

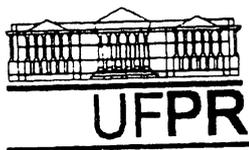
RENATO DE ARRUDA PENTEADO NETO

DIFUSÃO DE ÍONS EM FILMES DE POLIETILENO

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre. Curso de Pós-Graduação em Física, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Renê Robert.

CURITIBA
1996



Ministério da Educação e do Desporto
Universidade Federal do Paraná
Setor de Ciências Exatas
Curso de Pós-Graduação em Física

ATA DA DEFESA DE TESE DE MESTRADO DO SR. RENATO ARRUDA PENTEADO NETO

TÍTULO DA TESE: "DIFUSÃO DE ÍONS EM FILMES DE POLIETILENO"

Em sessão pública de Defesa de Tese, iniciada as quatorze horas e trinta minutos, nesta data, após um Seminário sobre o assunto da Tese e arguição pela Banca, esta decidiu atribuir Conceito A.

Curitiba, 17 de dezembro de 1996

Banca Examinadora:

**Prof. René Robert
Presidente/Orientador - UFPR**

**Prof. Adhemar Ruvolo Filho
(D.Quim./UFSCAR)**

**Prof. Paulo Cesar do Nascimento Scarpa
(COPEL/LAC)**

**Para Patricia, André e Paula.
Para meus pais, Renato e Carmen.**

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. René Robert, pelo incentivo e pelos conhecimentos transmitidos.

A COPEL e ao LAC, pela oportunidade da realização desse trabalho.

Aos colegas do LAC, pelo apoio prestado.

A Union Carbide, pelo fornecimento dos filmes de polietileno.

A estudante Iliete Mondini, pelo apoio na realização dos trabalhos experimentais.

Ao Dr. Dilip K. Das-Gupta pela sugestão do tema de tese.

Aos professores do Curso de Pós-Graduação em Física na UFPR, pelos ensinamentos oferecidos.

A todas aquelas pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	vii
RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	ix
1 INTRODUÇÃO	1
2 ENVELHECIMENTO, ARBORESCÊNCIA E RUPTURA DIELÉTRICA	6
2.1 ENVELHECIMENTO	6
2.2 ARBORESCÊNCIA	9
2.3 RUPTURA DIELÉTRICA	20
3 DIFUSÃO	26
3.1 CONCEITOS	26
3.2 GRAU DE CRISTALINIDADE E DIFUSÃO	29
3.3 DIFUSÃO DA ÁGUA EM POLÍMEROS.....	30
3.4 O PAPEL DA DIFUSÃO DE ÍONS NAS ARBORESCÊNCIAS COM ÁGUA	32
4 PARTE EXPERIMENTAL	34
4.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS	34
4.2 CARACTERÍSTICAS DO FILME	38
5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	41
5.1 DETERMINAÇÃO DO CAMPO DE RUPTURA DIELÉTRICA.....	41
5.2 MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE.....	43
5.3 CROMATOGRAFIA DE ÍONS	48
6 COMENTÁRIOS E DISCUSSÕES.....	51
6.1 DETERMINAÇÃO DAS ENERGIAS DE ATIVAÇÃO.....	51
6.2 ANÁLISES TÉRMICAS	53
6.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA	56
6.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO	65
6.4.1 CÁLCULO DA ESPESSURA DO FILME ATRAVÉS DAS FRANJAS DO ESPECTRO INFRAVERMELHO	73
6.5 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	74
6.6 REPRESENTAÇÃO MATEMÁTICA DA DIFUSÃO	78
7 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	86
7.1 CONCLUSÕES	86
7.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	88
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	90

LISTA DE FIGURAS

1.1	Representação de rede de distribuição compacta e convencional.....	03
2.1	Arborescência no interior de um cabo isolado.....	10
3.1	Fase amorfa e defeitos cristalinos.....	30
3.2	Coordenadas de difusão.....	31
4.1	Dimensões da câmara de vidro.....	37
4.2	Foto da câmara de vidro usada para difusão.....	37
4.3	Foto da câmara de vidro. Detalhe dos eletrodos de aço	37
4.4	Banho térmico com a câmara de vidro em seu interior.....	38
4.5	Banho térmico. Ponte e célula p/ med. da condutividade.....	38
5.1	Imagem de ruptura dielétrica em um filme.	42
5.2	Imagem de ruptura dielétrica em um filme.	42
5.3	Difusão a 40°C.....	44
5.4	Difusão a 50°C.....	45
5.5	Difusão a 60°C.....	45
5.6	Filmes expostos a 40, 50 e 60 °C e campo de 0,70 kV/mm.....	46
5.7	Filmes expostos a 40, 50 e 60 °C, sem campo elétrico.....	47
5.8	Resultados de difusão a 40 °C.....	48
6.1	Difusão sob temperatura e campo.....	52
6.2	Difusão sob temperatura.....	53
6.3	DSC de um filme original.....	54
6.4	DSC de um filme tratado termicamente.....	55
6.5	DSC de um filme sujeito a difusão a 40 °C e a um campo de 3,50 kV/mm por 50 dias.....	56

6.6	Imagem da superfície de um filme original.....	57
6.7	Imagem de um filme original.....	58
6.8	Imagem de um filme original. Detalhe de sua superfície.....	58
6.9	Imagem de uma região do filme original.....	59
6.10	Imagem do filme exposto à difusão por 50 dias, a 40 °C, sob campo alternado de 3,50 kV/mm.	59
6.11	Imagem de filme exposto à difusão por 50 dias, a 40 °C, sob campo alternado de 3,50 kV/mm.	60
6.12	Imagem de filme exposto à difusão por 50 dias, a 40 °C, sob campo alternado de 3,50 kV/mm.....	61
6.13	Resultado da determinação, por raios X, após a difusão.....	62
6.14	Filme após a difusão por 50 dias, a 40 °C, sob campo de 3,50 kV/mm.....	63
6.15	Det. por raios X, dos elementos presentes no filme após a difusão por 50 dias, a 40 °C, sob campo 3,50 kV/mm.....	64
6.16	Espectro I.V. de três amostras de LDPE.....	66
6.17	Detalhe da fig. 6.16, na faixa de 1900 e 1600 cm ⁻¹	68
6.18	Espectro de infravermelho.....	70
6.19	Espectros de I.V. (800 a 1250 cm ⁻¹)	71
6.20	Espectros de infravermelho (3150 a 3850 cm ⁻¹)	72
6.21	Filme cuja espessura foi medida por infravermelho.....	74
6.22	Espectro de raio X de um filme original.....	75
6.23	Filme que recebeu tratamento térmico.....	76
6.24	Filme submetido a difusão por 39 dias a 50°C.....	77
6.25	Difusão a 40 °C, por 65 dias, com campo de 0,7 kV/mm.....	81
6.26	Difusão a 40 °C, pelo período de 65 dias, sem campo.....	82
6.27	Difusão a 50 °C, por 65 dias, com campo de 0,70 kV/mm.....	82
6.28	Difusão a 50 °C, pelo período de 65 dias, sem campo.....	83
6.29	Difusão a 60 °C, por 65 dias, com campo de 0,7 kV/mm.....	83
6.30	Difusão a 60 °C, pelo período de 65 dias, sem campo.....	84
6.31	Difusão a 40 °C, por 130 dias, com campo de 1,75 kV/mm.....	85
6.32	Difusão a 40 °C, por 49 dias, com campo de 3,50 kV/mm.....	85

LISTA DE TABELAS

4.1	Propriedades da resina utilizada na fabricação do filme.....	39
5.1	Cromatografia de íons. Difusão na presença de Na_3PO_4	49
5.2	Cromatografia de íons. Difusão em água.	49
6.1	Dados do filme original obtidos por difrat. de raios X.....	76
6.2	Dados do filme tratado termicamente, obtidos por difrat. de raios X.....	77
6.3	Dados do filme submetido a difusão, obtidos por difrat. de raios X.....	78
6.4	Valores das constantes A, B e C.....	80

RESUMO

O fenômeno da arborescência em materiais dielétricos sólidos, mais especificamente em cabos elétricos isolados, é considerado um dos principais geradores de falhas no que diz respeito a seu comportamento elétrico.

A difusão de íons nos referidos materiais é considerada um dos fatores que concorrem para o aparecimento dessas falhas.

O objetivo deste trabalho é o estudo da difusão de íons em filmes de polietileno em soluções aquosas, na presença e na ausência de campos elétricos alternados, em diferentes temperaturas.

Como resultado, são calculadas as energias de ativação para os processos de difusão; são apresentados e comentados os resultados experimentais; é sugerida uma equação empírica que ajusta os dados experimentais em um intervalo de confiança de 95%; e são adotadas técnicas de caracterização de materiais através das quais procura-se avaliar as modificações nos filmes, ocorridas em função do processo de difusão. As técnicas adotadas foram a espectroscopia de infravermelho, a difratometria de Raios X, a microscopia eletrônica de varredura e as análises térmicas por calorimetria diferencial de varredura (DSC).

ABSTRACT

Water Treeing has been considered the most important ageing phenomenon in medium voltage extruded insulations.

Ion diffusion has been recognized as one of the main processes in the initiation and growth of Water Trees.

The study of ion diffusion through polyethylene films in humid environment (water and water electrolytes solutions) has been carried out. Samples have been exposed to different temperatures in the absence and in the presence of an alternating electric field.

Results are discussed and an empirical equation to fit the experimental data is suggested. In order to evaluate changes in polyethylene some characterization techniques such as Infrared (IR) spectroscopy, X-Ray analysis, microscopy and Differential Scanning Calorimetry (DSC) have been adopted.

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros são macromoléculas obtidas através da combinação de um alto número de moléculas menores, denominadas monômeros. O homem vem-se utilizando de polímeros orgânicos desde os primórdios de sua existência através do uso do couro, da lã, do algodão e da madeira, empregados para sua vestimenta e moradia. Posteriormente, quando a civilização alcançou cotas de maior desenvolvimento, o homem utilizou polímeros orgânicos para outras finalidades, como a fabricação papel, através da celulose e ampliou o emprego de fibras de natureza proteica para fabricar tecidos, cordas e fios, assim como colas e resinas poliméricas. Em 1908 teve lugar o nascimento da indústria dos plásticos sintéticos, com o descobrimento, por Leo H. Baekeland, da baquelite [Mateo et al. 1992], um composto polimérico inteiramente sintetizado pelo homem.

Durante a Segunda Guerra Mundial o processo de pesquisa no assunto foi acelerado, e chegou-se a estabelecer conexões relevantes entre os aspectos teóricos e práticos que envolvem o tema. Desde então os avanços tecnológicos e a conseqüente utilização de polímeros sintéticos, têm assumido um papel cada vez mais importante na vida humana. A área de polímeros constitui um campo de interesse para físicos, químicos, engenheiros, bioquímicos, etc, tanto pelas implicações científicas, como pelas possibilidades de emprego dos materiais nas diversas atividades. Os materiais poliméricos sintéticos são empregados em quase todos os setores, como a construção civil, agricultura, atividade automotiva, embalagens, indústria aeroespacial, brinquedos, bens de consumo e vestuário [Ashby et al. 1988].

Em Eletrotécnica é amplo o emprego de materiais poliméricos sintéticos. Tais materiais oferecem confiabilidade técnica aceitável, na condição de dielétricos, e apresentam uma relação custo-benefício vantajosa, se comparados a outros dielétricos tradicionalmente aplicados, como por exemplo polímeros não sintetizados e de origem orgânica. Por essa razão seu comportamento como dielétrico atrai a atenção de um grande número de instituições, que vêm investindo vultosos recursos no estudo de seu desempenho. A aplicação desses materiais é ampla na isolação de máquinas elétricas, transformadores, disjuntores, cabos, etc.

Os cabos elétricos isolados têm representado uma parcela de significativa importância no uso desses materiais. Desde algumas décadas vêm sendo utilizados na distribuição da energia elétrica e, mais recentemente, sua aplicação na condição de cabos cobertos e pré-reunidos se faz presente em redes aéreas de distribuição, intituladas redes compactas, em substituição às redes convencionais[Caron 1996, Oliveira 1996]. Essa aplicação procura atender as exigências do mercado, no que diz respeito a um fornecimento de energia de melhor qualidade e confiabilidade, e cumprir os requisitos ambientais, cada vez mais intensos, principalmente em regiões arborizadas. No Brasil, mais notadamente nas regiões Sudeste e Sul, a adoção desse tipo de rede vem-se intensificando, razão pela qual reveste-se de importância o conhecimento do desempenho do material que compõe o isolamento desses cabos, frente aos agentes que atuam sobre seu envelhecimento, dentre os quais destacam-se a ação do campo elétrico, da temperatura, da água e vapores, efeitos da radiação, [Penteado et al. 1995] assim como esforços mecânicos. Via de regra, os cabos são

expostos à ação simultânea desses agentes. A figura 1.1 mostra a representação esquemática de rede de distribuição compacta (a) e convencional (b).

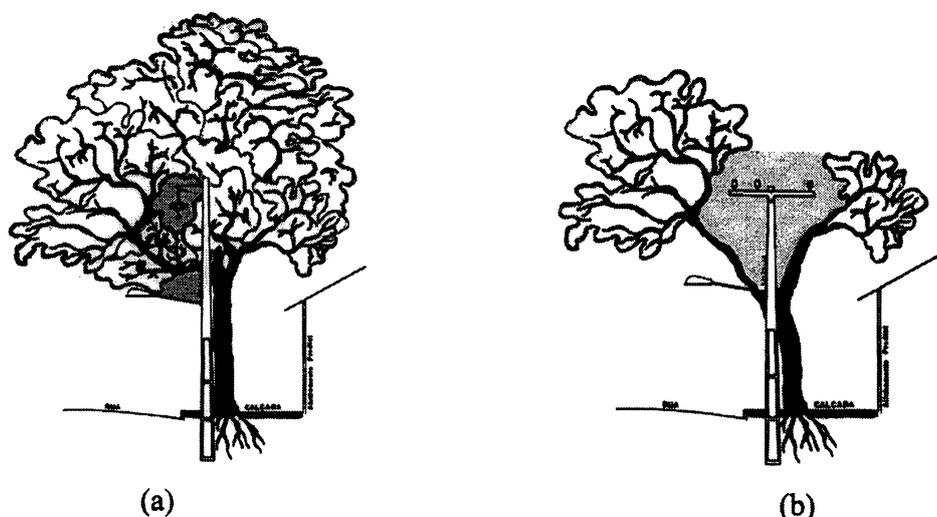


Figura 1.1 - Representação de rede de distribuição compacta (a) e convencional (b), onde pode ser observada a redução do túnel de poda da árvore [Caron 1996].

O fenômeno considerado como o principal fator de redução da rigidez dielétrica de cabos elétricos isolados é a Arborescência com Água (*Water Treeing*). As Arborescências com Água têm demandado significativos esforços de pesquisas, que visam o entendimento de sua geração e de seu subsequente desenvolvimento. Na atualidade o assunto ainda é um tema em aberto, e é consenso entre os pesquisadores que seu entendimento, agora, aproxima-se de seu nível molecular, condição na qual a natureza química fundamental do fenômeno deverá ser revelada [Xu et al. 1994a].

Dentre os modelos que visam explicar o fenômeno destaca-se, atualmente, o modelo KEMA [Ross et al. 1990, Steennis et al. 1990, Ross et al. 1992, Ross 1993] que atribui a três fatores as causas do aparecimento e do crescimento das Arborescências com Água: a oxidação, a quebra de cadeias e a difusão.

O presente trabalho foi concebido com a finalidade de estudar um desses fatores, ou seja a difusão de íons. O objetivo é o estudo da difusão de íons em filmes de polietileno submetidos a ação da temperatura e de campos elétricos alternados, expostos a um ambiente úmido com a presença de eletrólitos à base de água e fosfato de sódio tribásico ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Essas condições tendem a se aproximar a algumas daquelas às quais o cabo é exposto quando em operação. O trabalho foi também conduzido no sentido de procurar encontrar um modelo matemático que represente os resultados experimentais obtidos.

O capítulo 2 traz um breve comentário sobre envelhecimento em dielétricos; apresenta conceitos e o estado da arte no que diz respeito a arborescência; e tece considerações sobre o fenômeno de ruptura dielétrica.

O capítulo 3 é voltado à difusão, as leis que a determinam, aspectos de difusão da água em polímeros e a relação entre a difusão e as Arborescências com Água.

A parte experimental consta do capítulo 4, e os resultados estão no capítulo 5.

Comentários e discussões constam do capítulo 6, no qual técnicas de caracterização de materiais são exploradas e onde é sugerida uma equação matemática para definir o processo. As técnicas de caracterização empregadas nesse trabalho são a espectroscopia de infravermelho, difratometria de Raio X, microscopia eletrônica de varredura e calorimetria diferencial de varredura (DSC).

O último capítulo é dedicado a apresentação das conclusões do trabalho e de um conjunto de sugestões para trabalhos futuros.

Os objetivos inicialmente traçados nesse trabalho foram atingidos, tendo em vista que foram determinadas curvas de difusão em três diferentes temperaturas, na presença e na ausência do campo elétrico; que foi determinada uma equação empírica que representa o fenômeno experimental dentro de um intervalo de confiança de 95%; e que parte dos resultados são explicados com o apoio das diversas técnicas de análise utilizadas. O trabalho enfoca alguns aspectos que não constam da literatura disponível no assunto, até onde temos conhecimento. Destacam-se, nesse ponto, os dados de difusão em filmes de polietileno com eletrólito líquido, na presença de campos elétricos alternados; cálculos das energias de ativação para essa condição; a determinação dos campos de ruptura dielétrica de filmes em eletrólitos líquidos, e o comportamento de um filme de polietileno envelhecido sob a presença campo elétrico alternado e de Na_3PO_4 .

2 ENVELHECIMENTO, ARBORESCÊNCIA E RUPTURA DIELÉTRICA

2.1 ENVELHECIMENTO

Envelhecimento de um dielétrico é definido como sendo a variação do comportamento de suas propriedades ao longo do tempo. É caracterizado [IEC 505 1975] através de uma mudança prejudicial e irreversível no desempenho de sistemas de isolamento, e por um índice de falha que aumenta com o tempo. Os principais fatores geralmente reconhecidos como causadores do envelhecimento e deterioração de um dielétrico são as solicitações térmicas, elétricas, condições ambientais como a umidade, a presença de vazios e de contaminantes [Shugg 1995]. São dois os processos de envelhecimento que assumem fundamental importância no desempenho de materiais dielétricos poliméricos, por influenciarem diretamente na probabilidade de uma ruptura dielétrica (*breakdown*) do material: o envelhecimento físico e o químico [Dissado et al. 1983, Duchateau et al. 1995] que são, sucintamente, comentados à seguir.

O envelhecimento físico é usualmente descrito em termos de um aumento no volume livre. O volume livre é a diferença entre o volume ocupado por um polímero líquido ou amorfo a uma determinada temperatura, e o volume que a mesma substância ocupa no zero absoluto. O volume livre aumenta proporcionalmente com a temperatura, em função do aumento da amplitude das oscilações não-harmônicas de átomos, grupo de átomos e moléculas do sistema, e com a formação de microvazios os quais, quando em equilíbrio, são uniformemente distribuídos em todo o volume da amostra [Zaikov 1988].

A ruptura dielétrica pode ser influenciada pelo movimento de portadores de carga através de vazios no material, oriundos do volume livre. Sua existência pressupõe que espaços da ordem de nanômetros podem estar presentes e distribuídos randomicamente através do material [Nelson 1983]. Essas microcavidades podem ser geradas em situações nas quais os isolantes são expostos a uma elevação de temperatura com a conseqüente fusão de pequenas e imperfeitas lamelas cristalinas, seguida por um resfriamento subsequente, possibilitando uma série de processos que incluem a recristalização e a redução nas dimensões das lamelas. No caso do polietileno, temperaturas da ordem de 90 °C podem acelerar a produção de tais microcavidades. Uma combinação dos fatores de envelhecimento [Scarpa 1995] apresentados pode ocorrer, conduzindo, no caso da isolação em polietileno, a um aumento do volume livre e defeitos locais, assim como um rearranjo de lamelas.

O envelhecimento químico usualmente provém da formação de radicais livres. Radicais livres são quimicamente muito reativos e levam à propagação de uma quebra de cadeias, ou à formação de uma rede de reticulação, via reações em cadeia. A estabilidade química da isolação polimérica é função da temperatura do material. O início do processo de envelhecimento químico pode ter origem térmica, oxidativa, absorção de radiações (ultravioleta ou ionizante), ou mecânica, e são sucintamente descritas a seguir.

As reações de ordem térmica podem ser geradas pela corrente elétrica cuja passagem provoca dissipação de calor. O início através da oxidação pode ocorrer quimicamente via produtos secundários (sub-produtos) provenientes do processo

de polimerização, catalisados por íons metálicos. Foto-oxidação pode ocorrer através da ação de radiação ultravioleta sobre as cadeias poliméricas [Penteado 1994, Robert et al. 1995, Jonsson et al. 1996], assim como a ação de radiações ionizantes como os raios X e γ [Chen 1991] que produzem rápida degradação nos polímeros. O início de origem mecânica pode ser causado por qualquer das formas de forças mecânicas oriundas do processamento do polímero, e ocorre em regiões onde é passível a ocorrência de uma quebra de cadeias. Esse mecanismo representa uma forma interessante na qual a geração de volumes livres e quebra de cadeias podem ser interligadas para produzir degradação no polímero. A hidrólise, onde íons são gerados através da reação com íons hidrogênio ou hidroxilas, produzidos pela dissociação da água, é outro tipo de envelhecimento químico.

Resumos sobre o assunto têm sido elaborados, apresentando modelos de envelhecimento e de envelhecimento acelerado [Cygan et al. 1990, Montanari 1993, Bosma et al. 1995]; tratamento estatístico para casos onde o envelhecimento é provocado por um único tipo ou pela combinação entre vários tipos de solicitação [Stone 1993]; envelhecimento em cabos elétricos isolados [Bruning 1993, Dang et al. 1996]; em equipamentos de geração, transformação e motores elétricos [Bernstein 1993, Kimura 1995]; em isoladores compósitos, disjuntores isolados a gás SF₆, e isolamento à base de papel e óleo [Tanaka et al. 1993].

Apesar da degradação física e química ocorrerem na ausência de campos elétricos, elas podem ser aceleradas por esses campos [David et al. 1995]. Formas severas de degradação são de origem elétrica, dentre as quais destacam-se as

descargas parciais e as arborescências. A degradação associada a esses processos de envelhecimento é denominada de baixo nível porque as tensões elétricas necessárias para que se desenvolvam podem ser de várias ordens de magnitude inferiores à tensão de ruptura do material.

2.2 ARBORESCÊNCIA

Dentre os mecanismos de envelhecimento sob a ação de campos elétricos, destaca-se a arborescência como um dos principais causadores de defeitos em materiais dielétricos sólidos. O termo é aplicado para o tipo de dano que ocorre em uma seção de um dielétrico submetido a uma solicitação elétrica de modo que, se visível, sua aparência se assemelha à forma de uma árvore e reduz a rigidez ou suportabilidade do material à ruptura elétrica. Podem ocorrer em todas as poliolefinas [Nelson 1983, Steennis et al. 1990] e serem ou não seguidas de uma ruptura dielétrica completa da seção do dielétrico. Em dielétricos sólidos extrudados, é reconhecida como sendo o principal mecanismo de falhas elétricas [Nicholls et al. 1990, Miyashita et al. 1991, Xu et al. 1994a], dentre aquelas que não acontecem subitamente, mas são o resultado de um processo de envelhecimento . A figura 2.1 mostra a ocorrência de arborescência em um cabo isolado, de polietileno.

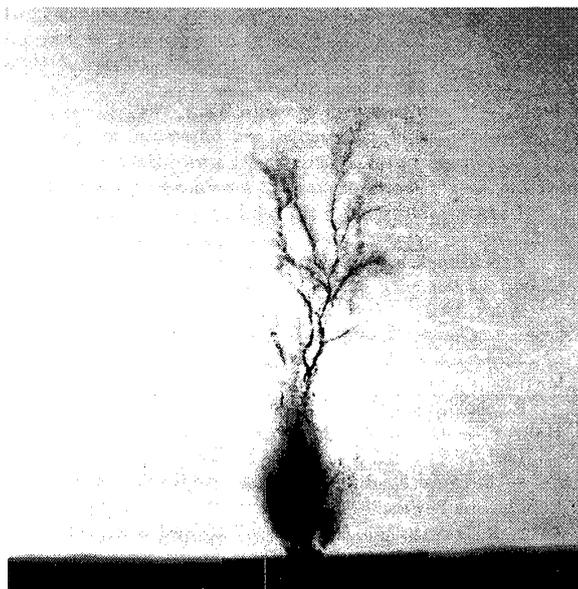


Figura 2.1 - Arborescência no interior de um cabo isolado [Fournié 1986].

O grau de suportabilidade de um dielétrico à ruptura pode ser fortemente afetado pelas características das arborescências [Li et al. 1994] que são classificadas em dois tipos, denominados Arborescência Elétrica e Arborescência com Água (*Water Trees*). A Arborescência Elétrica tem início num ponto de solicitação elétrica elevada e divergente, e progride num dielétrico seco através de descargas parciais [Nelson 1983, Mameri et al. 1995, Montanari 1995]. Segundo a literatura relativa a Arborescência Elétrica, o fenômeno teria sido reconhecido e descrito por volta de 1912 por E. H. Rayner, que relatou uma investigação de ruptura dielétrica na presença de descargas. A propagação da Arborescência Elétrica se faz geralmente no sentido do campo. Sua forma varia de acordo com as condições de ensaio e da natureza do dielétrico. Os tempos de propagação são curtos, variando de alguns segundos a algumas dezenas de minutos. O desenvolvimento da Arborescência Elétrica é, via de regra, acompanhado de descargas parciais mensuráveis e visíveis ao microscópio [Fournié 1986]. Sua

presença é caracterizada pela existência de gás e de fenômenos de luminescência [Nunes et al. 1980], porém a forma como os agentes mecânico, térmico e ambiental afetam esse fenômeno ainda não está claramente definida [David 1995, Varlow et al. 1996]. As Arborescências com Água, por sua vez, progridem num dielétrico exposto a uma solicitação elétrica na presença de umidade, sem descargas elétricas detectáveis. Em geral têm início em vazios e imperfeições no polímero onde o campo elétrico é não-homogêneo. Até o presente momento não está definitivamente entendida a natureza da interação entre a superfície de um polímero, água, íons contaminantes e campo elétrico alternado, e a conseqüente contribuição para a formação e crescimento das Arborescências com Água [Das Gupta et al. 1990]. Têm essa denominação em função da presença ativa da água no processo de degradação. Sua descoberta no polietileno foi publicada e apresentada pela primeira vez por T. Miyashita na Conferência sobre Isolamento Elétrico, em Boston em 1969 [Steennis et al. 1990, Xu et al. 1994a]. Miyashita observou-as no enrolamento estático de motores submersos isolados com polietileno. Publicações subsequentes descreveram a ocorrência do mesmo fenômeno em cabos isolados em Polietileno de Baixa Densidade (LDPE) e Polietileno Reticulado (XLPE) [Shaw et al. 1984, Shaw et al. 1990, Ross et al. 1990, Steennis et al. 1990, Ross et al. 1992]. Diferentemente às Arborescências Elétricas que apresentam canais, elas são difusas, e tendem a desaparecer quando o material é exposto a um processo de secagem, porém voltam a surgir na presença de umidade. Isso sugere que consistem de pequenos caminhos ao longo dos quais a água penetra sob a influência do campo elétrico. As Arborescências com Água

podem ser observadas com a adoção de determinadas técnicas que usam corantes, como o azul de metileno, que permitem sua mais fácil visualização [Ashcraft et al. 1978, Ross et al. 1992]. O material exposto a uma solicitação elétrica e a água, tende a sofrer degradação, fadiga ou fissuras, podendo desta forma dar início as Arborescência com Água. A solicitação, por sua vez, pode ser causada por um vazio, contaminante, ou protuberância na isolação.

As Arborescências com Água são fenômenos de pré-ruptura dielétrica (*pre-breakdown*) e, numa primeira aproximação, uma avaliação da degradação do material pode ser obtida através da medida da quantidade de água contida em cada uma delas [Meyer 1983]. Algumas pesquisas [Raharimalala et al. 1994] mostram que uma causa plausível para a ruptura dielétrica é a ocorrência de um defeito, que pode ser representado pela presença de uma partícula metálica na região próxima as Arborescências com Água. Considerando que as arborescências constituem um meio dielétrico de maior permissividade que o corpo do material, seu aparecimento muda a distribuição do campo elétrico e este campo, no ponto do referido defeito, pode ser aumentado conduzindo a ruptura dielétrica. O risco depende do teor de água e das dimensões das Arborescências com Água. Quanto maior o teor de água, maior a permissividade e maior o risco. O fenômeno é considerado um dos maiores inimigos dos cabos isolados [Miyashita et al. 1991, Bulinski 1994, Xu et al. 1994a] e a procura de meios para sua inibição constitui um amplo campo de pesquisa [Eichhorn et al. 1979, Henkel et al. 1987, Shaw et al. 1990, Steennis et al. 1990, Dejean et al. 1995, Geurts et al. 1995].

A penetração de água num polímero é o primeiro passo na formação de Arborescência com Água, e a microporosidade do material tem um papel muito importante nesse mecanismo. A absorção de água em materiais como o polietileno reduz quando a amostra é moldada a alta pressão, o que conduz a um aumento da densidade, que está diretamente relacionada ao aspecto microporoso. Tratamentos térmicos para ajustar a cristalinidade, através de fusão e recristalização também aumentam a densidade e reduzem a absorção da água. Pequenos vazios podem também ser extraídos durante o tratamento térmico, aumentando a densidade. Ainda não se chegou a um consenso geral à respeito da morfologia das Arborescências com Água, e dois modelos são apresentados. O primeiro deles considera serem formadas por caminhos como canais contínuos, enquanto no outro seriam constituídas por uma alta densidade de microvazios não conectados [Moreau et al. 1993]. Algumas pesquisas mostram a ocorrência simultânea dos dois modelos [Nicholls et al. 1990].

As Arborescências com Água podem ser do tipo Gravata Borboleta (*bowtie tree*), que têm início em regiões específicas no interior de um dielétrico. Podem ser também do tipo Superficial (*vented tree*) que aparecem a partir da superfície da isolação.

Muitos mecanismos têm sido propostos nos últimos 25 anos visando explicar o fenômeno de Arborescência com Água em polímeros. À medida que foram desenvolvidas pesquisas, constatou-se que alguns desses mecanismos mostraram-se irrelevantes enquanto outros, importantes, foram exaustivamente discutidos. Apesar dos expressivos esforços, o tema ainda é considerado em

aberto [Filippini et al. 1982, Meyer 1983, Shaw et al. 1984, Ku et al. 1987, Shaw et al. 1990, Péliou et al. 1992, Dang et al. 1996] e recentes publicações revelam que a opinião à respeito dos principais mecanismos continua dividida. Em um documento publicado em 1994, os pesquisadores James J. Xu e Steven A. Boggs escrevem: “No momento em que celebramos o 25º aniversário da Arborescência com Água como um fenômeno reconhecido, nosso entendimento sobre o assunto está aproximando-se do nível molecular, condição na qual a natureza química fundamental do fenômeno será revelada” [Xu et al. 1994a]. Acredita-se que vários processos aconteçam: difusão da água, supersaturação, osmose, dieletroforese, fenômenos eletromecânicos, oxidação, migração de íons sob a ação de campo elétrico e forças eletromecânicas.

A literatura tem apresentado uma série de revisões sobre o assunto [Nunes et al. 1980, Shaw et al. 1984, Nicholls et al. 1990, Steennis et al. 1990, Dissado et al. 1983 e 1992, Patsch 1992, Steennis et al. 1992, Xu et al. 1994a]. Nelson [1983] evidencia as descargas parciais, os efeitos térmicos e efeitos eletrostáticos como os principais mecanismos de geração. Alguns pesquisadores [Sletbak et al. 1977, Sletbak 1979, Miyashita et al. 1991] dividem o fenômeno em dois estágios, que envolvem sua formação e seu crescimento.

Parece haver um consenso entre a maioria dos especialistas de que a Arborescência com Água não obedece a um único mecanismo, mas uma complexa combinação de vários deles, e que os vários processos que a envolvem ocorram antes e durante seu crescimento [Filippini 1982, Steennis 1990]. O domínio relativo de um sobre outro depende da morfologia do material [Filippini 1990, Crine et al.

1991, Miyashita et al. 1991, Raharimala et al. 1994], e da combinação específica dos elementos de envelhecimento [Bulinski 1994]. Modelos que procuram explicar o fenômeno [Nunes et al. 1980, Dissado 1983, Sletbak 1983, Shaw et al. 1984, Miyashita et al. 1991] defendem que os principais mecanismos de controle são de caráter químico, elétrico, térmico e mecânico, que serão sucintamente descritos a seguir.

Muitos polímeros foram estudados e seus comportamentos comparados, quanto a seu aspecto químico [Xu et al. 1994b]. Um desses estudos comprovou que as Arborescências com Água propagam-se em menor intensidade em polietileno quimicamente reticulado se comparado ao polietileno não reticulado [Nunes et al. 1980]. Outro estudo experimental realizado com poliestireno mostra que um aumento no grau de reticulação reduz a susceptibilidade no seu aparecimento [Shaw et al. 1990]. O conteúdo de sal na água também pode ter efeito sobre elas e a presença de íons na água tende a aumentá-las. As reações de oxidação no material, assim como um mecanismo de radicais livres de quebra de cadeias, induzem ao seu crescimento e serão discutidas mais detalhadamente à frente.

Quanto ao aspecto elétrico, o mecanismo de dieletroforese [Nelson 1983, Steennis et al. 1990] é considerado como um fator de influência na geração e crescimento das Arborescências com Água. Nesse mecanismo um pequeno corpo de maior permissividade que o meio à sua volta (como uma gotícula de água num dielétrico), apresenta um dipolo induzido e é atraída no sentido da região de maior intensidade de campo [Dissado et al. 1992]. A direção do movimento é

No aspecto eletromecânico a eletroosmose é também um mecanismo a ser considerado. Na eletroosmose íons solvatados são deslocados para o interior, ou para o exterior, de um dielétrico sob a ação de um campo alternado. Espécies de cargas opostas penetram em diferentes meio-ciclos e atraem-se formando um par iônico em algum ponto do material. O par iônico requer menos água de solvatação que os íons separáveis, liberando moléculas de água que difundem e podem causar deformações estruturais locais. Ainda no aspecto elétrico alguns estudos apresentam o efeito da frequência elétrica no crescimento das Arborescências com Água [Filippini et al. 1982, Ildstadt et al. 1990, Steennis et al. 1990, Banks 1995].

Sob o aspecto térmico, a aplicação de um campo elétrico intenso sobre um material dielétrico gera calor por efeito Joule, que pode agir sobre a água presente nos vazios do polímero, que ao vaporizar-se forma microfissuras no material devidas a alta pressão de vapor [Sletbak 1979, Dissado et al. 1983].

O crescimento da Arborescência com Água é fortemente influenciado pelas propriedades mecânicas e pela morfologia dos materiais. Essas propriedades são fatores decisivos quanto a resposta do polímero à penetração da água e, por consequência, à propagação das arborescências. Como influenciam na extensão e grau do dano mecânico, são também fatores determinantes da rigidez dielétrica da isolação. Os mecanismos denominados eletromecânicos, são baseados em forças induzidas por uma sollicitação elétrica nas moléculas ou íons, que causam pressão e fissuras ou fadiga, que danificam o material [Filippini 1990, Bulinski 1994]. São compostos por elementos como a redução da tensão superficial na interface

polímero/água, a microporosidade e a permeabilidade à água [Auckland et al. 1991, Dissado et al. 1992].

Dentre os modelos que procuram explicar o aparecimento e o crescimento das Arborescências com Água, atualmente destaca-se o modelo KEMA [Ross et al. 1992], desenvolvido pelos pesquisadores Steennis e Ross que atribuem o fenômeno a três causas que atuam isolada ou simultaneamente [Densley et al. 1990], quais sejam a oxidação, a quebra de cadeias e a difusão de íons.

Os polímeros, assim como outros compostos orgânicos, são vulneráveis a oxidação. A degradação oxidativa é provocada pelo oxigênio presente na atmosfera ou outros oxidantes [Tager 1978]. A reação pode ser iniciada por um processo físico, como radiação ultravioleta [Robert et al. 1995] ou ionizante, calor, ultrasom, tratamento mecânico, ou por fatores químicos como uma reação direta com oxigênio, ozônio ou catálise [Jellinek et al. 1970a, Jellinek et al. 1970b, Ranby et al. 1975, Hall 1989]. A reação de oxidação é, normalmente, iniciada por hidroperóxidos incorporados durante a síntese e o processamento do material [Hall 1989].

O fenômeno de degradação da cadeia primária do polímero ocorre mais rapidamente quanto maior a temperatura, e o calor é um agente da deterioração do material tanto na presença como na ausência de oxigênio. Mesmo substâncias como o polietileno que são praticamente inertes a temperaturas moderadas na ausência de luz, reagem de forma relativamente rápida na presença de oxigênio.

A hipótese de que a oxidação é um agente causador de Arborescência com Água é defendida por vários pesquisadores dentre os quais Henkel et al. [1987] e

Garton et al. [1990], que sugerem que a formação de peróxidos conduzem a uma decomposição do polímero, acelerada com a presença de íons metálicos. Garton et al. [1987] detectaram um elevado índice de oxidação em regiões de arborescência em cabos isolados para 5 kV com 6 a 8 anos de uso. Densley e colaboradores [1990] analisaram o papel da oxidação na degradação por arborescência em cabos do tipo PE (polietileno) e XLPE (polietileno reticulado). Bulinski et al. [1990] apresentam resultados de avaliações em arborescência na isolação de cabos XLPE expostos a oxidação. Zeller [1987] propôs um modelo no qual o fluxo de cargas espaciais através da interface água-polímero provoca reações eletroquímicas, dentre elas a oxidação.

Quanto a quebra de cadeias, muitas teorias têm em comum que o fenômeno gera uma estrutura mais aberta. Tais teorias têm sido confirmadas por técnicas como a microscopia ótica, a microscopia de transmissão de elétrons (TEM) [Fournier et al. 1996] e a microespectroscopia de infravermelho, FTIR [Ross et al. 1992]. A quebra de cadeias pode formar uma ligação insaturada e um radical, além de pequenas cadeias laterais. A presença de grupos carboxílicos como produtos de oxidação denotam, geralmente, a ocorrência de quebra de cadeias [Penteado et al. 1995].

Quanto a difusão de íons, é de conhecimento que os sais solúveis em água tendem a difundir na Arborescência com Água. Esse tema está desenvolvido mais detalhadamente no Capítulo 3 deste trabalho, intitulado Difusão.

O modelo KEMA [Ross et al. 1990, Steennis et al. 1990, Ross et al. 1992, Ross 1993] determina que as Arborescências com Água consistem basicamente de

canais hidrofílicos gerados por grupos iônicos que, por sua vez, são causados pela oxidação. A densidade desses grupos determina as dimensões dos canais, os quais determinam a permeabilidade. O modelo formula uma hipótese para o crescimento das arborescências que incorpora um efeito eletrofísico e um eletroquímico. Determina que a difusão de água ou de íons nas arborescências, sob o efeito de um campo elétrico, aumenta a permissividade local assim como a condutividade iônica. Quando o campo é intensificado, o efeito eletrofísico também o é, tornando-se predominante. As reações eletroquímicas, por sua vez, tendem a ocorrer na interface das arborescências com o isolante. O campo elétrico pode induzir a formação de radicais e carga espacial nas cadeias poliméricas. A presença de água, que usualmente contém espécies reativas e catalíticas, conduz à formação de grupos hidrofílicos, tais como os carboxilados, e podem provocar quebra de cadeias [Ross et al. 1992]. Danos mecânicos (quebra de cadeias) podem aumentar as dimensões dos canais assim como a permeabilidade. O modelo, além de destacar a oxidação, a quebra de cadeias e a difusão de íons como os processos geradores de Arborescência com Água, procura interrelacioná-los. A oxidação de grupos carboxílicos leva a quebra de cadeias [Gubanski et al. 1992], no caso em que átomos secundários ou terciários de carbono são atacados. A difusão de íons e de água, na presença de um campo elétrico, pode ser altamente influenciada pela oxidação e pela quebra de cadeias. No sentido inverso, se a difusão é aumentada, a oxidação pode acontecer mais rapidamente, cooperando para a formação de arborescência. Em um estudo em polietileno de baixa densidade McCall et al. [1984] relacionam a difusão e a solubilidade da água

ao teor de oxigênio. Em um trabalho experimental, Pélissou et al. [1992] mostram que a rigidez dielétrica em polietileno XLPE reduz com o grau de envelhecimento e que a concentração de íons tem influência no crescimento das Arborescências com Água.

2.3 RUPTURA DIELÉTRICA

A condutividade residual em materiais isolantes tem sua origem em uma variedade de causas. Frequentemente a principal causa é atribuída a impurezas, as quais propiciam a geração de portadores de carga em forma de íons ou elétrons. Em campos elétricos elevados, os portadores podem ser injetados para dentro do material isolante pelos eletrodos (p.ex. injeção de Schottky) ou ainda gerados por diversos mecanismos internos (P. Ex. Efeito Poole-Frenkel) produzindo um aumento de corrente muito mais rápido que o previsto pela lei de Ohm, conduzindo a uma dissipação de calor com possível falha do material isolante. Este fenômeno é conhecido como ruptura do dielétrico (*breakdown*) [Robert et al. 1996a].

Nos sólidos, diferentemente aos gases, a ruptura dielétrica é irreversível e causa a destruição do material. É, normalmente, provocada pela ação simultânea de um conjunto de fatores integrados porém, via de regra, o último estágio da falha elétrica de um isolamento polimérico é de natureza térmica. O termo é usado para descrever processos nos quais um considerável aumento da corrente resulta de uma pequena variação da tensão elétrica [Dissado et al. 1992].

A classificação do fenômeno de ruptura dielétrica tem sido, até certo ponto, baseada em uma preferência pessoal mas, apesar de diferenças de enfoque entre os pesquisadores, são adotadas nomenclaturas semelhantes nas quais os principais tipos de ruptura dielétrica apresentados são o Eletrônico, Térmico, Eletromecânico e Elétrico.

A Ruptura Eletrônica, também denominada Ruptura Dielétrica Pura ou Intrínseca, depende diretamente do número de elétrons móveis no dielétrico, acelerados pelo campo elétrico aplicado. Descrições teóricas desse tipo de ruptura dielétrica fundamentam-se no movimento de portadores de carga no material dielétrico e foram propostas por Fröhlich na década de 40 [Nelson 1983, Ku et al. 1987].

O termo Ruptura Térmica é usado para a situação onde ocorre um aumento da temperatura em um dielétrico submetido a um campo elétrico. Quando um polímero apresenta uma perda dielétrica suficiente para produzir um apreciável aquecimento, acontece a possibilidade de uma ruptura causada pelo efeito térmico, porque o aumento de temperatura será acompanhado de um aumento na condutividade [Nelson 1983]. No caso de um dielétrico real pode-se chegar a situação na qual o ganho de energia do campo elétrico não pode ser equilibrado pelas perdas de calor, provocando a ruptura dielétrica. O balanço entre o ganho de energia e a dissipação de calor é descrito por uma equação diferencial na qual o calor produzido no material é dado por σE^2 ; o calor armazenado é $C_v \partial T / \partial t$; e o dissipado é $\text{div}(\chi \text{grad} T)$, assim [Fournié 1986]:

$$\sigma E^2 = C_v \frac{\partial T}{\partial t} - \text{div}(\chi \text{grad} T) \quad (2.1)$$

Sendo:

C_v = calor específico

χ = condutividade térmica

T = temperatura

σ = condutividade elétrica

Uma das propriedades que torna os polímeros atrativos para alguns processos de fabricação é a habilidade em tornar-se plasticamente deformável, particularmente a altas temperaturas. Essa propriedade, no entanto, pode ser responsável pela ruptura dielétrica de alguns polímeros, especialmente a pronunciada redução da rigidez dielétrica com o aumento da temperatura. Esse tipo de falha, que representa uma instabilidade no balanço entre as forças elétrica e mecânica, é conhecida como Ruptura Eletromecânica [Fisher 1982].

Os próximos parágrafos estão destinados a apresentar a forma como alguns dos principais autores enfocam o fenômeno da ruptura dielétrica.

Alguns autores [Blythe 1979, Fisher 1982, Nelson 1983, Fournié 1986 e Ku et al. 1987] classificam o fenômeno de ruptura dielétrica em Eletrônica, Térmica e Eletromecânica. Nelson, num texto bastante completo sobre o assunto, enfatiza que a ruptura dielétrica está relacionada com a natureza física e química do material e que nas discussões das causas de falha dos dielétricos não é possível divorciá-las do processo de condução que a precedeu. Fournié enfoca a situação de forma muito semelhante a de Nelson, assim como Ku et al. Eles enfatizam a importância dos efeitos químicos e agregam aos três primeiros tipos o que

denominam Ruptura de Descarga em Gás, cujo mecanismo envolve a criação de canais gasosos através do dielétrico. Solymar et al. [1979] consideram os mecanismos principais como sendo o Intrínseco, o Térmico e a Descarga em Gás.

Outros autores [Tareev 1975, Bunget et al. 1984, Dissado et al. 1992, e Shugg 1995] preferem adotar os tipos Térmico e Eletromecânico, complementados pelo tipo Elétrico. Tareev também adota o termo Elétrico, porém sua conceituação assemelha-se a Ruptura Dielétrica Eletrônica.

Bunget et al. [1984] enfatizam que a intensidade de campo de ruptura dielétrica, é função de vários parâmetros como a temperatura, a taxa de aumento do campo aplicado, a espessura da amostra e sua direção cristalina. O campo de ruptura dielétrica é altamente influenciado pela pureza e homogeneidade da amostra, da atmosfera que a envolve e do tipo e geometria dos eletrodos. Estas inúmeras e diversas condições são responsáveis pelas discrepâncias entre os valores do campo obtidos em laboratório se comparados àqueles encontrados no campo. Assim, na prática, os valores obtidos em laboratório são muito mais elevados que os observados em campo. No caso específico de filmes finos, o estudo da ruptura dielétrica é facilitado pelos baixos níveis de tensão aplicados nos ensaios.

Dissado et al. [1992] apresentam dois exemplos famosos de Ruptura Elétrica (Avalanche e Zenner), que estão intimamente relacionados ao deslocamento de elétrons sob a ação de campos elétricos. Consideram as descargas parciais como um quarto tipo de ruptura dielétrica. Apresentam três categorias de modelos para mecanismos de ruptura. O primeiro é um modelo de baixo nível de degradação no

qual as características dos sistemas de isolação são afetadas pelo campo elétrico, possivelmente em conjunto com outros agentes. O segundo é um modelo determinístico no qual o efeito de ruptura dielétrica é proveniente de alguma causa anterior ou da exposição a um campo elétrico crítico. O terceiro é um modelo estocástico no qual, ou as condições físicas mudam constantemente, ou existem variações do campo local, causadas por uma falta de homogeneidade, de modo que há uma probabilidade finita de ocorrência da ruptura dielétrica.

Cygan et al. [1990] e Shugg [1995] apresentam os fenômenos térmico, elétrico e mecânico como causadores de ruptura dielétrica e de envelhecimento. Acrescentam a esses fenômenos as condições ambientais (oxidação e radiação, por exemplo), assim como a umidade e a presença de vazios e contaminantes no material.

O'Dwyer [1973], em sua obra muito citada na literatura, considera a Ruptura Térmica e a Puramente Elétrica. A primeira é aquela que pode ser adequadamente descrita em termos das propriedades térmicas do dielétrico e da condutividade elétrica de pré-ruptura dielétrica. A segunda é aquela que não guarda qualquer ligação com o calor desenvolvido pelo efeito Joule.

Coelho [1979] prefere classificar os tipos de ruptura dielétrica em Extrínseco, enfatizando o tipo Térmico, e Intrínseco. Ieda [1984] apresenta aspectos de condução elétrica e de ruptura dielétrica em materiais poliméricos sob o ponto de vista químico, elétrico e mecânico.

Zeller [1987], ao analisar processos de pré-ruptura e de ruptura dielétrica observa que em materiais reais esses processos sempre têm início em um ponto

onde a elevação do campo elétrico ocorre em função de defeitos no material. Comenta que, geralmente, esses processos envolvem uma situação bastante complicada que considera aspectos como o campo elétrico local, transporte de calor, transporte de carga, esforços e estabilidade mecânica, agindo simultaneamente de forma não linear. Comenta, ainda, que deve ser levada em conta a história (*stress history*) do material envolvido, o que torna qualquer análise ainda mais complexa.

Tendo em vista o exposto nos parágrafos anteriores, verifica-se que um número significativo de autores dedica-se ao estudo da ruptura dielétrica, e que em que pese as diferentes formas de enfoque, o fenômeno é considerado de profunda relevância e permanece como ponto crucial no que tange ao desempenho de materiais na condição de dielétricos.

3 DIFUSÃO

3.1 CONCEITOS

Difusão é o processo de transporte de uma substância em um determinado meio, provocado pela migração termicamente ativada de átomos, íons, moléculas, segmentos de cadeias poliméricas, macromoléculas, etc. A difusão é um processo espontâneo, ou seja, envolve a redução da energia livre do sistema [Bauman 1972, Zaikov 1988].

O fenômeno de difusão pode ser considerado sob o ponto de vista macroscópico e pode ser descrito pelas equações da Mecânica dos Fluidos, pelas leis da Termodinâmica e seus postulados. Por outro lado, desde que a migração termicamente ativada é o processo que controla a difusão, as propriedades microscópicas do sistema são caracterizadas por esse processo. Ambos os aspectos, macro e microscópico são afetados pela estrutura molecular da matriz polimérica [Zaikov 1988].

As equações fundamentais de difusão foram apresentadas por Fick em 1855, que percebeu a analogia existente entre transferência de massa e transferência de calor. Mais tarde, em 1936, Eyring propôs uma teoria de difusão em sólidos envolvendo um estado ativado de transição. A teoria de Eyring (Teoria das Velocidades Absolutas) assume que a migração de uma partícula consiste de uma série de movimentos (saltos) de uma posição caracterizada por uma energia livre mínima, para outra. Barrer, em 1937, propôs a Teoria do Volume Livre, baseada no aparecimento de microvazios capazes de acomodar uma partícula que

difunde, desde que o sistema possua um volume livre que, por sua vez, seja continuamente redistribuído em função do movimento térmico das partículas. Na teoria de Barrer a molécula difundida move-se para sucessivas posições de equilíbrio quando absorve uma quantidade suficiente de energia, ou seja, as moléculas difundidas devem adquirir energia para transpor sucessivamente as barreiras de potencial existentes entre suas posições [Crank et al. 1968, Zaikov 1988, Vieth 1991].

A teoria matemática de difusão em uma substância isotrópica está baseada na hipótese que a taxa de transferência de uma substância que difunde através de uma área de uma determinada seção, é proporcional ao gradiente de concentração medido, na normal à referida seção, ou seja [Adda et al. 1966, Crank et al. 1968, Comyn 1985]

$$\vec{F} = -D\left(\frac{\partial C}{\partial x}\hat{i} + \frac{\partial C}{\partial y}\hat{j} + \frac{\partial C}{\partial z}\hat{k}\right) \quad (3.1)$$

onde \vec{F} é o vetor que mede a taxa de transferência de substância por unidade de área da seção; C é a concentração da substância que difunde; e D é o coeficiente de difusão.

Considerando o princípio da conservação de massa, é possível escrever

$$\frac{\partial F_x}{\partial x} + \frac{\partial F_y}{\partial y} + \frac{\partial F_z}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad (3.2)$$

a partir das equações (3.1) e (3.2), obtém-se

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial C}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(D\frac{\partial C}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(D\frac{\partial C}{\partial z}\right) \quad (3.3)$$

As equações (3.1) e (3.3) são usualmente denominadas Primeira e Segunda Leis de Difusão de Fick.

Frequentemente a difusão ocorre efetivamente em apenas uma direção. Nesse caso a equação (3.3) reduz-se a

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (3.4)$$

A solução desta equação para condições de contorno apropriadas, com coeficiente de difusão constante, permite obter a quantidade Q_t de substância que difunde através do filme, durante o intervalo de tempo t , através de [Crank 1975]

$$\frac{Q_t}{lC} = \frac{Dt}{l^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp(-Dn^2 \pi^2 t / l^2) \quad (3.5)$$

onde l é a espessura do filme, C é a concentração da substância que difunde, D é o coeficiente de difusão e n um número inteiro.

Se t for muito grande, os termos exponenciais da equação (3.5) tornam-se desprezíveis, assim

$$Q_t = \frac{DC}{l} \left(t - \frac{l^2}{6D} \right) \quad (3.6)$$

O comportamento da difusão de muitos polímeros não pode ser descrito adequadamente pelas Leis de Fick. Geralmente é o caso de polímeros chamados vítreos que exibem um comportamento anômalo ou não Fickiano [Crank 1975]. Alguns artigos recentes têm tratado situações de difusão não-fickiana em filmes poliméricos finos [Edwards 1996].

A temperatura no processo de difusão assume um papel importante. Seu efeito foi primeiramente mostrado por Barrer em 1937 [Crank 1968]. O coeficiente de difusão depende da temperatura segundo uma função tipo Arrhenius [Vieth 1991, Gebhart 1993], $D=D_0\exp(-E_0/RT)$, onde D_0 é um fator pré-exponencial, E_0 a energia de ativação para o processo de difusão, R a constante dos gases e T é expressa em Kelvin. A energia de ativação é a medida da energia despendida contra forças de interação do polímero na formação de canais através dos quais a difusão acontece [Vieth 1991, Moyses 1993].

3.2 GRAU DE CRISTALINIDADE E DIFUSÃO

Os íons movem-se mais facilmente na fase amorfa [Ratner et al. 1988, Brosseau et al. 1995] que na cristalina por causa do efeito de volume livre. Algumas experiências mostram que a difusão ocorre principalmente nas regiões dos contornos entre as fases amorfa e cristalina [Li et al. 1994]. As lamelas, cristalitos, esferulitas e outras estruturas ordenadas presentes na fase cristalina dos polímeros são impermeáveis aos componentes de difusão [Zaikov 1988] e, normalmente, a redução da difusão é relacionada ao aumento do grau de cristalinidade do polímero [Ratner 1988, Markin et al. 1994].

Os defeitos cristalinos, no entanto, podem constituir um elemento importante de difusão. Segundo Vieth [1991], o mecanismo de difusão nesses defeitos é análogo a difusão de gases em poros muito pequenos, e a difusão através desses defeitos é mais fácil do que na fase amorfa, e está relacionada ao número de defeitos e a capacidade da molécula que difunde em encontrá-los. A figura 3.1

mostra a difusão acontecendo, principalmente, nos contornos entre as fases amorfa e cristalina e, ocasionalmente, através de um defeito na lamela.

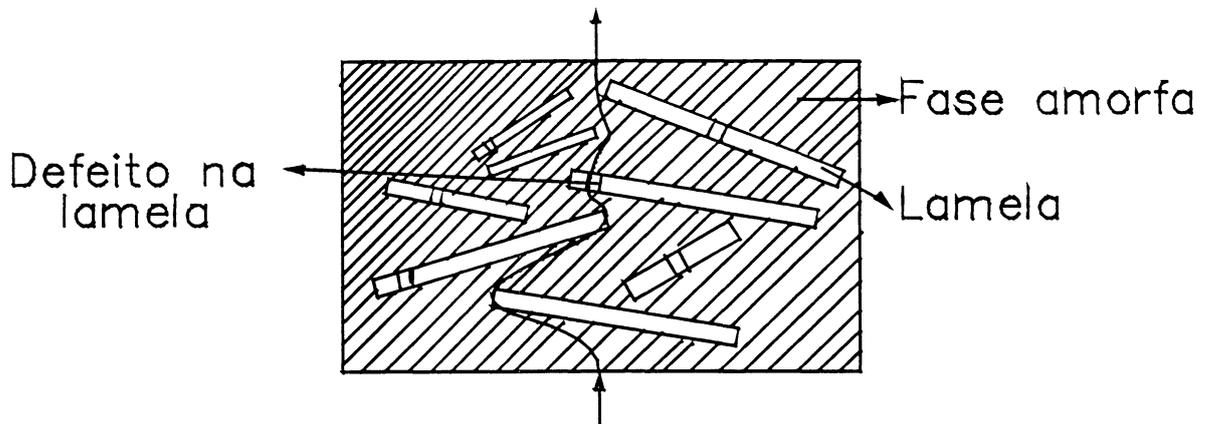


Figura 3.1 - Fase amorfa e defeitos cristalinos. A difusão acontece nos contornos entre as regiões amorfa e cristalina e nos defeitos cristalinos [Vieth 1989].

3.3 DIFUSÃO DA ÁGUA EM POLÍMEROS

Os polímeros podem ser classificados em hidrofóbicos, hidrofílicos e intermediários (de absorção moderada). Os polímeros classificados como hidrofóbicos, como as poliolefinas e os poliésteres são aqueles que contêm menos de 1% de umidade em condições normais e a 100% de umidade relativa [Zaikov 1988]. No caso de sistemas eletrólito-polímero, deve ser considerado o efeito da camada líquida de solução que se forma próxima a superfície do polímero, denominada camada de Nernst, δ_N , na qual a velocidade do fluido reduz-se em função de fenômenos de fricção na superfície, e de forças de aderência. As condições hidrodinâmicas dessa camada devem ser essencialmente diferentes daquelas no restante da solução. A teoria formulada por Nernst considera que a camada que leva seu nome seja estática. A equação (3.1) é válida para o transporte tanto no filme como nas camadas líquidas a ele adjacentes. A equação

(3.7), apresentada a seguir, leva em consideração a difusão interna e externa em ambos os lados da membrana, para o caso de um fluxo constante F_i . Assim, o fluxo constante através de uma membrana de espessura l , representada na figura 3.2, que separa duas soluções de concentrações c_1 e c_2 , num processo de difusão em condições estáveis, é dado por [Zaikov 1988]:

$$F_i = -\frac{DC_S}{l} \left(1 + \frac{2DC_S\delta_N}{D_N C_N l} \right)^{-1} \quad (3.7)$$

onde C_S é a concentração de eletrólito no polímero, C_N é a concentração de eletrólito na camada de Nernst, D é o coeficiente de difusão no polímero e D_N o coeficiente de difusão na camada de Nernst.

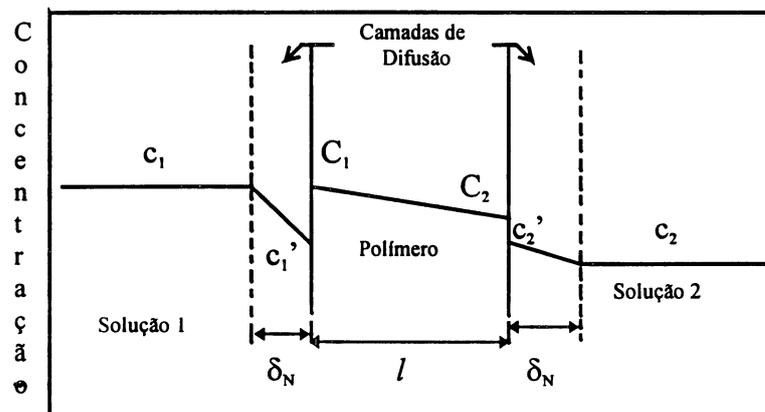


Figura 3.2 - Coordenadas de difusão [Zaikov 1988]

A figura 3.2 mostra o perfil de concentrações representando difusão através de uma membrana. Os valores c_i $\{i=1,2\}$ e C_i $\{i=1,2\}$ são as concentrações na solução e na interface com o eletrólito, respectivamente. Os valores representados por c_i' $\{i=1,2\}$ são as concentrações na camada de Nernst.

3.4 O PAPEL DA DIFUSÃO DE ÍONS NAS ARBORESCÊNCIAS COM ÁGUA

O papel da difusão de íons no mecanismo de crescimento das Arborescências com Água foi estudado por vários pesquisadores [Scarpa 1995]. Os trabalhos apresentados tratam do fenômeno da arborescência de uma forma geral e dedicam-se parcialmente ao estudo da difusão. Aukland et al. [1975] apresentam a difusão de íons como um dos fatores que afetam a penetração de água em polietileno. Uma revisão sobre o assunto [Nunes et al. 1980], evidencia trabalhos nos quais foi observado o aumento das arborescências com a presença de íons na água. No mesmo ano Meyer et al. [1980] estudaram a difusão de íons de Sódio em filmes de polietileno. Dissado et al. [1983] sugeriram um mecanismo com avaliação microscópica das Arborescências com Água, tendo em conta a penetração de íons solvatados sob a influência de um campo elétrico. Resultados apresentados em 1984 [Shaw et al. 1984] consideravam a difusão de íons como um dos mecanismos de formação e propagação de arborescências e foram posteriormente confirmados por Ross [1992]. Dejean e colaboradores [1985], num trabalho integrado entre universidades europeias e fabricantes, mostram que a presença de íons é um fator necessário para o crescimento das Arborescências com Água. Posteriormente foi sugerido um modelo que mostra que um campo elétrico alternado modifica a migração de íons em um dielétrico sólido [Fouracre et al. 1986]. Given e colaboradores [1987], descreveram um mecanismo teórico que trata da penetração de íons em polímeros, e sua concordância com resultados experimentais. Pöhler [1989] determinou a difusão de íons através da camada semicondutora de cabos de polietileno reticulado como um dos agentes geradores de Arborescências com

Água. No caso de cabos isolados à base de polietileno ocorre a presença de íons em alta concentração na blindagem semicondutora. Garton e colaboradores [1990] apresentaram um trabalho onde mostram evidências que tais contaminantes iônicos promovem, nesse tipo de cabo, o início das Arborescências com Água. Dois anos mais tarde foi mostrado experimentalmente que a concentração de íons provenientes de sal NaCl num eletrólito influencia o crescimento de Arborescências com Água [Pélissou et al. 1992]. Nesse mesmo ano, com base em resultados experimentais foi apresentado o modelo KEMA [Ross et al. 1992], que procura descrever a composição e a estrutura das Arborescências com Água.

Alguns modelos visam descrever o processo de difusão de íons [Fouracre 1986, Given 1987, Ratner 1991, Nachev 1994, Witelski 1996].

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS

Com o intuito de estudar a difusão através do polietileno, foram utilizadas câmaras de vidro de Boro-silicato, mostradas na figura 4.1, compostas por duas partes, separadas pelo polietileno sob a forma de filme. Optou-se pelo uso do vidro por tratar-se de um material que apresenta níveis aceitáveis de dilatação térmica para as temperaturas adotadas, por ser relativamente inerte na presença do sal utilizado, apresentar rigidez dielétrica aceitável, além de facilitar a visualização por não ser opaco. Um lado da câmara foi preenchido com uma solução aquosa composta por fosfato de sódio tribásico, ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$), P.A., dissolvido à base de 2,32% em massa, em água destilada e deionizada [Weast et al. 1983]. Foi adotado o fosfato de sódio tribásico pelo fato de não atacar o aço usado como eletrodo [Teixeira 1994]. O sal utilizado é de fabricação da Vetec, código 226. O outro lado foi preenchido com água destilada e deionizada, com condutividade de $0,8 \mu\text{S}/\text{cm}$. Foram realizadas experiências em três temperaturas, na presença e na ausência de campo elétrico, sendo portanto utilizadas 6 câmaras simultaneamente, e aplicado um campo elétrico alternado homogêneo de $0,70 \text{ kV}/\text{mm}$ a 60 Hz. A tensão foi aplicada sobre os eletrodos de aço inox. O cálculo do valor do campo considera que a diferença de potencial é aplicada integralmente sobre o filme, que apresenta valores de resistividade muito maiores que os eletrólitos envolvidos, e despreza as quedas de tensão que ocorrem fora do polímero (nos eletrodos e nos eletrólitos). Ternes [1990], adotou as mesmas considerações, ao determinar

valores de campo elétrico aplicados a filmes poliméricos à base de epoxi. O campo foi obtido através da aplicação de tensão alternada, de um autotransformador da marca Varivolt, alimentado pela tensão da rede, em 127 V. A escolha desse valor para o campo foi precedida de um conjunto de ensaios de ruptura dielétrica no filme [Robert et al. 1996]. Algumas experiências foram realizadas com campos alternados mais elevados, de 1,75 e 3,50 kV/mm, e estão relatadas adiante, no Capítulo 5. A figura 4.1 apresenta as dimensões da câmara; as figuras 4.2 e 4.3 mostram fotografias de uma das câmaras.

A difusão de íons foi determinada através da variação da condutividade elétrica da água, medida em intervalos de tempo ao longo do processo de difusão. Assim, a cada intervalo de aproximadamente uma semana foi medida a condutividade da água destilada e deionizada presente em um dos lados das câmaras. A difusão foi também determinada pela contagem dos íons difundidos, através de cromatografia de íons. Nesse caso foi realizada uma contagem dos íons relativos ao Na_3PO_4 que difundiram através do filme, após o período de 1500 horas.

Tendo em vista que a temperatura sob a qual se realizam as medições de condutividade pode influenciar nos resultados, as medidas foram realizadas sempre à temperatura de $25 \pm 0,3^\circ\text{C}$. Utilizou-se um banho térmico marca H. Tinsley/Grant. Convém ressaltar que o tempo aplicado para a realização de cada medição foi de aproximadamente 14 horas. Usualmente a câmara era retirada da estufa no final de uma tarde. Em seguida era levada ao banho térmico e a célula de condutividade era instalada. As medidas eram realizadas no início da manhã

seguinte. situação na qual a temperatura do conjunto (eletrólitos e célula) estava estabilizada. Assim sendo, os eletrólitos ficaram sujeitos ao contato com o ar por cerca de 14 horas a cada medição realizada. As figuras 4.4 e 4.5 mostram o conjunto, constando o banho térmico; uma das câmaras em seu interior; a célula de medição de condutividade aplicada a uma das câmaras e a ponte de medição. A condutividade foi medida através de uma célula fabricada pela Digimed, modelo DMC-001, de platina “platinizada” [Shoemaker et al. 1989], com corpo de vidro, cuja constante é $0,1 \text{ cm}^{-1}$. A constante representa a relação entre a distância entre eletrodos da célula e a área efetiva dos eletrodos [Míshchenko et al. 1985]. De forma a reduzir o grau de contaminação da célula (pelo fosfato de sódio), todas as medições foram realizadas no lado da câmara originalmente preenchida com água destilada e deionizada. A incerteza do processo de medida é de aproximadamente 3% em praticamente toda faixa, considerando 95% de intervalo de confiança. A célula foi calibrada através do uso de 3 soluções de KCl, nas concentrações de 0,0001 N, 0,0005 N e 0,001 N, à temperatura de $25 \pm 0,3 \text{ }^\circ\text{C}$. A condutividade foi medida em intervalos de aproximadamente uma semana, durante o decorrer da experiência, a uma frequência de 1kHz, e para esse fim foi utilizada uma ponte RLC, da General Radio, Genrad, modelo 1657.

Antes do uso, as câmaras de vidro foram limpas com solução de H_2SO_4 (1litro)+ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (100g)+ H_2O (100ml), enxaguadas com água deionizada e expostas a temperatura de $50 \pm 2^\circ\text{C}$, por 24 horas.

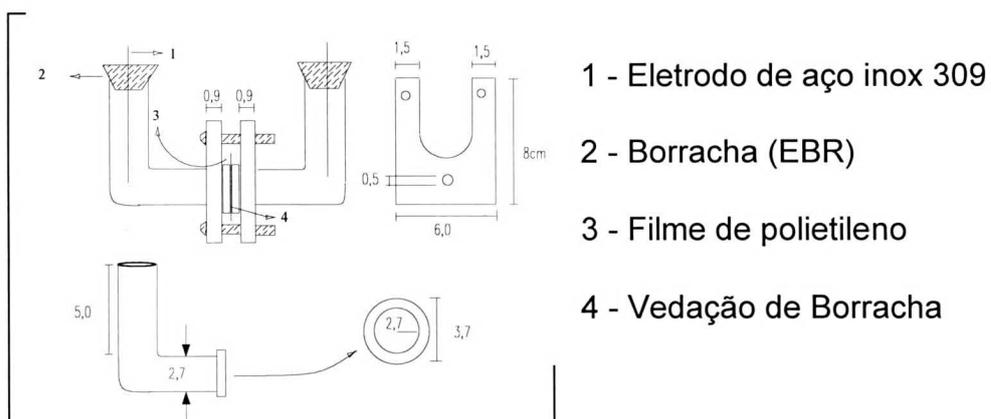


Figura 4.1 - Dimensões (em cm) da câmara de vidro usada no estudo de difusão de íons através de filme de polietileno.

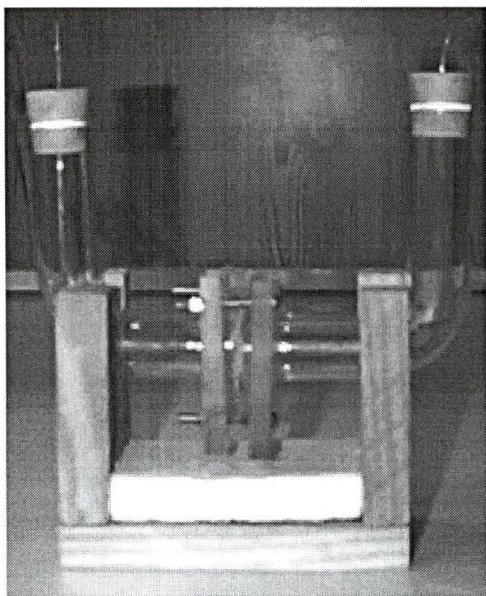


Figura 4.2 - Foto da câmara de vidro usada para difusão.

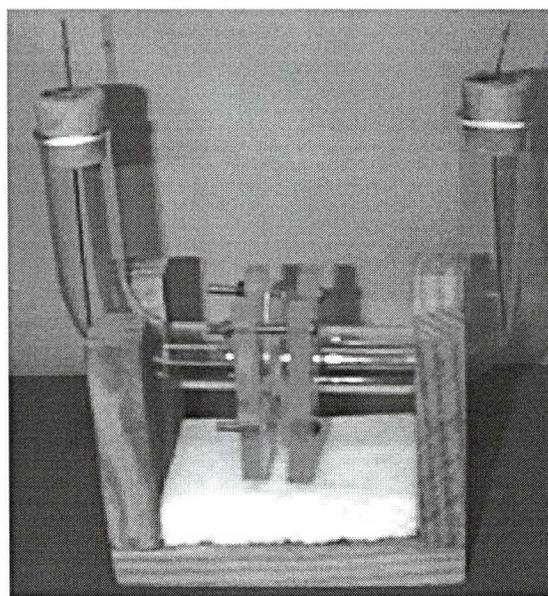


Figura 4.3 - Foto da câmara de vidro com detalhe dos eletrodos de aço inox.

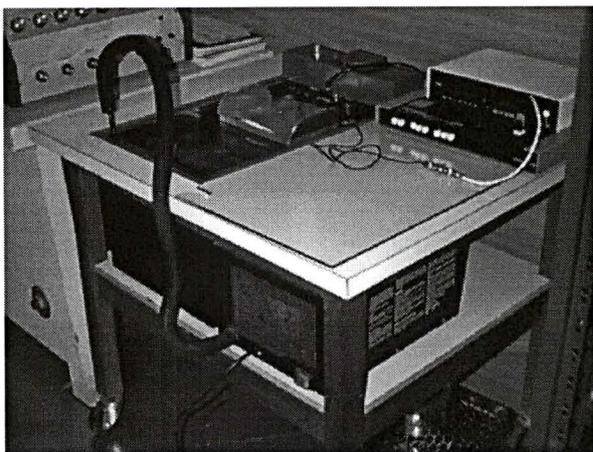


Figura 4.4 - Banho térmico c/ a câmara de vidro em seu interior.

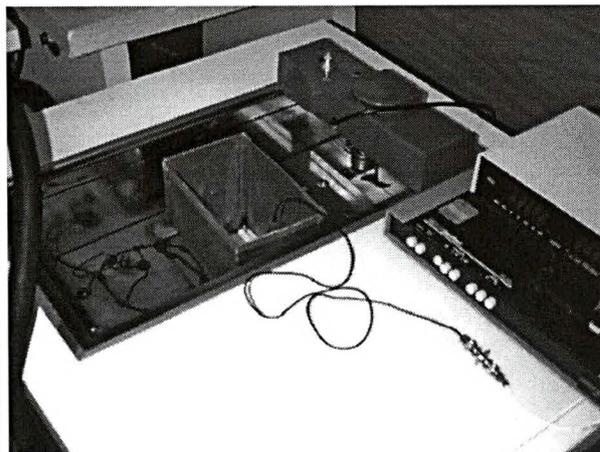


Figura 4.5 - Banho térmico e ponte de medição.

4.2 CARACTERÍSTICAS DO FILME

Trata-se de um filme de polietileno de baixa densidade e de alto peso molecular, produzido pela Union Carbide. O gás etileno é polimerizado a alta pressão por um reator do tipo tubular, na presença de aditivos catalizadores. O produto dessa fase apresenta-se na forma de “*pelets*” e é convertido à forma de filme através do processo de extrusão tubular.

O processo de extrusão tubular envolve etapas de alimentação de resina no estado sólido, compressão, aquecimento, fusão e mistura através de um extrusor [Ashby et al. 1988]. Segundo a Union Carbide, o filme produzido é de polietileno puro, tendo em conta que os aditivos catalizadores aplicados ao reator não são incorporados ao material. A espessura média varia de 64,0 a 70,4 μm .

Algumas propriedades da resina utilizada na fabricação do filme [Union Carbide 1993] são mostradas na tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Propriedades da resina.

Prop. da Resina	Método de Teste	Unidade	Valor
Índice de fluidez	ASTM D 1238	g/10 min	0,3
Densidade	ASTM D 1505	g/cm ³	0,921
Módulo secante de elastic. a 1% do alongamento	ASTM D 638	kgf/cm ²	2000
Alongamento à ruptura	ASTM D 638	%	600
Resistência à tração no escoamento	ASTM D 638	kgf/cm ²	110
Resistência à tração na ruptura	ASTM D 638	kgf/cm ²	150

Antes de serem expostos à difusão, todos os filmes foram tratados termicamente à temperatura de $60 \pm 4^\circ\text{C}$ por 24 horas, de modo a sofrer um alívio de tensões oriundas do processo de fabricação [Given et al. 1987, Raharimala et al. 1994, Morin et al. 1995]. Foram também medidas suas resistividades superficial e volumétrica [Robert et al. 1996b] com um instrumento de medição de alta resistência HP 4339. Os filmes tiveram suas superfícies observadas em microscópio ótico com aumento de 100 vezes e limpos com álcool isopropílico, antes de serem montados nas câmaras. A observação microscópica se fez necessária para que se avaliasse o nível de defeitos na superfície dos filmes. Esse defeitos são, normalmente, oriundos do processo de fabricação dos filmes, mas podem também advir de falhas de manuseio. Essa observação possibilita que sejam descartadas algumas amostras que apresentem elevado grau de defeito.

Os filmes ficaram expostos a difusão pelo período de aproximadamente 1500 horas, sob as temperaturas de $40 \pm 2^\circ\text{C}$; $50 \pm 2^\circ\text{C}$ e $60 \pm 4^\circ\text{C}$ em estufas

fabricadas pela Fanem, modelo 311 CG. A temperatura das estufas foi controlada por controladores digitais Omron modelo E5CW-R1P. Inicialmente o grau de cristalinidade do filme original era da ordem de 37%, determinado por Difratomia de Raio X.

No sentido de caracterizar os filmes tanto em seu estágio original, como após os processos de tratamento térmico e de envelhecimento, foram adotadas as técnicas de Análise Térmica, Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Infravermelho e Difratomia de Raios X. Os resultados estão apresentados no Capítulo 6.

5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

5.1 DETERMINAÇÃO DO CAMPO DE RUPTURA DIELÉTRICA

Essa determinação nasceu da necessidade de se avaliar a ruptura dos filmes de polietileno de baixa densidade com eletrodos aquosos [Swan 1966], sob condições variáveis de tempo e tensão, dados estes raros na bibliografia de nosso conhecimento. Estes dados são necessários para o estudo da difusão de íons positivos e negativos em polietileno sob ação de campo elétrico alternado à frequência de 60 Hz, pois durante o processo de difusão, não pode ocorrer a ruptura do dielétrico. Robert et al. [1996a] analisaram o fenômeno de ruptura do ponto de vista estatístico e determinaram que para uma amostra do filme usado nesse trabalho, com a espessura de $65 \mu\text{m}$, a máxima tensão alternada aplicada, deve ser da ordem de 445V, que corresponde a uma campo de 6,80 kV/mm. Os resultados do trabalho mostraram que a amostra é capaz de suportar a ação de um campo alternado de 6,80 kV/mm, pelo período de 1000 horas, sem que ocorra a ruptura dielétrica do polímero. Sob a ação desse campo a amostra é capaz de resistir a pelo menos 1000 horas, sem que ocorra a ruptura do filme.

As figuras 5.1 e 5.2 mostram imagens, obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura, da região danificada de um filme exposto à ruptura dielétrica. O campo de ruptura é de 3,50 kV/mm, em eletrólito líquido.

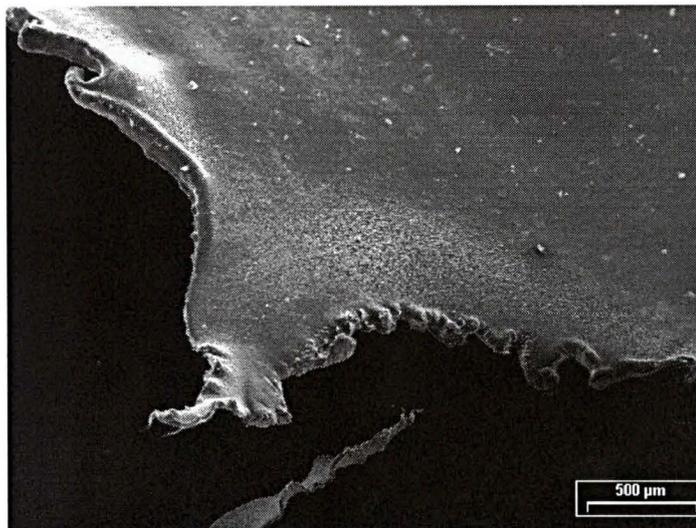


Figura 5.1 - Imagem de ruptura dielétrica em um filme. A distância de trabalho é de 11,1 mm e a tensão de aceleração de 15kV.

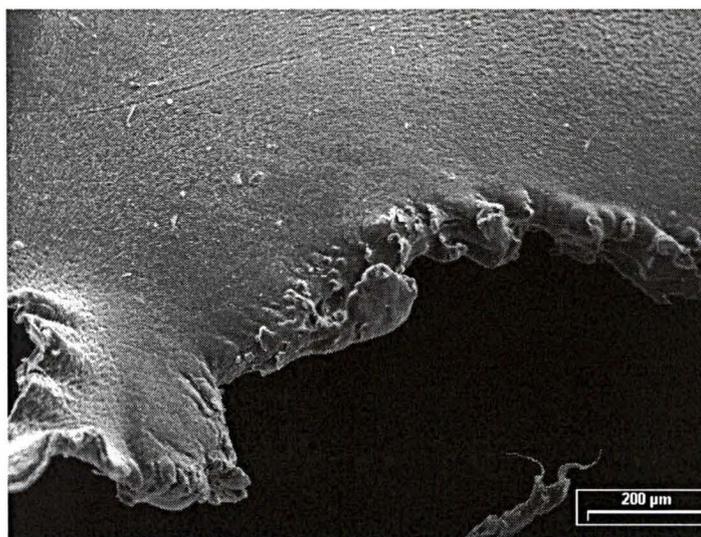


Figura 5.2 - Imagem de ruptura dielétrica em um filme. É um detalhe da imagem anterior onde são evidenciadas as áreas afetadas pela corrente elétrica. A distância de trabalho é de 10,9 mm e a tensão de aceleração de 15kV.

5.2 MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE

As figuras 5.3, 5.4 e 5.5 apresentam a variação da condutividade da água deionizada e destilada, com o tempo. As ordenadas expressam a relação entre os valores de resistividade máxima R_{max} , no início do processo de difusão, e a resistividade R medida a cada intervalo de tempo. Está sendo adotada essa relação, ao invés de simplesmente o valor da resistividade R , de modo a trazer todas as leituras para uma mesma referência, porque os valores iniciais da resistividade da água têm apresentado alguma diferença entre si. Desta forma é possível a comparação entre os dados obtidos. Nas figuras 5.3, 5.4 e 5.5, a curva 1 apresenta a variação de R_{max}/R no filme exposto a ação da temperatura e do campo elétrico de 0,70 kV/mm. A curva 2 apresenta a mesma variação no filme exposto a temperatura, porém sem a presença de campo elétrico. A curva 3 apresenta a variação da condutividade da água destilada e deionizada exposta a temperatura de 50 °C. Este dado foi obtido com o intuito de verificar como a condutividade da água, sozinha, varia com o tempo. Dessa maneira é possível separar um processo (difusão) de outro (variação da condutividade da água exposta a temperatura, provavelmente em função de absorção pela água de CO_2 ou SO_4 , por exemplo), no mesmo período. Durante essa verificação a água esteve armazenada em um Erlenmeyer, cujas características químicas do vidro podem seguramente divergir daquelas do vidro aplicado nas câmaras de difusão.

A análise das curvas sugere a ocorrência de dois diferentes processos. O primeiro vai desde o início até por volta das 300 horas. Nesse período a difusão

não tem característica linear com o tempo. Em função desse comportamento alguns pesquisadores apresentam em seus trabalhos, resultados somente à partir de 100 horas [Zhang et al. 1988, Bao et al. 1991]. Após as 300 horas o processo passa a apresentar-se com apreciável linearidade. A constante de difusão tende a variar com a temperatura obedecendo aproximadamente uma equação do tipo Arrhenius, $D = D_0 \exp(-E_D/RT)$, onde E_D é a energia de ativação [Vieth 1991, Gebhart 1993]. Desta forma, a difusão sofre um aumento com a temperatura [Penteado et al. 1996].

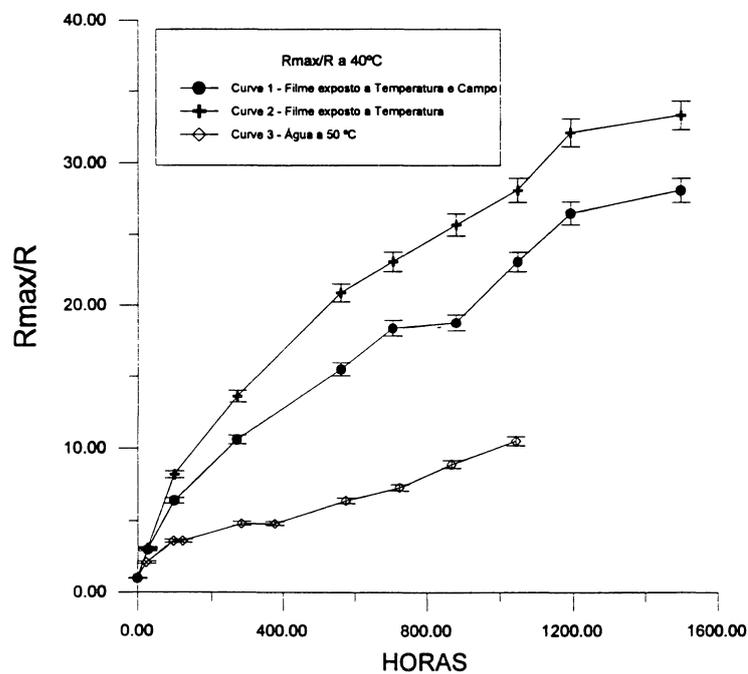


Figura 5.3 - Difusão a 40°C.

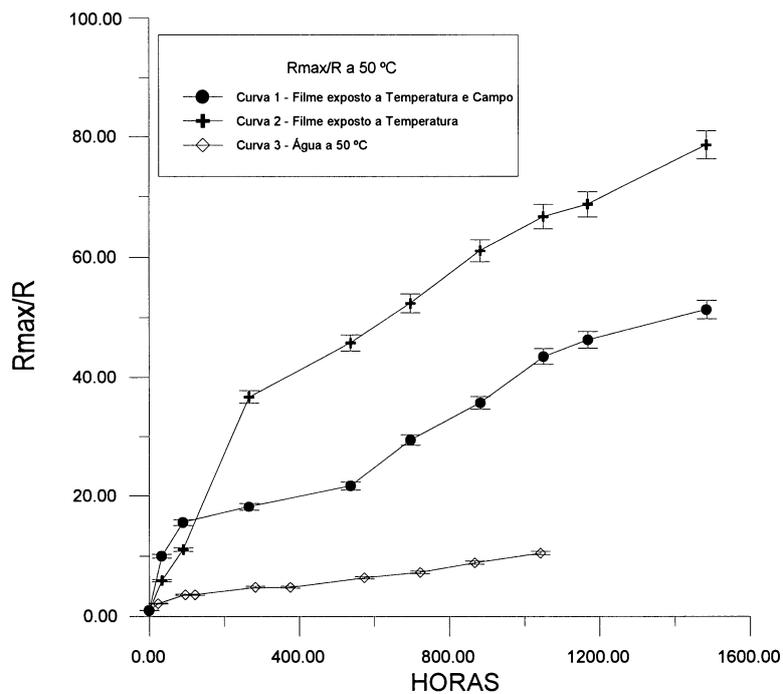


Figura 5.4 - Difusão a 50°C.

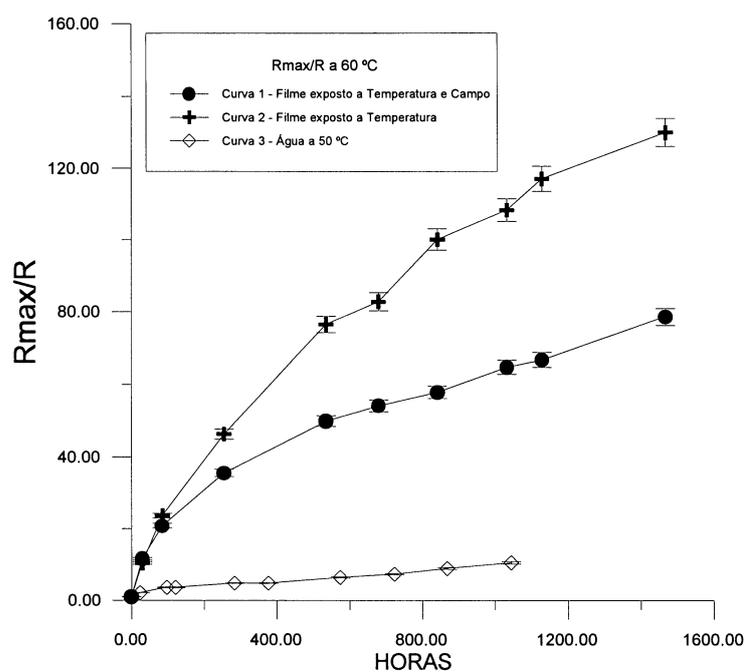


Figura 5.5 - Difusão a 60°C.

As figuras 5.6 e 5.7 mostram que a difusão aumenta com a temperatura.

Como poderia ser esperado, mostram também que a influência da temperatura é

maior que a do campo elétrico. Uma análise comparativa entre os gráficos apresentados nas figuras 5.6 e 5.7, permite que se constate que a presença do campo provoca uma redução no processo de difusão. Os correspondentes valores de energia de ativação, para cada uma das situações, estão apresentados no Capítulo 6.

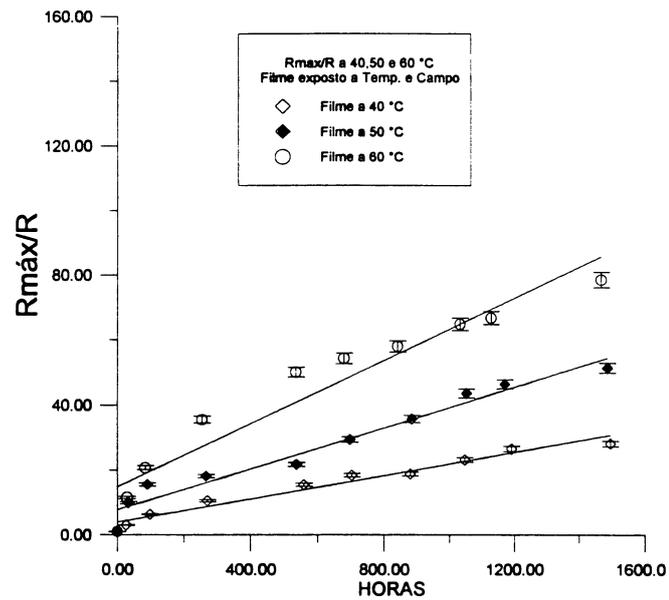


Figura 5.6 - Filmes expostos a temperaturas de 40, 50 e 60 °C, e campo elétrico de 0,70 kV/mm.

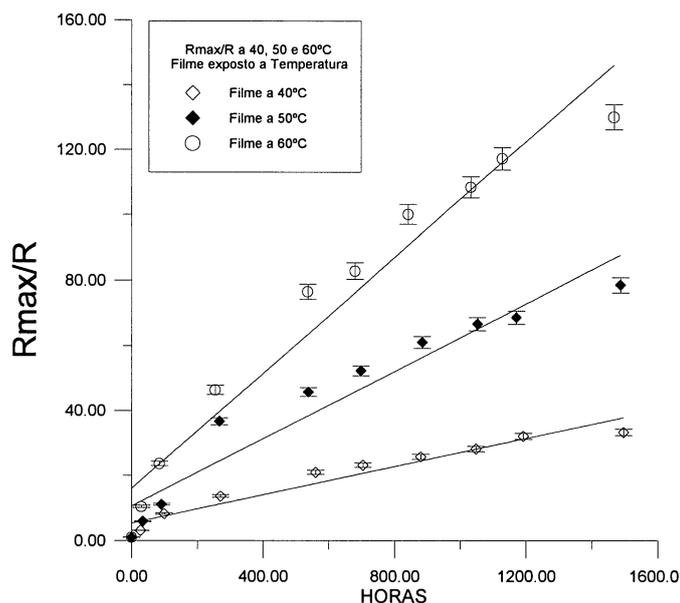


Figura 5.7 - Filmes expostos a temperaturas de 40, 50 e 60 °C, sem a presença de campo elétrico

Foram também realizadas medidas com aplicação de campos alternados de 1,75 kV/mm e 3,50 kV/mm, a 40 °C. A figura 5.8 mostra as quatro curvas de difusão obtidas a 40 °C. Pode-se observar que campos da ordem de 0,70 kV/mm inibem a difusão; campos de 3,50 kV/mm aceleram, e campos de 1,75 kV/mm apresentam comportamento similar à difusão sem campo até a faixa das 1500 horas.

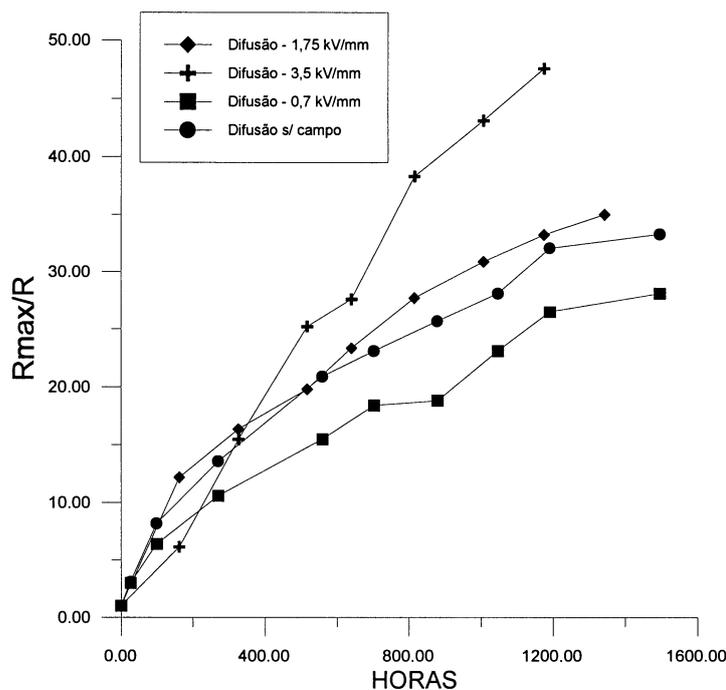


Figura 5.8 - Resultados de difusão a 40 °C.

5.3 CROMATOGRAFIA DE ÍONS

As tabelas abaixo mostram resultados da Cromatografia de íons. Os dados da tabela 5.1 são relativos a filmes que estiveram sujeitos ao processo de difusão na presença de Na_3PO_4 durante 1500 horas, em três diferentes temperaturas, na presença e na ausência de um campo elétrico alternado de 0,70 kV/mm, cujas câmaras estão identificadas pelos números de 5 a 10. Os dados da tabela 5.2 referem-se a filmes também sujeitos à difusão a 50 °C, por 1600 horas, porém apenas expostos a água deionizada, sem a presença de Na_3PO_4 . As análises foram efetuadas em um cromatógrafo Dionex 2010i. Os resultados de cátions foram obtidos com coluna cromatográfica CS1, Dionex e de ânions, com a coluna cromatográfica AS4, Dionex.

Tabela 5.1 - Cromatografia de íons. Difusão na presença de Na_3PO_4 ,
com e sem campo elétrico

CÂMARA	Na^+ ppm	$\text{HPO}_4^=$ ppm	P de $\text{HPO}_4^=$ ppb	$\text{SO}_4^=$ ppm*
5 - Difusão 40°C com campo	2,1	0,30	97,0	1,0
6 - Difusão 40°C sem campo	0,6	ND	-	1,0
7 - Difusão 50°C com campo	5,0	0,17	55,0	1,0
8 - Difusão 50°C sem campo	0,7	0,16	52,0	3,0
9 - Difusão 60°C com campo	2,7	0,24	78,0	5,0
10 - Difusão 60°C sem campo	5,1	0,27	87,0	10,0

Tabela 5.2 - Cromatografia de íons. Difusão em água deionizada e destilada,
a 50°C sem campo

AMOSTRA	Na^+ ppm	$\text{HPO}_4^=$	$\text{SO}_4^=$ ppm*
Água destilada e deionizada	0,08	ND	ND
Água deionizada após 1600 horas a 50°C.	0,51	ND	0,5

*Resultados aproximados.

Os resultados contidos na tabela 5.1 levam à conclusão de que efetivamente aconteceu o transporte de íons de sódio e fosfato através do filme. Mostram também que ocorreu o transporte do sulfato (SO_4), proveniente do Na_3PO_4 (como impureza) que, de acordo com o fabricante, está presente em até 100 ppm. A tabela 5.2 mostra que ocorreu um aumento nos teores de sódio e de sulfato na

água após 1600 horas de difusão. Esse aumento pode ser atribuído a presença de tais elementos no ambiente, sujeito a poluição atmosférica.

Os resultados obtidos através da cromatografia não levaram em conta outros íons presentes no eletrólito. O sal utilizado contém algumas outras impurezas além do SO_4 como o NaOH (máx 2,5%) e insolúveis (máx 0,01%). Por essa razão os valores aqui apresentados têm exclusivamente a finalidade de confirmar a difusão daqueles íons que mais interessam a este trabalho, não se constituindo numa medida de caráter quantitativo.

6 COMENTÁRIOS E DISCUSSÕES

6.1 DETERMINAÇÃO DAS ENERGIAS DE ATIVAÇÃO

Nessa seção a relação R_{max}/R será substituída pelo valor da diferença entre as condutividades inicial e a calculada de acordo com:

$$\sigma_{MIN} = \frac{l}{A} \frac{1}{R_{MAX}}, \quad (6.1)$$

onde $\frac{l}{A}$ é a constante da célula de condutividade, assim:

$$\sigma_{MIN} = 0,1 \frac{1}{R_{MAX}} \text{ e } (\sigma - \sigma_{MIN}) = 0,1 \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_{MAX}} \right) \quad (6.2)$$

As energias de ativação do processo de difusão foram obtidas através da análise das curvas que relacionam o logaritmo neperiano da variação da condutividade da água, com as temperaturas as quais o processo foi exposto (40, 50 e 60°C) expressas em Kelvin, $(1000/T)$. Com o acréscimo do tempo, o paralelismo entre as curvas melhora, como pode ser observado nas figuras 6.1 e 6.2. Os dados da condutividade da água são calculados de acordo com (6.2) à partir dos valores de resistividade R_{max} e R , obtidos durante o experimento. Foram considerados somente os dados de condutividade obtidos à partir das 250 horas de difusão, quando o processo passa a assumir uma característica mais estável. Para o caso de difusão sem o campo elétrico o valor médio da energia de ativação é de $10,48 \pm 0,32$ kcal/mol ($0,45 \pm 0,01$ eV), e para a difusão com campo de 0,70 kV/mm, é de $9,93 \pm 1,05$ kcal/mol ($0,43 \pm 0,05$ eV). Esses resultados foram submetidos a um

teste de hipóteses utilizando intervalos de confiança, através do Processo Moderno [Wonnacott 1980]. Concluiu-se que, para um intervalo de confiança de 95%, não se pode afirmar que os valores das energias sejam diferentes entre si, ou seja a diferença entre eles não é estatisticamente discernível no nível de 5%. A diferença Δ fica compreendida entre 0,45 e 1,56. Como a diferença entre os dois valores calculados é $10,48-9,93=0,55$, esse valor encontra-se compreendido no Δ , assim não se pode afirmar com 95% de confiança que os dois resultados sejam diferentes. Para o caso de difusão de íons sem a presença de campo elétrico, Bao et al. [1991] obtiveram valores de 7,4 kcal/mol (0,32 eV) para filmes de PE. Crank [1968] apresenta, para PE bruto sem aditivos, 10,2 kcal/mol (0,44 eV) e Sletbak e Ildstad [1983] obtiveram 13,3 kcal/mol (0,58 eV) para XLPE.

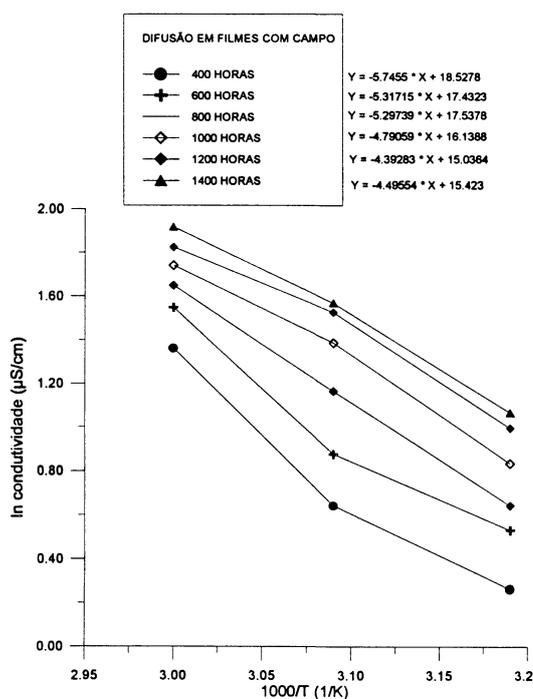


Figura 6.1 - Difusão sob temperatura e campo

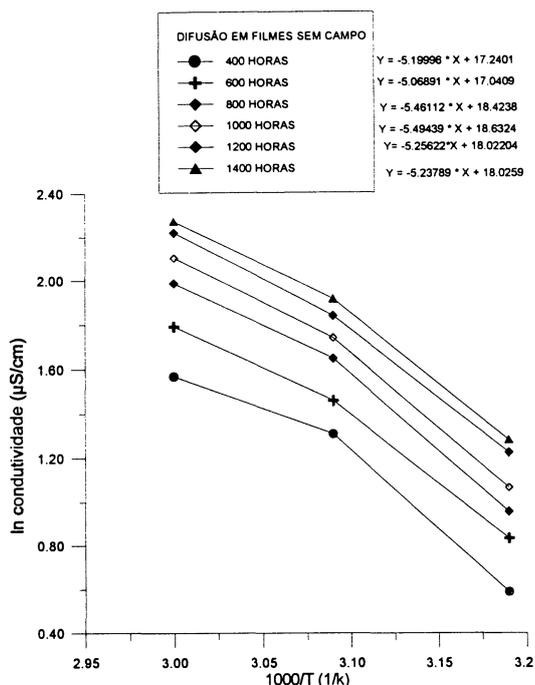


Fig. 6.2 - Difusão sob temperatura

6.2 ANÁLISES TÉRMICAS

Foram realizadas análises térmicas (Calorimetria Diferencial de Varredura - DSC) dos filmes com intuito de determinar alterações em sua estrutura cristalina, nas diferentes condições a que foram expostos. Foram analisadas três situações: a) filme original (figura 6.3); b) filme tratado termicamente à temperatura de 60 °C por 24 horas (figura 6.4); c) filme sujeito a difusão a 40 °C com campo elétrico de 3,50 kV/mm por 50 dias (figura 6.5). Foi utilizado um calorímetro, marca Netzsch, com célula DSC 200. A taxa de aquecimento foi de 10 °C por minuto em atmosfera de Nitrogênio, com controle (da taxa de aquecimento) da temperatura da amostra. O peso da amostra foi de aproximadamente 4 mg. Na calibração do calorímetro foram adotados padrões de In, Bi, Sn, Zn, CsCl, Hg e C₆H₁₂.

No filme original o processo de fusão tem início em aproximadamente 40 °C e a temperatura de fusão é de 113,4 °C. Esse valor de temperatura de fusão aproxima-se daquele relativo a um polietileno convencional [Mano 1985]. A energia requerida é de 111,2 J/g. O gráfico de DSC está mostrado na figura 6.3. A análise térmica mostra que o filme é composto de grupos de cristais que se fundem em diversas temperaturas, provavelmente em função de diferentes tensões residuais provenientes do processo de fabricação (que expõe o material a tensões mecânicas oriundas do sopro, e a um rápido resfriamento até a temperatura ambiente logo na saída da máquina extrusora). No caso da figura 6.3 esses grupos cristalinos fundem-se em torno dos 50, 98, 108 e 113 °C.

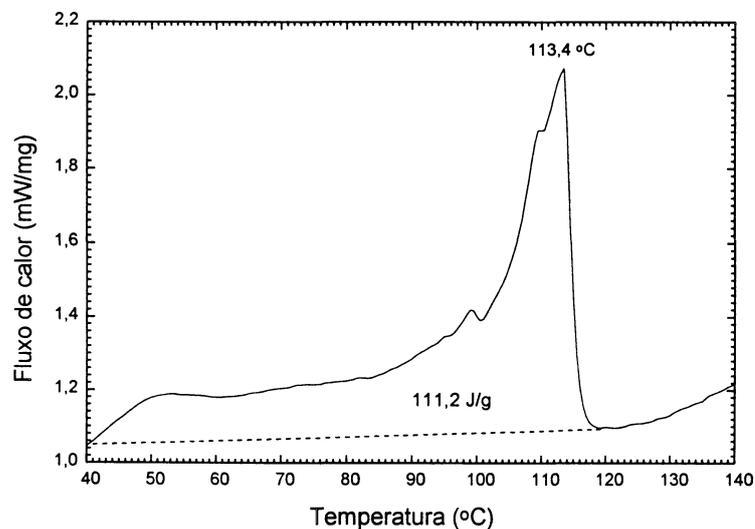


Figura 6.3 - DSC de um filme original (sem qualquer tratamento)

A figura 6.4 apresenta a análise térmica do filme que passou pelo alívio térmico. O tratamento térmico tende a provocar uma redistribuição dos cristais do polietileno, fazendo com que os novos grupos formados, se comparados com a situação anterior, fundam-se em temperaturas diferentes, ou seja, 74, 106, 109 e 112 °C. Convém ressaltar que as 2 amostras (original e com tratamento térmico)

foram extraídas da mesma região do filme, razão pela qual é razoável supor que as diferenças encontradas no DSC sejam primordialmente em função do tratamento térmico. Após um pico de temperatura em 109,7 °C, aconteceu a fusão em 112,3 °C e a energia requerida foi da ordem de 110,3 J/g.

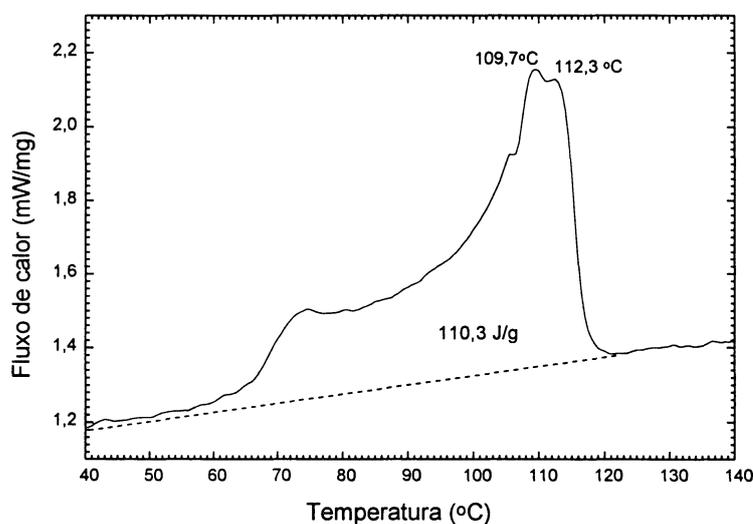


Figura 6.4 - DSC de um filme tratado termicamente

A análise térmica do filme exposto à difusão com campo elétrico (figura 6.5) mostra um início de fusão por volta dos 40 °C como no filme original. A temperatura de fusão é de 110,2 °C e a energia de 108,5 J/g. Se comparado com o original, verifica-se uma redução do valor da temperatura de fusão da ordem de 3,2 °C. Li et al. [1994] ao compararem o comportamento de polietileno da baixa densidade original e envelhecido com cloreto de Lítio a 4 kV e 3 kHz, encontraram uma redução da temperatura de fusão da ordem de 5 °C.

É interessante observar que na faixa compreendida entre 40 e 90 °C o fluxo de calor requerido é da ordem de 0,1 mW/mg (1,2 - 1,1 mW/mg). Esse valor é muito menor do que o observado na figura 6.4, onde para a mesma faixa de temperatura o fluxo de calor é da ordem de 0,5 mW/mg (1,4 - 0,9 mW/mg).

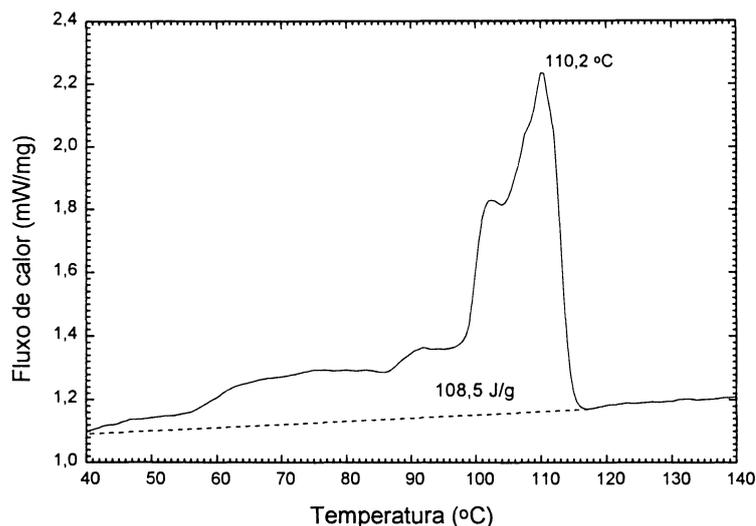


Figura 6.5 - DSC de um filme sujeito a difusão a 40 °C e a um campo de 3,50 kV/mm por 50 dias.

6.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA

A técnica de microscopia foi adotada no sentido de verificar o grau de defeitos no filme. A fabricação de filmes por extrusão tubular permite a geração de defeitos que se apresentam sob a forma de riscos, e “bolhas” que constituem elementos nocivos para o estudo da difusão e de rigidez dielétrica de um material. A microscopia também possibilitou a observação dos elementos químicos que fixaram-se nos filmes, após ao processo de difusão.

Com a utilização de um microscópio eletrônico de varredura, foram obtidas imagens de filmes em duas condições: original e sujeito à difusão. O microscópio é da Philips, modelo XL 30. Foram detectados elétrons secundários (SE) e o ângulo entre o feixe e a normal à superfície é de 30°. A metalização dos filmes é de ouro, com espessura estimada entre 10 e 15 nm. A avaliação da composição química das amostras foi feita através de EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*).

As figuras 6.6, 6.7, 6.8 e 6.9 mostram a superfície dos filmes originais e algumas de suas respectivas imperfeições.

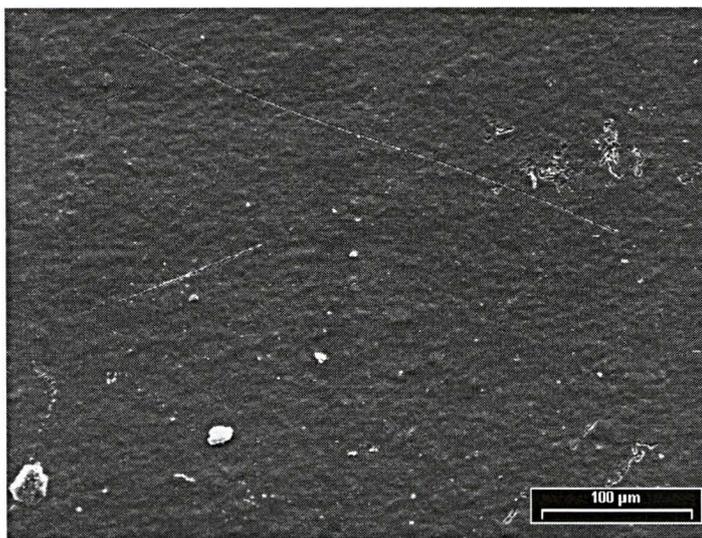


Figura 6.6 - Imagem da superfície de um filme original. Pode ser notada a presença de imperfeições sob a forma de marcas e riscos (Distância de trabalho 14,8 mm e tensão de aceleração de 15kV).



Figura 6.7 - Imagem de um filme original. É um detalhe da imagem anterior onde são evidenciadas as imperfeições no filme (Distância de trabalho 14,8 mm e tensão de aceleração de 15kV).

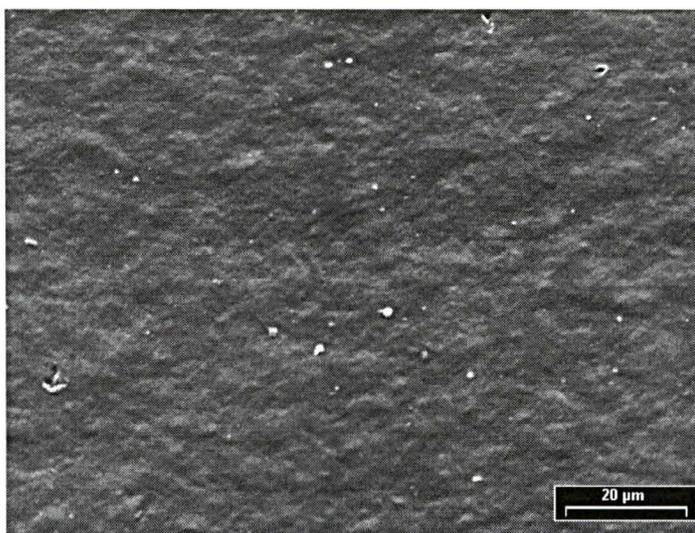


Figura 6.8 - Imagem de um filme original. Detalhe de sua superfície (Distância de trabalho 14,8 mm e tensão de aceleração de 15kV).

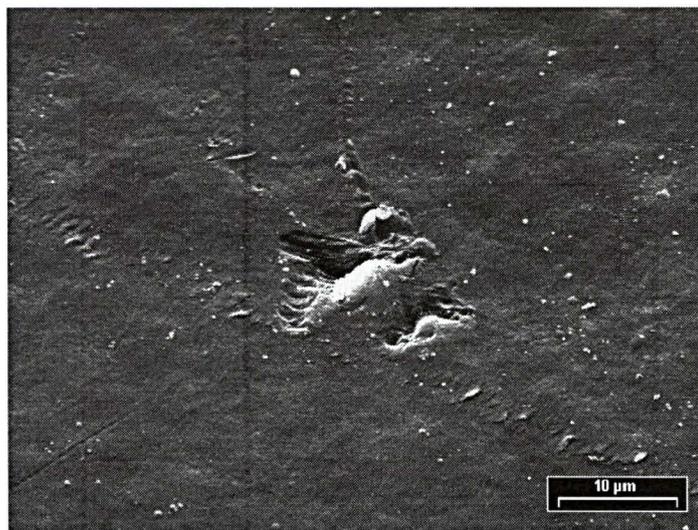


Figura 6.9 - Imagem de uma região do filme original (Distância de trabalho 14,8 mm e tensão de aceleração de 15kV).

As figuras enumeradas de 6.10 a 6.12 referem-se a um filme exposto a difusão à temperatura de 40 °C, sob campo alternado de 3,50 kV/mm pelo período de 50 dias.

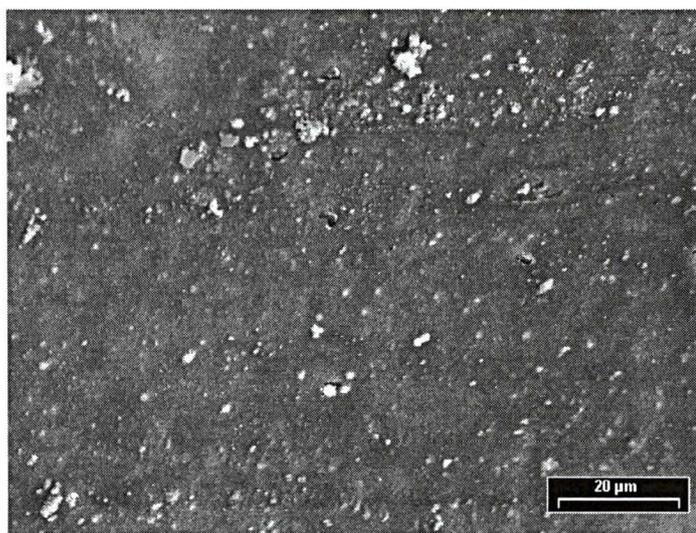


Figura 6.10 - Imagem do filme exposto à difusão durante 50 dias, a 40 °C , sob campo alternado de 3,50 kV/mm. (Distância de trabalho 10,5 mm e tensão de aceleração de 15kV).

A observação da figura 6.10 permite que se perceba a presença de regiões de coloração esbranquiçada, que representam, muito provavelmente elementos oriundos do eletrólito usado na difusão.

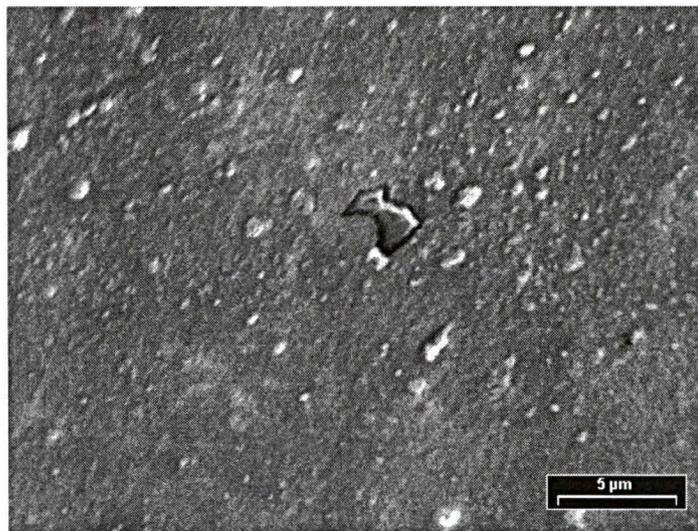


Figura 6.11 - Imagem de filme exposto à difusão durante 50 dias, a 40 °C, sob campo alternado de 3,50 kV/mm (Distância de trabalho 10,5 mm e tensão de aceleração de 15kV). Nessa imagem fica evidenciada a presença de elementos de coloração esbranquiçada, oriundos do eletrólito usado na difusão de íons.

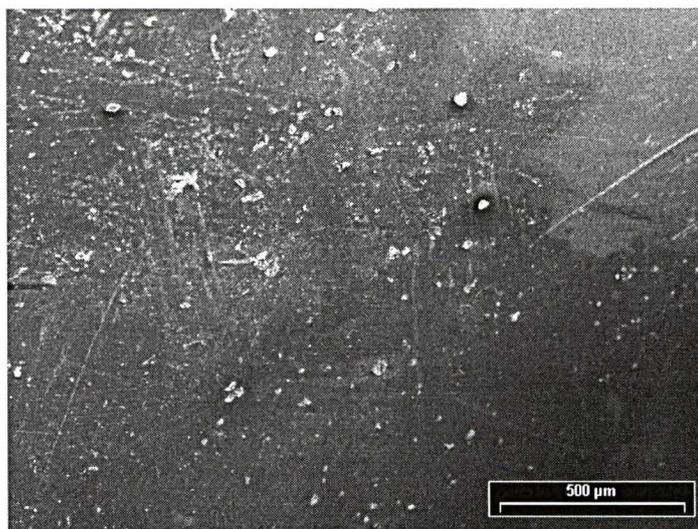


Figura 6.12 - Imagem de filme exposto à difusão durante 50 dias, a 40 °C, sob campo alternado de 3,50 kV/mm. (Distância de trabalho 10,3 mm e tensão de aceleração de 15kV).

Foram determinados, através de EDS, os principais elementos presentes na região apresentada na figura 6.12. Percebe-se a presença de Carbono a 59,6%, Oxigênio a 25,8%, Sódio a 6,5%, Fósforo a 1,5% e Ouro a 6,5%. O Ouro é proveniente da metalização da amostra e o Sódio e Fósforo provém do eletrólito. Estes dados constam da figura 6.13.

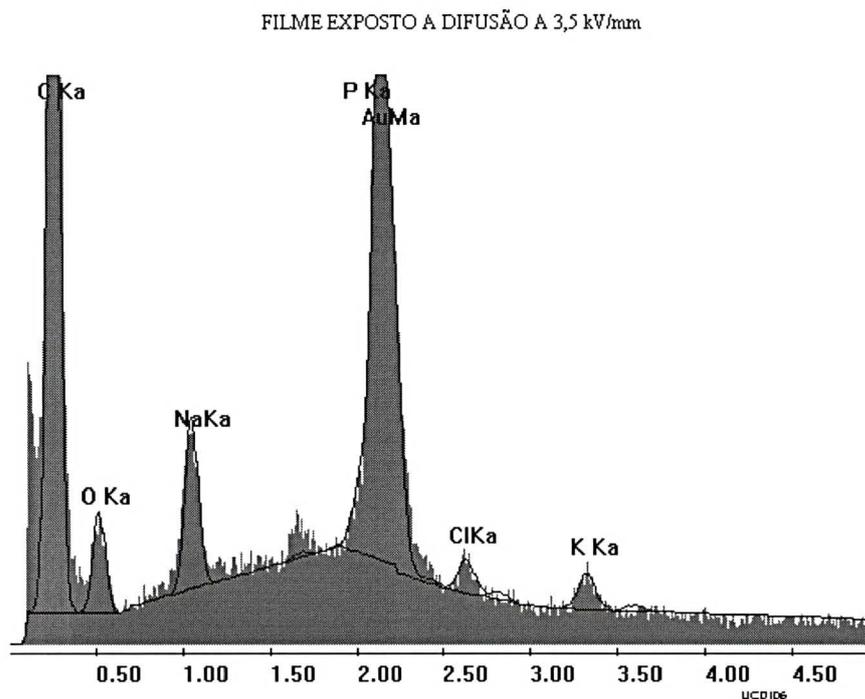


Figura 6.13 - Resultado da determinação, por EDS, dos elementos presentes na superfície do filme após o processo de difusão. A grandeza no eixo das abcissas é a energia do fóton em keV, e nas ordenadas é o número de fótons que atingem o detector.

Nota-se a presença de Carbono e Oxigênio; do Ouro oriundo da metalização da amostra e de Sódio e Fósforo provenientes do eletrólito à base de Na_3PO_4 .

A imagem da figura 6.12 foi ampliada, dando origem ao apresentado na figura 6.14, que evidencia um ponto de concentração de elementos provenientes do eletrólito, à base de Na_3PO_4 .

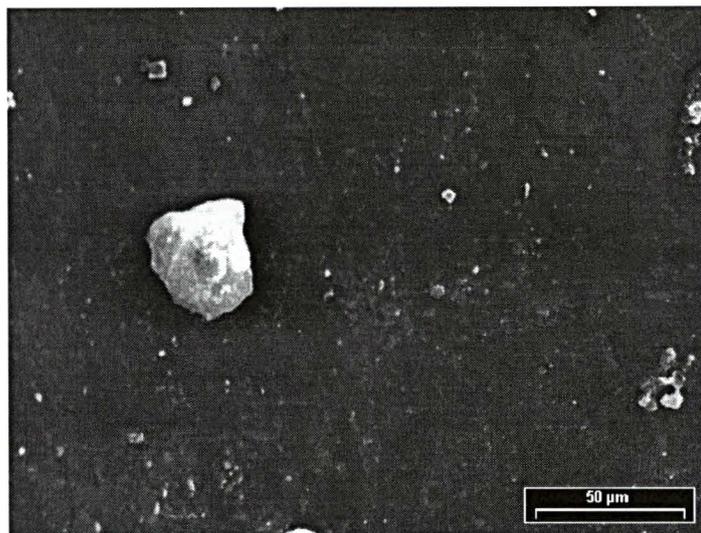


Figura 6.14 - Filme após a difusão durante 50 dias, a 40 °C, sob campo alternado de 3,50 kV/mm (Distância de trabalho 10,9 mm e tensão de aceleração de 15kV). É evidenciado um ponto de concentração de elementos, oriundos do eletrólito à base de Na_3PO_4 .

A região de maior concentração de elementos foi analisada por EDS. O Carbono está presente com 46,0%, o Oxigênio com 29,8%, o Sódio com 12,4%, o Fósforo com 1,8%, o Ouro com 7,5%, o Cloro com 1,2% e o Potássio com 1,4%. A figura 6.15, apresentada a seguir, corresponde à determinação por EDS desses elementos.

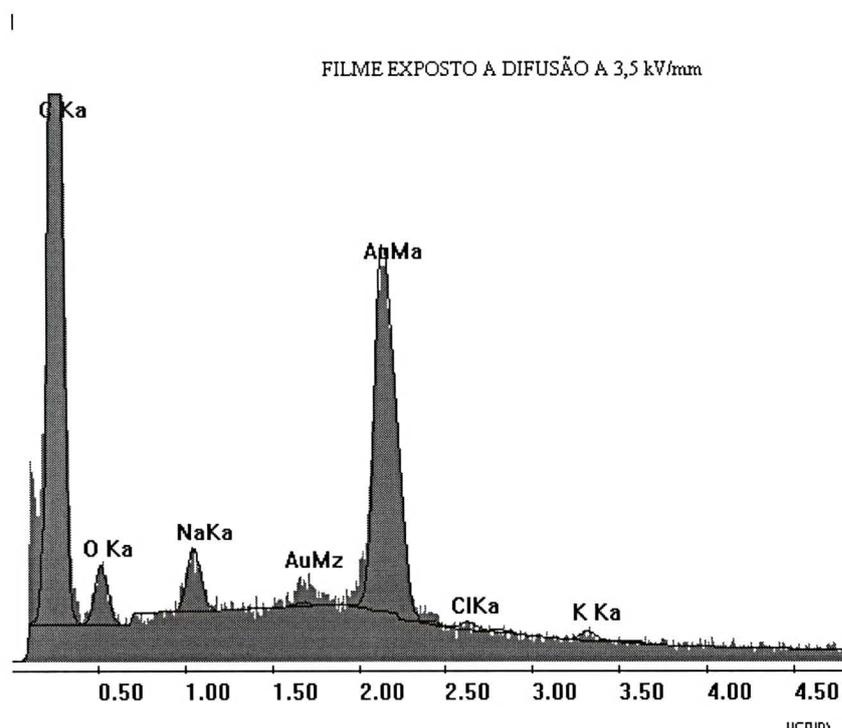


Figura 6.15 - Resultado da determinação, por EDS, dos elementos presentes na superfície do filme após o processo de difusão durante 50 dias, a 40 °C, sob campo alternado de 3,50 kV/mm. A grandeza no eixo das abcissas é a energia do fóton em keV, e nas ordenadas é o número de fótons que atingem o detector.

As imagens das amostras originais mostram que os filmes produzidos através do processo de extrusão tubular apresentam imperfeições sob a forma de riscos e marcas. Tais imperfeições, por diferirem morfológicamente do restante do meio, constituem elementos altamente inconvenientes, quando se pretende realizar estudos de ruptura dielétrica e de difusão em membranas poliméricas. A análise das amostras submetidas a difusão mostram a presença de elementos oriundos do fosfato de sódio tribásico, na superfície dos filmes, comprovadas por EDS.

6.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

A técnica de espectroscopia de infravermelho foi aplicada no estudo dos elementos de degradação dos filmes, no estudo da difusão dos filmes em água destilada e deionizada e na difusão em Na_3PO_4 . Foi também usada para determinar a espessura do filme.

Foram realizados estudos de FTIR dos filmes em diferentes condições. A figura 6.16 mostra o espectro de infravermelho de três amostras. A curva denominada “*filme 1*” é relativa a uma amostra original. O “*filme 2*” é de uma amostra original que recebeu tratamento térmico por 24 horas a 60 °C. O “*filme 3*” foi exposto a difusão a 50 °C durante 700 horas em eletrólito a base de Na_3PO_4 . Foram analisados com espectrômetro DA8, da Bohmem, resolução de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ e vácuo melhor que 0,5 mmHg na câmara de amostra. Os dados para a referência (*open beam*) e para os filmes foram obtidos pela acumulação de 150 varreduras cada. A observação das três curvas leva à conclusão de que não existem diferenças significativas entre elas.

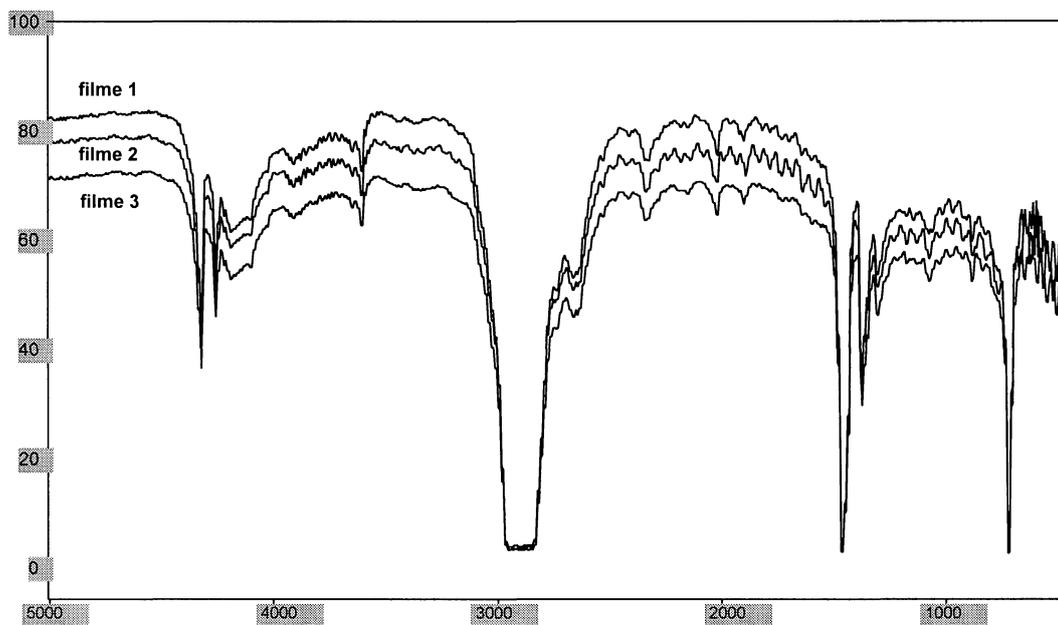


Figura 6.16 - Espectro infravermelho (transmitância x número da onda, em cm^{-1}) de três amostras de PE na forma de filmes com espessura da ordem de $65 \mu\text{m}$. “*Filme 1*” é de uma amostra original. “*Filme 2*” é de uma amostra que recebeu tratamento térmico por 24 horas a $60 \text{ }^\circ\text{C}$. “*Filme 3*” é uma amostra sujeita a difusão a 50°C por 700 horas, em eletrólito a base de Na_3PO_4 .

Alguns pesquisadores [Das-Gupta et al. 1990] estudaram a natureza do XLPE sob campos alternados de 6 kV/mm e 1 kHz , e eletrólitos de NaCl e CuSO_4 através da absorção de infravermelho, FTIR. Foram utilizadas amostras de XLPE com e sem anti-oxidante. As medidas de FTIR nas amostras envelhecidas e sem anti-oxidante mostraram um considerável aumento na absorbância em 1818 , 1713 e 1630 cm^{-1} em comparação a original [Das-Gupta 1996]. Concluíram que um envelhecimento sob campo elétrico à temperatura ambiente produziu uma oxidação muito baixa, no entanto uma elevação de temperatura provoca um aumento significativo de absorção na faixa de 970 a 1170 cm^{-1} . Steennis et al. [1990]

apresentam um resumo bastante completo sobre o assunto, contendo uma série de medições em polietileno com técnica de infravermelho. Ross et al. [1990] ao estudarem a natureza hidrofílica das Arborescências com Água caracterizaram-nas através de FTIR e compararam-nas com uma região sem arborescência. A diferença ficou evidenciada nas faixas de 1500 a 1750 cm^{-1} e na região de 1000 a 1200 cm^{-1} . Bao et al. [1991] compararam espectros de infravermelho de dois filmes de polietileno, um original e outro oxidado. O filme original não mostrou uma banda de carbonila, enquanto o oxidado apresenta um pico por volta de 1740 cm^{-1} , creditado a grupos carbonílicos.

Os resultados apresentados na figura 6.16, no entanto, não mantém o mesmo comportamento observado pelos pesquisadores citados no parágrafo anterior, principalmente por não conterem os picos na região de 1740 cm^{-1} . Com intuito de analisar mais detalhadamente a região compreendida entre 1900 e 1600 cm^{-1} , da figura 6.16, foi feita uma imagem ampliada dessa faixa que consta da figura 6.17. Pode ser observado que, efetivamente, não aconteceu nenhum pico significativo no espectro de infravermelho. A interferência de Fizeau [Strong 1958] em filmes finos é o fato gerador das oscilações das curvas, principalmente as de número 1 e 2.

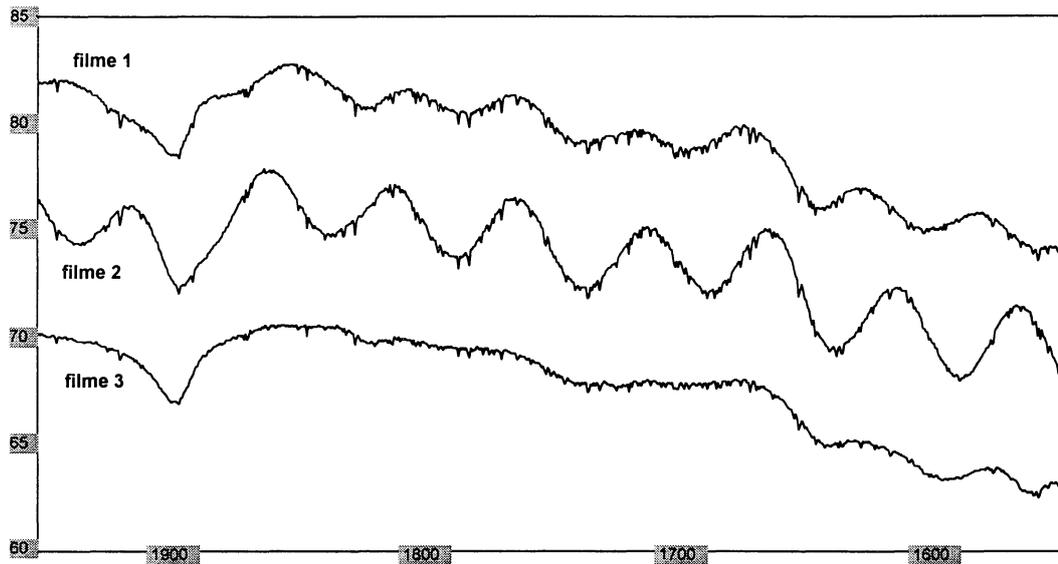


Figura 6.17 - Detalhe do espectro (transmitância x número da onda) da figura 5.16, na faixa de 1900 e 1600 cm^{-1} . “*Filme 1*” é de uma amostra original. “*Filme 2*” é de uma amostra que recebeu tratamento térmico por 24 horas a 60 °C. “*Filme 3*” é uma amostra sujeita a difusão a 50°C por 700 horas, em eletrólito a base de Na_3PO_4 .

No sentido de entender os resultados obtidos, novas amostras foram submetidas a difusão sendo que uma delas ficou imersa no eletrólito com Na_3PO_4 na concentração de 2.32% em massa, e duas ficaram imersas apenas em água destilada e deionizada por 528 horas a 75 °C. O resultado é mostrado na figura 6.18, onde pode-se perceber que, na difusão com água, aparece um pico em 1715 cm^{-1} (filmes *c* e *d*). No filme *b*, caso de difusão com água e fosfato, não ocorre nenhum pico nessa faixa. Este pico corresponde ao estiramento da ligação C=O (carbonila), que pode ser atribuída à oxidação das cadeias [Kelen 1982]. Quando foi utilizado o eletrólito à base de sódio e de fósforo, essa absorção não foi evidenciada, indicando claramente que estas condições inibiram a oxidação,

evidente nas amostras *c* e *d*. Esse é um fato que, ao que nos consta, não é apresentado na bibliografia disponível sobre o assunto.

A análise do espectro do filme original comprova tratar-se de um polietileno. Os picos na faixa de 2970 a 2835 cm^{-1} , correspondem às duas bandas dos estiramentos simétrico e assimétrico que ocorrem a 2851 e 2919 cm^{-1} , respectivamente. Nesse caso os dois picos se sobrepõem no espectro em função da espessura do filme utilizado. Se houvesse sido utilizado um filme mais fino essas duas bandas deveriam aparecer separadas no espectro. O pico registrado entre 1475 e 1460 cm^{-1} , corresponde à deformação angular do CH_2 . Em 1306 cm^{-1} ocorre a absorção devida ao movimento de torção do CH_2 . A faixa de 1350 a 1380 cm^{-1} , corresponde a absorção devida à oscilação do CH_2 , que aparece nos polímeros amorfos. Picos compreendidos entre 731 e 720 cm^{-1} , correspondem a absorção devida a vibração do tipo balanço (*rocking*) do CH_2 [Zbinden 1964].

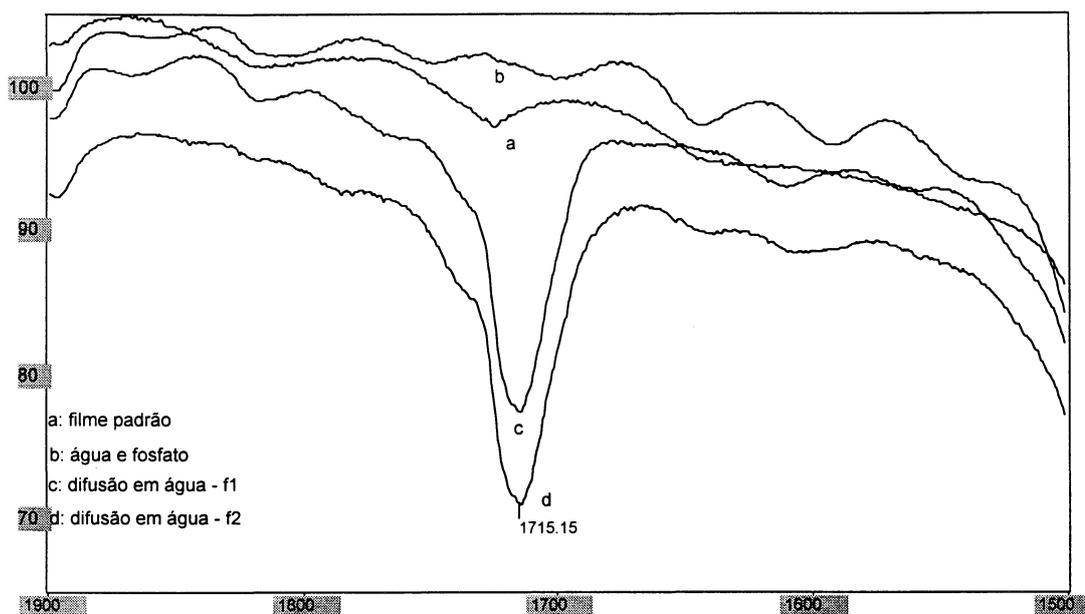


Figura 6.18 - Espectro de infravermelho (transmitância x número da onda) de amostra original (*a*), amostra difundida com água (*c* e *d*) e com água + Na_3PO_4 (*b*).

Como o espectro mostrado na figura anterior abrange uma faixa relativamente estreita, de 1500 a 1900 cm^{-1} , foram estudadas outras duas faixas que constam das figuras 6.19 e 6.20. À partir da análise da figura 6.19, pode-se observar que em 1079,8 cm^{-1} ocorre um pico (transmitância) na curva *d*. Esse pico é próprio do polietileno [Mass 1972]. É interessante notar que ele é proeminente apenas na situação de difusão em água, sendo menos acentuado para as outras duas situações.

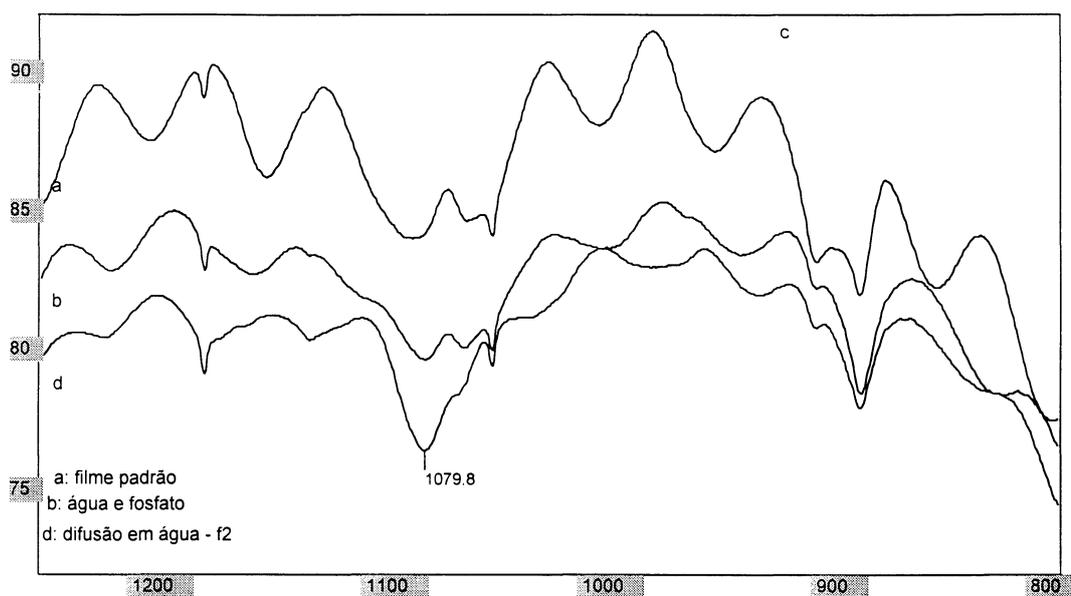


Figura 6.19 - Espectros de infravermelho (transmitância x número da onda), no intervalo de 800 a 1250 cm⁻¹ de um filme original (padrão), e de outros expostos à difusão. Os picos em 1082 e 888 cm⁻¹ são próprios do polietileno [Mass 1972]

À partir da análise da figura 6.20, podem-se observar picos em 3645,6 cm⁻¹ e 3604,57 cm⁻¹, próprios do polietileno [Mass 1972]. Por outro lado, são também observáveis picos em uma banda larga compreendida entre 3300 e 3600 cm⁻¹ que aparecem mais acentuadamente nos filme difundidos em água, casos *c* e *d*.

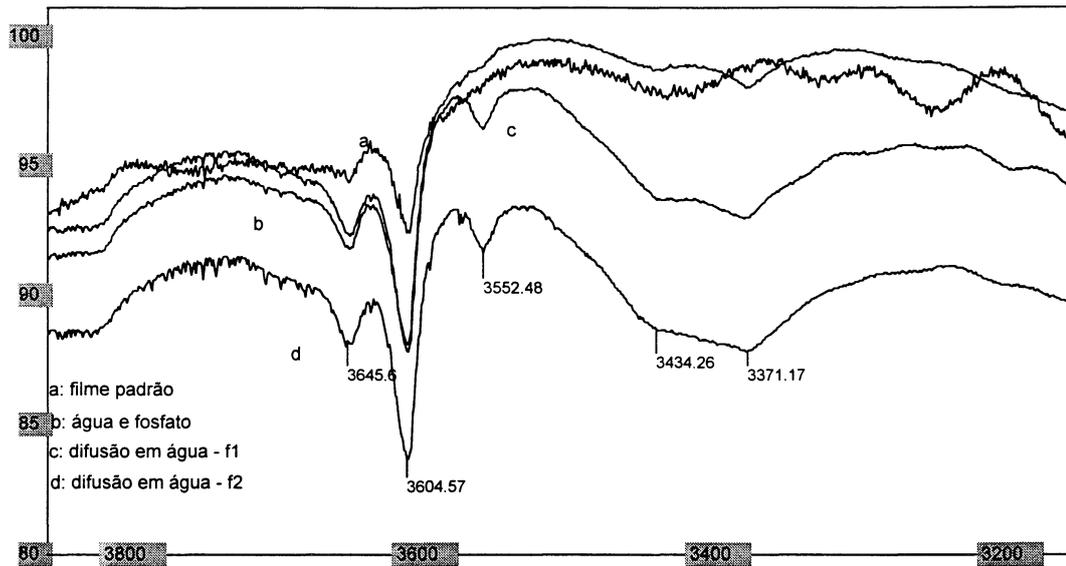


Figura 6.20 - Espectros de infravermelho (transmitância x número da onda), no intervalo de 3150 a 3850 cm^{-1} de um filme original (padrão) e de outros, expostos à difusão.

Resultados experimentais realizados pelo EPRI [1990] em amostras de XLPE originais e envelhecidas, revelam, em uma análise de microespectroscopia de infravermelho, a presença de picos de absorvância a 3400 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} que, segundo o referido estudo, são indicativos da presença de água na região das arborescências (medidas localizadas especificamente nessa região), provocadas pelo processo de envelhecimento. A explicação (não comprovada) para o aparecimento desses picos pode encontrar, no entanto, outro embasamento que leva em conta o fato de que como houve a presença de carbonila na faixa dos 1715 cm^{-1} , é provável o aparecimento de ésteres e ácidos [Callister 1994], evidenciados em 1100 cm^{-1} (absorvância da ligação C-O). Seria também razoável supor que a presença de ácidos contendo hidroxilas fosse detectada na faixa dos 3400 cm^{-1} .

Essa explicação torna-se mais consistente se for levado em conta que os picos não aparecem quando se utiliza eletrólito com fosfato e água.

6.4.1 CÁLCULO DA ESPESSURA DO FILME ATRAVÉS DAS FRANJAS DO ESPECTRO INFRAVERMELHO

A espessura do filme foi determinada com base no espectro de infravermelho através da equação [Hannah et al. 1974].

$$d = \frac{\Delta_m}{2n(\lambda_1 - \lambda_2)} \quad (6.3)$$

onde

d é a espessura da amostra, em centímetros

λ_1 é o número de onda relativo ao primeiro pico considerado na medida, em cm^{-1} .

λ_2 é o número de onda relativo ao último pico considerado na medida, em cm^{-1} .

Δ_m é o número de franjas completas, no intervalo entre as frequências λ_1 e λ_2 .

n é o índice de refração para o filme, aqui considerado 1,6.

Através desse método, a espessura do filme foi determinada e o valor calculado é de $75 \mu\text{m}$, e está em acordo com as medições feitas com o micrômetro, que ficaram em média entre 64 e $70 \mu\text{m}$. O espectro do filme cuja espessura foi medida está apresentado na figura 6.21.

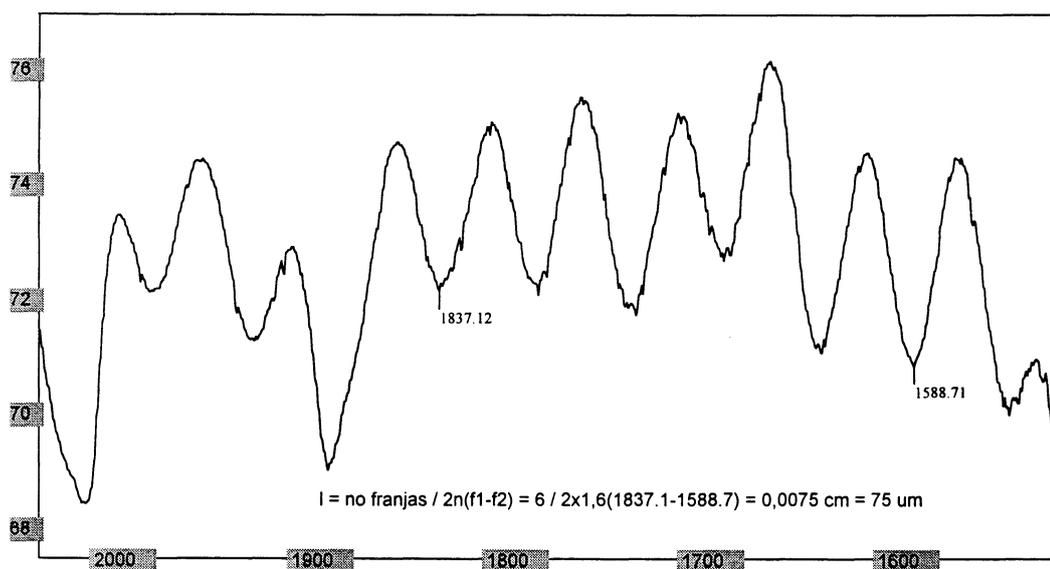


Figura 6.21 - Espectro (transmitância x número da onda) do filme cuja espessura foi medida através de resultados de espectroscopia de I.V.

6.5 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

A técnica de difratometria de Raios X foi aplicada com intuito de determinar o grau de cristalinidade do filme e suas variações durante o processo de difusão [Kaplan 1978, Padilha et al. 1985, Callister 1994]. Foram realizadas análises de raio X em três tipos de amostras: um filme original; um que recebeu tratamento térmico por 24 horas a 60 °C; e um terceiro que foi exposto à difusão com eletrólito líquido durante 39 dias a 50 °C. Foi utilizado um aparelho da Philips, modelo X'Pert MPD e difratômetro do tipo PW3050/0-0. O anodo é de Cu, os comprimentos de onda das radiações para difração de Raio X foram de $K\alpha_1 = 1,54056 \text{ \AA}$ e $K\alpha_2 = 1,54439 \text{ \AA}$, o ângulo inicial de 5 e final de 90 graus. Foi aplicado uma varredura a cada 0,03 graus, com tempo de varredura de aproximadamente 2min21s, com 2832 passos, e tempo de 3 segundos por passo. A tensão foi de 40 kV a 40 mA.

A característica mais geral de difratogramas de raios X do polietileno é a presença de picos de reflexão cristalina a $2\theta \approx 21,5^\circ$ e $2\theta \approx 24,0^\circ$, respectivamente referentes aos planos (110) e (200) da célula unitária [Moyses 1993, Callister 1994].

O grau de cristalinidade foi obtido através da relação entre as áreas $A_2 + A_3$, correspondentes a fase cristalina do polímero, e a área total.

$$Crist(\%) = \frac{A_2 + A_3}{A_1 + A_2 + A_3} (100) \quad (6.4)$$

As áreas $A_2 + A_3$ correspondem à fase cristalina, e a área A_1 à fase amorfa [Cullity 1956, Das-Gupta 1994].

A figura 6.22 é relativa a um filme original e apresenta duas áreas correspondentes a fase cristalina e uma à fase amorfa do polímero em estudo.

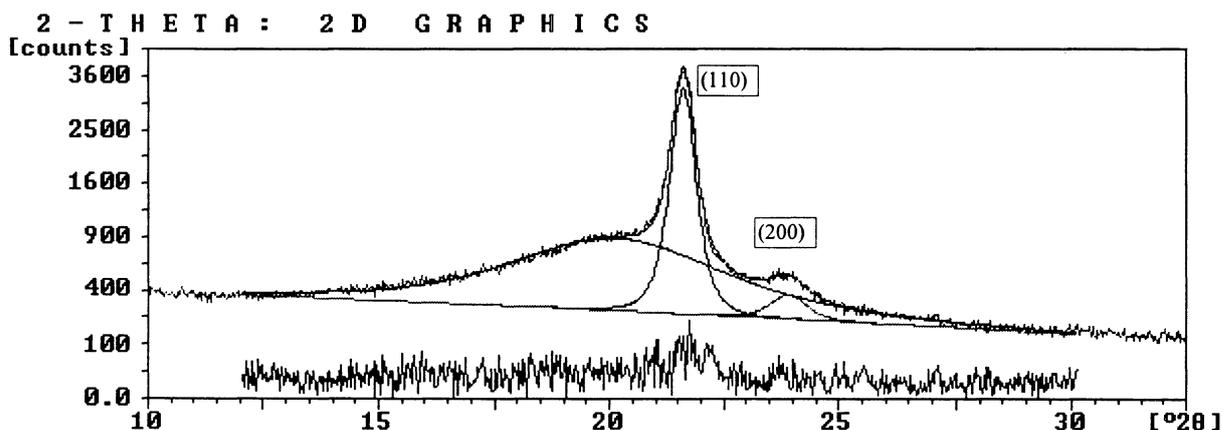


Figura 6.22 - Espectro de raio X de um filme original.

A tabela 6.1 mostra os dados do filme da figura 6.22. Através da equação (6.4) e dos valores de áreas constantes da coluna 5, determinou-se o grau de cristalinidade de 37%. Os picos da fase cristalina aparecem em 21,595 e 23,893 graus, e correspondem respectivamente aos planos (110) e (200). O pico da fase amorfa aparece em 20,068 graus.

Tabela 6.1 - Dados do filme original obtidos por difratometria de Raios X.

P R O F I L E F I T						
Peak No.	$\alpha 1$ position [°2 θ]	$\alpha 1$ width [°2 θ]	$\alpha 1$ height [counts]	$\alpha 1$ area [-- counts.2 θ --]	Total area	File name
1	20.068	4.897	435.54	2591.77	3313.15	UCORIG1 .FP1
2	21.595	0.537	2192.49	1430.28	2039.82	UCORIG1 .FP2
3	23.893	0.837	108.63	110.46	157.16	UCORIG1 .FP3
Total profile:						UCORIG1 .FP
Residue:						UCORIG1 .FPR
Background:						UCORIG1 .FPB
List file:						UCORIG1 .LST

A figura 6.23 é relativa a um filme que recebeu tratamento térmico e, como no caso anterior, apresenta duas áreas correspondentes a fase cristalina e uma à fase amorfa do polímero em estudo.

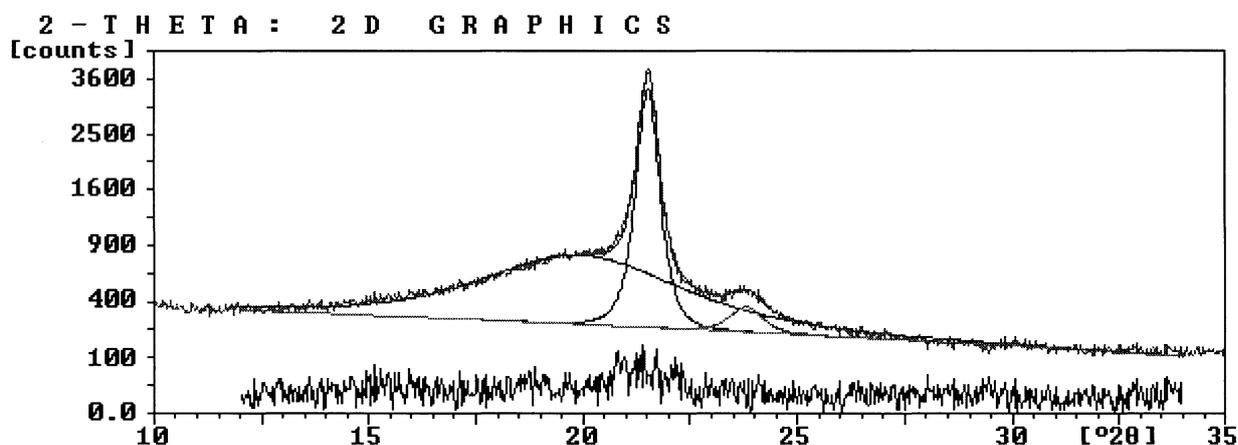


Figura 6.23 - Espectro de raio X de um filme submetido a tratamento térmico.

A tabela 6.2 mostra os dados da figura 6.23. O grau de cristalinidade foi calculado pela equação (6.4), em 40%. Os picos da fase cristalina aparecem em 21,512° e 23,797°, e correspondem respectivamente aos planos (110) e (200). O pico da fase amorfa aparece em 19,878°.

Tabela 6.2 - Dados do filme tratado termicamente obtidos por difratometria de Raios X.

P R O F I L E F I T						
Peak No.	$\alpha 1$ position [°2 θ]	$\alpha 1$ width [°2 θ]	$\alpha 1$ height [counts]	$\alpha 1$ area [--- counts.2 θ ---]	Total area	File name
1	19.878	4.892	377.97	2246.89	2886.13	PETRA11 .FP1
2	21.512	0.511	2222.30	1379.03	1967.19	PETRA11 .FP2
3	23.797	0.825	106.07	106.34	151.46	PETRA11 .FP3
Total profile:						PETRA11 .FP
Residue:						PETRA11 .FPR
Background:						PETRA11 .FPB
List file:						PETRA11 .LST

A figura 6.24 é relativa a um filme submetido a um processo de difusão em eletrólito líquido durante 39 dias a 50 °C apresenta duas áreas correspondentes a fase cristalina e uma à fase amorfa do polímero envelhecido no ambiente úmido.

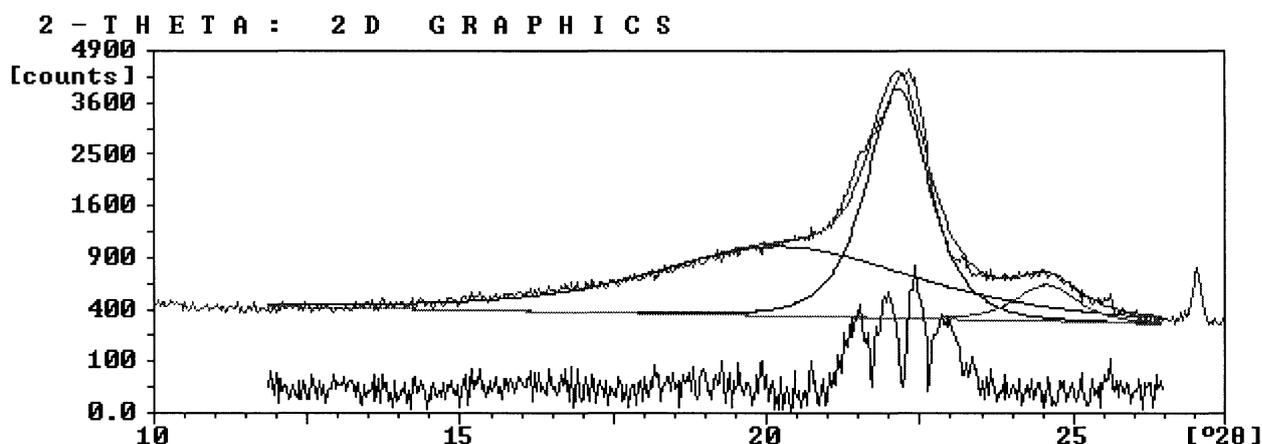


Figura 6.24 - Raio X de um filme submetido a difusão por 39 dias a 50 °C

A tabela 6.3 mostra os dados da figura 6.24. O grau de cristalinidade foi calculado pela equação 6.4, em 55%. O aumento da cristalinidade, se comparado ao filme original é esperado, e é provocado pelo fato do material ter ficado sujeito a temperatura de 50 °C durante 50 dias. Os picos da fase cristalina aparecem em 22,128° e 24,544°, e correspondem respectivamente aos planos (110) e (200). O pico da fase amorfa aparece em 20,235°.

Tabela 6.3 - Dados do filme submetido a difusão obtidos por difratometria de

Raios X

P R O F I L E F I T						
Peak No.	α_1 position [°2 θ]	α_1 width [°2 θ]	α_1 height [counts]	α_1 area [--- counts.2 θ ---]	Total area	File name
1	20.235	4.547	476.58	2633.54	3196.71	RENAT4 .FP1
2	22.128	0.942	2551.36	2919.90	4135.64	RENAT4 .FP2
3	24.544	1.105	208.53	280.02	335.18	RENAT4 .FP3
Total profile:						RENAT4 .FP
Residue:						RENAT4 .FPR
Background:						RENAT4 .FPB
List file:						RENAT4 .LST

Através da análise comparativa das figuras 6.23 e 6.24, a avaliação dos difratogramas sugere uma alteração na organização das células unitárias provocada por uma mudança nos parâmetros da rede (da ordem de décimos de Å). A desorganização das células pode ser provocada pelo fato do filme ter sido exposto a temperatura de 50 °C por 50 dias; pela difusão dos íons através do material; ou pela ação simultânea dos dois fatores. A mudança dos picos da fase cristalina de 21,512° para 22,128°, e de 23,797° para 24,544° revela a redução das distâncias interplanares do polímero. Através da medição dos valores de ângulo de “meia largura” do pico cristalino (110), nas três condições analisadas, obtém-se um valor de $\Delta\theta = 0,6^\circ$ para o filme original, $\Delta\theta = 0,7^\circ$ para o filme tratado termicamente e $\Delta\theta = 1,3^\circ$ para o polietileno sujeito a difusão. Esse resultado sugere a existência de uma distribuição de parâmetros de rede da célula unitária do material.

6.6 REPRESENTAÇÃO MATEMÁTICA DA DIFUSÃO

O fenômeno da difusão, em muitos polímeros, não pode ser descrito adequadamente pela lei de Fick, com condições de contorno. Nessa situação a

difusão é considerada anômala e não-fickiana. Esse efeito ocorre, principalmente quando o elemento que difunde provoca aumento do volume do polímero (inchaço). Geralmente esse é o caso dos polímeros que se encontram em estado vítreo. Os efeitos anômalos podem ser diretamente relacionados a influência da mudança da estrutura polimérica na solubilidade e na mobilidade difusional, ou eles podem resultar de esforços exercidos por uma parte do meio sobre outra, durante o processo de difusão [Long et al. 1960, Crank 1975, Gebhart 1993].

Dentre as equações empíricas que possibilitam o ajuste dos pontos experimentais num intervalo de confiança de 95%, aquela considerada como a mais simples foi:

$$\sigma = A t + B (1 - e^{-C t}) \quad (6.5)$$

Essa equação guarda semelhança com a sugerida por Long et al. [1960] e pode ser interpretada com a superposição de duas parcelas. Uma delas cresce uniformemente no tempo e outra, transiente, desaparece após certo intervalo de tempo. A parte exponencial está relacionada, principalmente, às primeiras horas de difusão onde o comportamento tem caráter transiente.

Os coeficientes A, B e C assumem diferentes valores em cada uma das condições experimentais. A está expresso em $\mu\text{S/cm}$ por dia; B em $\mu\text{S/cm}$; e $1/C$ em dia. Seus valores são apresentados na tabela 6.4.

Tabela 6.4 - Valores das constantes A, B e C.

Constantes	40 °C	50 °C	60 °C
A com campo de 0,70 kV/mm	0,37	0,66	0,64
A com campo de 1,75 kV/mm	0,20	-	-
A com campo de 3,50 kV/mm	0,41	-	-
A sem campo	0,35	0,67	1
B com campo de 0,70 kV/mm	6,74	9,20	27,92
B com campo de 1,75 kV/mm	12,77	-	-
B com campo de 3,50 kV/mm	30,58	-	-
B sem campo	13,93	27,55	35,95
1/C com campo de 0,7 kV/mm	4,74	0,42	4,55
1/C com campo de 1,75 kV/mm	10,64	-	-
1/C com campo de 3,50 kV/mm	76,92	-	-
1/C sem campo	9,09	8,85	9,34

Os dados experimentais de difusão na presença e na ausência de campo e nas temperaturas de 40, 50 e 60 °C, foram aplicados a equação 6.5, com um intervalo de confiança de 95%, e constam das figuras enumeradas de 6.25 a 6.32. Os gráficos apresentam os resultados experimentais, sob a forma de pequenos retângulos. Apresentam, ainda, 3 curvas: a do ajuste dos pontos experimentais, e outras duas relativas aos intervalos de confiança superior e inferior [Wonnacott 1980].

As figuras 6.25 a 6.30 correspondem à variação da condutividade sob a presença de um campo elétrico de 0,70 kV/mm, e também na ausência do campo, em três temperaturas ou seja, a 40, 50 e 60 °C.

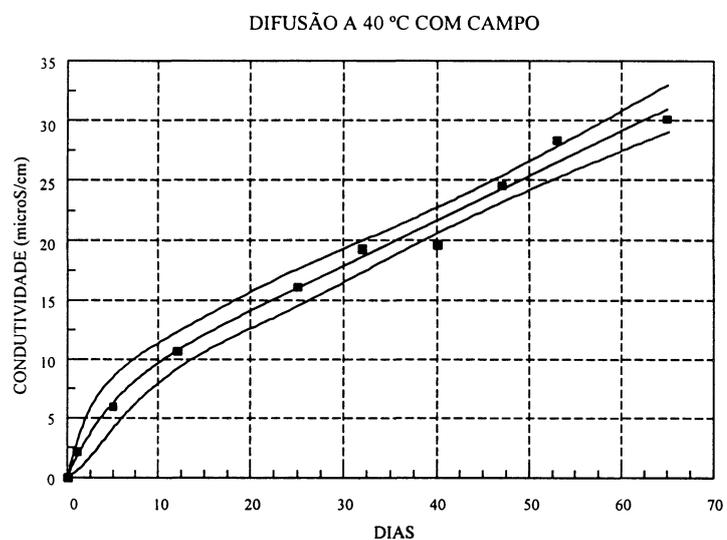


Figura 6.25 - Difusão a 40 °C, pelo período de 65 dias, com campo de 0,70 kV/mm.

Pode-se observar que dois pontos experimentais ficaram fora do intervalo de confiança de 95%.

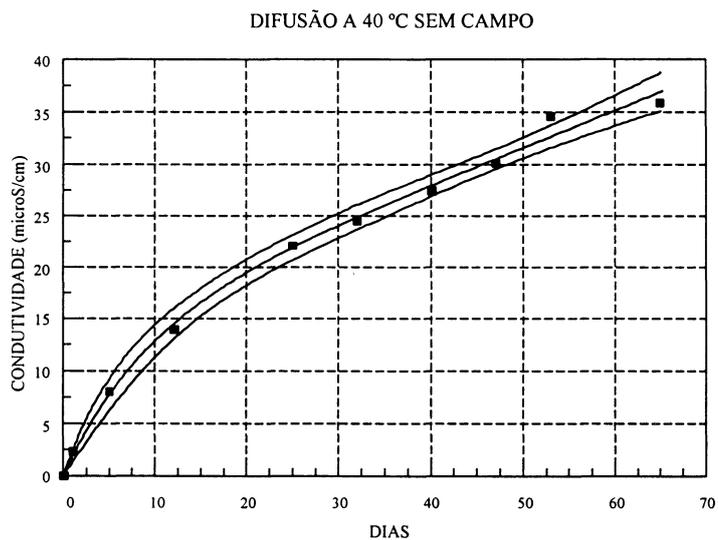


Figura 6.26 - Difusão a 40 °C, pelo período de 65 dias, sem campo. Pode-se observar que apenas um ponto experimental ficou fora do intervalo de confiança de 95%.

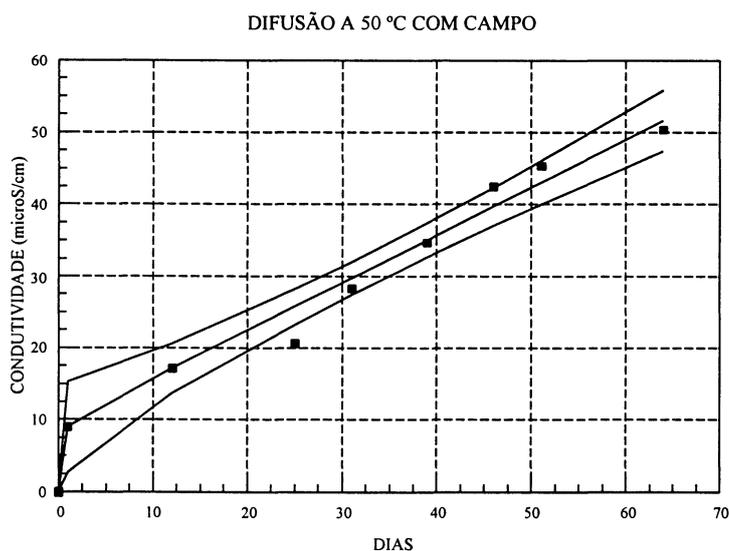


Figura 6.27 - Difusão a 50 °C, pelo período de 65 dias, com campo de 0,70 kV/mm. Nesse caso um ponto ficou fora do intervalo de confiança de 95%.

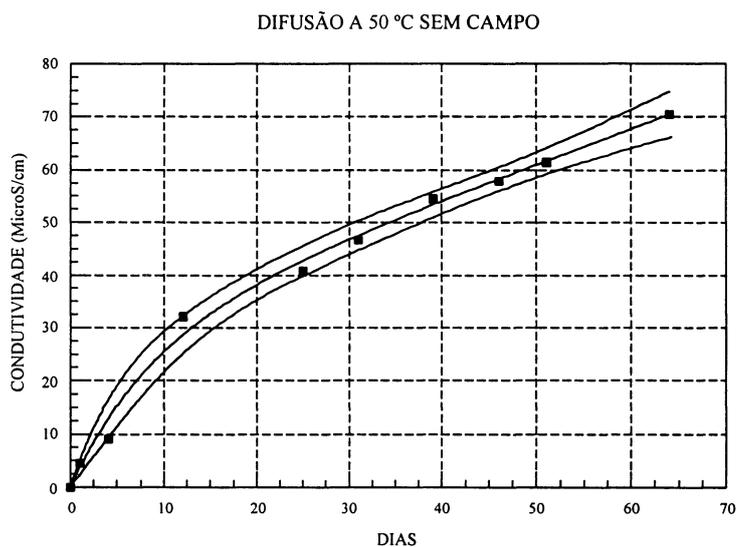


Figura 6.28 - Difusão a 50 °C, pelo período de 65 dias, sem campo. Pode-se observar que nenhum ponto experimental ficou fora do intervalo de confiança de 95%.

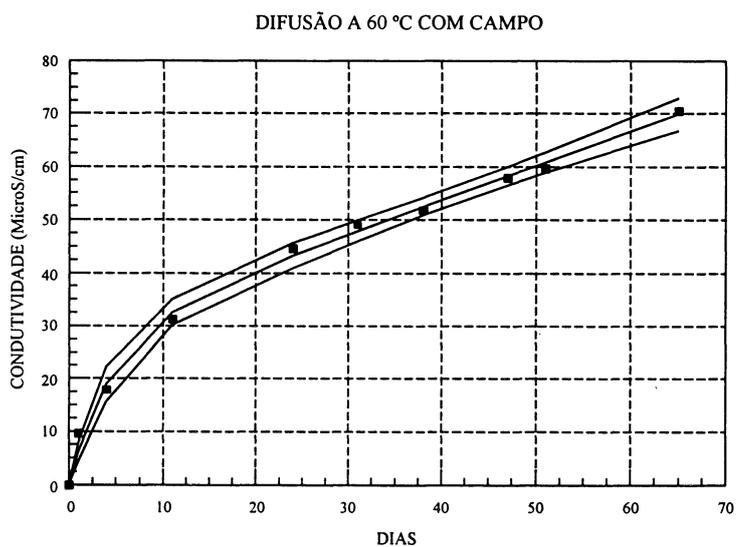


Figura 6.29 - Difusão a 60 °C, pelo período de 65 dias, com campo de 0,70 kV/mm. Pode-se observar que nenhum ponto experimental ficou fora do intervalo de confiança de 95%.

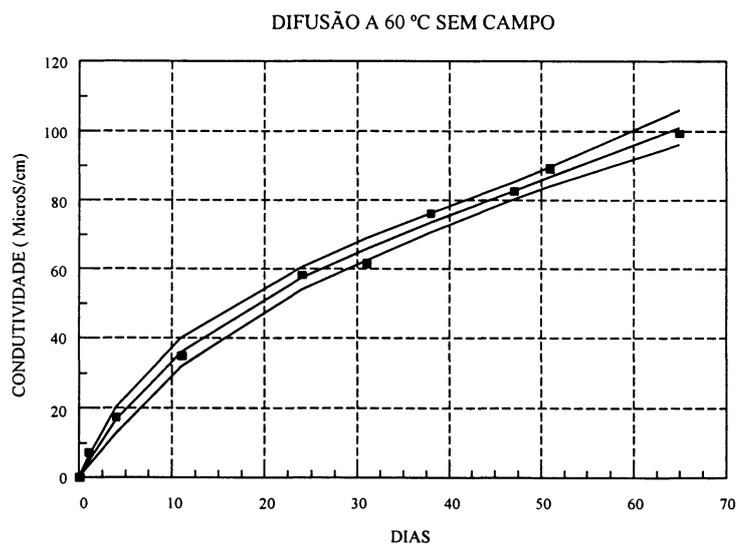


Figura 6.30 - Difusão a 60 °C, pelo período de 65 dias, sem campo. Pode-se observar que apenas um ponto experimental ficou fora do intervalo de confiança de 95%.

As figuras 6.31 e 6.32 correspondem à variação da condutividade elétrica à 40 °C com campos de 1,75 e 3,50 kV/mm, respectivamente. No caso da figura 6.31 pode-se observar que 4 pontos experimentais, de um total de 16, ficaram fora do intervalo de confiança de 95%. Na figura 6.32 nenhum ponto experimental ficou fora do intervalo de confiança de 95%.

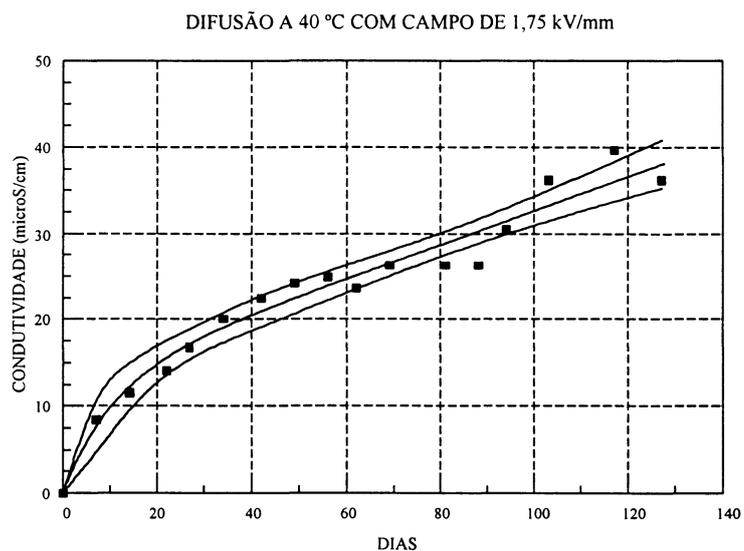


Figura 6.31 - Difusão a 40 °C, pelo período de 130 dias, com campo de 1,75 kV/mm.

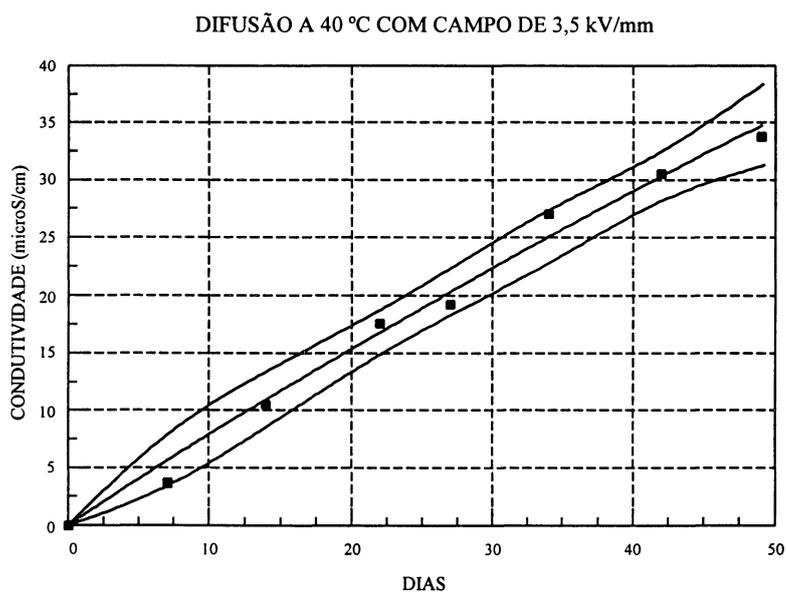


Figura 6.32 - Difusão a 40 °C, pelo período de 49 dias, com campo de 3,50 kV/mm.

7 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

7.1 CONCLUSÕES

7.1.1 A observação dos resultados experimentais sugere que campos no intervalo de $0 \leq E \leq 1,70$ kV/mm inibem a difusão, e que para $E > 1,70$ kV/mm apresentam um comportamento compatível com Fouracre et al. [1986].

7.1.2 Não existem evidências conclusivas de que as energias de ativação para difusão com e sem o campo elétrico apresentem diferenças estatisticamente significativas.

7.1.3 Foi sugerida uma equação empírica para ajuste dos dados experimentais. A equação é composta de uma parte transiente com uma constante de tempo $1/C$. É também composta de uma parte linear que procura representar o fenômeno com um intervalo de algumas constantes de tempo $1/C$.

7.1.4 Os resultados de cromatografia de íons, apesar de não constituírem uma medida de caráter quantitativo, mostram a ocorrência de transporte de íons através do filme e, de certa forma, confirmam os resultados obtidos pela variação da condutividade elétrica.

7.1.5 A caracterização dos filmes com as técnicas de Raio X, Infravermelho e Análise Térmica, indica mudanças significativas na estrutura do polietileno. Os resultados sugerem que o tratamento térmico e a difusão de íons e de água promovem uma alteração na estrutura cristalina do polímero.

7.1.6 Uma avaliação dos gráficos de DSC sugere que o tratamento térmico promove uma redistribuição nos cristais do polietileno, se comparado à condição

original. Por sua vez, o processo de difusão alterou a distribuição de grupos cristalinos no que diz respeito, provavelmente, ao tamanho dos cristais. Nessa situação o filme foi exposto a um processo mais intenso de envelhecimento, no qual a temperatura teve um papel de significativa importância.

7.1.7 A análise por microscopia eletrônica de varredura mostra a existência de imperfeições de um filme original, que dificultam sobremaneira a realização de trabalhos experimentais em difusão, tanto na ausência como na presença de um campo elétrico. A presença de imperfeições intensifica a possibilidade da ocorrência de uma ruptura dielétrica. A observação dos filmes que foram expostos a difusão mostra a presença de elementos oriundos do fosfato de sódio tribásico em regiões localizadas, confirmada através de determinação por EDS.

7.1.8 A espectroscopia de infravermelho mostra que o fosfato de sódio tribásico de certa forma parece neutralizar a ação da oxidação no polímero, e não permite o aparecimento do pico correspondente a carbonila na faixa dos 1715 cm^{-1} . Quando o polímero é submetido a difusão em água destilada e deionizada sem a presença do fosfato de sódio tribásico, o pico aparece, e confirma os resultados de trabalhos anteriormente publicados. A espectroscopia de infravermelho mostra também que o polietileno, após a difusão em água deionizada e destilada, sem a presença do fosfato de sódio tribásico, apresenta bandas de absorção nas faixas de 1100 cm^{-1} e de 3400 cm^{-1} que podem ser indicativos da presença de água no filme.

7.1.9 A difratometria de Raio X mostra que a cristalinidade de um filme original é da ordem de 37 %; para um filme sujeito a tratamento térmico a

cristalinidade sofre um ligeiro aumento para 40 %. O filme sujeito a difusão tem um significativo acréscimo na cristalinidade, atingindo a ordem de 55%. Esse resultado, aliado a variação de “meia-largura”, indica a mudança na estrutura interna do polietileno.

7.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

7.2.1 Realização de novos experimentos com a finalidade de complementar os dados de difusão, sob campos compreendidos no intervalo $1,7 > E > 0$ kV/mm.

7.2.2 Repetir os experimentos, porém com eletrólito à base de NaCl.

7.2.3 Realização de novos experimentos usando filmes de polietileno, com aditivos, e que possuam a mesma formulação daqueles usados na produção de cabos elétricos.

7.2.4 Determinação da presença de moléculas de água (D_2O e H_2O) no filme de polietileno sujeito a difusão, com auxílio da técnica de absorção no infravermelho.

7.2.5 Estudo da modificação da estrutura cristalina do polietileno, com Raios X, em função da difusão de água, íons e tratamento térmico.

7.2.6 Estudo da modificação da estrutura cristalina do polietileno com a técnica de DSC, em função da difusão de água, íons e tratamento térmico.

7.2.7 Estudo matemático (analítico e/ou numérico) do processo de difusão anômalo, à partir de hipóteses sobre o coeficiente de difusão, com finalidade de explicar matematicamente os resultados experimentais deste trabalho.

7.2.8 Estudo dos danos provocados pela ação da radiação ultravioleta dos tipos A e B, e de suas influências no processo de difusão de íons em polietileno.

7.2.9 Estudo de difusão sobre amostras pré-condicionadas em água.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADDA, Y.; PHILIBERT, J. **La diffusion dans les solides**. Paris : Presses Universitaires, v.1, 1966.

ASHBY, M.F.; JONES, D.R.H. **Engineering materials 2: an introduction to microstructures, processing and design**. Inglaterra: Pergamon Press, 1986. ISBN 0-08-032531-9.

ASHCRAFT, A.C.; EICHHORN, R.M. Method for visualization of water trees by staining. **IEEE Trans. Elect. Insul.**, v.EI-13, n.3, p.198-199, 1978.

AUCKLAND, D.W.; VARLOW, B.R.; SYAMSUAR, M. Mechanical aspects of water treeing. **IEEE Trans. Elect. Insul.**, v.26, n.4, p.790-796, 1991.

BANKS, V.A.A.; FAREMO, H.; STEENNIS, E.F. An accelerated ageing test on the basis of 500 Hz for water treeing in cables. **JICABLE** (5. :1995 : Versailles), p.347-356.

BAO, T.; TANAKA, J. The diffusion of ions in polyethylene. **Proc. 3rd Inter. Conf. Prop. Aplic. Diel. Mat.** (1991: Tóquio),p. 236-239.

BAUMAN, R.P. **Introdução ao equilíbrio termodinâmico**. São Paulo: Edgard Bücher LTDA, 1972.p. 45.

BERNSTEIN, B.S. Aging of equipment in the electric utilities. **IEEE Trans. Elect. Insul.**, v.28, n.5, p.866-875, 1993.

BLYTHE, A. R. **Electrical properties of polymers**. Cambridge : Cambridge University Press, 1979. p. 140-148.

BOSMA, T.J.; LEBEY, T.; POUILLES, V.; CHENERIE,I.; BUI AI; RIEUX, N. The use of mixing laws for modelling the climatic ageing of dielectric materials. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, n. 28, p. 1180-1186, 1995.

BROSSEAU, C.; BEROUAL, A. Dielectric properties of polymer-liquid composite systems. **IEEE Conf. Elec. Ins. Diel. Phen.**, p. 638-641, 1995.

BRUNING, A.M.; CAMPBELL, F.J. Aging in wire insulation under multifactor stress. **IEEE Trans. Elect. Insul.**, v.28, n.5, p.729-754, 1993.

BULINSKI, A.; BAMJI, S.; DENSLEY, J. Water treeing in binary linear polyethylene blends. **IEEE Trans. Diel. Elect. Insul.**, v.1, n.6, p.949-962, 1994.

BULINSKI, A.; BAMJI, S.; DENSLEY, J.; CRINE, J.-P.; NOIRHOMME, B.; BERNSTEIN, B.S. Water treeing in thermally preoxidized cross-linked polyethylene cable insulation. **Conf. Rec. IEEE Int. Symp. Elect. Insul.** (1990 : Toronto), p.173-177.

BUNGET, I.; POPESCU, M. **Physics of solid dielectrics**. Romênia : Elsevier, 1984. v.19: Material Science Monographs. p. 259-281.

CALLISTER Jr, W.D. **Materials science and engineering an introduction**. Nova York : John Wiley & Sons, Inc, 1994. 3 ed.

CARON, L.E. **Correlação entre o comportamento mecânico, elétrico e térmico e o teor de negro de fumo em PEBD reticulado (XLPE)**. São Carlos, 1996. Tese de mestrado. UFSCar. p. 4-10.

CHEN, G.; FOURACRE, R.A.; BANFORD, H.M.; TEDFORD, D.J. The effects of gama - irradiation on thermally stimulated discharge current spectra in low- density polyethylene. **Radiat. Phys. Chem.**, v.37, n.3, p.523-530, 1991.

CHEN, G.; BANFORD, H.M.; DAVIES, E. The influence of gamma radiation on space charge formation in low - density polyethylene. **IEEE Annual Report - Conf. Elec. Insul. Diel. Phen.**, v.2, p. 821-824, 1996.

COELHO, R. **Physics of dielectrics for the engineers**. Holanda: Elsevier, 1979.

COMYN, J. Introduction to polymer permeability and the mathematics of diffusion. **Elsevier applied science publishers LTD**, Inglaterra : Elsevier Science Publishing CO., Inc., 1985, p 1-10.

CRANK, J.; PARK, G.S. **Diffusion in polymers**. Londres: Academic Press, 1968.

CRANK, J. **The mathematics of diffusion**. 2. ed. Oxford: Clarendon Press, 1975. ISBN 0-19-853344-6.

CRINE, J.-P.; PÉLISSOU, S.; PARPAL, J.-L. Influence of insulation morphology, impurities and oxidation on some electric properties of cables. **IEEE Trans. Elect. Insul.**, v.26, n.1, p.140-145, 1991.

CULLITY, B. D., X-Ray diffraction. Massachusetts : Addison-Wesley Publishing Company, 1956. 507p.

CYGAN, P.; LAGHARI, J.R. Models for insulation aging under electrical and thermal multistress. **IEEE Trans.Elect. Insul.**, v.25, n.5, p. 923-934, 1990.

DANG, C.; PARPAL, J.L.; CRINE J.P. Electrical aging of extruded dielectric cables. **IEEE Trans. Diel. Elect. Insul.**, v.3, n.2, p.237-247, 1996.

DAS-GUPTA, D.K.; SVATIK, A.; BULINSKI, A.; DENSLEY, S.; BAMJI, D.; CARLSSON, D. On the nature of growth of water trees and electrical aging of cross-linked polyethylene. **Conf. Rec. IEEE Int. Symp. Elect. Insul.**(1990 : Toronto), p.156-159.

DAS-GUPTA, D.K. Polyethylene: structure, morphology, molecular motion and dielectric behavior. **IEEE Elect. Insul. Mag.**, v.10, n.3, p.5-15, 1994.

DAS-GUPTA, D.K. Conduction mechanisms and high field effects in synthetic insulating polymer. **IEEE Annual Report - Conf. Elec. Insul. Diel. Phen.**, v.1, p. 1-7, 1996.

DAVID, E.; PARPAL, J.L.; CRINE, J.P. Electrical treeing in mechanically stressed polyethylene. **JICABLE** (5. :1995 : Versailles), p.236-241.

DEJEAN, P.M.; BANKS, V.A.A.; MAYOUX, C.; MARTINEZ, J.; FOURACRE, R.A.; PEDROSO, F. Medium voltage polymeric power cables. Clarification of the cause of water treeing and methods of its prevention. **JICABLE** (5. :1995 : Versailles), p.719-724.

DENG,H.; HACKAM,R. Hydrophobic property of XLPE filled with calcium carbonate. **IEEE Trans. Elect. Insul.**, v. 3, n.4, p.577-586, 1996.

DENSLEY, R.J.; BAMJI, S.S.; BULINSKI, A.T.; CRINE, J.-P. Water treeing and polymer oxidation. **Conf. Rec. IEEE Int. Symp. Elect. Insul.**(1990 : Toronto), p.178-182.

DISSADO, L.A. ; FOTHERGILL J.C. **Electrical degradation and breakdown in polymers**. Londres : Redwood Press. Editado por G.C. Stevens, 1992. p 49-68. ISBN 0-86341-196-7.

DISSADO, L.A.; WOLFE, S.V.; FOTHERGILL J.C. A study of the factors influencing water tree growth. **IEEE Trans. Elect. Insul.**, v. EI-18, n.6, p.515-522, 1996.

DORRIS,D.L.; PACE,M.O.; BLALOCK,T.V.; ALEXEFF,I. Current pulses during water treeing - detection system. **IEEE Trans. Elect. Insul.**, v. 3, n.4, p.515-522, 1996.

DORRIS,D.L.; PACE,M.O.; BLALOCK,T.V.; ALEXEFF,I. Current pulses during water treeing - procedures and results. **IEEE Trans. Elect. Insul.**, v. 3, n.4, p.523-528, 1996.

DUCHATEAU, F.; Co-autores. The limits of an ageing study on polyethylene material. **JICABLE** (5. :1995 : Versailles), p.476-480.

EDWARDS, D.A. Non-Fickian diffusion in thin polymer films. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**. n.34, p.981-997, John Wiley & Sons, Inc., 1996.

EICHHORN, R.M.; TURBETT, R.J. Permanent inhibition of water tree growth in polyethylene. **IEEE Trans. Power App. Syst.**, v. PAS-98, n.6, p. 2215-2222, 1979.

ELECTRICAL POWER RESEARCH. **Evaluation of sensitive diagnostic techniques for cable characterization**. EPRI EL 7076, v.1, Project - 7897 - Final Report 1990.

FILIPPINI, J.C.; MEYER, C.T. Effect of frequency on the growth of water trees in polyethylene, **IEEE Trans. Elect. Insul.**, v. EI-17, n.6, p.554-559, 1982.

FILIPPINI, J.C. Mechanical aspects of water treeing in polymers. **Conf. Rec. IEEE Int. Symp. Elect. Insul.** (1990 : Toronto), p.183-186.

FISCHER, P. Dielectric breakdown phenomena in polymers. In: Seanor. **Electrical properties of polymers**. EUA : Academic Press, 1982. p. 319-367. ISBN 0-12-633680-6.

FOURACRE, R.A.; GIVEN, M.J.; CRICHTON, B.H. The effect of alternating electric fields on ion migration in solid dielectrics. **J.Phys. C: Solid State Phys.** n.19, p. 1949-1958, Grã Bretanha, 1986.

FOURNIÉ, R. **Coleção da Direction des Études et Recherches d'Électricité de France**. Paris : Eyrolles, 1986. v. 63: Les isolants en élethrothechnique. Concepts et théories.

FOURNIER, D.; ROBERTSON, C. Morphological study of aging phenomena in XLPE by TEM technique. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v.34, p.1621-1628, John Wiley & Sons, Inc., 1996.

GARTON, A.; BAMJI, S.; BULINSKI, A.; DENSLEY, J. Oxidation and water tree formation in service-aged XLPE cable insulation. **IEEE Trans. Elect. Insul.**, v. EI-22, n.4, p.405-412, 1987.

GARTON, A.; GROEGER, J.H.; HENRY, J.L. Ionic impurities in crosslinked polyethylene cable insulation. **IEEE Trans. Elect. Insul.**, v.25, n.2, p.427-434, 1990.

GEBHART, B. **Heat conduction and mass diffusion**. Nova York : McGraw-Hill, Inc., 1993, p.307-317. ISBN 0-07-11251-0.

GEURTS, W.S.M.; STEENNIS, E.F.; POORTS, C.J.H.M.; MEIJER, G.J. Water diffusion through sheaths and its effects on cable constructions. **JICABLE** (5. :1995 : Versailles), p.714-718.

GIVEN, M.J.; FOURACRE, R.A.; CRICHTON, B.H. The role of ions in the mechanism of water tree growth. **IEEE Trans. Elect. Insul.**, v. EI-22, n.2, p.151-156, 1987.

GUBANSKI, S.M.; KARLSSON, K.; GEDDE, U. Study of thermal oxidation in medium density polyethylene. **Conf. Rec. IEEE Int. Symp. Elect. Insul.**(1992 : Toronto) p.161-164.

HALL, C. **Polymer materials: an introduction for technologists and scientists**. 2. ed. Hong Kong: Macmillian Education Ltd, 1989. ISBN 0-333-46379-X.

HANNAH, R.W.; SWINEHART, J.S. **Experiments in techniques of infrared spectroscopy**. Connecticut : The Perkin - Elmer, 1974, p. 3-1.

HENKEL, H.-J.; MÜLLER, N.; NORDMANN, J.; ROGLER, W.; ROSE, W. Relationship between the chemical structure and the effectiveness of additives in inhibiting water trees. **IEEE Trans. Elect. Insul.**, v.EI-22, n.2, p.157-161, 1987.

IEDA, M. Electrical conduction and carrier traps in polymeric materials. **IEEE Trans. Elect. Insul.**, v. EI-19, n.3, p. 162-178, 1984.

ILDSTAD, E.; BARDESEN, H.; FAREMO, H.; KNUTSEN, B. Influence of mechanical stress and frequency on water treeing in XLPE cable insulation. **Conf. Rec. IEEE Int. Symp. Elect. Insul.** (1990 : Toronto) p.165-168.

International Electrotechnical Commission. **Guide for the evaluation and identification of insulation systems of electrical equipment**. IEC 505. Genebra, 1975.

JELLINEK, H.H.G.; LIPOVAC, S.N. Diffusion-controlled oxidative degradation of isotactic polystyrene at elevated temperatures. I Experimental procedure and results. **Isotactic Polystyrene**. I, v.3, n.2, p. 231-237, 1970a.

JELLINEK, H.H.G.; LIPOVAC, S.N. Diffusion-controlled oxidative degradation of isotactic polystyrene at elevated temperatures. II Kinetics and mechanism. **Isotactic Polystyrene**. II, v.3, n.2, p. 237-242, 1970b.

JONSSON, J.; RANBY, B.; LAURENT, C.; MAYOUX, C. Influence of thermal and UV aging on electroluminescence of polypropylene films. **IEEE Trans. Diel. Elect. Insul.**, v.3, n.1, p.148-152, 1996.

KAPLAN, I. **Física nuclear**. 2 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1978. p.55 - 68.

KELEN, T. **Polymer degradation**. New York : Van Nostrand Reinhold Company Inc., 1983. ISBN: 0-442-24837-7.

KIMURA, K.; KANEDA, Y. The role of microscopic defects in multistress aging of micaceous insulation. **IEEE Trans. Diel. Elect. Insul.**, v.2, n.3, p.426-432, 1995.

KU, C.C.; LIEPINS, R. **Electrical properties of polymers: chemical principles**. Hanser Publishers, Munich, ISBN 3-446-14280-0, 1987.

LEGARRETA, J.A.; MARCO I. **Introducción a los polímeros y reacciones de polimerización**. Universidad del País Vasco. Escuela Superior de Ingenieros Industriales Leandro José Torriontegui. 287 p.

LI, H.M.; FOURACRE, R.A.; CRICHTON, B.H.; BANKS, V.A.A. The influence of ions on the thermally stimulated discharge current spectra of water-treed additive-free low-density polyethylene. **IEEE Trans. Elect. Insul.**, v.1, n.6, p.1084-1093, 1994.

LONG, F.A.; RICHMAN, D. Concentration gradients of vapors in glassy polymers and their reaction to time dependent diffusion phenomena. **J. Am. Chem. Soc.**, n.82, p. 513-519, 1960.

LOPEZ - ROLDAN, J.; BRAUN, J.M.; DENSLEY, J.; FUJIMOTO, N. The development of electrical trees in epoxy insulation - partial discharge pulse characterization by ultra wideband techniques. **IEEE Annual Report - Conf. Elec. Insul. Diel. Phen.**, v.2, p. 754-757, 1996.

MAMMERI, M.; LAURENT, C.; SALON, J. Influence of space charge buildup on the transition to electrical treeing in PE under ac voltage. **IEEE Trans. Diel. Elect. Insul.**, v.2, n.1, p.27-35, 1995.

MANO, E.B. **Polímeros como materiais de engenharia**. São Paulo: Edgard Bücher LTDA, 1991. p. 54.

MANO, E.B. **Introdução a polímeros**. Rio de Janeiro : Edgard Bücher LTDA, 1985.

MARKIN, V.S.; ZAIKOV, G.E. Diffusion in polymers with varying accessibility. **Intern. J. Polymeric Mater.**, v.25, p.29-35, 1994.

MATEO, J.L.; SASTRE, R. Introducción y conceptos básicos. In: Selección de artículos publicados en Revista de Plásticos Modernos. **Ciencia y tecnología de los materiales plasticos**. Madri: Escuela de Plasticos y Caucho, 1992, v.1.

McCALL, D.W.; DOUGLAS, D.C.; BLYLER, Jr., L.L.; JOHNSON, G.E.; JELINSKI, L.W.; BAIR, H.E. Solubility and diffusion of water in low-density polyethylene. **Macromolecules**, n.17, p. 1644-1649, 1984.

MEYER, C.T. Water absorption during water treeing in polyethylene. **IEEE Trans. Elect. Insul.**, v. EI-18, n.1, p. 28-31, 1983.

MEYER, C.T. Water and ion absorption by polyethylene in relation to water treeing. **IEEE Trans. Elect. Insul.**, v. EI-15, n.5, p.389-393, 1980.

MÍSCHENKO, K.P.; RAVDEL, A.A.; PONOMARIOVA, A.M. **Práticas de química física**. Rússia : Editorial Mir Moscú, 1985, p. 222-224.

MIYASHITA, Y.; MAKISHI, Y.; KATO, H. Mechanism of water tree generation and propagation in XLPE. **Proc. 3th Int. Conf. Prop. Appl. Diel. Mat** (3. : 1991 : Tóquio), p. 147-151.

MONTANARI, G.C. Aging and life models for insulation systems based on PD detection. **IEEE Trans. Diel. Elect. Insul.**, v.2, n.4, p.667-675, 1995.

MONTANARI, G.C.; SIMONI, L., Aging phenomenology and modelling. **IEEE Trans. Elect. Insul.**, v.28, n.5, p.755-776, 1993.

MOREAU, E.; MAYOUX, C.; LAURENT, C. The structural characteristics of water trees in power cables and laboratory specimens. **IEEE Trans. Elect. Insul.**, v.28, n.1, p.54-64, 1993.

MORIN, P.; ALQUIÉ, C.; LEWINER, J.; ARGAUT, P. Influence of annealing on the electric behaviour of low density polyethylene. **JICABLE** (5.: 1995 : Versailles), p. 688-693.

MOYSES, S.C. **Cristalização não isotérmica em PEBD: influência da espessura dos filmes e das condições de resfriamento**. São Carlos, 1993. Dissertação, Prog. de Pós-Graduação em Química, UFSCar.

NACHEV, I.; BALKANSKI, M. Self-consistent theory of ionic diffusion across material interfaces. **Physica Scripta**. v.49, p.371-375, 1994.

NELSON, J.K. Breakdown strength of solids. In: Bartnikas. **Engineering dielectrics**. Baltimore: Bartnikas/Eichhorn, 1983. p.445-520. v. 2A: Electrical properties of solid insulating materials: molecular structure and electrical behavior. ASTM 04-783000-21.

NICHOLLS, A.W.; STEENNIS, E.F. Water treeing, state of the art. **CIGRÉ** (1990 : Paris), p.1-11.

NUNES, S.L.; SHAW, M.T. Water treeing in polyethylene - a review of mechanisms. **IEEE Trans. Elect. Insul.**, v. EI-15, n.6, p.437-450, 1980.

O'DWYER, J. J. **The theory of electrical conduction and breakdown in solid dielectrics**. General Editors. 1973.

OLIVEIRA, J.J. **Análise de desempenho de cabos cobertos e pré - reunidos pelo método dos finitos**. São Paulo, 1996. Tese de mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

OLIVEIRA, S.M.; SOUZA, G.P. Metodologia para Avaliação da Degradação Superficial por Radiação UV, Calor e Umidade de Polímeros - PP e HDPE. **SEMEL** (1995 : Curitiba), p.233-240.

PADILHA, A.F.; AMBROZIO FILHO, F. **Técnicas de análise micro estrutural**. São Paulo: Hemus editora, 1985, p. 54-60.

PARPAL, J.L.; DANG, C.; CRINE J.P. A review of electrical accelerated ageing data for extruded dielectric cables. **JICABLE** (5.: 1995 : Versailles).

PATSCH, R. Electrical and water treeing. **IEEE Trans. Elect. Insul.**, v.27, n.3, p.532-542, 1992.

PATSCH, R.; JUNG, J.; MOTORI, A.; MONTANARI, G.C. Water treeing and molecular properties of the polymer. **IEEE Annual Report - Conf. Elec. Insul. Diel. Phen.**, v.2, p. 795-798, 1996.

PÉLISSOU, S.; NOIRHOMME, B. Final breakdown in field-aged XLPE. **IEEE**, 0-7803-0129-3/92, p.353-357, 1992.

PENTEADO, R.A.N., ENGELSTEIN, E. N.; DAS-GUPTA, D.K. Effects of the UV radiation on PE and cross-linked polyethylene (XLPE) cables aged in humid environment. **JICABLE** (5.: 1995 : Versailles).

PENTEADO, R.A.; ROBERT, R.; MONDINI, I. Difusão de ions em polietileno. **SEMEL** (5. : 1996 : Curitiba), p.254-262.

PENTEADO, R.A.N. **Degradação do isolamento de cabos elétricos sob a ação da radiação ultravioleta e da água. Estudo comparativo em laboratório**. Curitiba, 1994. Monografia, Curso de Espec. em Materiais para Equip. Elét., UFPR.

PÖHLER, S. The dependence of watertree growth on water penetration through semiconducting layers. **Sixth Intern. Symp. on High Volt. Engin.** (6.: 1989 : USA), p.1-4.

- RADU, I.; ACEDO, M.; NOTINGHER, P.; FRUTOS, F.; FILIPPINI, J.C. A study on the dependence of water tree permittivity with time. **IEEE Annual Report - Conf. Elec. Insul. Diel. Phen.**, v.2, p. 762-765, 1996.
- RAHARIMALA, V.; POGGI, Y.; FILIPPINI, J.C. Influence of polymer morphology on water treeing. **IEEE Trans. Diel. Elect. Insul.**, v.1, n.6, p.1094-1103, 1994.
- RANBY, B.; RABEK, J.F. **Photodegradation, photo-oxidation and photostabilization of polymers: principles and applications**, John Wiley & Sons, 1975. ISBN 0 471 70788 0.
- RATNER, M.A.; SHRIVER, D.F. Ion transport in solvent-free polymers. **Chem. Rev.**, n.88, p.109-124, 1988.
- RATNER, M.A. Polymer solid electrolytes: Charge transport mechanisms. **Materials Forum**, v.15, p 1-15, 1991.
- ROBERT, R.; PENTEADO, R.A. Radiação ultravioleta e polímeros. **Energia - Informações, estudos, ensaios.**, n.3, p. 21-25, novembro / 1995.
- ROBERT, R.; PENTEADO, R.A.; MONDINI, I. Rigidez dielétrica de filmes de polietileno com eletrodos de solução aquosa. **SEMEL** (5. : 1996a : Curitiba), p.263-270.
- ROBERT, R.; PENTEADO, R.A.; MONDINI, I. **Resistividade volumétrica e superficial**. Comunicação técnica, LAC/Copel, Curitiba, 1996b.
- ROSS, R.; SMIT, J.J. Composition and growth of water trees in XLPE. **IEEE Trans. Elect. Insul.**, v.2, n.3, p.426-432, 1992a.
- ROSS, R.; SMIT, J.J.; AUKEMA, P. Staining of water trees with methylene blue explained. **IEEE**, O-7803-0129-3/92, p. 456-460, 1992b.
- ROSS, R. Effect of ageing conditions on the type of water treeing. **IEEE Elect. Insul. Mag.**, v.9, n.5, p.7-13, 1993.
- ROSS, R.; GEURTS, W.S.M.; SMIT, J.J.; VAN DER MAAS, J.H.; LUTZ, E.T.G. The hydrophilic nature of water trees. **Conf. Rec. IEEE Int. Symp. Elect. Insul.**(1990 : Toronto), p.169-172.
- ROUHA, N.; BERCUAL, A.; BROSSEAU, C. Modeling the treeing growth in solid electrical insulations. **IEEE Annual Report - Conf. Elec. Insul. Diel. Phen.**, v.2, p. 750-753, 1996.
- SCARPA, P.C.N. **Polarization and dielectric behavior of ac aged polyethylene**. Bangor, 1995. Tese de doutorado. SEECS, University of Wales.

SHAW, S.H.; SHAW, M.T. Water treeing in solid dielectrics, **IEEE Trans. Elect. Insul.**, v. EI-19, n.5, p.419-452, 1984.

SHAW, S.H.; SHAW, M.T. Water treeing phenomena in amorphous dielectrics. **Conf. Rec. IEEE Int. Symp. Elect. Insul.**(1990 : Toronto), p.187-190.

SHOEMAKER, D.P.; GARLAND, C.W.; NIBLER, J.W. **Experiments in physical chemistry**. Singapura : McGraw - Hill International Editions, 1989, p. 262 e 785.

SHUGG, W.T. **Handbook of electrical and electronic insulating materials**. New York : IEEE Press, 1995. ISBN 0-7803-1030-6.

SLETBAK, J. A theory of water tree initiation and growth. **IEEE Trans. Power App. Syst.**, v. PAS-98, n.4, p. 1358-1365, 1979.

SLETBAK, J.; BOTNE, A. A study of inception and growth of water trees and electrochemical trees in polyethylene and cross linked polyethylene insulations. **IEEE Trans. Elect. Insul.**, v. EI-12, n.6, p.383-389, 1977.

SLETBAK, J.; ILDSTAD, E. The effect of service and test conditions on water tree growth in XLPE cables. **IEEE Trans. Power App. Syst.**, v. PAS-102, n.7, p. 2069-2075, 1983.

SOLYMAR, L., WALSH, D. **Lectures on the electrical properties of materials**. 2 ed. Oxford : Oxford University Press, 1979, p. 262-264. ISBN 0-19-851144-0

STEENIS, E.F.; KREUGER, F.H. Water treeing in polyethylene cables. **IEEE Trans. Elect. Insul.**, v.25, n.5, p.989-1028, 1990.

STEENNIS, E.F.; FAREMO, H. State of the art of water tree testing on cables - the development of an accelerated ageing test. **CIGRÉ** (1992 : Paris), p.1-12.

STONE, G.C. The statistics of aging models and practical reality. **IEEE Trans. Elect. Insul.**, v.28, n.5, p. 716-728, 1993.

STRONG, J. **Concepts of classical optics**. São Francisco : W. H. Freeman and Company, Inc., 1957, p.227-230. ISBN 0-7167-0301-7.

SUZUKI, H.; OHKI, Y.; NAKAMICHI, Y.; AJIKI, K. Water tree characteristics in low-density polyethylene under power - frequency voltages with high - frequency components. **IEEE Annual Report - Conf. Elec. Insul. Diel. Phen.**, v.2, p. 742-745, 1996.

SWAN, D.W. Electrical breakdown of polyethylene using aqueous electrodes. **Brit. J. Appl. Phys.**, v.17, p. 1365-1367, 1966.

TAGER, A. **Physical chemistry of polymers**. Moscou : Mir Publishers, 1978.

TANAKA, T.; OKAMOTO, T. Aging and related phenomena in modern electric power systems. **IEEE Trans. Elect. Insul.**, v.28, n.5, p.826-844, 1993.

TAREEV, B. **Physics of dielectric materials**. Moscou : Mir Publishers, 1975.

TEIXEIRA JÚNIOR, J.A. **Divisor resistivo para ensaios de frente de onda em isoladores**. Curitiba, 1994. Tese de mestrado. UFPR. p.40.

TERNES NETO, H.J. **Estudo da morfologia de filmes poliméricos de epóxi - amina, através de medidas de transporte**. São Carlos, 1990. Tese de mestrado. UFSCar. p. 95.

UNION CARBIDE. **Polietileno-extrusão de filme tubular**. São Paulo, 1993. Catálogo técnico.

VAN DER MAAS, J.H. **Basic infrared spectroscopy**. 2ed, USA : Heyden & Son, 1972, p 29, ISBN 0 85501 031 2.

VAN VLACK, L.H. **Princípios de ciência e tecnologia dos materiais**. 4 ed. Rio de Janeiro: Campus, 1984.

VARLOW, B.R.; AUCKLAND, D.W. Mechanical aspects of electrical treeing in solid insulation. **IEEE Elect. Insul. Mag.**, v.12, n.2, p.21-26, 1996.

VIETH, W.R. **Diffusion in and through polymers: principles and applications**. Nova York: Hanser Publishers, 1991. ISBN 3-446-15574-0.

WEAST, R.C.; ASTLE, M.J.; BEYER, W.H. **Handbook of chemistry and physics**. 64ed. Flórida: CRC Press, Inc., 1983-1984, p.D-262. ISBN 0-8493-0464-4.

WITELSKI, T.P. Traveling wave solutions for case II diffusion in polymers. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v.34, p.141-150, John Wiley & Sons, Inc., 1996.

WONNACOTT, T.H.; WONNACOTT, R.J. **Introdução à estatística**. Nova York : John Wiley & Sons, Inc., 1980, p. 192-216. ISBN 85-216-0039-9.

XU, J.J.; BOGGS, S.A. The chemical nature of water treeing: theories and evidence. **IEEE Elect. Insul. Mag.**, v.10, n.5, p. 29-37, 1994a.

XU, J.J.; GARTON, A. The chemical composition of water trees in EPR cable insulation. **IEEE Trans. Elect. Insul.**, v.1, n.1, p. 18-24, 1994b.

ZAIKOV, G. **Diffusion of electrolytes in polymers**. Oxford: The Alden Press Ltd., 1988. ISBN 90-6764-077-8.

ZBINDEN, R. **Infrared spectroscopy of high polymers**. New York: Academic Press, 1964.

ZELLER, H. R. Breakdown and prebreakdown phenomena in solid dielectrics. **IEEE Trans. Elect. Insul.**, v. EI-22, n.2, p. 115-122, 1987.

ZHANG,X.; TANAKA, J. Diffusion of ions into polymers. **Proc. 21 Symp. Elect. Insul. Mat.**, p. 55-58, 1988.