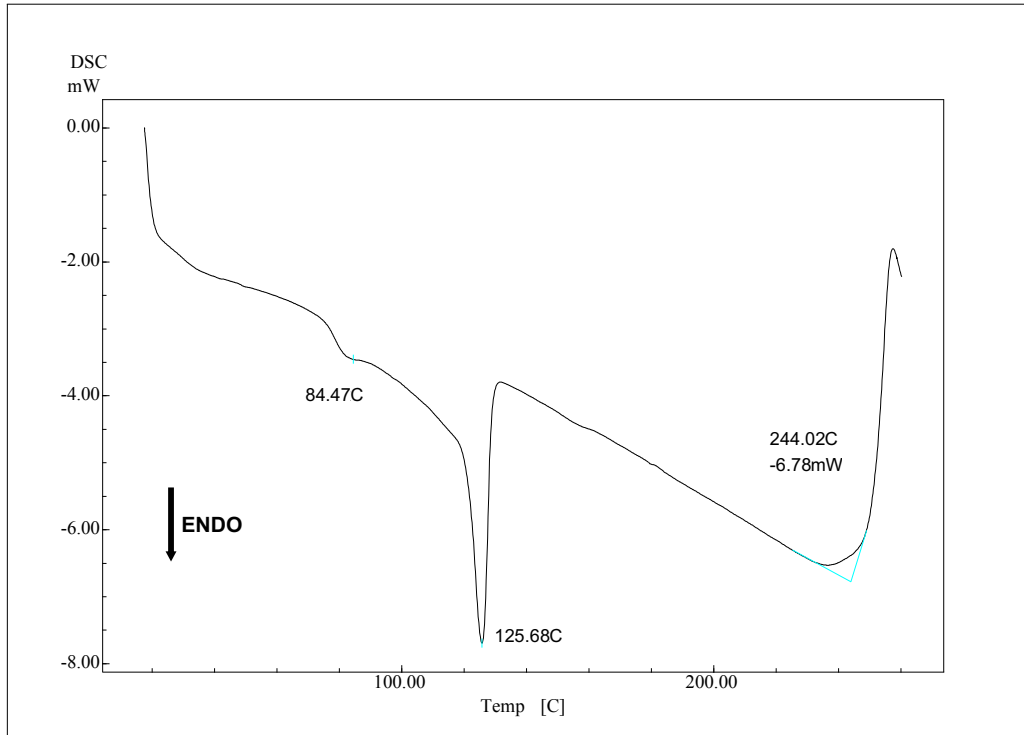


Figura IV.9: Curva DSC para a amostra XLPEA3 envelhecida por 2000 horas.

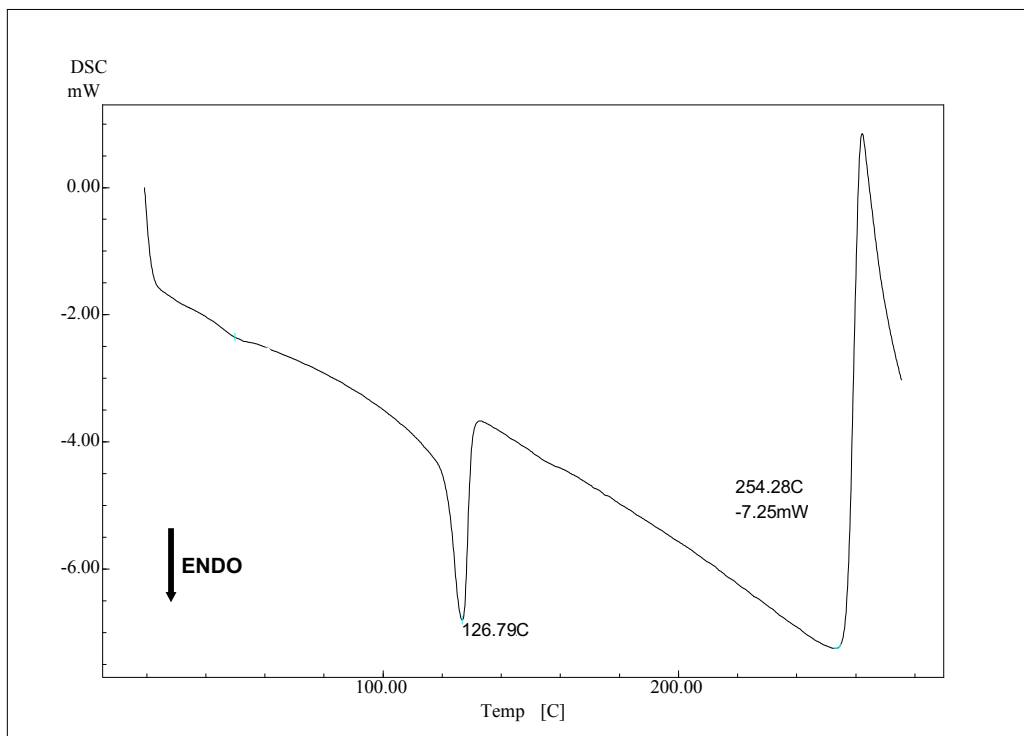


Figura IV.10: Curva DSC para a amostra XLPEB2.

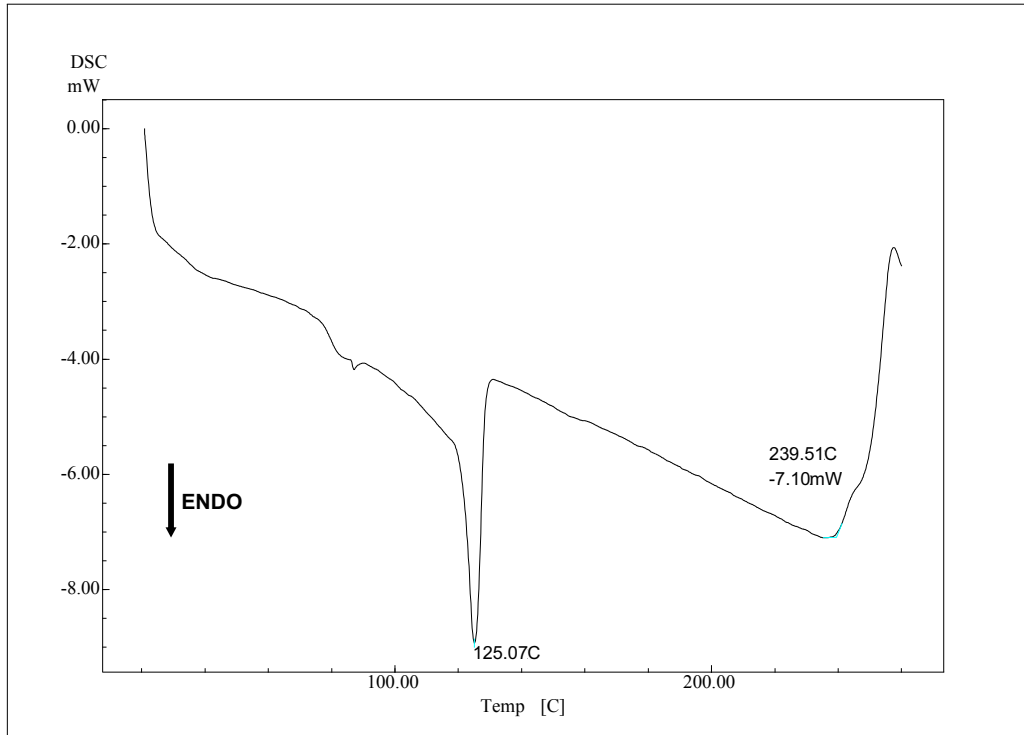


Figura IV.11: Curva DSC para a amostra XLPEB2 envelhecida por 1000 horas.

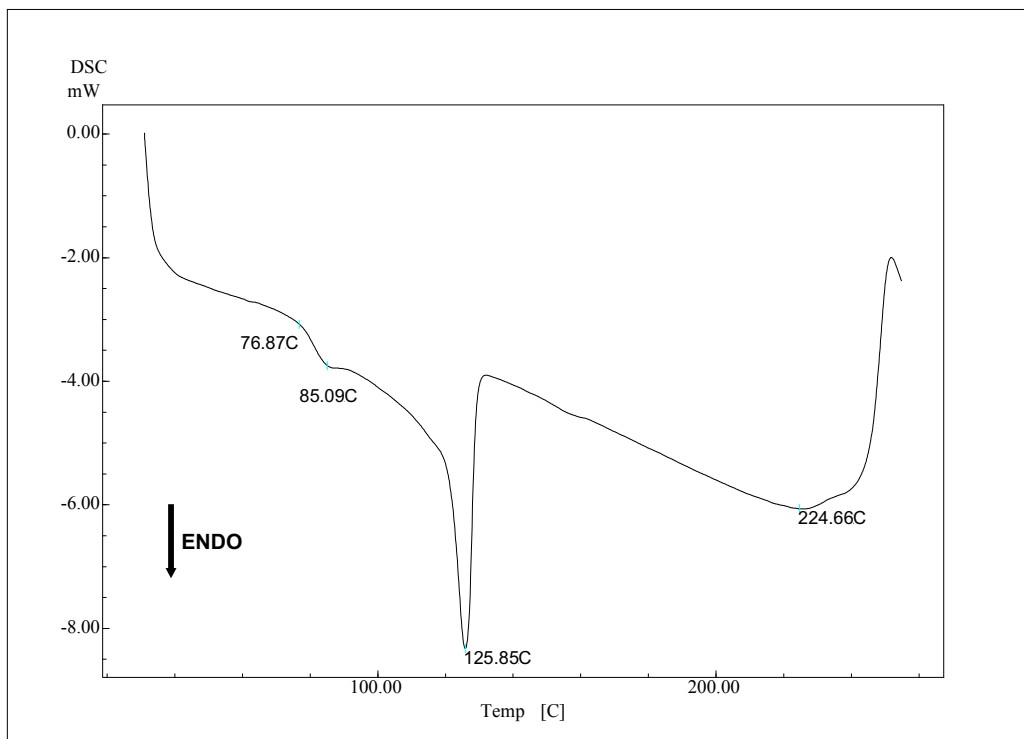


Figura IV.12: Curva DSC para a amostra XLPEB2 envelhecida por 2000 horas.

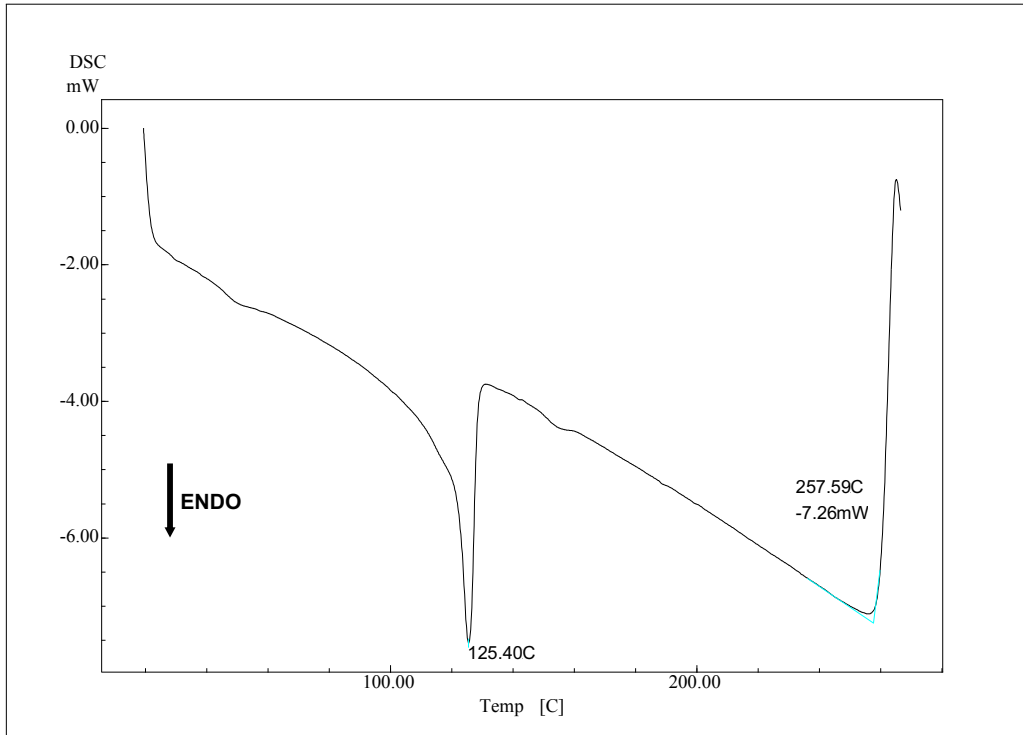


Figura IV.13: Curva DSC para a amostra XLPEB3.

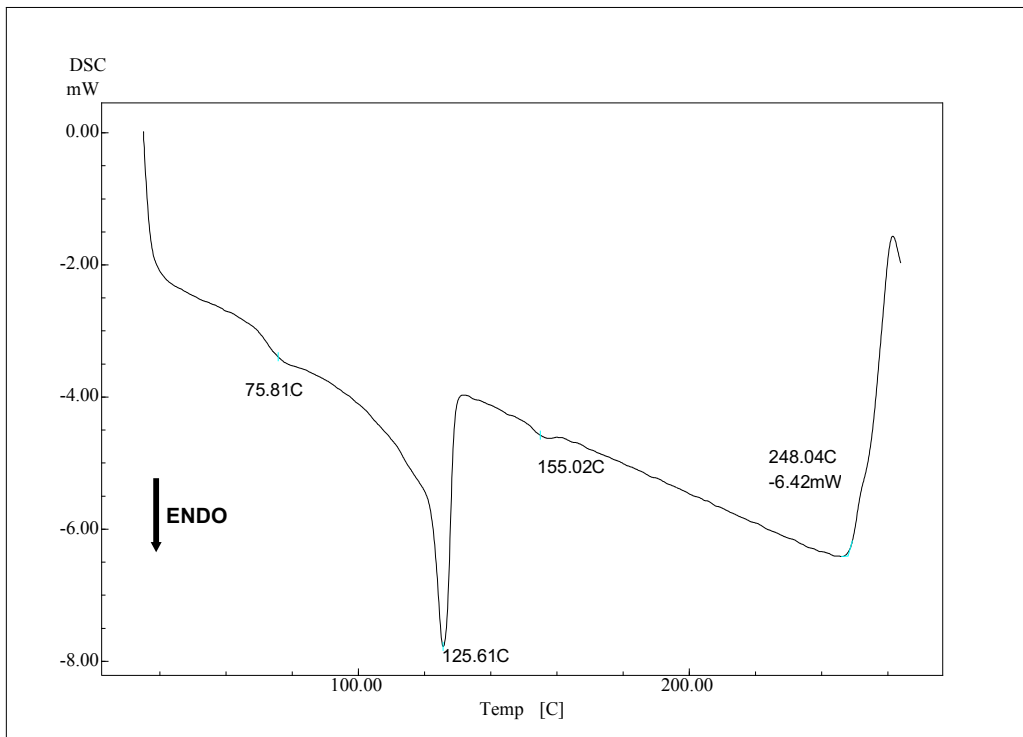


Figura IV.14: Curva DSC para a amostra XLPEB3 envelhecida por 1000 horas.

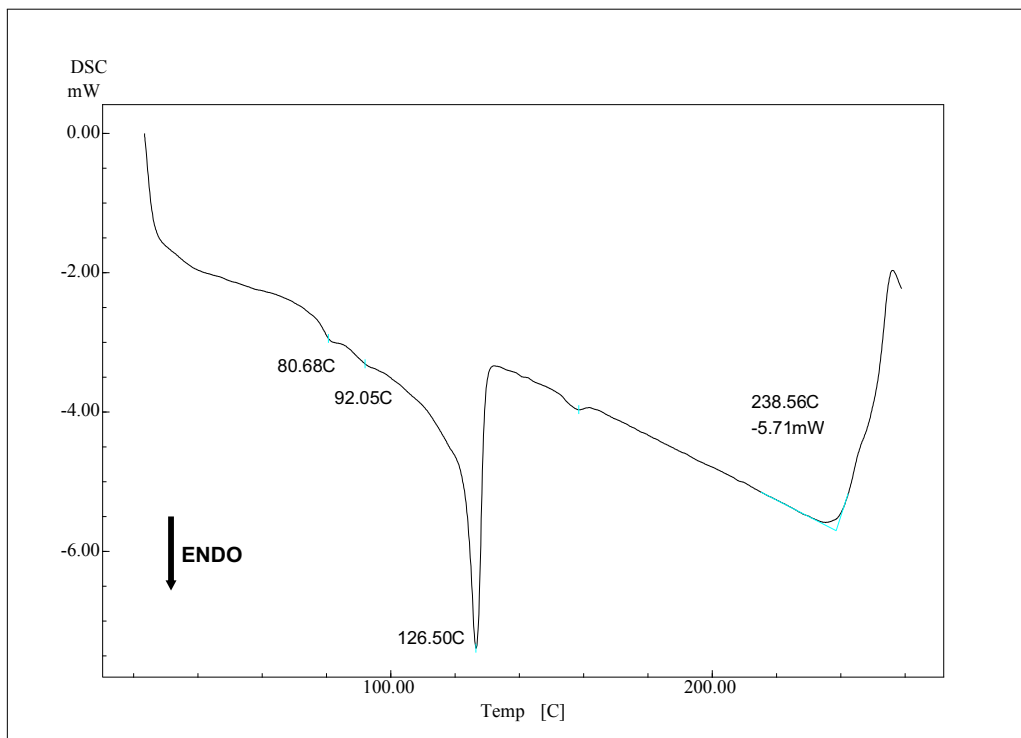


Figura IV.15: Curva DSC para a amostra XLPEB3 envelhecida por 2000 horas.

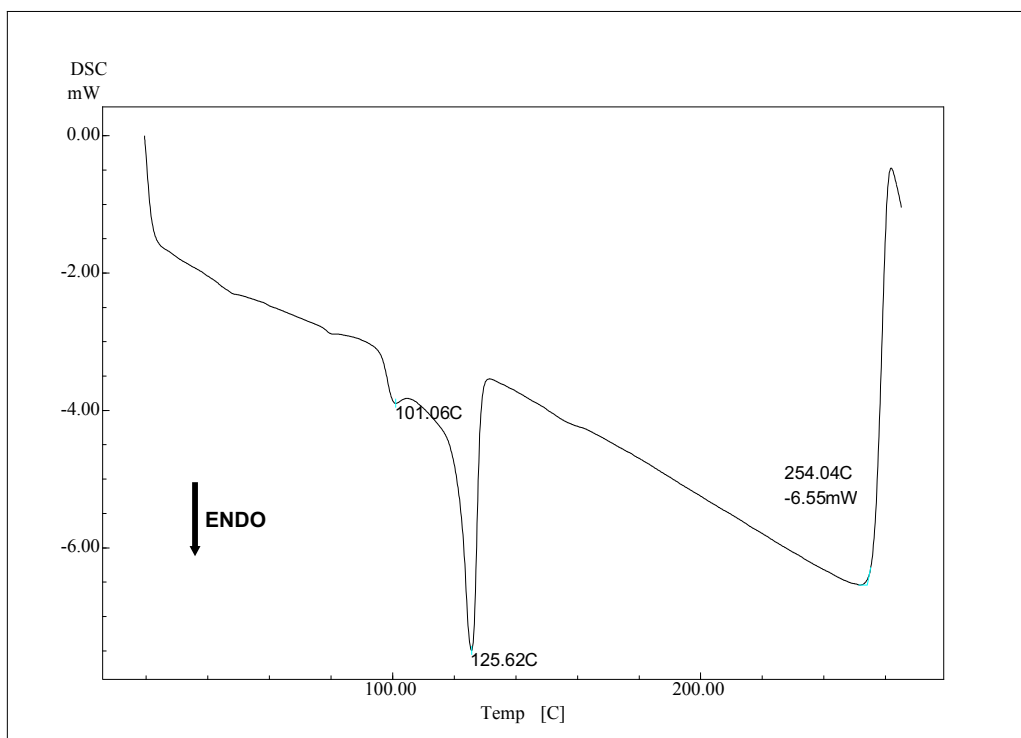


Figura IV.16: Curva DSC para a amostra XLPE0T.

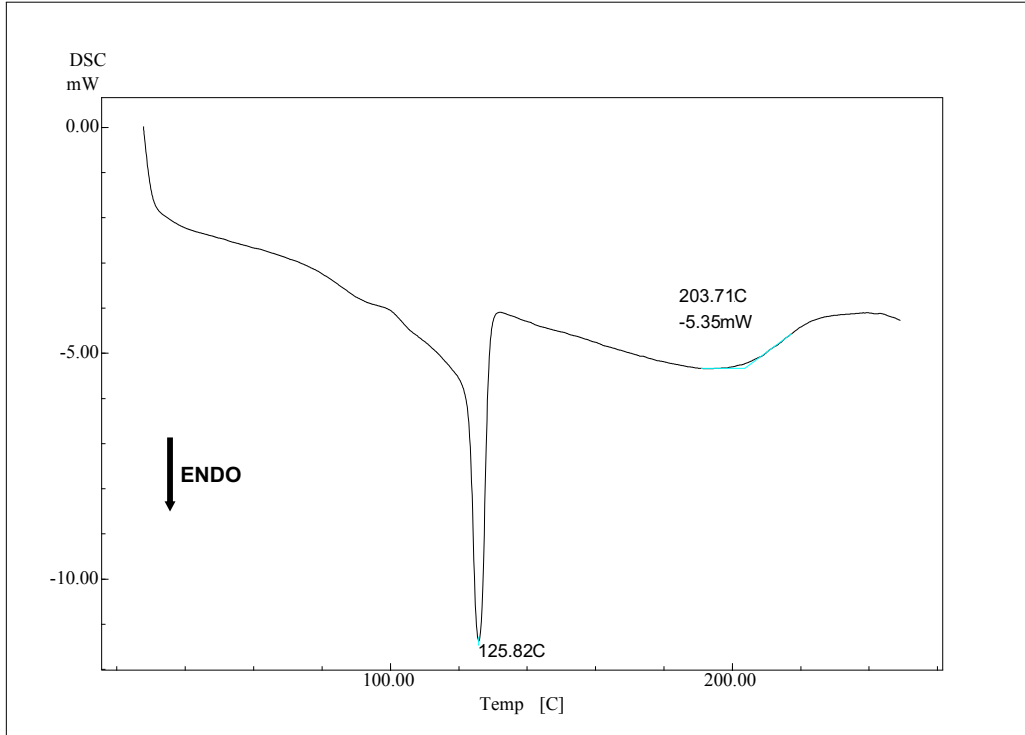


Figura IV.17: Curva DSC para a amostra XLPE0T envelhecida por 1000 horas.

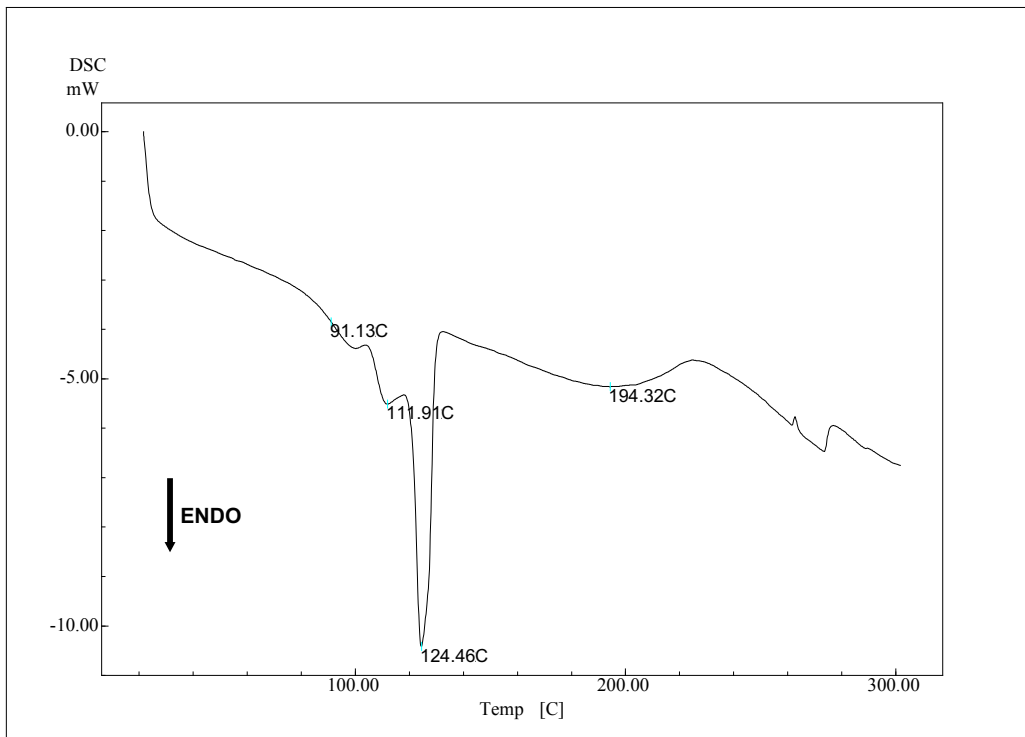


Figura IV.18: Curva DSC para a amostra XLPE0T envelhecida por 2000 horas.

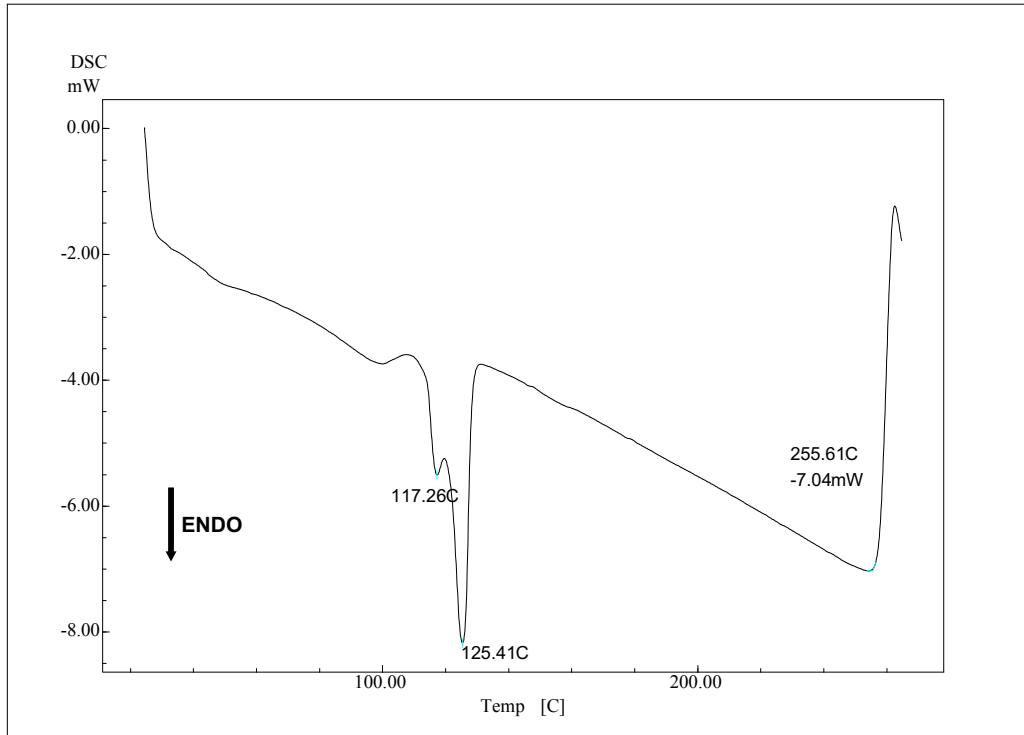


Figura IV.19: Curva DSC para a amostra XLPEA2T.

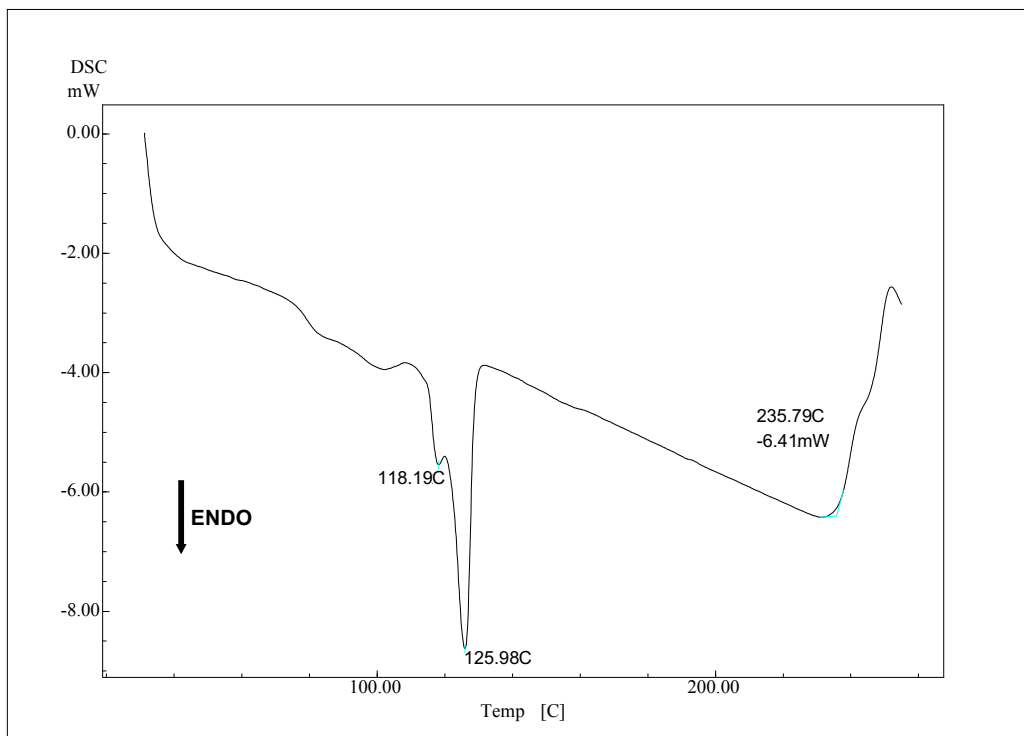


Figura IV.20: Curva DSC para a amostra XLPEA2T envelhecida por 1000 horas.

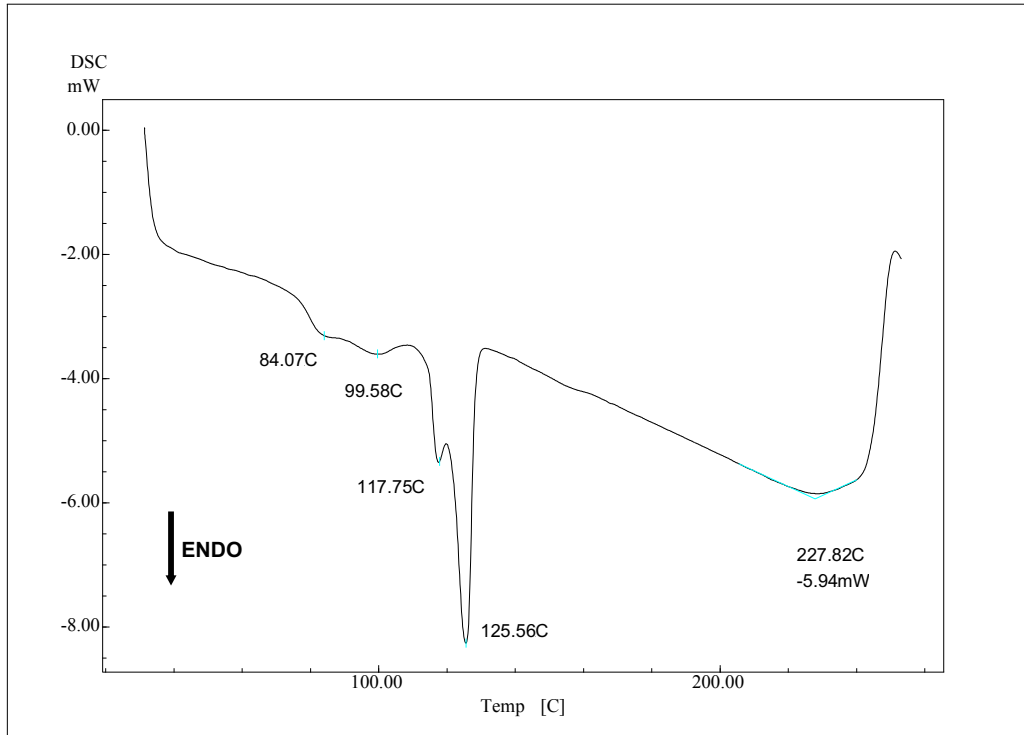


Figura IV.21: Curva DSC para a amostra XLPEA2T envelhecida por 2000 horas.

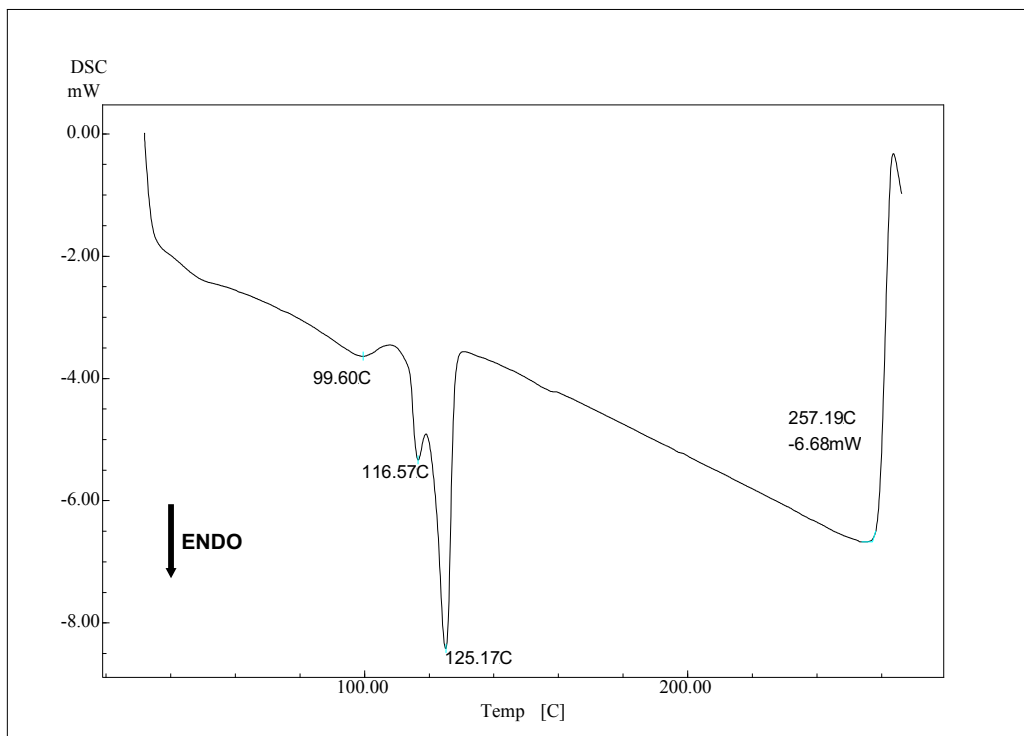


Figura IV.22: Curva DSC para a amostra XLPEA3T.

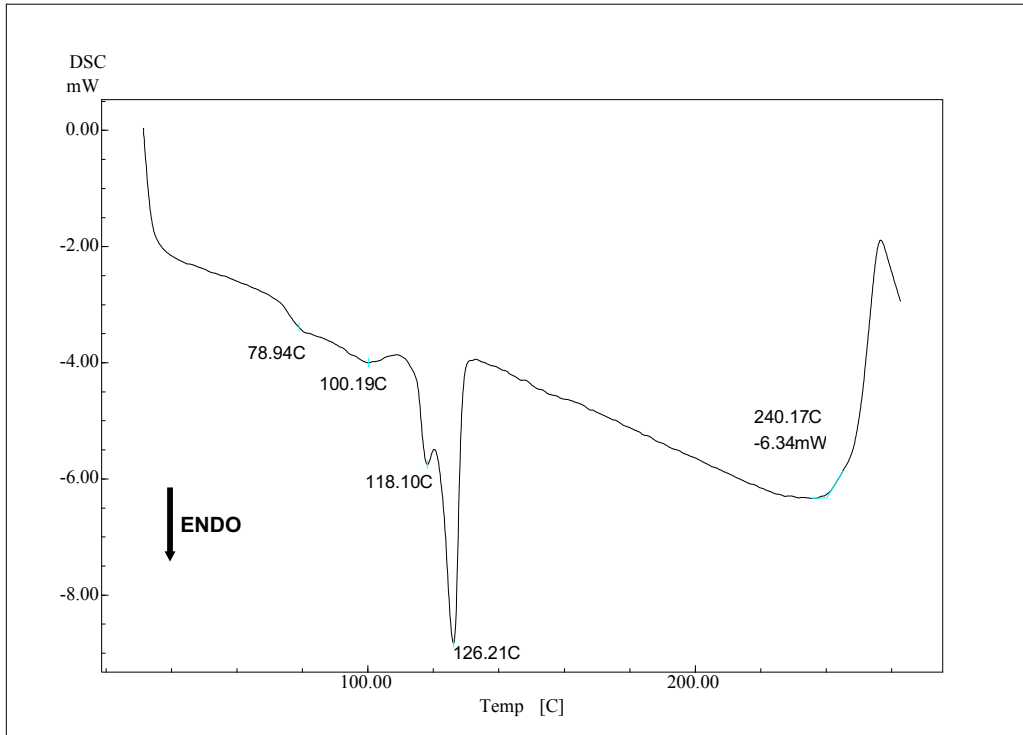


Figura IV.23: Curva DSC para a amostra XLPEA3T envelhecida por 1000 horas.

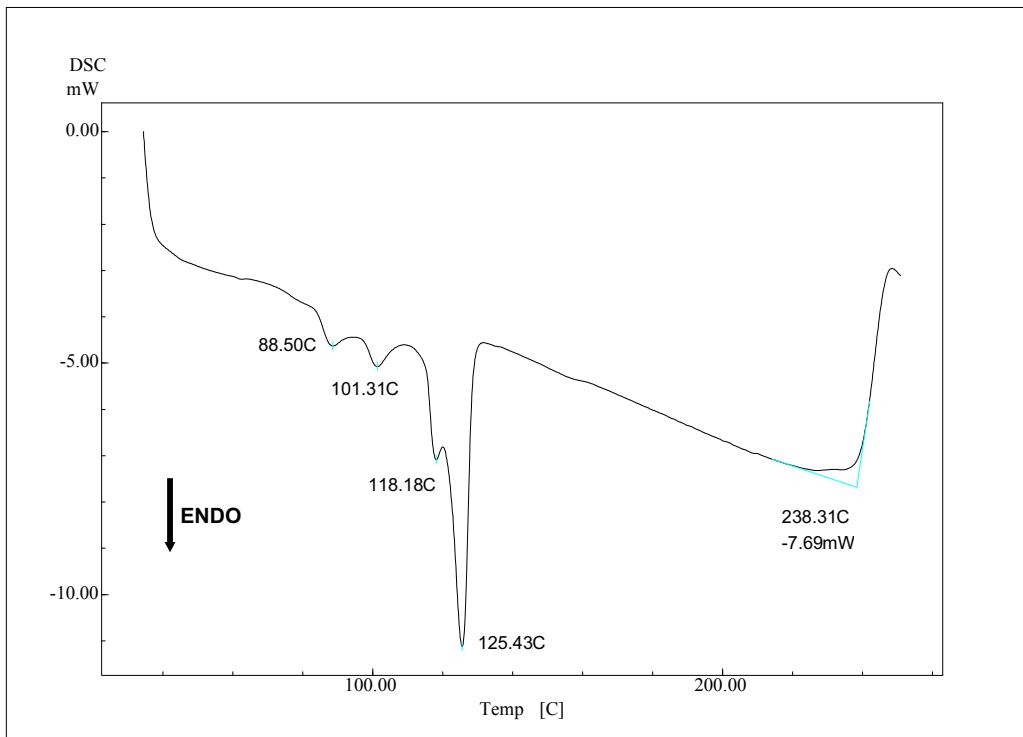


Figura IV.24: Curva DSC para a amostra XLPEA3T envelhecida por 2000 horas.

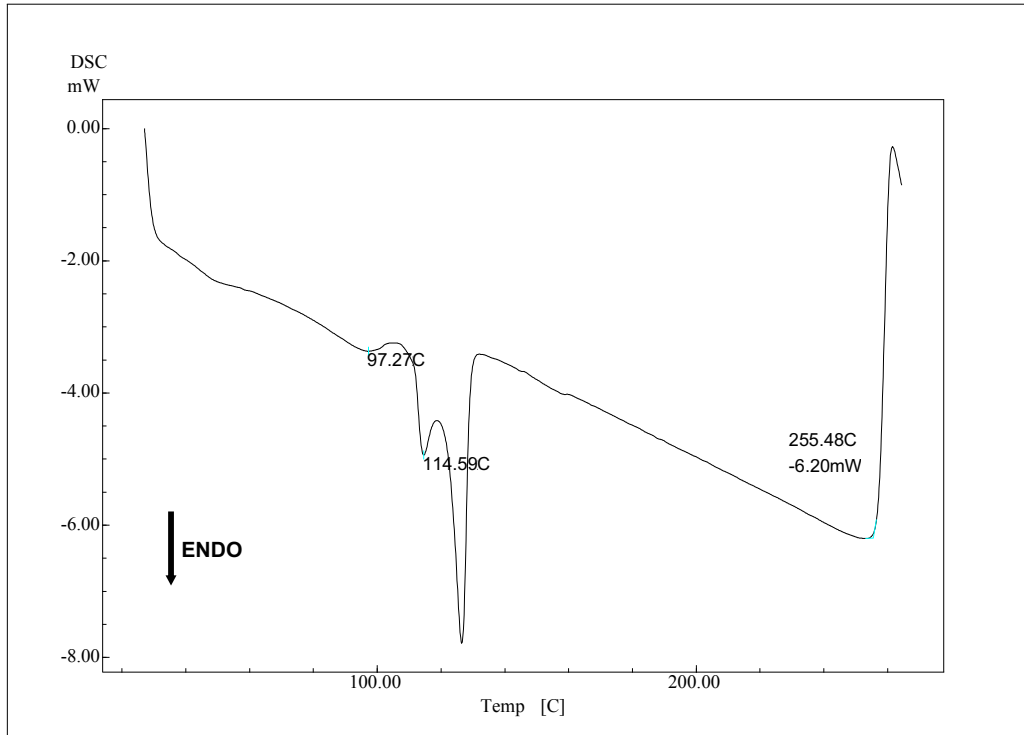


Figura IV.25: Curva DSC para a amostra XLPEB2T.

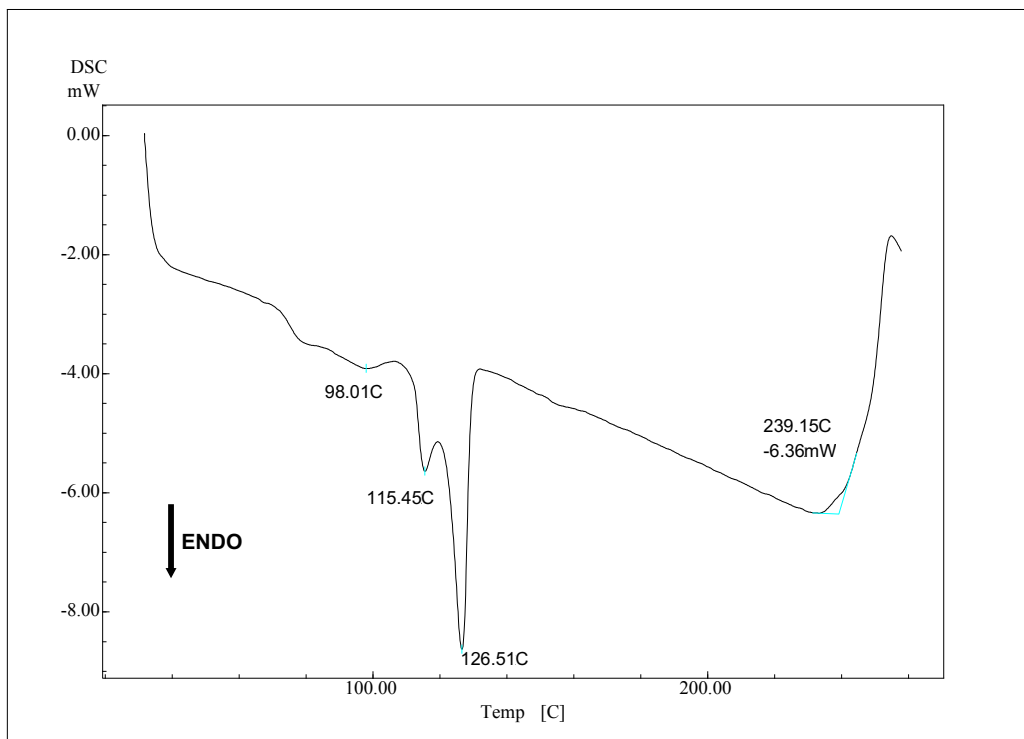


Figura IV.26: Curva DSC para a amostra XLPEB2T envelhecida por 1000 horas.

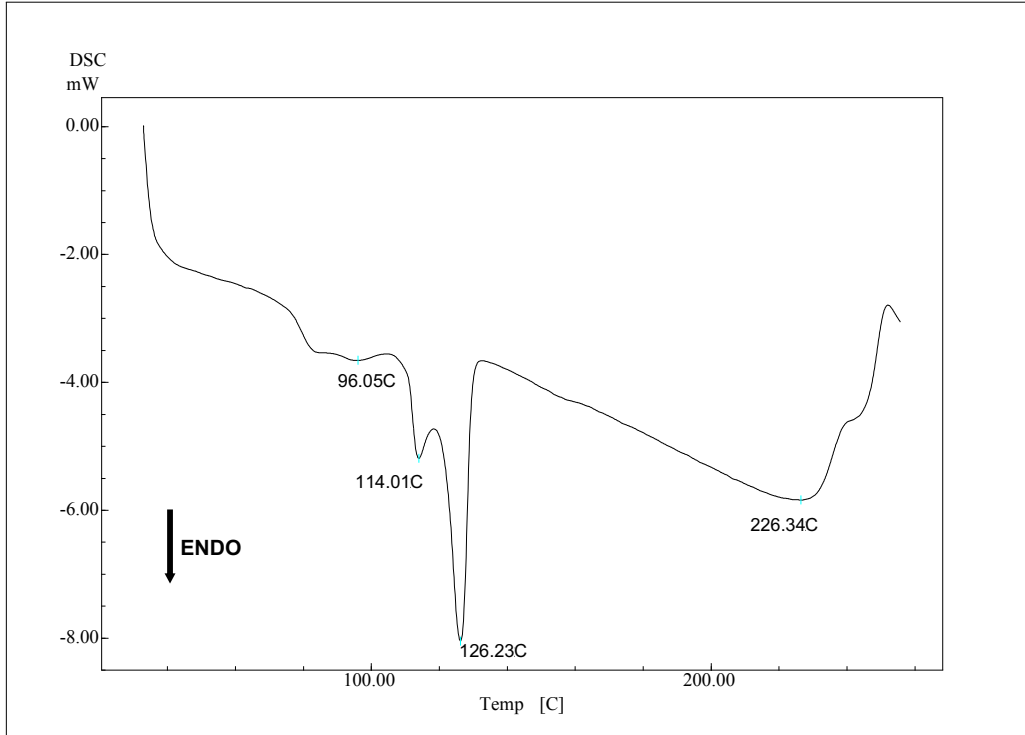


Figura IV.27: Curva DSC para a amostra XLPEB2T envelhecida por 2000 horas.

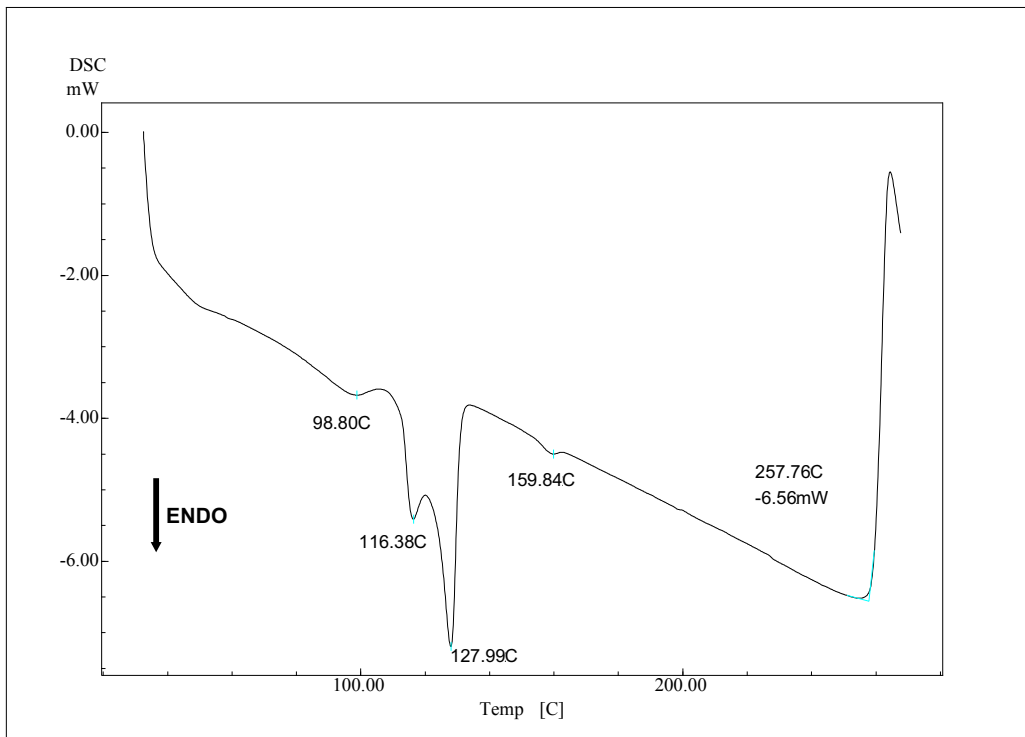


Figura IV.28: Curva DSC para a amostra XLPEB3T.

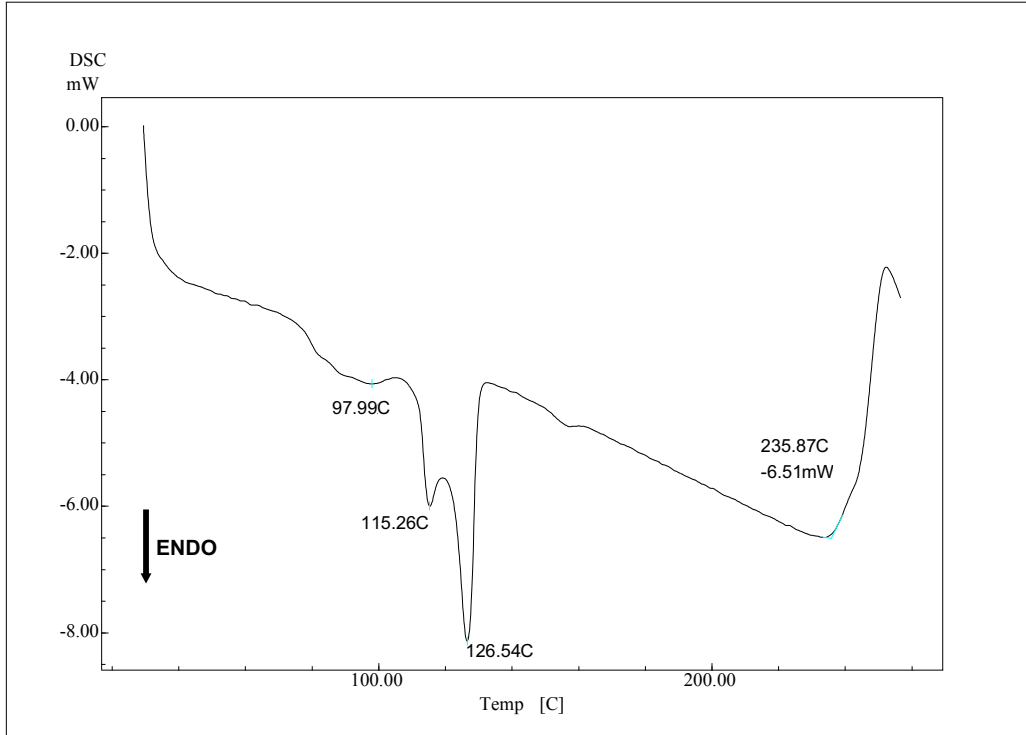


Figura IV.29: Curva DSC para a amostra XLPEB3T envelhecida por 1000 horas.

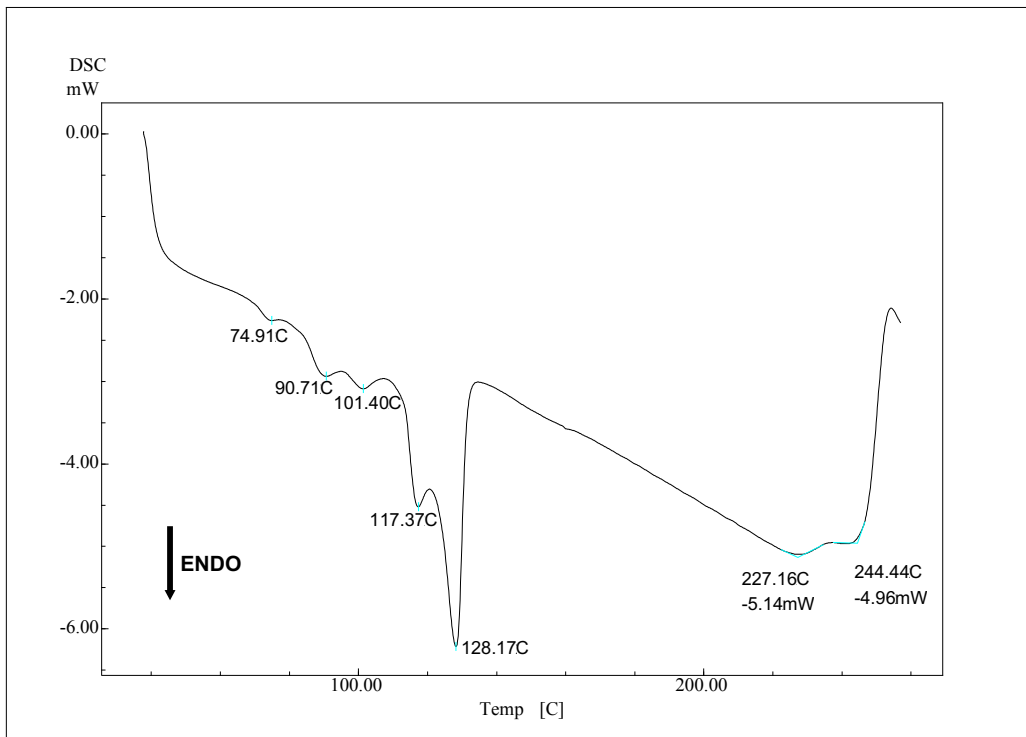


Figura IV.30: Curva DSC para a amostra XLPEB3T envelhecida por 2000 horas.

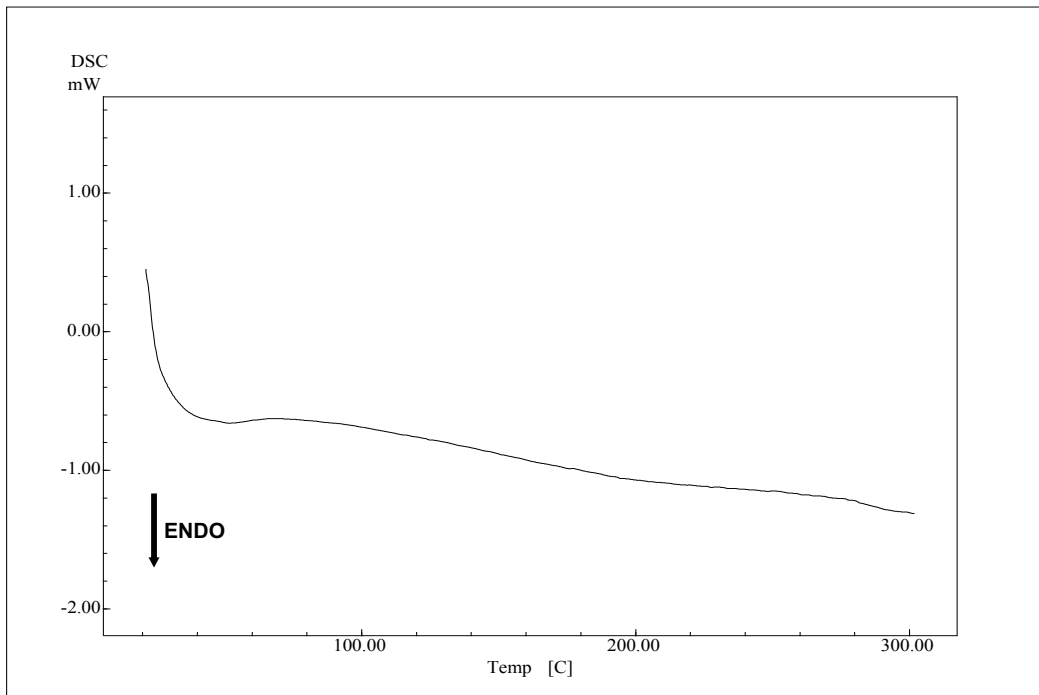


Figura IV.31: Curva DSC para uma amostra de dióxido de titânio.