

EMILIO MERINO DE PAZ JUNIOR

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO EM EQUIPAMENTOS DE
PROTEÇÃO UTILIZADOS NA MANUTENÇÃO DE REDES
DE ENERGIA ELÉTRICA ENERGIZADAS**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre. Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Marilda Munaro

Co-orientador: Prof. Dr. Edemir L. Kowalski

Curitiba

2010

Dedico este trabalho ao meu pai Emilio Merino de Paz

(in memoriam)

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar aos meus pais Maria Aparecida e Emilio Merino (in memoriam) e as minhas irmãs Marisol e Denise que me deram apoio integral em todas as etapas da minha vida, inclusive na conclusão desse Mestrado.

O apoio e compreensão da minha namorada Lilian.

A minha orientadora Prof. Dra. Marilda Munaro e meu co-orientador Prof. Dr. Edemir Kowalski pela oportunidade que me deram, pela paciência em esclarecer as minhas dúvidas e me ajudar no que fosse preciso para a conclusão do mestrado.

Aos colegas Rafael, Ligia, Camila, Carol, Arthur e Débora que me ajudaram nesse trabalho. Alguns com discussões dos resultados e outros com a execução dos ensaios.

Aos colegas de faculdade Lucieli, Rodolfo, Daisy, Renann, Dario, Cleber, Albary, Thiago, Guilherme e todos que estiveram presentes e não foram citados.

Ao Prof. Dr. Gilberto Medeiros Kremer pela sua valiosa orientação enquanto eu estava na graduação.

Ao engenheiro Ademar Evaldo Borges pela viabilização inicial do projeto e ao engenheiro Anselmo Pombeiro designado pela COPEL como gerente do projeto.

Ao LACTEC, COPEL e a ANELL pelo uso dos laboratórios e financiamento da bolsa de mestrado.

Ao PIPE pelo programa de pós graduação, ao Edson da secretaria pela ajuda nos assuntos burocráticos e ao Prof. Dr. Dante Homero Mosca que coordena o programa atualmente.

“Queremos buscar a verdade, não importa aonde ela nos leve. Mas para encontrá-la, precisaremos tanto de imaginação quanto de ceticismo. Não teremos medo de fazer especulações, mas teremos o cuidado de distinguir a especulação do fato.”

Carl Sagan

Os resultados desse trabalho foram parcialmente apresentados ou publicados em:

- **10° CBPOL - Congresso Brasileiro de Polímeros** – Foz do Iguaçu 13/10 a 17/10 de 2009. Apresentação Oral: “*Avaliação de compostos de borracha natural usados em equipamentos de segurança*”.
- **Polímeros – Ciência e Tecnologia**, Artigo em Revista: “*Avaliação de compostos de borracha natural usados em equipamentos de segurança*”.

E também foram submetidos e estão em processo de análise:

- **19° SENDI - Seminário Nacional de Distribuição de Energia Elétrica** – São Paulo 22/11 a 26/11 de 2010. XXX: “*Avaliação do Comportamento Térmico e Mecânico do Material Polimérico Utilizado na Confeção da Vara de Manobra*”.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	XIV
LISTA DE ABREVIATURAS	XV
RESUMO	XVIII
ABSTRACT	XIX
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 MANUTENÇÃO EM REDES ENERGIZADAS	1
1.2 EQUIPAMENTOS DE PROTEÇÃO DAS EQUIPES DE LINHA VIVA	3
2 OBJETIVOS	7
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	8
3.1 BORRACHA NATURAL.....	8
3.2 POLIETILENO	11
3.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	13
3.3.1 Configuração e Conformação	14
3.3.2 Cristalinidade	17
3.3.3 Elasticidade e Viscosidade	24
3.4 PROPRIEDADES ELÉTRICAS.....	29
3.4.1 Dielétricos	29
3.4.2 Polarização de Dielétricos	30
3.4.3 Condução em Dielétricos.....	32
3.5 DEGRADAÇÃO POLIMÉRICA.....	34
3.5.1 Degradação Borracha Natural.....	37
3.5.2 Degradação Polietileno	38
3.6 ENERGIA DE ATIVAÇÃO	39
3.6.1 Equação de Arrhenius	39
4 MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	42

4.2	ENVELHECIMENTO TÉRMICO	44
4.3	ENVELHECIMENTO POR UV EM WEATHER O METER.....	44
4.4	ENSAIO ELÉTRICO EM CORRENTE ALTERNADA (AC) DE FUGA.....	45
4.5	ENSAIO ELÉTRICO EM CORRENTE CONTÍNUA (DC) DE FUGA.....	45
4.6	TERMOGRAVIMETRIA (TGA)	46
4.7	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	46
4.8	ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO MECÂNICA (DTMA).....	47
4.9	TRAÇÃO A RUPTURA	47
4.10	INCHAMENTO	48
4.11	EXTRAÇÃO COM ACETONA	49
4.12	DUREZA	49
4.13	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	49
5	RESULTADOS	50
5.1	TERMOGRAVIMETRIA	50
5.2	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA.	54
5.3	ENSAIOS DE TRAÇÃO A RUPTURA.....	56
5.3.1	Envelhecimento por UV em Weather Ometer (WOM).....	57
5.3.2	Envelhecimento Térmico em Estufa (70°C, 90°C e 110°C).	58
5.4	ANÁLISE DINÂMICA MECÂNICA	65
5.5	DUREZA.....	68
5.6	INCHAMENTO	70
5.7	ENERGIA DE ATIVAÇÃO (EQUAÇÃO DE ARRHENIUS).....	72
5.8	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	74
5.9	PROPRIEDADES ELÉTRICAS.....	79
6	COMENTÁRIOS FINAIS	86
7	CONCLUSÃO.....	88
8	TRABALHOS FUTUROS	89
	REFERÊNCIAS	90
	APÊNDICE	94

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Equipes de Linha Viva em trabalho. (a) Coberturas Circulares isolando o poste. (b) Coberturas de cabo condutor isolando os fios. (c) Mantas e lençóis isolando peças do poste que podem representar risco ao trabalhador.	2
Figura 2 – Lençol isolante de cor laranja, e a manta isolante em baixo, de cor preta.	3
Figura 3 – Coberturas circulares de tamanhos diferentes.	4
Figura 4 – Cobertura de Cabo Condutor.	4
Figura 5 – A esquerda uma amostra de lençol novo e à direita a mesma amostra envelhecida artificialmente. Os efeitos degradativos são claramente visíveis	5
Figura 6 - Representação química do isopreno	8
Figura 7 - Unidade repetitiva do polietileno.	11
Figura 8 – Representação dos ângulos e distâncias intermoleculares.	15
Figura 9 - Modos de conformações: (a) enovelamento, (b) zigzag planar, (c) helicoidal.	16
Figura 10 - Esquema com as conformações e configurações que um polímero pode assumir.	17
Figura 11 - Regiões amorfas e cristalinas de um polímero pela Teoria das Micelas Franjadas. [22]	18
Figura 12 – Cristais formados em polímeros segundo a teoria das cadeias dobradas. [22]	19
Figura 13 - Exemplo de um esferulito com sua região amorfa e cristalina [15].	19
Figura 14 – (A) Movimentos de pequenos segmentos das cadeias principais resultantes de rotações ao redor de ligações. (B) Movimentos de grupos laterais envolvendo rotação em torno da ligação do grupos lateral com a cadeia principal. (C) Movimentos internos localizados em grupos laterais. [24]	21
Figura 15 – Deformação ϵ de um polímero elástico sob uma tensão σ em função do tempo t	24
Figura 16 - Deformação ϵ de um polímero viscoso sob uma tensão σ em função do tempo t	24
Figura 17 – Deformação ϵ de um polímero visco-elástico sob uma tensão σ em função do tempo t	25
Figura 18 – Sistemas elásticos, viscosos e viscoelásticos com suas analogias e equações.	26

Figura 19 – Analogia do módulo de perda E'' e de armazenamento E' com uma bola em queda. Uma bola em queda livre possui uma quantidade de energia, quando a bola atinge o chão uma parte da energia é dissipada (módulo de perda) e a parte que ficou armazenada (modulo de armazenamento) impulsiona a bola para cima.	28
Figura 20 – Ilustração de um átomo, com seu núcleo em vermelho e a nuvem eletrônica em azul, sem a presença de um campo elétrico (a), e com a presença de um campo elétrico (b)..	31
Figura 21 – Exemplo de polarização orientacional [22].	31
Figura 22 - Termogravimetria da amostra BL representada na linha contínua e a derivada da curva na linha pontilhada.....	51
Figura 23 - Termogravimetria da amostra BM representada na linha contínua e a derivada da curva na linha pontilhada.....	52
Figura 24 - Termogravimetria da amostra CI representada na linha contínua e a derivada da curva na linha pontilhada.....	53
Figura 25 - Termogravimetria da amostra CA representada na linha contínua e a derivada da curva na linha pontilhada.....	53
Figura 26 – Curva calorimétrica obtida para a amostra BL.	54
Figura 27 – Curva calorimétrica obtida para a amostra BM.	55
Figura 28 - Curvas calorimétricas obtidas para as amostras CA (linha vermelha) e CI (linha preta).....	56
Figura 29 - Alongamento à ruptura em função do tempo de envelhecimento em WOM da amostra BL e BM.	57
Figura 30 - Alongamento à ruptura em função do tempo de envelhecimento em WOM das amostras CI e CA.....	58
Figura 31 - Alongamento á ruptura em função do tempo de envelhecimento em estufa da amostra BL.	59
Figura 32 - Tensão de ruptura em função do tempo de envelhecimento em estufa da amostra BL.	59
Figura 33 - Alongamento á ruptura em função do tempo de envelhecimento em estufa da amostra BM.	60
Figura 34 - Tensão de ruptura em função do tempo de envelhecimento em estufa da amostra BM.	61

Figura 35 - Alongamento á ruptura em função do tempo de envelhecimento em estufa da amostra CA.....	62
Figura 36 - Tensão de ruptura em função do tempo de envelhecimento em estufa da amostra CA.....	63
Figura 37 - Alongamento á ruptura em função do tempo de envelhecimento em estufa da amostra CI.	64
Figura 38 - Tensão de ruptura em função do tempo de envelhecimento da a amostra CI.	64
Figura 39 - Coeficiente de perda ($\tan\delta$) em função da temperatura da amostra BL. Nas legendas é apresentada a temperatura da transição para os dois picos existentes em cada curva.	65
Figura 40 - Coeficiente de perda ($\tan\delta$) em função da temperatura da amostra BM. Na legenda é apresentada a temperatura da transição em cada curva.	66
Figura 41 – Módulo de perda (E'') em função da temperatura da amostra CI. O eixo y do gráfico apresenta unidades arbitrárias para possibilitar o deslocamento das curvas, melhorando a visualização dos resultados. Nas legendas é apresentada a temperatura da transição em cada curva.....	67
Figura 42 - Módulo de perda (E'') em função da temperatura da amostra CA. O eixo y do gráfico apresenta unidades arbitrárias para possibilitar o deslocamento das curvas melhorando a visualização dos resultados.....	68
Figura 43 - Dureza em função do tempo de envelhecimento das amostras BM e BL.	69
Figura 44 - Dureza Shore D em função do tempo de envelhecimento das amostras CA e CI.	69
Figura 45 – Perda de massa das amostras em função do tempo de envelhecimento.....	71
Figura 46 - Inchamento em relação ao tempo de envelhecimento para as amostras.....	72
Figura 47 – Variação de $\ln(t)$ contra $1/T$ para amostras BL.....	73
Figura 48 – Amostra BL nova com 350X de ampliação.	75
Figura 49 – Amostra BL 14 dias de envelhecimento em estufa com 350X de ampliação.	75
Figura 50 - Amostra BL 45 dias de envelhecimento em estufa com 350X de ampliação.....	76
Figura 51 - Amostra BL 1000 h (~42 dias) de envelhecimento em WOM com 500X de ampliação.....	76
Figura 52 – Imagem da amostra BM nova com 350X de ampliação.	77
Figura 53 - Imagem da amostra BM nova com 5000X de ampliação.	77
Figura 54 – Amostra BM 14 dias de envelhecimento em estufa com 350X de ampliação.	78

Figura 55 - Amostra BM 45 dias de envelhecimento em estufa com 350X de ampliação.	78
Figura 56 - A amostra BM 1000 h (~42 dias) de envelhecimento em WOM com 300X de ampliação.....	79
Figura 57 – Relação entre redução do alongamento á ruptura e corrente elétrica de fuga (DC) para as amostras envelhecidas por 45 dias em 70°C.	81
Figura 58 – Relação entre redução do alongamento á ruptura e corrente elétrica de fuga (DC) para as amostras envelhecidas por 45 dias em 90°C.	81
Figura 59 – Relação entre redução do alongamento á ruptura e corrente elétrica de fuga (DC) para as amostras envelhecidas por 45 dias em 110°C.	82
Figura 60 – Relação entre redução do alongamento á ruptura e corrente elétrica de fuga (DC) para as amostras envelhecidas por 40 dias em WOM.	82
Figura 61 – Relação entre redução do alongamento á ruptura e corrente elétrica de fuga (AC) para as amostras envelhecidas por 45 dias em estufa a 70°C.	83
Figura 62 – Relação entre redução do alongamento á ruptura e corrente elétrica de fuga (AC) para as amostras envelhecidas por 45 dias em estufa a 90°C.	84
Figura 63 – Relação entre redução do alongamento á ruptura e corrente elétrica de fuga (AC) para as amostras envelhecidas por 45 dias em estufa a 110°C.	84
Figura 64 – Relação entre redução do alongamento á ruptura e corrente elétrica de fuga (AC) para as amostras envelhecidas por 1000 h (~42 dias) por WOM.	85
Figura 65 – Corrente elétrica de fuga em função da tensão elétrica AC aplicada nas amostras BL. (a) Envelhecimento em estufa 70°. (b) Envelhecimento em estufa 90°. (c) Envelhecimento em estufa 110°. (d) Envelhecimento por UV em WOM.	94
Figura 66 – Corrente elétrica de fuga em função da tensão elétrica DC aplicada nas amostras BL. (a) Envelhecimento em estufa 70°. (b) Envelhecimento em estufa 90°. (c) Envelhecimento em estufa 110°. (d) Envelhecimento por UV em WOM.	95
Figura 67 – Corrente elétrica de fuga em função da tensão elétrica AC aplicada nas amostras BM. (a) Envelhecimento em estufa 70°. (b) Envelhecimento em estufa 90°. (c) Envelhecimento em estufa 110°. (d) Envelhecimento por UV em WOM.	96
Figura 68 – Corrente elétrica de fuga em função da tensão elétrica DC aplicada nas amostras BM. (a) Envelhecimento em estufa 70°. (b) Envelhecimento em estufa 90°. (c) Envelhecimento em estufa 110°. (d) Envelhecimento por UV em WOM.	97

Figura 69 – Corrente elétrica de fuga em função da tensão elétrica AC aplicada nas amostras CA. (a) Envelhecimento em estufa 70°. (b) Envelhecimento em estufa 90°. (c) Envelhecimento em estufa 110°. (d) Envelhecimento por UV em WOM.	98
Figura 70 – Corrente elétrica de fuga em função da tensão elétrica DC aplicada nas amostras CA. (a) Envelhecimento em estufa 70°. (b) Envelhecimento em estufa 90°. (c) Envelhecimento em estufa 110°. (d) Envelhecimento por UV em WOM.	99
Figura 71 – Corrente elétrica de fuga em função da tensão elétrica AC aplicada nas amostras CI. (a) Envelhecimento em estufa 70°. (b) Envelhecimento em estufa 90°. (c) Envelhecimento em estufa 110°. (d) Envelhecimento por UV em WOM.	100
Figura 72 – Corrente elétrica de fuga em função da tensão elétrica DC aplicada nas amostras CI. (a) Envelhecimento em estufa 70°. (b) Envelhecimento em estufa 90°. (c) Envelhecimento em estufa 110°. (d) Envelhecimento por UV em WOM..	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Formulação típica de uma Borracha comercial.....	9
Tabela 2 - Distância interatômica e energia de dissociação entre moléculas[19].	13
Tabela 3 – Campo elétrico necessário para condução de alguns dielétricos [32].	30
Tabela 4 - Valores da condutividade e classificação dos materiais.....	32
Tabela 5 - Esquema simplificado do mecanismo de degradação [42].	35
Tabela 6 – Descrição das amostras dos ensaios em ordem de aparecimento na dissertação. ..	43
Tabela 7 – Resultado do ensaio de TGA para a borracha natural.	50
Tabela 8 – Resultado do ensaio de TGA para o polietileno.	52
Tabela 9 – Valores da transição vítrea para as amostras de borracha natural	54
Tabela 10 - Temperatura de fusão e a cristalização para as amostras de polietileno	55
Tabela 11 – Valores da redução em 80% no alongamento e a temperatura de ensaio.....	73
Tabela 12 - Parâmetros encontrados da Equação de Arrhenius.	74

LISTA DE ABREVIATURAS

- A** - Constante de proporcionalidade da equação de Arrhenius
- Å** - Angström (10^{-10} m)
- ABNT** - Associação Brasileira de Normas Técnicas
- AC** - Corrente alternada
- ASTM** - American Society for Testing and Materials
- BL** - Sigla para identificar as amostras do lençol isolante
- BM** - Sigla para identificar as amostras da manta isolante
- C** - Capacitância
- CA** - Sigla para identificar as amostras da cobertura de cabo condutor
- cal** - Calorias
- CI** - Sigla para identificar as amostras da cobertura circular
- cm** - Centímetro
- CNTP** - Condições normais de temperatura e pressão
- DC** - Corrente contínua
- DTMA** - Análise Térmica Dinâmica Mecânica
- DSC** - Varredura diferencial de calorimetria
- E** - Na parte mecânica representa o módulo elástico na parte elétrica representa o campo elétrico
- E'** - Módulo de perda
- E''** - Módulo de armazenamento
- E_a** - Energia de ativação
- eV** - Elétron volts
- H** - Na parte de degradação polimérica representa o hidrogênio, na parte da equação de Arrhenius representa a entalpia
- h** - Hora
- H*** - Hidrogênio reativo

I	- Corrente
IUPAC	- International Union of Pure and Applied Chemistry
J	- Na parte elétrica representa a corrente elétrica, também expressa à unidade de medida de energia Joule
k	- Taxa de reação
Kg	- Quilograma
m	- Metros
mA	- Miliampère
MEV	- Microscópio eletrônico de varredura
mg	- Miligrama
ml	- Mililitros
mm	- Milímetro
mol	- Grandeza que exprime quantidade de matéria ou substância
Mp	- Peso da amostra depois do ensaio de inchamento
Ms	- Peso da amostra antes do ensaio de inchamento
NBR	- Denominação de norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas
nm	- Nanômetros (10^{-9} m)
O	- Oxigênio
O*	- Oxigênio reativo
PEAD	- Polietileno de alta densidade
PEBD	- Polietileno de baixa densidade
PELBD	- Polietileno linear de baixa densidade
PEUAP	- Polietileno de ultra alto peso molecular
M	
PEUBD	- Polietileno ultra baixa densidade
R	- Na parte de degradação polimérica representa o radical do polímero, na parte da equação de Arrhenius representa a constante dos gases
R(ω)	- Resistência dependente da frequência
R*	- Radical reativo

RMS	- Raiz quadrática média
s	- Segundos
T	- Temperatura
<i>Tan(δ)</i>	- Coeficiente de perda
<i>T_g</i>	- Transição vítrea
TGA	- Análise termogravimétrica
<i>T_m</i>	- Temperatura de fusão
<i>U</i>	- Potencial elétrico
<i>UV</i>	- Ultravioleta
<i>V</i>	- Volts
<i>W</i>	- Watts
<i>WOM</i>	- Ensaio artificial de intemperismo (Wheter O' Meter)
<i>Z</i>	- Impedância
<i>α</i>	- Transição alfa
<i>β</i>	- Transição beta
<i>γ</i>	- Transição gama
<i>ε</i>	- Deformação mecânica
<i>η</i>	- Coeficiente de viscosidade
<i>μ</i>	- Mobilidade dos portadores de carga
<i>μm</i>	Micrômetro (10 ⁻⁶ m)
<i>σ</i>	- Na parte mecânica representa a tensão mecânica, na parte elétrica representa a condutividade elétrica
<i>Ω</i>	- Ohms
<i>ω</i>	- Frequência
	-

RESUMO

Equipamentos de proteção individual (EPI) e coletiva (EPC) são vitais para os funcionários que trabalham na manutenção de redes elétricas energizadas. A boa conservação desses equipamentos deve ser assegurada de forma a garantir o isolamento elétrico adequado. As concessionárias realizam ensaios elétricos periódicos a fim de verificar as propriedades de isolamento dos equipamentos de proteção, descartando-se o equipamento fora de especificação. Porém não há nenhuma verificação a respeito das propriedades mecânicas, que também são importantes, pois uma falha em campo pode resultar em acidentes fatais. Visando avaliar os efeitos da degradação sobre as propriedades mecânicas, duas formulações de borracha natural e duas de polietileno comerciais, muito utilizados na fabricação de EPIs e EPCs, foram avaliadas por ensaios térmicos, mecânicos, físico-químicos e de envelhecimento térmico e intemperismo artificial. Constatou-se que na maioria dos casos a redução nas propriedades mecânicas acontece antes da redução no isolamento elétrico. Os resultados mostram a necessidade de ensaios periódicos para verificação das propriedades mecânicas, a fim de evitar acidentes em serviço com esses equipamentos.

Palavras-chave: Borracha Natural; Polietileno; Propriedades Mecânicas.

ABSTRACT

Individual protective equipment (IPE), and collective protective equipment (CPE) are vital for employees who work in the maintenance of energized power lines. The good conservation of this equipment must be ensured in order to guaranteed adequate electric insulation. The electric companies conduct periodic tests to check the insulating properties of protective equipment, discarding the equipment out of specification. But there is no check in the mechanical properties, which are also important, a failure in service can result in fatalities. To evaluate the effects of degradation on the mechanical properties, two formulations of natural rubber and two commercial polyethylene, widely used in the manufacture of IPE and CPE were evaluated mechanically, physicaly and chemicaly by thermal aging and artificial weathering. It was found that in most cases the reduction in mechanical properties occurs before the reduction in electrical insulation. The results of this work show the need for periodic tests to verify mechanical properties in order to prevent accidents in service with the equipments.

1 INTRODUÇÃO

1.1 MANUTENÇÃO EM REDES ENERGIZADAS

Para que as concessionárias de energia elétrica possam atender a grande demanda pelo consumo de energia elétrica precisam de extensas redes de distribuição. Para o bom funcionamento da rede deve existir uma manutenção periódica, sendo às vezes necessário efetuar o seu desligamento. O desligamento da energia elétrica de uma região acarreta prejuízos tanto para concessionária como para os consumidores. Visando minimizar esse problema existem as equipes de “Linha Viva”, que são funcionários treinados e dotados de equipamentos de proteção adequados para fazer manutenções em redes de distribuição energizadas, ou seja, sem o seu desligamento. Essa prática é possível de ser executada com segurança em função das propriedades isolantes dos materiais poliméricos desenvolvidos ao longo dos anos. Equipamentos de proteção feitos a base desses materiais minimizam os riscos de acidentes em serviço (ver Figura 1).



(a)



(b)



(c)

Figura 1 – Equipes de Linha Viva em trabalho. (a) Coberturas Circulares isolando o poste. (b) Coberturas de cabo condutor isolando os fios. (c) Mantas e lençóis isolando peças do poste que podem representar risco ao trabalhador.

Os benefícios da manutenção em redes energizadas estão no fato de não haver necessidade de interrupção do fornecimento de energia elétrica durante a manutenção, na redução de custos administrativos das interrupções programadas e na melhoria da imagem da concessionária junto a seus clientes. A qualidade dos equipamentos de proteção utilizados pelas equipes de Linha Viva é avaliada periodicamente através de ensaios que atendem normas nacionais e internacionais, e quando um equipamento de proteção não atende a essas normas, o mesmo é retirado de utilização.

Atualmente os principais polímeros utilizados nesses equipamentos de proteção são a borracha natural e o polietileno, devido às suas características isolantes e ao custo reduzido de fabricação. Dentre os vários equipamentos de segurança existentes alguns deles são de uso frequente, os quais foram analisados nessa dissertação. Na seqüência é feita breve descrição dos mesmos.

1.2 EQUIPAMENTOS DE PROTEÇÃO DAS EQUIPES DE LINHA VIVA

a) Manta (BM) e lençóis (BL) isolantes de borracha natural:

São leves, flexíveis e resistentes. As mantas e os lençóis de borracha são usados para cobertura da armação vertical de BT, cruzetas cabeça de postes, isolador de pino entre outros. São fabricados em espessuras, larguras e comprimentos padronizados (Figura 2).



Figura 2 – Lençol isolante de cor laranja, e a manta isolante em baixo, de cor preta.

b) Cobertura circular de polietileno (CI):

Devido à sua versatilidade, estas coberturas são utilizadas para a proteção das extremidades dos postes, proteção da mão francesa, proteção das cruzetas, proteção dos para-raios, etc. Por não possuir uma aplicação específica, cada utilização merece cuidado especial, no sentido de averiguar a real proteção que a cobertura oferece. Possui uma alça de corda sintética para facilitar a instalação e remoção (Figura 3).



Figura 3 – Coberturas circulares de tamanhos diferentes.

c) Cobertura de cabo condutor de polietileno (CA):

Estas coberturas são as que oferecem a maior proteção de áreas energizadas, razão pelas qual são as mais utilizadas nos trabalhos em linha viva. São disponíveis em vários modelos para atender aos diversos tipos de instalações elétricas de tensões nominais até 48,3kV. Suas extremidades são dotadas de sistemas de encaixe macho/fêmea, que permite a conexão de duas ou mais unidades, ou a sua conexão com outras coberturas (Figura 4).



Figura 4 – Cobertura de Cabo Condutor.

Esses equipamentos com o tempo de uso e a exposição a agentes degradantes, sofrem alterações em suas propriedades, tanto elétricas como mecânicas. Normalmente os ensaios que visam avaliar a condição de uso dos equipamentos de proteção são feitos para verificar somente a capacidade de isolamento elétrico, de forma a evitar acidentes letais com os operadores. Para a manta e o lençol de borracha os ensaios devem atender a norma ASTM D 178 [1] e para as coberturas de polietileno a norma internacional ASTM F 712-06 [2].

Observa-se que os materiais dos equipamentos de proteção têm suas propriedades mecânicas visivelmente comprometidas depois de certo tempo de uso, porém elas poderiam passar nos ensaios elétricos. (ver Figura 5).

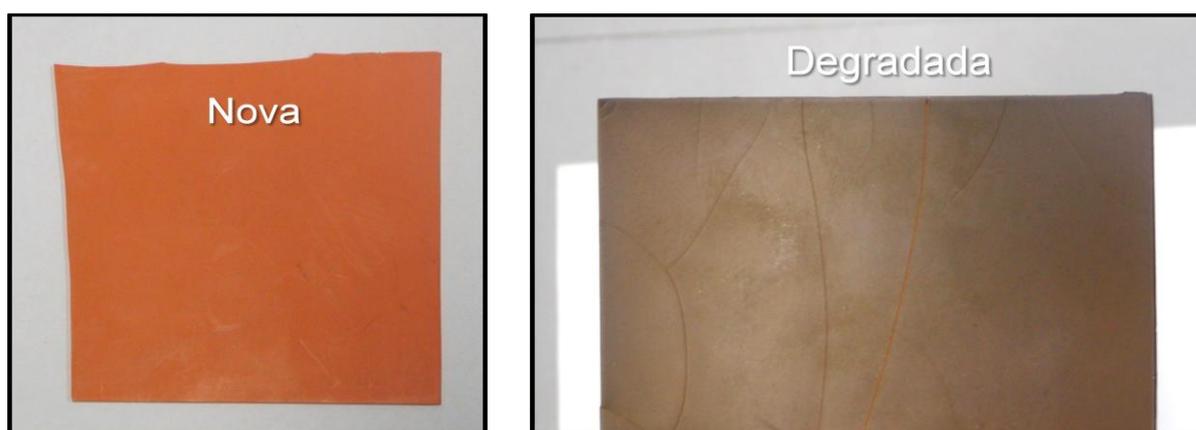


Figura 5 – A esquerda uma amostra de lençol novo e à direita a mesma amostra envelhecida artificialmente. Os efeitos degradativos são claramente visíveis

Visando verificar a possibilidade de se realizar testes mecânicos não destrutivos nestes equipamentos, foi feita análise a respeito da evolução das propriedades mecânicas com o envelhecimento térmico e por UV acelerado. Juntamente com a avaliação mecânica foi investigado as alterações na capacidade de isolamento elétrico ocasionadas pela degradação. Dessa forma pretende-se fortalecer a idéia que somente os ensaios elétricos não são

suficientes para verificar as condições de uso de um equipamento de proteção. Para execução da pesquisa foram retiradas amostras de materiais comerciais utilizados pelas concessionárias.

Foi realizada a caracterização desses materiais através de ensaios de termogravimetria (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise térmica dinâmico mecânica (DTMA). Para simular a exposição ao tempo e ao uso, as amostras foram submetidas a envelhecimento acelerado. Ensaios de tração a ruptura, dureza, inchamento, análise térmica dinâmico mecânica (DTMA) foram realizados para avaliar a evolução das propriedades mecânicas com o envelhecimento. Medidas da corrente elétrica de fuga em tensões AC e DC avaliaram a propriedade isolante desses materiais.

Os resultados obtidos demonstram uma tendência das amostras terem uma redução maior nas propriedades mecânicas que nas propriedades elétricas com o envelhecimento acelerado. Com os resultados obtidos nessa dissertação pretende-se auxiliar na fundamentação de uma normatização de ensaios não destrutivos para verificação periódica das propriedades mecânicas desses equipamentos de segurança.

2 OBJETIVOS

A presente Dissertação de Mestrado visa os seguintes objetivos:

1. Avaliar a variação das propriedades mecânicas e elétricas dos materiais utilizados em equipamentos de proteção das equipes de “Linha Viva”, através de técnicas de envelhecimento artificial acelerado.
2. Estudar os processos de degradação concorrentes que aparecem com o envelhecimento artificial acelerado dos materiais analisados.
3. Fazer uma comparação entre a variação das propriedades mecânicas e do isolamento elétrico nos equipamentos de proteção analisados.
4. Dar suporte para fundamentar ensaios para verificação de propriedades mecânicas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BORRACHA NATURAL

A borracha natural, um polímero isoprenóide poli(1,4 cis isopreno), é proveniente do látex, o qual é obtido de diversas espécies de árvores. Na composição do látex destaca-se o 2-metil-butadieno-1,3-(C₅H₈) comercialmente conhecido como isopreno [3], o monômero da borracha (ver Figura 6).

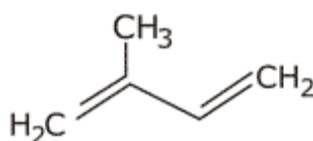


Figura 6 - Representação química do isopreno

O látex é praticamente neutro, com pH 7,0 a 7, 2, mas quando exposto ao ar por um período de 12 a 24 horas o pH diminui para 5,0 e ocorre a coagulação, formando o poli(1,4 cis isopreno) [4], representado por (C₅H₈)_n, onde n é o grau de polimerização. O peso molecular médio do poliisopreno da borracha natural é de 50.000 a 3.000.000 g/mol, além do isopreno a borracha é constituído por outras substâncias tais como proteínas, lipídeos, aminoácidos, água, entre outros [5][6]. As unidades repetitivas (mero) do isopreno que constituem a borracha natural são ligadas através dos átomos de carbono (1 e 4) num arranjo cabeça-cauda, formando uma configuração cis, ou seja, os grupos laterais encontram-se todos no mesmo lado da cadeia [7]. A regularidade micro-estrutural exerce importante papel sobre as

propriedades da borracha natural, tais como elasticidade e deformação [8]. Outra configuração pode ser encontrada como isomeria trans, ou seja, os grupos laterais encontram-se alternados dos dois lados da cadeia resultando na forma isomérica do isopreno, o poli(1,4 trans isopreno), a guta-percha [9]. A guta-percha é uma substância vegetal obtida a partir do látex do Palaquium, árvore relacionada ao saptizeiro, do qual se extrai a resina da goma de mascar. Os entrecruzamentos observados na borracha natural não formulada podem ser atribuídos às proteínas e aos lipídios [10]. Para se obter-se uma borracha com melhores propriedades dentro da aplicação desejada, após a coagulação e secagem seguida do aquecimento, deve-se proceder a mistura, que consiste na adição de cargas e aditivos e sua dispersão homogênea na matriz. As principais cargas e aditivos empregadas são o enxofre, óxido de zinco, ácido esteárico, aceleradores orgânicos, anti-ozonantes e anti-oxidantes, agentes de fluxo, plastificantes e cargas minerais entre as quais destaca-se a mica e o negro de carbono [5]. Na Tabela 1 apresentamos uma formulação típica de uma borracha comercial.

Tabela 1 - Formulação típica de uma Borracha comercial.

Componente	Amostra MT (phr)	Amostra LN (phr)
Elastômero	100	100
Cargas	110	60
Plastificante	34	9
Ativador de vulcanização	4,5	4,5
Auxiliar de fluxo e processo	4,5	4,5
Agente e acelerador de vulcanização	5,5	6

O processo de mistura é realizado por meio de misturador fechado (Bambury), onde variáveis como pressão, temperatura e tempo de mistura, bem como a ordem de adição das cargas e aditivos, influenciam sobre as propriedades finais do composto. Após a mistura, segue-se a moldagem, onde por meio de moldes em processos contínuos através de extrusão, ou

intermitente na termoprensagem, dá-se a forma final ao material. A vulcanização é o processo final que confere ao produto as características projetadas, podendo fazer parte da moldagem como no caso da termoprensagem. A estrutura do material obtido é semelhante à de uma resina com ligações cruzadas, com ressalva de que o entrecruzamento das moléculas é feito por adição de enxofre ou de peróxidos orgânicos à estrutura do material. Após a vulcanização a borracha obtida torna-se insolúvel, o processo de vulcanização por enxofre entrecruza, de forma intramolecular ou intermolecular, as cadeias de poliisopreno por meio de pontes de enxofre que podem ser monossulfídicas, bisulfídicas ou polisulfídicas, podendo resultar em entrecruzamentos cíclicos [11].

Também se descobriu que a borracha pode ser vulcanizada (ou curada) por outros compostos que não o enxofre como olefinas, óxidos metálicos, aminas polifuncionais, peróxidos orgânicos, por radiação, entre outros [12]. Pelo processo de reticulação (*crosslinking*) é possível atribuir ao termoplástico propriedades de um termofixo e ao elastômero propriedades elásticas. A reticulação por peróxido de dicumila na borracha natural tem algumas vantagens sobre a técnica convencional de vulcanização por enxofre, como melhor resistência à deformação permanente e melhor resistência térmica e à oxidação [12]. A borracha natural é um material termorrígido. Os materiais termorrígidos em geral, são aqueles que não amolecem com o aumento da temperatura e por isso uma vez produzidos não podem ser processados novamente por causa das reações químicas que ocorrem durante seu processamento. No caso da borracha, as ligações entre cadeias são ligações cruzadas, covalentes, de alta energia e não são passíveis de rompimento pela ação de solventes, que neste caso apenas provocam o inchamento da borracha.

3.2 POLIETILENO

O polietileno é um polímero largamente utilizado devido as suas características estruturais e suas propriedades. O que diferencia os principais tipos de polietilenos é a presença de ramificações na cadeia polimérica e a quantidade de fases cristalinas e amorfas [13]. O polietileno tem propriedades termoplásticas e é produzido a partir do monômero do etileno (C_2H_4), ou eteno como é definido pela IUPAC (ver Figura 7) [14].

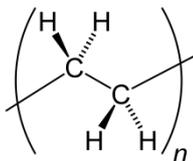


Figura 7 - Unidade repetitiva do polietileno

Sua estrutura é a mais simples dos hidrocarbonetos conhecidos. Tem uma estrutura planar e obedece a uma configuração zig-zag com a repetição do etileno, seu monômero, e finalizando as cadeias com grupos CH_3 . Esse polímero possui regiões cristalinas, as quais têm uma estrutura esferulítica, com diâmetros da ordem de $10\ \mu m$, formados por lamelas que crescem radialmente com comprimento de $10-20\ \mu m$ e espessuras de $10\ nm$ [15]. A cristalinidade do polietileno se situa entre 30% a 40% devido ao impedimento estérico causado pelas ramificações, que não permite uma maior aproximação molecular e consequentemente um maior empacotamento. O cristal do polietileno exhibe polimorfismo e pode se apresentar com estrutura cristalina ortorrômbica ou monoclinica. Os parâmetros de rede da célula unitária ortorrômbica do polietileno em CNTP são: $a = 0,742\ nm$, $b = 0,494\ nm$ e $c = 0,255\ nm$ [16]. O polietileno é um polímero parcialmente cristalino flexível, sendo suas

propriedades fortemente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfas e cristalina, é inerte face à maioria dos produtos químicos comuns, devido a sua natureza parafínica, seu alto peso molecular e sua estrutura parcialmente cristalina. Existem diversos tipos de polietileno dependendo de suas ramificações e da massa molar. Como exemplo podem ser citados:

- Polietileno de baixa densidade (PEBD)
- Polietileno de alta densidade (PEAD)
- Polietileno de linear de baixa densidade (PELBD)
- Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM)
- Polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD)

O polietileno foi desenvolvido comercialmente em 1940 e atualmente é o plástico mais usado e vendido no mundo inteiro [17]. O polietileno tem grande versatilidade podendo ser quase transparente ou translúcido, flexível ou rígido. Seu processamento é fácil, não é tóxico e tem propriedades isolantes muito boas. Outro fator fundamental é a grande capacidade de produção e seu preço bastante reduzido em relação a outros materiais [18].

3.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Muitas das propriedades úteis dos polímeros se mostram apenas em altos valores de peso molecular, como por exemplo, alta resistência, altas temperaturas de transição vítrea de plásticos amorfos, altas temperaturas de fusão das fibras e filmes semicristalinos e a larga faixa de comportamento das borrachas [15]. O menor peso molecular com que um polímero pode ser utilizado dependerá muito das interações intermoleculares. Para fibras, o peso molecular fica entre 10^4 e 5×10^4 , para plásticos amorfos e borrachas, usualmente acima de 10^5 [3]. Por sua vez, o peso molecular de um polímero estará sujeito ao uso específico a que se destina e ao balanço entre as propriedades físicas desejadas.

Deve se levar em conta também a dificuldade em se processar o polímero à medida que seu peso molecular aumenta. A estrutura química da unidade repetitiva na cadeia principal e a natureza dos substituintes determinarão a intensidade das forças intermoleculares. Essas forças serão mais pronunciadas em polímeros que carregam grupos com grande momento dipolar, sobretudo onde podem ocorrer interações específicas, como ligações de hidrogênio [19]. Uma tabela com a energia de dissociação em relação ao tipo da ligação pode ser vista na Tabela 2.

Tipos de ligação	Distância interatômica (Å)	Energia de dissociação (Kcal/mol)
Covalente	1 – 2	50 – 200
Ligação iônica	2 – 3	10 – 20
Ligação hidrogênio	2 – 3	3 – 7
Interação dipolar	2 – 3	1,5 – 3
van der Waals	3 – 5	0,5 – 2

Tabela 2 - Distância interatômica e energia de dissociação entre moléculas[19].

Com algumas exceções, a cristalinidade fica restrita aos polímeros nos quais existe repetição da estrutura química e estereoquímica em longos segmentos da cadeia polimérica. A rotação dos átomos da cadeia principal em relação a suas ligações leva a um grande número de diferentes arranjos para a distribuição espacial da cadeia principal (conformação)[20]. A liberdade de rotação que pode ser alterada por impedimento estérico de grupos substituintes ligados a cadeia principal talvez seja uma das características mais importantes da cadeia polimérica. Ela é responsável pela forma aleatória enovelada da molécula em soluções diluídas, além de desempenhar importante papel em muitos outros aspectos no comportamento dos polímeros. As propriedades mecânicas dos polímeros estão relacionadas com vários fatores inerentes a sua estrutura e ao seu processamento. Entre os principais fatores, pode-se listar além do impedimento estérico, o peso molecular, conformação das cadeias, cristalinidade, transição de fase e características viscoelásticas [3]. Diferentemente de um sólido cristalino ou um líquido, os polímeros possuem características elásticas e viscosas ao mesmo tempo. Abaixo vemos com mais detalhes os principais fatores listados acima responsáveis pelas propriedades mecânicas.

3.3.1 Configuração e Conformação

A forma que uma molécula pode apresentar em um polímero vai definir boa parte de suas propriedades e podem ser analisadas em dois contextos, configuração e conformação. Quando se analisa a forma de uma molécula levando em conta as ligações químicas ao longo da cadeia, se esta falando em configuração. A configuração pode ser definida como arranjos

moleculares espaciais fixados por ligações químicas primárias intramoleculares [20]. A configuração de uma cadeia polimérica não pode ser alterada sem que ligações químicas sejam quebradas e refeitas. Existem três modos de configurações característicos em polímeros; encadeamento, isomeria e taticidade [3].

No encadeamento pode-se definir os polímeros em arranjos cabeça-cauda, cabeça-cabeça, e misto. Em polímeros onde o grupo lateral é volumoso, a tendência natural de encadeamento é a de cabeça-cauda devido ao seu impedimento estérico. Pode-se ter a configuração cis e trans que é definida em relação à forma em que a cadeia cresce. Na configuração cis a cadeia cresce do mesmo lado da dupla ligação ao passo que na configuração trans o crescimento se dá em lados opostos[15]. A taticidade é a regularidade com que os grupos laterais são alocados na cadeia polimérica. A alocação do grupo lateral pode ser acima ou abaixo do plano definido pelos átomos da cadeia principal. O arranjo dos grupos laterais pode ser definido como isotático, sindiotático e atático [20].

Quando é avaliado as rotações das moléculas em torno das ligações se está falando de conformação. No caso da conformação temos alguns parâmetros inerentes ao carbono, que podem ser vistos na Figura 8, como a geometria tetraédrica, os ângulos de $109^{\circ}28'$ de ligação para $-C-C-C-$ e a distância entre os átomos sendo $1,54 \text{ \AA}$ para a ligação C-C e $1,1 \text{ \AA}$ para a ligação C-H [21].

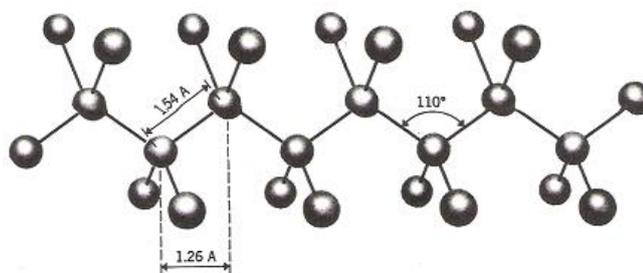


Figura 8 – Representação dos ângulos e distâncias intermoleculares.

Devido ao empacotamento polimérico pode-se definir três modos de conformação, enovelamento, zigzag planar e helicoidal [3]. Esses estados de conformação podem ser visualizados na Figura 9.

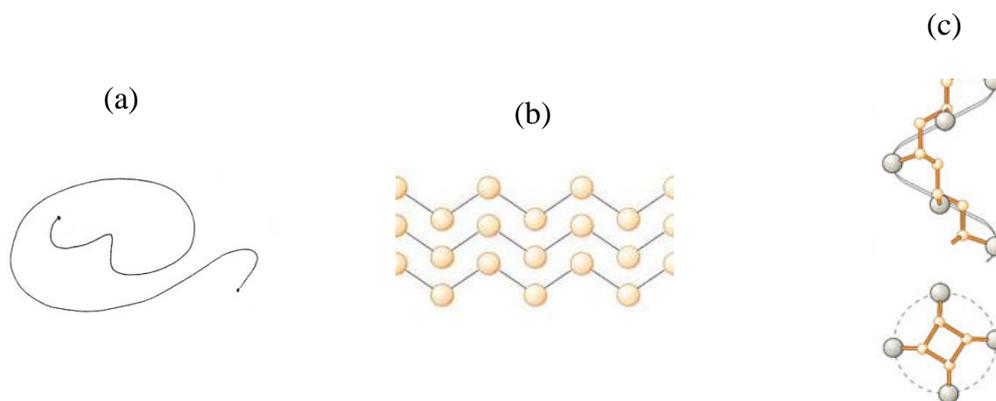


Figura 9 - Modos de conformações: (a) enovelamento, (b) zigzag planar, (c) helicoidal.

No enovelamento, as cadeias poliméricas em solução ou no estado fundido tendem a se enrolar em um nó, por razões termodinâmicas, sendo que essa conformação é aleatória, não definindo nenhuma periodicidade. Na zigzag planar cadeias lineares sem grupos laterais podem se empacotar de uma maneira regular, os átomos da cadeia principal se dispõem espacialmente, definindo um plano único mantendo os ângulos e distâncias constantes. Na helicoidal a presença de grupos laterais na cadeia polimérica tende a distorcer de forma gradativa a conformação zigzag planar por efeito estérico, originando uma espiral. As possíveis conformações e configurações moleculares podem ser vistas na Figura 10.

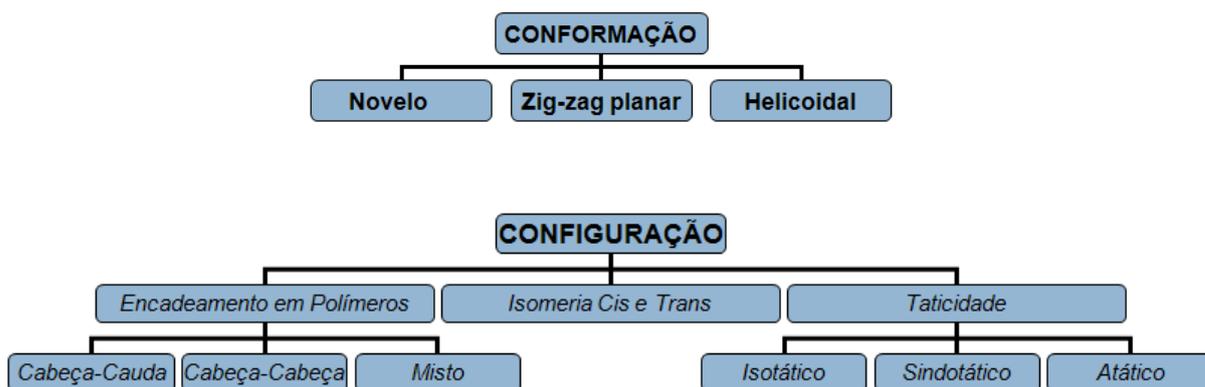


Figura 10 - Esquema com as conformações e configurações que um polímero pode assumir.

3.3.2 Cristalinidade

Diferentemente dos sólidos convencionais a cristalinidade dos polímeros possui cristalitas menores, contém imperfeições e está interconectada a regiões cristalinas e amorfas[20]. A facilidade de cristalização dos polímeros está relacionada com a estrutura química, ao peso molecular, às condições de cristalização e a estereorregularidade [15]. Há um favorecimento na cristalização quando existe a presença de elementos que promovem fortes interações moleculares, como grupos polares que formam pontes de hidrogênio entre as moléculas.

As propriedades físicas, mecânicas e termodinâmicas têm uma dependência com o grau de cristalinidade e a morfologia da região cristalina. Como exemplo, a dureza, a resistência à tração e a temperatura de fusão aumentam com a cristalinidade e a orientação das cadeias leva a uma anisotropia das propriedades físicas e mecânicas do material [3]. O papel da cristalinidade no aumento das propriedades citadas anteriormente pode ser entendido pela

maior aproximação das cadeias, ocasionando uma força intermolecular mais intensa. A diminuição da resistência ao impacto apresentada por alguns polímeros cristalinos, comparada a mesma propriedade exibida por polímeros amorfos, resulta também da proximidade entre as cadeias, uma vez que cadeias mais separadas poderão executar maiores vibrações e conseqüentemente, dissipar mais energia.

Os polímeros se cristalizam em uma grande variedade de células unitárias, podendo ocorrer à formação de estruturas cristalinas diferentes no mesmo polímero. O primeiro modelo proposto para a morfologia dos polímeros semicristalinos foi a teoria das Micelas Franjadas. Nessa teoria é considerado que as longas cadeias poliméricas atravessam, sucessivamente, uma série de regiões ordenadas e desordenadas ao longo do comprimento da molécula do polímero [3]. Um desenho de uma região de um polímero descrito por essa teoria pode ser visto na Figura 11.

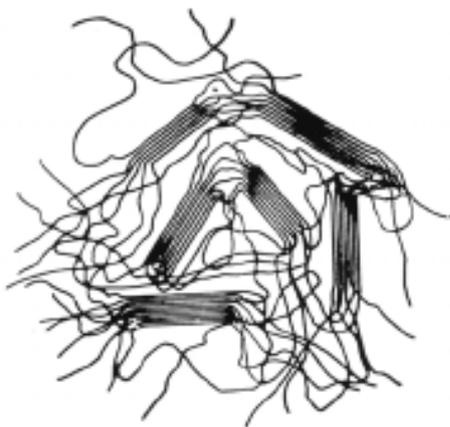


Figura 11 - Regiões amorfas e cristalinas de um polímero pela Teoria das Micelas Franjadas. [22]

Porém a teoria mais usada atualmente é a teoria das Cadeias Dobradas, onde se pressupõe a existência de monocristais de polímeros, formados a partir de cadeias moleculares dobradas. Essas regiões cristalinas, ou cristais, são constituídos de lamelas delgadas onde a cadeia se dobra sobre si mesmo como na Figura 12.

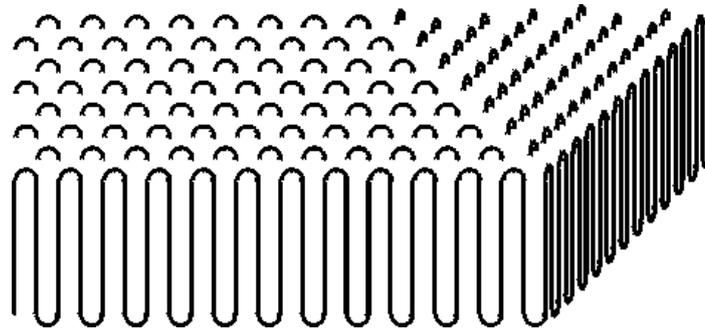


Figura 12 – Cristais formados em polímeros segundo a teoria das cadeias dobradas. [22]

As lamelas têm formato regular com espessuras de 10nm a 20nm e comprimento variável da ordem de 10 μ m [15]. Esses cristais podem se formar por lamelas que crescem radialmente a partir do centro, formando o que se chama de esferulito. O desenho de um esferulito segundo a teoria das cadeias dobradas pode ser visto na Figura 13. A morfologia dos polímeros semicristalinos é caracterizada pela existência de cristais, os quais possuem diferentes tamanhos e graus de perfeição, e sua morfologia interfere diretamente nas propriedades do material.

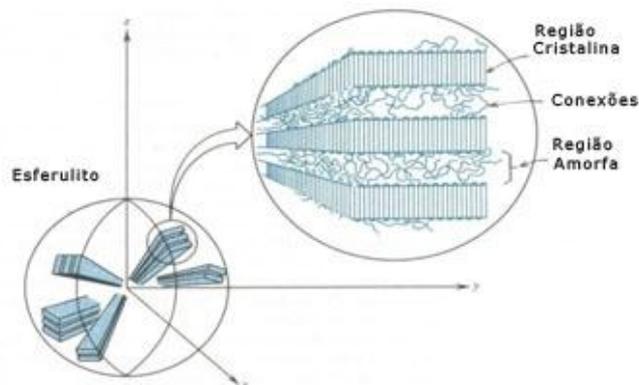


Figura 13 - Exemplo de um esferulito com sua região amorfa e cristalina [15].

Dos vários fatores que afetam a cristalinidade podemos citar a linearidade que favorece o empacotamento e facilitam a cristalização. A taticidade, que no caso de polímeros estereorregulares apresenta uma ordem na disposição dos grupos laterais, favorece a

crystalinidade. O volume dos grupos laterais tem efeito inverso à linearidade, dificultando a cristalização. Os polímeros atáticos normalmente são amorfos.

3.3.2.1 Mobilidade molecular

Os movimentos moleculares são processos termicamente ativados. Em temperaturas próximas ao zero absoluto o polímero possui energia térmica mínima, sendo que as posições atômicas médias são estacionárias. Assim, para que existam movimentos moleculares, há necessidade de um aumento da temperatura e, portanto, uma energia de ativação para que cada um dos modos de movimento seja possível. A temperatura é uma medida da energia cinética dos movimentos moleculares, além de provocar uma expansão volumétrica, que realimenta o alcance dos movimentos. Os modos possíveis de movimentos [23] são ilustrados na Figura 14 e são:

- a) Movimento dos pontos de ramificação;
- b) Rotação de grupos laterais;
- c) Movimento virabrequim;
- d) Movimento segmental;
- e) Movimento dos cristalitos;
- f) Vibrações atômicas em torno das posições de equilíbrio;

Os possíveis movimentos moleculares necessitam de um limiar de temperatura para que tenham os processos ativados. Aumentando a temperatura, a energia térmica será dividida por todos os modos possíveis de movimento molecular. Os movimentos moleculares resultam nos chamados processos de relaxação (Figura 14), que podem ser definidos por primários e secundários, sendo esse último definido pelas relaxações que acontecem no estado vítreo do polímero.

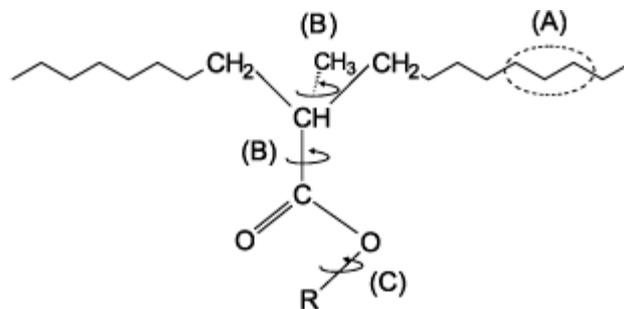


Figura 14 – (A) Movimentos de pequenos segmentos das cadeias principais resultantes de rotações ao redor de ligações. (B) Movimentos de grupos laterais envolvendo rotação em torno da ligação do grupo lateral com a cadeia principal. (C) Movimentos internos localizados em grupos laterais. [24]

As relaxações são indicadas pelas letras do alfabeto grego α , β , γ , δ . Há muita divergência na bibliografia com relação aos nomes utilizados para identificá-los, os mais citados e coincidentes são [25]:

a) processo α - Consiste da contribuição de dois mecanismos, sendo um deles o movimento das cadeias dobradas e a reorientação com translação das cadeias dentro das lamelas. É um indicativo do grau de cristalinidade do material. Também é atribuída uma relaxação α' , sendo esta ligada às condições de cristalização do material ou às características da estrutura da cadeia.

b) processo β - Esta ligado à fase amorfa do material e ao movimento das ramificações.

c) processo γ - A baixas temperaturas, o volume livre do material é reduzido, permitindo um movimento de rotação em torno das ligações C – C, o qual necessita de uma baixa energia de ativação. O principal movimento responsável pelo processo de relaxação γ é o movimento virabrequim.

Alguns processos estão relacionados a transições de estados e estas têm uma forte dependência com a temperatura. Para cada material existe uma temperatura em que a mudança de estado ocorre. Para cada estado em que o material se encontrar, a mobilidade e as distâncias entre as moléculas serão diferentes. Essas mudanças na estrutura do material serão refletidas nas propriedades macroscópicas, dependendo da fase os materiais tendem a se comportar como sólidos, líquidos ou gases.

3.3.2.2 Transição Vítreas (Tg)

O termo Tg refere-se à transformações que estão relacionadas as distâncias intermoleculares que são dependentes da força atômica e da energia das moléculas [26]. Ao ceder energia as moléculas as distancias intermoleculares aumentam, causando uma viabilidade de movimento maior, e os materiais rígidos ou vítreos passam a ser flexíveis ao chegar na temperatura de Tg. Essa transição de fase pode ser observada através de diversas

propriedades macroscópicas como volume, densidade, índice de refração entre outras[20]. A T_g está associada somente à região amorfa do polímero, o fenômeno pode ser interpretado como viabilidade de movimento entre as cadeias moleculares com o aumento de temperatura.

3.3.2.3 Temperatura de Fusão (T_m)

A Temperatura de Fusão, é uma propriedade que existe somente em polímeros cristalinos ou semi-cristalinos, sendo a T_m a temperatura onde se funde a parte cristalina do polímero, dessa forma essa propriedade não é observada em polímeros amorfos [20]. Aumentando a temperatura acima da transição vítrea chega-se à T_m do polímero, onde ocorre o deslizamento das cadeias e o material se funde. Na fusão de polímeros cristalinos ocorrem mudanças nas propriedades físicas como volume específico, capacidade de calor e viscosidade, que podem ser usadas para determinar o ponto de fusão, embora, no caso dos polímeros tais mudanças não sejam tão bem definidas como nos sólidos de baixo peso molecular[26] . Primeiro se liquefaz a região amorfa, seguida da fusão dos cristalitos menos ordenados até a fusão total do sólido. O termo T_m refere-se à temperatura na qual o sólido perde toda sua cristalinidade. A diferença na T_m entre os polímeros se deve ao peso molecular, às forças intermoleculares e à mobilidade. As forças intermoleculares desempenham papel importante, uma vez que a fusão é essencialmente a separação das cadeias.

3.3.3 Elasticidade e Viscosidade

Quando aplicamos uma força em um material, o mesmo sofre uma deformação. Se retirarmos a força e ele retornar a sua forma original dizemos que o mesmo possui um comportamento elástico (Figura 15)

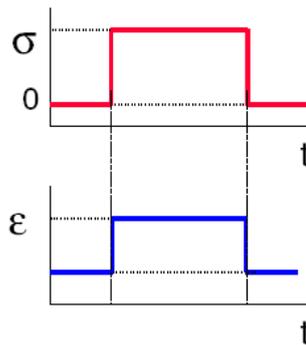


Figura 15 – Deformação ε de um polímero elástico sob uma tensão σ em função do tempo t .

Pode-se descrever esse comportamento pela equação (1) :

$$\sigma = E . \varepsilon \quad (1)$$

onde σ é a tensão, E o módulo elástico e ε a deformação sofrida. Se a deformação não cessa após a retirada da força que provoca a deformação, dizemos que o material tem um comportamento viscoso (Figura 16).

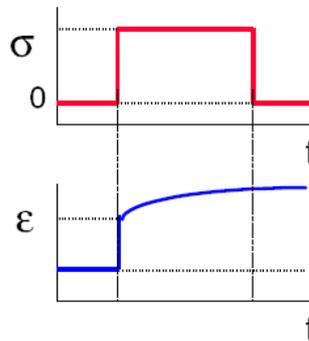


Figura 16 - Deformação ε de um polímero viscoso sob uma tensão σ em função do tempo t .

Pode-se descrever esse comportamento pela equação (2):

$$\sigma = \eta \frac{dv}{dy} \quad (2)$$

onde $\frac{dv}{dy}$ é a variação da velocidade do fluido na direção do movimento e η o coeficiente de viscosidade. Nos polímeros encontramos essas duas propriedades juntas, o que nos leva a definir esses materiais como viscoelásticos. Atualmente para descrever o comportamento de materiais poliméricos, são considerados esses dois componentes, sendo o comportamento final uma soma da parte viscosa e da parte elástica (Figura 17).

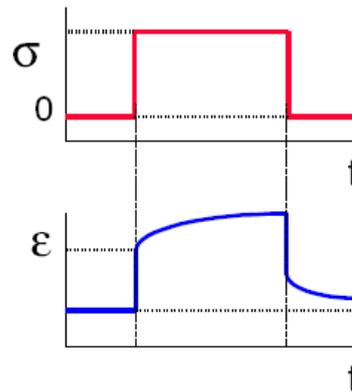


Figura 17 – Deformação ϵ de um polímero visco-elástico sob uma tensão σ em função do tempo t .

Sendo esse comportamento a soma da parte elástica e viscosa, é possível construir a equação (3), que descreve o caso mais simples do comportamento de um polímero viscoelástico.

$$\sigma = E. \epsilon + \eta \frac{dv}{dy} \quad (3)$$

Outras equações mais complexas podem ser montadas dependendo da interação entre a parte elástica e viscosa do polímero, sendo que o comportamento final de um polímero não é somente a superposição das forças elásticas e viscosas independentemente, mas sim um

sistema onde essas duas forças estão acopladas e se manifestam em maior e menor grau dependendo do polímero e das condições em que ele se encontra.

Uma das mais elementares manifestações do comportamento viscoelástico é o fenômeno de relaxamento, onde as moléculas se rearranjam para adquirir uma conformação mais estável sob determinada tensão. Na Figura 18 temos uma exemplificação dos modelos teóricos que associam o comportamento elástico a uma mola descrita pelas equações de Hook, o viscoso a um amortecedor descrito pelas equações de fluidos não newtonianos e o comportamento viscoelástico sendo uma associação de molas e amortecedores [27].

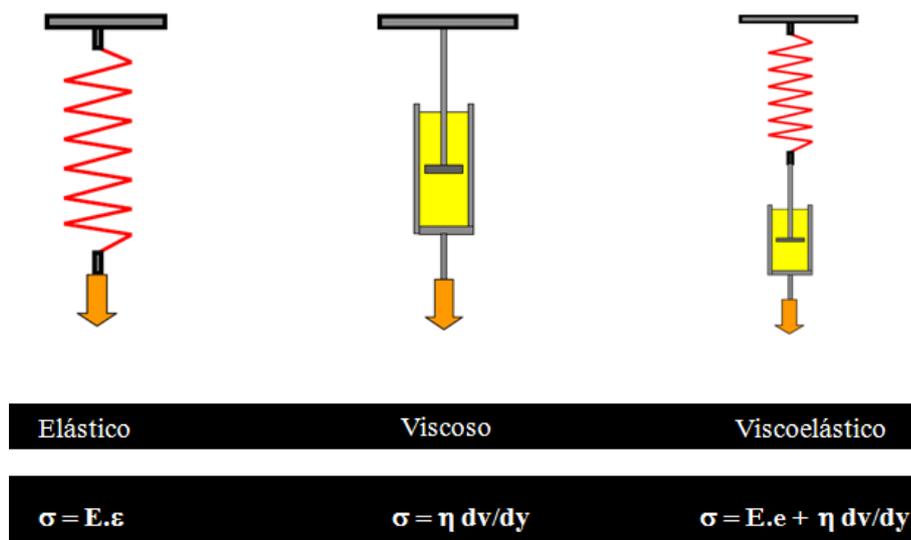


Figura 18 – Sistemas elásticos, viscosos e viscoelásticos com suas analogias e equações.

Atualmente, existem equipamentos que viabilizam medidas de propriedades mecânicas de uma amostra com uma carga oscilante em função da temperatura, tempo e frequência, onde é possível determinar módulo de elasticidade, viscosidade, coeficiente de dilatação e fluência, além de temperaturas de transições de fase [28]. O comportamento mecânico dos polímeros varia em função da temperatura, tempo de aplicação do esforço, tipo

e intensidade da carga aplicada, temperatura, taxa de aquecimento e frequência de aplicação do esforço.

Transformações estruturais (por exemplo, transição vítrea e relaxações secundárias) são observadas através de consideráveis variações das propriedades térmicas e mecânicas, as quais são demonstradas por meio de análise térmica dinâmico mecânica (DTMA) [29]. O DTMA é uma técnica na qual as respostas elásticas e mecânicas de uma amostra sob carga oscilante são monitoradas em relação à temperatura, tempo e frequência. Os equipamentos modernos utilizam um conjunto de frequências fixas desde 0,01 a 100 Hz e com variação de temperatura desde -170°C até 630°C. Ao submeter à amostra a uma força alternada mede-se a deformação simultaneamente. Para a propriedade viscoelástica linear, a força e a deformação variam senoidalmente conforme equação (4):

$$\sigma = \sigma_0 \cos(\omega t) \quad (4)$$

onde ω é a frequência, t o tempo e σ_0 a tensão inicial. Porém a deformação tem uma diferença de fase em relação à força aplicada conforme a equação (5):

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \cos(\omega t + \delta) \quad (5)$$

onde ε_0 é a deformação inicial e δ o atraso de fase ou seja a defasagem entre a solicitação e a resposta do material. A relação tensão-deformação pode ser definida por E' e E'' , onde E' (chamado de módulo de Armazenamento) corresponde à tensão em fase com a deformação, e E'' (chamado de módulo de perda) representa a tensão que está fora de fase com a deformação [28] conforme equações (6) e (7).

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad (6)$$

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \text{sen } \delta \quad (7)$$

O módulo de armazenamento (E') define a energia armazenada em uma amostra devido à deformação aplicada; o módulo de perda (E'') define a energia dissipada da amostra. Dessa forma, o módulo de perda é associado à parte viscosa do polímero e o módulo de armazenamento a parte elástica. Uma analogia para tentar exemplificar esse conceito é feita na Figura 19.

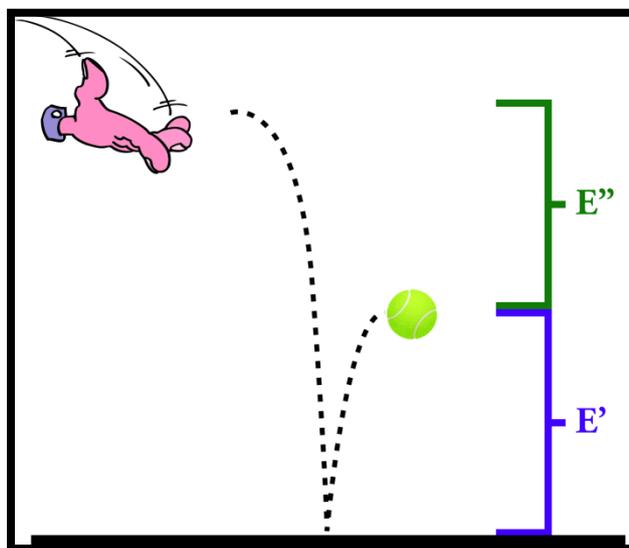


Figura 19 – Analogia do módulo de perda E'' e de armazenamento E' com uma bola em queda. Uma bola em queda livre possui uma quantidade de energia, quando a bola atinge o chão uma parte da energia é dissipada (módulo de perda) e a parte que ficou armazenada (modulo de armazenamento) impulsiona a bola para cima.

Através de E' e E'' é definido E^* (chamado de modulo complexo) e através da razão entre E' e E'' se obtém o coeficiente de perda ($\tan \delta$) [30] conforme equações (8) e (9):

$$E^* = E' + E'' \quad (8)$$

$$\text{Tan } \delta = \frac{E'}{E''} \quad (9)$$

O coeficiente de perda é relacionado a dissipação de energia, é um importante parâmetro que pode trazer informações a respeito do comportamento das componentes elásticas e viscosas dos materiais analisados.

3.4 PROPRIEDADES ELÉTRICAS

3.4.1 Dielétricos

Em materiais dielétricos é possível observar fenômenos de condução e indução elétrica simultaneamente. Os dielétricos são muito utilizados como isolantes devido a barreira entre a banda de valência e a banda de condução, que é da ordem de 4eV a 8eV[31]. Os materiais dielétricos possuem uma alta resistência ao fluxo da corrente elétrica, ao contrário dos materiais condutores que possuem muitos elétrons na banda de condução, e que na presença de um campo elétrico podem se movimentar através do material com facilidade. No caso dos dielétricos haverá condução se o campo elétrico aplicado tiver energia suficiente para promover os elétrons da banda de valência para a banda de condução. O valor de campo elétrico necessário para um dielétrico conduzir é específico de cada material e está relacionado à sua estrutura atômica e química [32]. Valores de exemplo estão na Tabela 3.

Tabela 3 – Campo elétrico necessário para condução de alguns dielétricos [32].

Material	Campo (MV/m)
Vidro (Pyrex 7740)	13, 14
Nylon	14
Papel	14, 16
Polietileno	18 a 700
Poliestireno	24 a 600
PVC	40
Porcelana	4 a 12
Borracha de Neoprene	12

3.4.2 Polarização de Dielétricos

Materiais dielétricos possuem a propriedade de serem polarizados quando submetidos a um campo elétrico. Entende-se como polarização o deslocamento de cargas em um átomo ou molécula quando aplicado um campo elétrico. As distribuições de cargas moleculares e atômicas inicialmente neutras, com a ação de um campo elétrico, ficam sujeitas a alterações em suas posições de equilíbrio, onde as cargas positivas e negativas de módulo q são separadas por uma distância l .

A polarização em dielétricos pode originar dipolos induzidos ou orientar dipolos elétricos permanentes, criando no material uma polarização elétrica. Os núcleos atômicos, na presença de um campo elétrico, são impelidos na direção do campo aplicado e a nuvem eletrônica no sentido oposto conforme Figura 20, resultando em acúmulo de carga positiva e negativa em regiões opostas. Isso ocorre num intervalo de tempo inferior a 10^{-15} s e esse fenômeno é chamado de polarização eletrônica. A polarização ocasiona o deslocamento

mútuo entre os íons constituintes de uma molécula, ocorrendo em intervalos de tempo da ordem de 10^{-13} s, sendo esse fenômeno chamado de polarização atômica [22]. Ambos os processos de polarização citados anteriormente são denominados processos de polarização rápida ou instantânea e são praticamente independentes da temperatura.



Figura 20 – Ilustração de um átomo, com seu núcleo em vermelho e a nuvem eletrônica em azul, sem a presença de um campo elétrico (a), e com a presença de um campo elétrico (b).

Existe ainda a polarização dipolar ou orientacional, que ocorre em materiais com dipolos permanentes ou induzidos. Um campo elétrico aplicado a esse tipo de material ocasiona um alinhamento dos dipolos na direção preferencial do campo. Este fenômeno provoca dissipação de energia, da qual dependerá a relaxação dos dipolos. Esse processo tem um intervalo de tempo da ordem de 10^{-6} s e depende fortemente da temperatura. A polarização orientacional faz parte da polarização lenta [31].

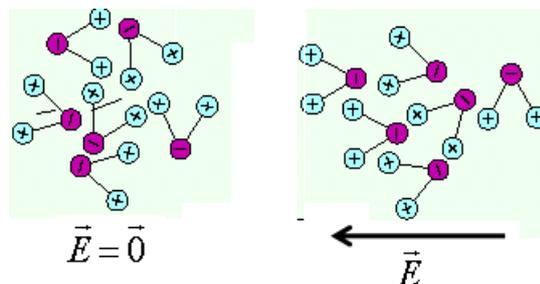


Figura 21 – Exemplo de polarização orientacional [22].

3.4.3 Condução em Dielétricos

De forma geral a condução em dielétricos ocorre devido à ação do campo elétrico sobre os portadores de carga elétrica livre presentes no material. Definindo n como a quantidade de portadores de carga elétrica no material, e μ a mobilidade desses portadores em função do campo elétrico e sendo e a carga do portador, a condutividade do material será expressa pela equação (10):

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu \quad (10)$$

Os materiais podem ser divididos em classes conforme os valores de condutividade elétrica que possuem (Tabela 4).

Tabela 4 - Valores da condutividade e classificação dos materiais.

Classificação	Condutividade Elétrica (σ)
Supercondutores	$\sigma > 10^{24} (\Omega.m)^{-1}$
Condutores	$\sigma \sim 10^8 (\Omega.m)^{-1}$
Semicondutores	$10^4 < \sigma < 10^6 (\Omega.m)^{-1}$
Dielétricos (Isolantes)	$\sigma < 10^{-10} (\Omega.m)^{-1}$

Para que haja condutividade em dielétricos é essencial a presença do campo elétrico. O campo pode ser alternado (AC) ou contínuo (DC) e dependendo da forma do campo elétrico aplicado, certos mecanismos de condução irão prevalecer mais que outros [33]. O campo elétrico E é definido como a razão entre o potencial elétrico U e a distância d entre os pontos de aplicação através da equação (11):

$$E = \frac{U}{d} \quad (11)$$

Aplicando um campo elétrico alternado, a condução vai ter um comportamento dependente da frequência onde a corrente elétrica que flui vai estar relacionada com a forma da tensão aplicada e com a impedância do material. Neste caso, a corrente será a soma da parte resistiva e da parte capacitiva, dada pela equação (12):

$$I = \frac{U}{Z} \quad (12)$$

onde I é a corrente e Z a impedância dada pela equação (13):

$$Z = \sqrt{R^2 + \left(\frac{1}{\omega \cdot C}\right)^2} \quad (13)$$

onde ω é a frequência e C a capacitância. No caso de ser aplicado um campo elétrico contínuo na amostra, a condução de forma geral terá somente a parte resistiva, sendo regida pela Lei de Ohm, dada pela equação (14):

$$J = \sigma \cdot E \quad (14)$$

onde J é a densidade de corrente. No caso da corrente contínua, os mecanismos de condução podem ser divididos em condução por baixo campo elétrico e por alto campo elétrico [34]. Em baixo campo elétrico prevalecem os processos de condução eletrônica e iônica, e em altos campos elétricos além da condução iônica e eletrônica, poderão ocorrer os processos de SCLC (*space charge-limited current*), hopping, tunelamento e Poole-Frenckel. Têm-se também os processos de interface, onde ocorre a injeção de portadores de carga pelos efeitos Schottky e Fowler Nordheim [22].

3.5 DEGRADAÇÃO POLIMÉRICA

A ocorrência da degradação polimérica é devida a processos que ocorrem sob influência de diversos fatores. Entre esses fatores pode-se citar o calor, radiação UV, tensão mecânica, microorganismos, entre outros. Não há um consenso geral dos cientistas sobre quais desses fatores exercem maior importância na degradação, porque tudo vai depender da situação particular que se encontra o polímero. Alguns defendem que temperatura tem papel mais importante que a radiação solar [35], outros resultados mostram uma maior degradação polimérica na primavera e verão [36]. Artigos mostram também que a presença da umidade, poluentes atmosféricos e conteúdo de oxigênio do ar influenciam a cinética da degradação [37]. Esses fatores iniciam ou aceleram reações das cadeias poliméricas com outros elementos químicos ou moléculas, como o oxigênio e o ozônio por exemplo. Essas reações ocasionam cisões moleculares, que resultam em cadeias menores e em um maior número de terminais de cadeia, ou dependendo da reação, em reticulações, que geram uma estrutura em rede fortemente ligada. Essas reações, além de diminuir o peso molecular do polímero, geram radicais como peróxidos, grupos carbonilas e estruturas insaturadas. [38]. As modificações na estrutura polimérica devido à degradação são refletidas em alterações permanentes das propriedades originais para as quais o polímero foi concebido.

Propõe-se que a degradação em materiais poliméricos ocorre por três estágios denominados, iniciação, propagação e terminação [39]. Na reação de degradação, ligações químicas dos polímeros quebram, formando radical livres. O radical livre reage com oxigênio se transformado em radical peróxi, o qual por abstração do hidrogênio de outra cadeia

polimérica passa a molécula de hidroperóxido e um novo radical livre é formado na cadeia [40]. O grupamento hidroperóxido é pouco estável e se decompõe em dois novos radicais, um hidroxílico e outro hidrocarboxílico, que atacam duas novas posições no polímero aumentando a taxa de degradação do material [41]. Esse processo pode ser exemplificado pelo seguinte mecanismo radicalar simplificado mostrado na Tabela 5:

Tabela 5 - Esquema simplificado do mecanismo de degradação [42].

Iniciação	Propagação	Terminação	Produtos Formados
$RH \rightarrow R^* + H^*$	$R^* + O_2 \rightarrow ROO^*$	$R^* + R^*$	RR
	$ROO^* + RH \rightarrow ROOH + R^*$	$R^* + RO^*$	ROR
	$ROOH \rightarrow RO^* + OH^*$	$R^* + ROO^*$	ROOR
	$RH + OH^* \rightarrow R^* + H_2O$	$ROO^* + ROO^*$	ROOR + O ₂

O esquema da Tabela 5, sugere que os radicais R e ROO são os pilares da reação em cadeia. O primeiro estágio da propagação ocorre rapidamente e a segunda etapa é determinante para a propagação. A concentração de ROO será maior do que R na presença de oxigênio. Na terceira etapa da propagação, a decomposição monomolecular dos hidroperóxidos necessita de elevada energia de ativação e se torna importante somente a temperaturas superiores a 150°C ou sob a influência da luz [43]. Nessa etapa se formam RO e OH, radicais que podem atacar a cadeia polimérica assim como o radical ROO. O caráter autocatalítico da auto-oxidação é determinado por estas reações de propagação. Estes mecanismos se aplicam tanto para termo oxidação como para foto oxidação e para a maioria dos polímeros. Entretanto, a etapa da iniciação difere para cada caso:

- Termo degradação, a iniciação resulta da dissociação térmica das ligações químicas das macromoléculas.
- Fotodegradação, a iniciação é resultado da foto dissociação das ligações química das macromoléculas.

As reações foto-químicas nos polímeros estão conectadas a mudanças de estrutura destes sistemas. Uma seqüência fotoquímica típica pode ser dividida em três estágios:

- Absorção de luz, que produz um estado eletrônico excitado;
- Ocorrência de processos fotoquímicos primários que envolvem o estado eletrônico excitado.
- A ocorrência de processo secundário ou “*dark*”, onde ocorrem as reações dos radicais, íons e elétrons produzidos pelos processos fotoquímicos [44].

Um processo fotoquímico que causa degradação do polímero está relacionado com à dissociação de ligações. Entretanto, a fotodegradação é considerada, geralmente, como o resultado das reações primárias que mudam as estruturas do polímero pela cisão das cadeias, pelo entrecruzamento e pelos processos oxidativos.

3.5.1 Degradação Borracha Natural

Pode-se citar como processos principais de degradação em elastômeros a oxidação e a ozonólise. O primeiro processo está relacionado à reação de radicais livres com o oxigênio molecular e tem uma dependência direta com a temperatura.

Essas reações levam tanto a quebra de cadeias como a reticulação, dependendo do tipo da borracha [45]. O processo químico do envelhecimento oxidativo é explicado pelo mecanismo apresentado na Tabela 5, seção 3.5. Com a quebra de cadeias se tem a diminuição do peso molecular e redução da viscosidade. No caso da reticulação acontece o aumento do peso molecular e a rigidez do material. A concorrência desses processos resulta no aparecimento de micro fissuras e alteração das propriedades da borracha natural[46].

Devido às suas características estruturais a borracha natural é muito suscetível a degradação, motivo pelo qual são utilizados diversos aditivos tais como antioxidantes e antiozonantes. Na degradação oxidativa os fatores importante são os catalisadores como calor, luz, tensões externas e internas, pro-oxidantes e impurezas metálicas.

A rigidez de um clone de borracha natural vai depender de sua formulação e da temperatura utilizada no envelhecimento. Temperaturas mais baixas favorecem um aumento na rigidez, principalmente nas etapas iniciais, já em temperaturas elevadas a oxidação afeta somente a superfície devido ao fato de todo oxigênio ser consumido por reações com a borracha antes de poder se difundir na mesma [47].

A degradação tem como resultado a introdução de vários grupos funcionais oxí e peróxidos em pontos ao longo da cadeia polimérica. A quebra de cadeia vai resultar em diminuição do peso molecular e um entrecruzamento produzirá o aumento do peso molecular.

3.5.2 Degradação Polietileno

Na degradação do polietileno primeiro há a oxidação da fase amorfa, seguida da estabilização das quantidades de carbonilas, da elevação da formação de hidroperóxidos e da formação de gel (início da reticulação). Por último, ocorre a diminuição da massa molar ocasionada pela cisão das cadeias [48].

Existem ainda fatores intrínsecos ao processamento do polietileno que podem contribuir para uma oxidação mais rápida como a presença de insaturações, íons metálicos, grupos carbonilas, hidroperóxidos e aromáticos polinucleares [38]. A termo oxidação é o principal processo de degradação do polietileno.

A primeira etapa é a formação de radicais alquila do polietileno, uma vez que quando o radical alquila se forma ele reage rapidamente com o oxigênio e gera peróxidos de alquila. Os radicais peróxidos absorvem hidrogênio do substrato do polímero para formar hidroperóxidos. Em temperaturas elevadas (típicas do processamento do polietileno), hidroperóxidos rapidamente se quebram para formar hidroxila e grupos alquila ligados ao oxigênio. Esse composto pode rapidamente absorver mais hidrogênio do polímero para formar mais radicais alquila. Esse processo gera uma série de outras reações.[49].

A quebra de cadeia que altera o peso molecular tem dois mecanismos primários no polietileno. O primeiro se refere a quebra por oxidação e envolve a clivagem beta dos radicais alkoxi com oxigênio centrado. A quebra por oxidação tem energia de ativação relativamente baixa (~59kJ/mol), predominando no processo de degradação em temperaturas moderadas ou em altas concentrações de oxigênio [50]. O segundo mecanismo de quebra é relacionado ao calor e envolve a clivagem beta de radicais alquilas. A quebra de cadeia pela temperatura não

necessita de oxigênio e tem uma energia de ativação da ordem de 84-117kJ/mol [51]. Dessa forma a quebra devido ao calor se torna gradativamente mais importante que a quebra por oxidação conforme a temperatura aumenta.

Há uma tendência de o entrecruzamento dominar em baixas temperaturas e a quebra de cadeias em altas temperaturas. É observado um decaimento de vinil devido ao entrecruzamento e um aumento na formação de vinil com a quebra de cadeia [49], podendo esse ser um indicativo de degradação.

3.6 ENERGIA DE ATIVAÇÃO

Moléculas podem colidir o tempo todo sem que nenhuma alteração significativa em suas estruturas ocorra. Porém se as moléculas colidem com uma energia mínima, específica de cada reação, podem quebrar as ligações químicas e formar novos produtos. Dessa forma todos processos de reação química possuem uma energia de ativação, sendo que essa energia precisa ser fornecida de alguma forma. Sendo assim, a energia de ativação é definida como a energia mínima necessária para que certa reação ocorra [40].

3.6.1 Equação de Arrhenius

Quanto mais alta é a temperatura mais rápida uma reação química irá acontecer. Quantitativamente esta relação entre taxa de reação e temperatura é determinada pela equação

de Arrhenius [49]. Em altas temperaturas, a probabilidade de duas moléculas colidirem é maior do que em baixas temperaturas. Esta alta taxa de colisão vai resultar em um aumento da energia cinética, que tem efeito direto na energia de ativação da reação. A teoria do efeito da temperatura na taxa de reação é originada do conceito de química da constante de equilíbrio, a qual é uma grandeza que exprime quantitativamente a dependência das concentrações dos produtos e dos reagentes em uma reação de equilíbrio químico podendo ser expressa pela equação (15):

$$\frac{d(\ln k)}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H}{R} \quad (15)$$

Onde k é a constante de equilíbrio em unidades de 1/s, T é a temperatura em Kelvins, ΔH é o calor da reação (entalpia) e R é a constante dos gases. A constante de equilíbrio pode ser escrita como $k = k_1/k_2$, onde k_1 e k_2 são as taxas da reação e da reação reversa respectivamente. Substituindo essa razão na equação (15) se obtém a equação (16):

$$\frac{d \ln k_1}{d \frac{1}{T}} - \frac{d \ln k_2}{d \frac{1}{T}} = - \frac{\Delta H}{R} \quad (16)$$

Arrhenius percebeu que poderia expressar cada parte da equação (16) separadamente conforme a equação (17):

$$\frac{d \ln k}{d \frac{1}{T}} = - \frac{E_a}{R} \quad (17)$$

Onde E_a é definido por Arrhenius como sendo a diferença entre a energia do complexo ativado e a dos reagentes, conhecida como energia de ativação. A energia de ativação é

constante para a reação analisada. Integrando-se a equação (17) obtém-se a forma mais conhecida da Equação de Arrhenius, expressa pela equação (18):

$$k = Ae^{\left(-\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (18)$$

Sendo A o fator pré exponencial, que está relacionado com a frequência das colisões ou com a entropia, dependendo da teoria adotada. Essa constante aparece na equação devido à integração da equação (17).

A partir da Equação de Arrhenius é possível fazer estimativas da vida útil de materiais sob condições e processos de degradação específicos e também obter a energia de ativação desses processos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais usados para análise são de origem comercial, utilizados como equipamentos de segurança individual ou coletiva pelos eletricitistas das concessionárias de energia elétrica.

Foram analisados dois equipamentos de borracha natural a manta isolante e o lençol isolante, os quais são mencionados nessa dissertação com as siglas BM e BL, respectivamente. O material BM é de cor preta e apresenta rigidez e espessura maior que o material BL, de cor laranja. No caso do polietileno foram analisados dois equipamentos: a cobertura de cabo condutor e a cobertura circular, mencionados nessa dissertação com as siglas CA e CI, respectivamente, ambos de cor laranja e visualmente muito parecidos entre si.

4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras a base de borracha natural, foram retiradas diretamente dos equipamentos de proteção vendidos comercialmente. As amostras a base de polietileno foram reprocessadas em prensa, a temperatura de 150°C, em formato de placas com o material retirado diretamente dos equipamentos.

A confecção dos corpos de prova para cada ensaio é descritas na Tabela 6.

Tabela 6 – Descrição das amostras dos ensaios em ordem de aparecimento na dissertação.

Termogravimetria (TGA):	Amostras com peso entre 12mg e 14mg.
Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC):	Amostras com peso entre 2mg e 5mg.
Tração á Ruptura:	Amostras com formato de gravatas modelo Die C, sendo utilizada para a borracha a norma ASTM 1412, e para as amostras de polietileno, a norma ASTM D 638
Análise Térmica Dinâmico Mecânica (DTMA):	Amostra BL com dimensões 1,5cm x 1,5cm e espessura ~ 3,5mm. Amostra BM com dimensões 1,5cm x 1,5cm e espessura ~ 2,95mm. Amostra CA com dimensões 10mm x 0,45mm e espessura ~ 0,15mm. Amostra CI com dimensões 10mm x 0,45mm e espessura ~ 0,15mm.
Dureza:	Amostras com formato quadrado tendo 8cm de lado e espessuras de 2mm para BL, 3mm para BM e 1.1mm aproximadamente para as amostras CI e CA.
Inchamento:	Somente realizado para as amostras a base de borracha natural, as mesmas foram subdivididas em vários pedaços com dimensões de aproximadamente de 2mm X 2mm X 2mm, totalizando aproximadamente 0,3g de material.
Microscópio Eletrônico de Vredura (MEV):	Amostras cortadas em forma de discos com 2 cm de diâmetro e metalizadas no aparelho marca BAL-TEC modelo SCD 005, recobrando a superfície com ouro por pulverização catódica.
Esaios Elétricos:	Amostras com formato quadrado tendo 8cm de lado e espessuras de 2mm para BL, 3mm para BM e 0,5mm aproximadamente para as amostras CI e CA.
Extração:	Somente realizado para as amostras a base de borracha natural, as mesmas foram subdivididas em vários pedaços com dimensões de aproximadamente de 2mmX2mmX2mm, totalizando aproximadamente 1g de material, tudo feito em triplicata.

4.2 ENVELHECIMENTO TÉRMICO

Para degradação térmica das amostras foi utilizada uma estufa com circulação de ar da marca Fanem modelo 320 SE. As análises se basearam em 3 temperaturas diferentes, tanto para borracha natural quanto para o polietileno. As temperaturas utilizadas foram 70°C, 90°C e 110°C. Os tempos de exposição foram de 7 até 60 dias dependendo do tipo do ensaio.

4.3 ENVELHECIMENTO POR UV EM WEATHER O METER

As amostras foram envelhecidas em equipamento da marca ATLAS, modelo Ci4000, com os métodos descritos na norma ASTM G26/94. Este equipamento trabalha com uma lâmpada de xenônio com 6500 W de potência, irradiância de $0,35\text{W/m}^2$ (a 340nm), imitando a luz solar da Flórida às 12:00h. Possui ciclos de 102 minutos de luz incidindo a 90° com temperatura de 63°C e umidade relativa de 60%, e 18 minutos de luz e spray de água deionizada com temperatura de 50°C e umidade de 80%. As amostras foram envelhecidas por um período de 500 h (~20 dias) e 1000 h (~41 dias).

4.4 ENSAIO ELÉTRICO EM CORRENTE ALTERNADA (AC) DE FUGA

Neste ensaio foram aplicadas tensões com frequência de 60 Hz através do equipamento Tettex Instruments modelo 2816/5284 que aplica tensões de 0 até 12 kV. A corrente e tensão elétrica aplicadas foram registradas no próprio equipamento. O arranjo experimental construído para esta medida consiste em dois eletrodos circulares confeccionados em aço inox, com alívio de campo nas bordas e eletrodo inferior com guarda. Esta técnica consiste em aplicar sobre a amostra tensões elétricas crescentes e medir as respectivas correntes que fluem através da mesma.

4.5 ENSAIO ELÉTRICO EM CORRENTE CONTÍNUA (DC) DE FUGA

O arranjo experimental consiste em uma cuba de acrílico, uma fonte DC marca Matsusada Precision de 0–50 kV, um multímetro marca Tektronix modelo TX1 True RMS Multimeter. Para obtenção dos dados foram aplicadas tensões degrau de 1 kV e então era medida a respectiva corrente elétrica que flui pela amostra. A medida da corrente elétrica é tomada após 120s da aplicação da tensão feita sobre um shunt de 1 G Ω e potência de 5 W, associado em série à amostra. O processo é repetido até se atingir a tensão de 12 kV em média. Os valores de tensão aplicada são lidos na própria fonte de DC.

4.6 TERMOGRAVIMETRIA (TGA)

O ensaio foi realizado em balança termogravimétrica TG 209 Netzsch com o seguinte procedimento: a amostra era aquecida a partir de 20°C em atmosfera de nitrogênio (inerte), a uma taxa de 20°C/min até 550°C para que o material orgânico fosse pirolisado. A seguir, foi introduzida atmosfera de oxigênio com a mesma taxa de aquecimento adotada anteriormente, a temperatura foi elevada até 800°C, promovendo a queima de qualquer material orgânico remanescente da pirólise, permanecendo somente as cinzas (material inorgânico).

4.7 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

O ensaio de DSC foi realizado em equipamento NETZSCH DSC, modelo 204 F1. Condições de ensaio para o polietileno (amostras CI e CA): faixa de temperatura de 20 a 160° C, com taxa de aquecimento de 10° C/min em atmosfera inerte de nitrogênio. Condições de ensaio para a borracha (amostras BM e BL): faixa de temperatura -150° a 20° C, com taxa aquecimento de 10° C/min, em atmosfera inerte de nitrogênio.

4.8 ANÁLISE TÉRMICA DINÂMICO MECÂNICA (DTMA)

O ensaio foi realizado em equipamento DTMA 242 Netzsch em atmosfera de nitrogênio (50ml/min) e taxa de aquecimento de 3°C/min. Para os materiais a base de borracha natural foi utilizada o modo de ensaio de compressão na faixa de temperatura de -140°C até 30°C com frequência da força dinâmica de 1Hz. Para os materiais a base de polietileno foi utilizada o modo de ensaio de tração na faixa de temperatura de -130°C até 110°C com frequência da força dinâmica de 50Hz.

4.9 TRAÇÃO A RUPTURA

O ensaio de tração para os materiais elastoméricos foi realizado conforme norma ASTM D 412 [52], em forma de gravatas modelo NBR NM-IEC 60811-1-1 [53], na velocidade de 50 mm por minuto, em equipamento INSTRON modelo 4467 com célula de carga 100 kg e L0 de 20 mm. O ensaio de tração para o polietileno foi realizado conforme norma ASTM D 638 [54], em forma de gravatas modelo MIII, na velocidade de 50 mm por minuto, em equipamento INSTRON modelo 4467 com célula de carga 100 kg e L0 de 25 mm.

4.10 INCHAMENTO

As amostras novas e envelhecidas foram cortadas, pesadas e imersas em Xilol. O inchamento foi feito à temperatura de ebulição do solvente por 4 horas. Após este período o material foi pesado, levado a estufa da marca FANEM, modelo 320E, durante 24 horas, a temperatura 50°C sendo pesado novamente. O grau de inchamento S foi calculado pela relação apresentada na equação (19) [55]:

$$S = \frac{M_i - M_p}{M_p} 100\% \quad (19)$$

Onde M_p é o peso do material polimérico antes do inchamento e M_i é o peso do material polimérico com solvente. Em ambos os casos foi descontado o peso da carga inorgânica obtida através do TGA, para que dessa forma fosse avaliado somente o material polimérico. Para o cálculo da perda de massa P foi utilizada a equação (20):

$$P = \frac{M_s - M_p}{M_p} 100\% \quad (20)$$

Onde M_s é o peso da amostra após secagem em estufa depois de realizado o ensaio descontado o peso da carga inorgânica.

4.11 EXTRAÇÃO COM ACETONA

Realizado somente para as borrachas, foi utilizado pequenos pedaços do material analisado os quais juntos pesavam aproximadamente 1g. Os pedaços eram então colocados em filtro de papel e submetido à extração em aparelho tipo Soxhlet com acetona por 4h. Após o ensaio as amostras eram secadas em estufa a 50° C por 24h. Esse ensaio foi feito em triplicata.

4.12 DUREZA

Foi usado um durômetro da marca Bareiss, modelo Hpolietileno-A para borracha (Shore A) e Hpolietileno-D (Shore D) para o polietileno. A técnica de medida consistiu na aplicação da força à superfície da amostra e leitura 5 segundos após a estabilização do indicador do aparelho, a temperatura ambiente conforme norma ASTM D 2240 [56]. O valor utilizado para os gráficos é a média de 5 medidas em pontos diferentes da amostras.

4.13 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia foi realizada no equipamento PHILIPS modelo XL30, com diversas ampliações. As amostras antes da microscopia foram submetidas à metalização.

5 RESULTADOS

5.1 TERMOGRAVIMETRIA

Os resultados da análise termogravimétrica para as amostras BL e BM estão apresentados na Tabela 7. Observa-se uma diferença nas formulações das duas amostras, tanto no teor de carga como de material polimérico.

Tabela 7 – Resultado do ensaio de TGA para a borracha natural.

Amostra	Teor de material da primeira perda (%)	Teor de material segunda perda (%)	Teor de Negro de Carbono (%)	Teor de Cargas Inorgânicas (%)
BL	6,3	57,5	-	36,2
BM	15,6	36,5	23,4	24,5

Na Figura 22 é apresentado o gráfico da análise termogravimétrica da amostra BL. Fazendo a derivada da curva, pode-se ver duas perdas relevantes que estão associadas à decomposição do polímero, sendo a primeira perda observada em 400°C e a segunda em 500°C, relacionada aos restos do polímero que não foram pirolisados, restando 36,2% de resíduos.

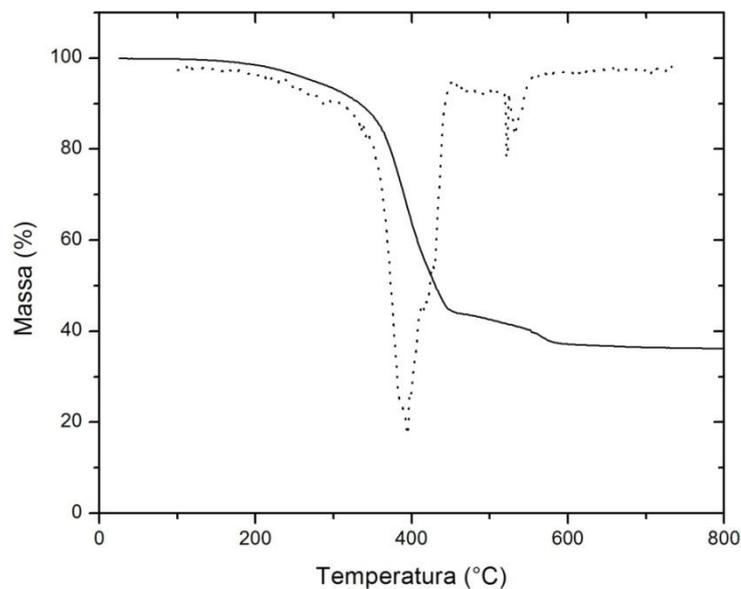


Figura 22 - Termogravimetria da amostra BL representada na linha contínua e a derivada da curva na linha pontilhada.

Na Figura 23 é apresentado o gráfico da análise termogravimétrica da amostra BM. A perda de massa até 400°C da amostra BM está associadas a óleos, plastificantes e outros componentes voláteis a esta temperatura [57]. Foi feito uma extração para comprovação dos produtos gerados na primeira perda da amostra BM e o resultado indicou a presença de olefinas. Na segunda perda até 500°C se tem a decomposição do polímero. Outras duas perdas são observadas até 600°C e até 700°C, relacionadas ao negro de carbono e ao carbonato de cálcio, respectivamente, restando 24,5% de resíduos.

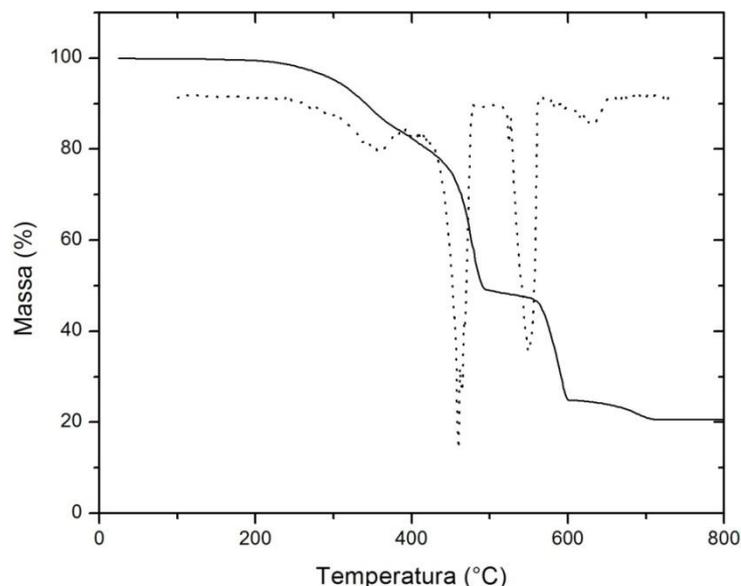


Figura 23 - Termogravimetria da amostra BM representada na linha contínua e a derivada da curva na linha pontilhada

No caso das amostras de polietileno não são perceptíveis diferenças significativas entre as amostras. Os resultados da análise termogravimétrica para as amostras CI e CA estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Resultado do ensaio de TGA para o polietileno.

Amostra	Material Polimérico (%)	Cargas Inorgânicas (%)
CI	98	2
CA	98	2

Na Figura 24 e Figura 25 estão os gráficos das amostras CI e CA respectivamente. Pelo fato dos resultados das duas amostras serem muito semelhantes, a análise feita servirá para as duas amostras. A partir de 300°C observa-se uma diminuição de sua massa inicial, se acentuando em 400°C até 500°C aproximadamente. Nesse intervalo de temperatura, a amostra perde 98% de sua massa devido à pirólise do polímero. A pequena porcentagem de resíduos (2%) pode corresponder a pigmentação inorgânica ou a aditivos [58].

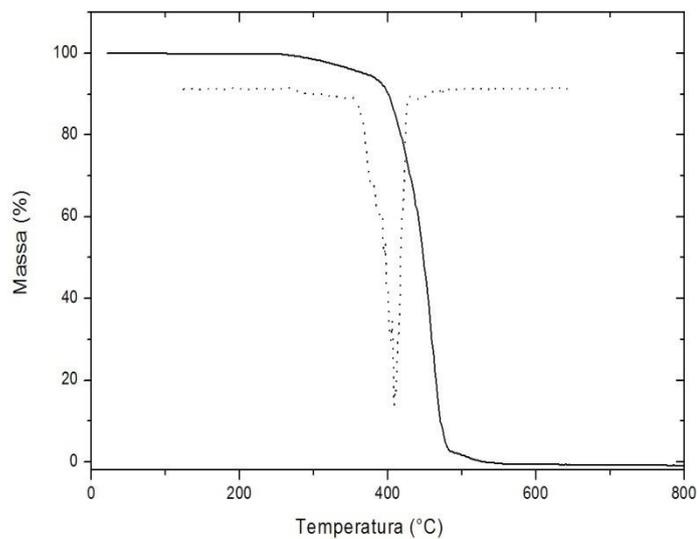


Figura 24 - Termogravimetria da amostra CI representada na linha contínua e a derivada da curva na linha pontilhada.

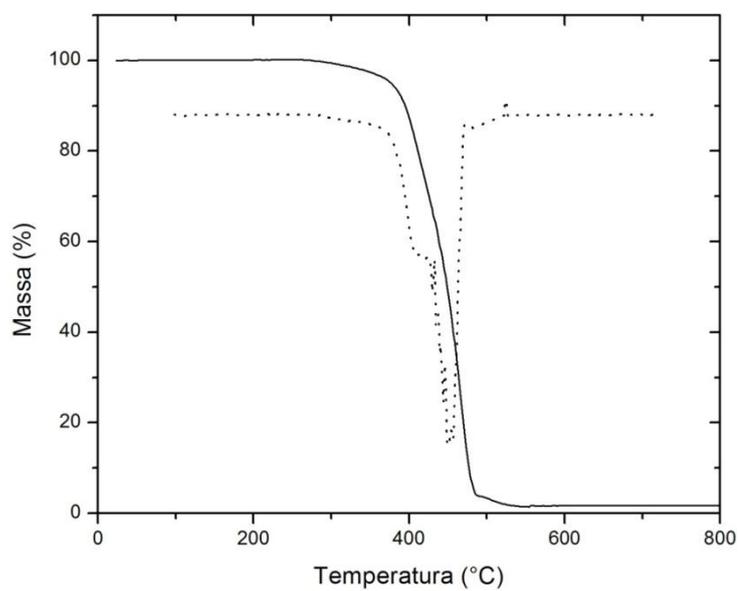


Figura 25 - Termogravimetria da amostra CA representada na linha contínua e a derivada da curva na linha pontilhada.

5.2 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA.

Nos ensaios de DSC foi verificada a temperatura de transição vítrea (T_g) para as amostras de borracha natural, e a temperatura de fusão (T_m) e cristalização para as amostras de polietileno. Na Tabela 9, na Figura 26 e Figura 27 são mostrados os resultados obtidos para as amostras de borracha natural. Nota-se que as amostra BL e BM apresentaram transição vítrea em $-71,5^\circ\text{C}$ e $-58,2^\circ\text{C}$, respectivamente. A T_g da amostra BM é mais alta que a da amostra BL, seria esperado resultado oposto se considerado a quantidade de óleos e plastificantes [59], o que pode indicar maior entrecruzamento da amostra BM.

Tabela 9 – Valores da transição vítrea para as amostras de borracha natural

Amostra	T_g ($^\circ\text{C}$)
BL	-71,5
BM	-58,2

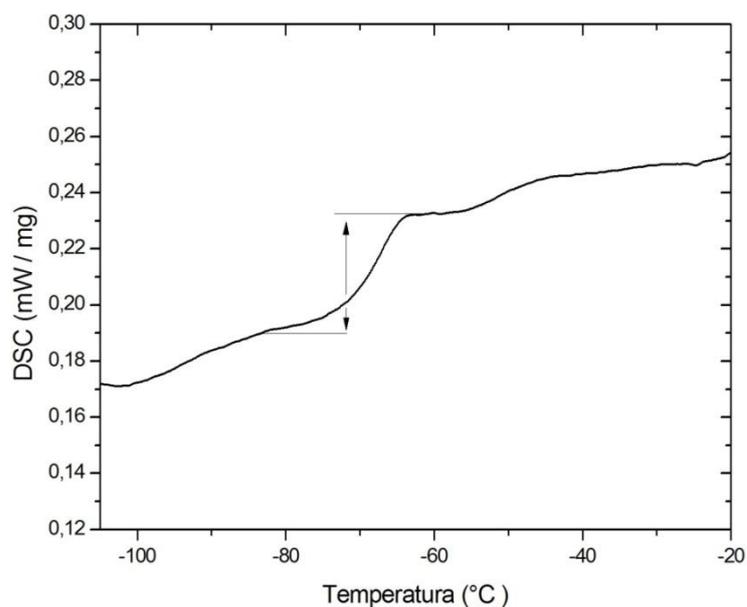


Figura 26 – Curva calorimétrica obtida para a amostra BL.

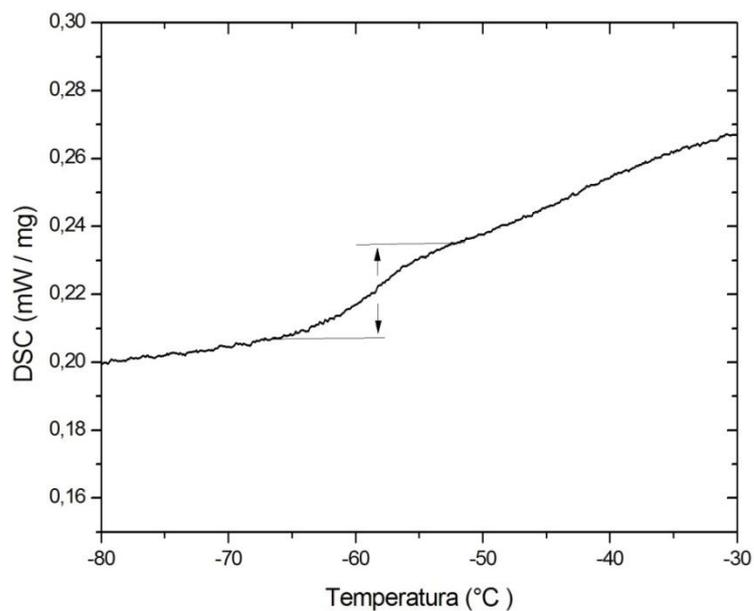


Figura 27 – Curva calorimétrica obtida para a amostra BM.

Para as amostras de polietileno os resultados são apresentados na Tabela 10 e na Figura 28. As duas curvas são semelhantes e suas temperaturas de fusão estão em aproximadamente 133°C, sendo que a cristalinidade de ambas ficou em torno de 56%, indicando que estes materiais são de polietileno de alta densidade [13]

Tabela 10 - Temperatura de fusão e a cristalização para as amostras de polietileno

Amostras	Temperatura de Fusão (°C)	Cristalinidade %
CI	133,0	55,39
CA	134,5	57,12

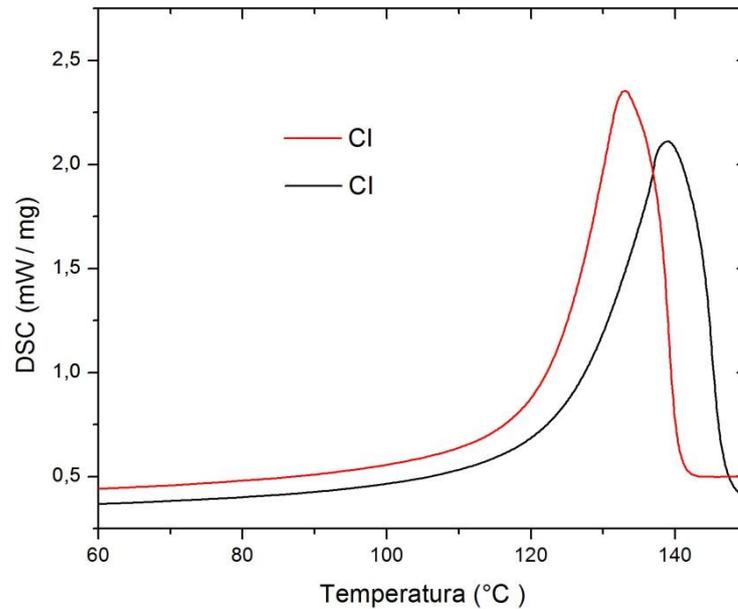


Figura 28 - Curvas calorimétricas obtidas para as amostras CA (linha vermelha) e CI (linha preta).

5.3 ENSAIOS DE TRAÇÃO A RUPTURA.

Nos ensaios de tração foram investigadas as propriedades de alongamento e tensão na ruptura. Os resultados são apresentados de forma a se comparar tanto o efeito da temperatura no envelhecimento das amostras, como também o efeito do tempo de exposição. Foram realizados dois tipos de envelhecimento: primeiro são apresentadas as amostras que foram envelhecidas por UV e em seguida as amostras envelhecidas termicamente em estufa.

5.3.1 Envelhecimento por UV em Weather Ometer (WOM)

Os resultados para as amostras BM e BL são apresentados na Figura 29, é possível perceber diferença na resistência à UV entre as duas amostras. Para a amostra BL se observa redução no alongamento em relação ao tempo de exposição ao WOM, já a amostra BM mantém suas propriedades de alongamento praticamente inalteradas.

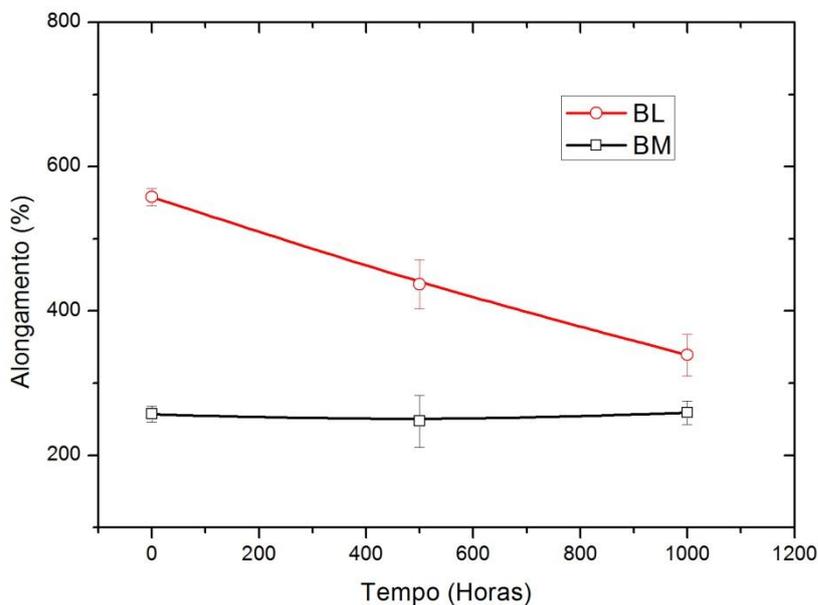


Figura 29 - Alongamento à ruptura em função do tempo de envelhecimento em WOM da amostra BL e BM.

Os resultados para as amostras CA e CI são apresentados na Figura 30. A amostra CA não apresentou variação significativa com a exposição ao UV, já a amostra CI teve uma redução em seu alongamento em função do tempo de exposição ao WOM.

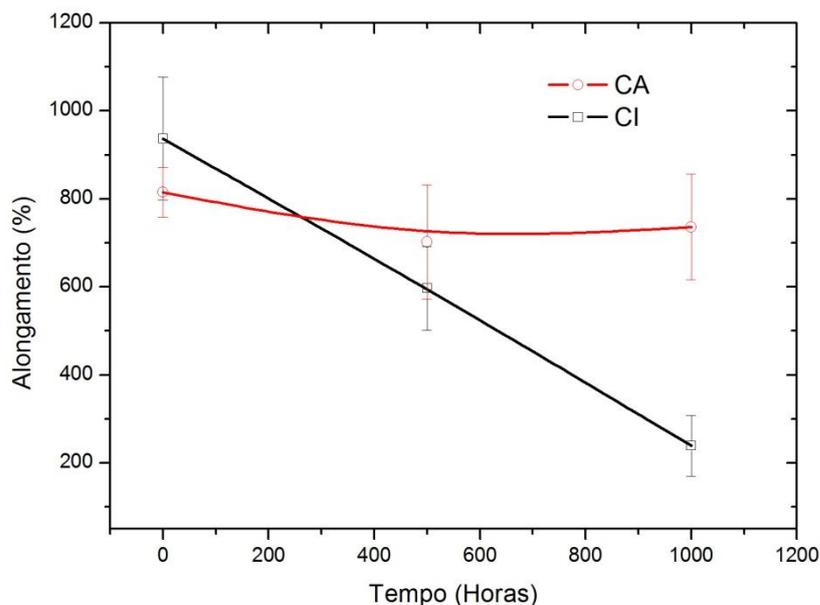


Figura 30 - Alongamento à ruptura em função do tempo de envelhecimento em WOM das amostras CI e CA.

Amostras de ambos os materiais apresentaram estabilidade ao envelhecimento por UV (Amostras BM e CA), como também degradação pela exposição ao UV (Amostras BL e CI). Essa diferença pode ser devido a utilização de aditivos diferentes na formulação dos materiais utilizados nas amostras.

5.3.2 Envelhecimento Térmico em Estufa (70°C, 90°C e 110°C).

a) Análise BL:

Na amostra BL foi constatada redução no alongamento com o aumento do tempo de exposição e também com o aumento da temperatura. Os resultados da Figura 31 mostram maior redução no alongamento para as amostras envelhecidas a 110°C, onde após 25 dias passam a apresentar fratura frágil. Na temperatura de 90°C aparece aumento na propriedade

de alongamento até 7 dias de ensaio e depois ocorre redução. Nos materiais envelhecidos a 70°C há redução inicial que se estabiliza depois de 15 dias. Comportamento semelhante é observado para tensão de ruptura como pode ser observado pela Figura 32.

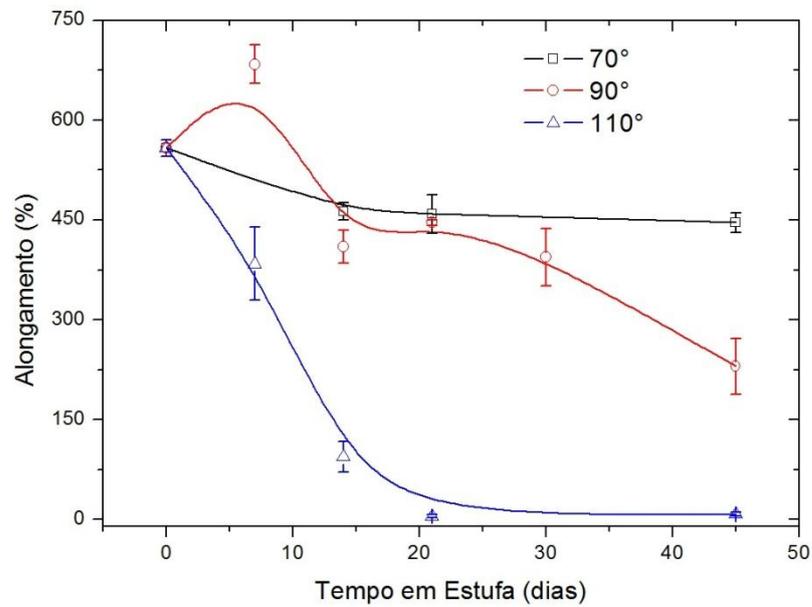


Figura 31 - Alongamento á ruptura em função do tempo de envelhecimento em estufa da amostra BL.

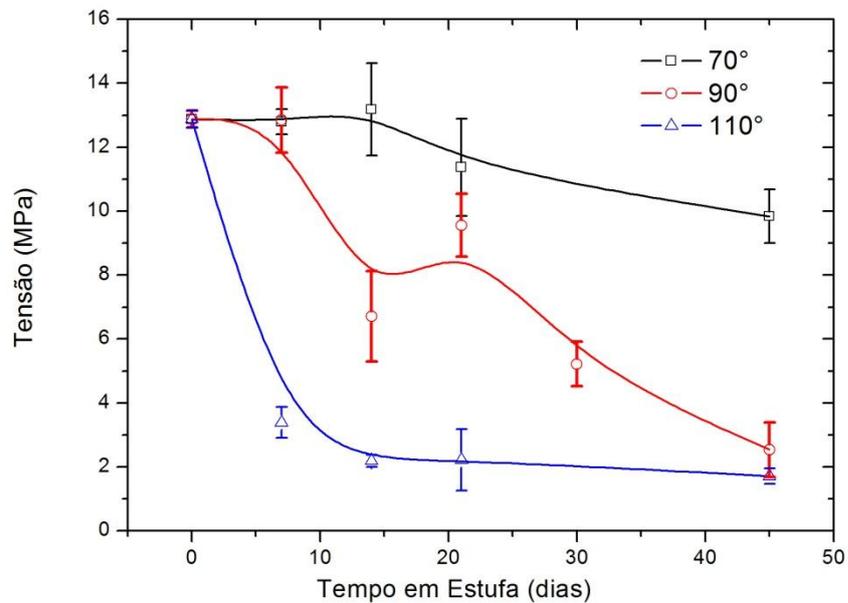


Figura 32 - Tensão de ruptura em função do tempo de envelhecimento em estufa da amostra BL.

b) Análise BM:

Nos resultados da amostra BM, apresentados na Figura 33, percebe-se um comportamento mais estável em relação à amostra BL. Na temperatura de 70°C o alongamento tem uma redução, mas volta aos valores originais após 45 dias de ensaio. Para as outras temperaturas há uma redução nos valores de alongamento com o tempo de envelhecimento, porém não tão acentuada como na amostra BL. O valor mais baixo que o alongamento chega é para a temperatura de 110°C com 45 dias de envelhecimento, onde perde 30% de sua propriedade de alongamento original.

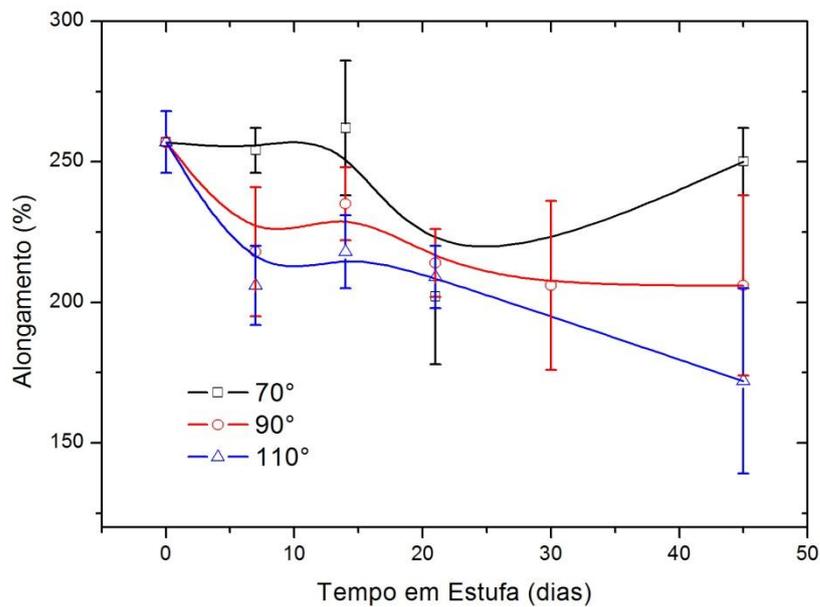


Figura 33 - Alongamento á ruptura em função do tempo de envelhecimento em estufa da amostra BM.

Nos resultados da tensão de ruptura da amostra BM, apresentados na

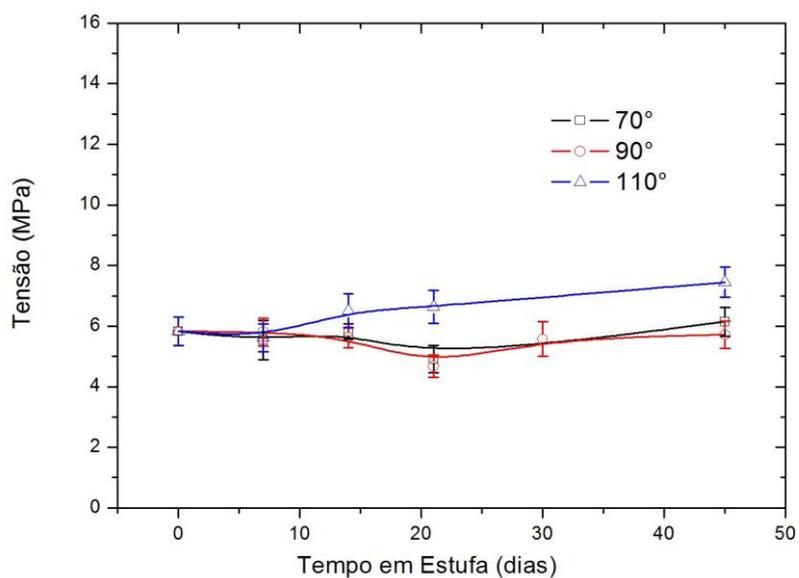


Figura 34, é observada apenas pequena variação nas amostras envelhecidas a 110°. Esses resultados mostram maior estabilidade à degradação térmica da amostra BM em relação à amostra BL.

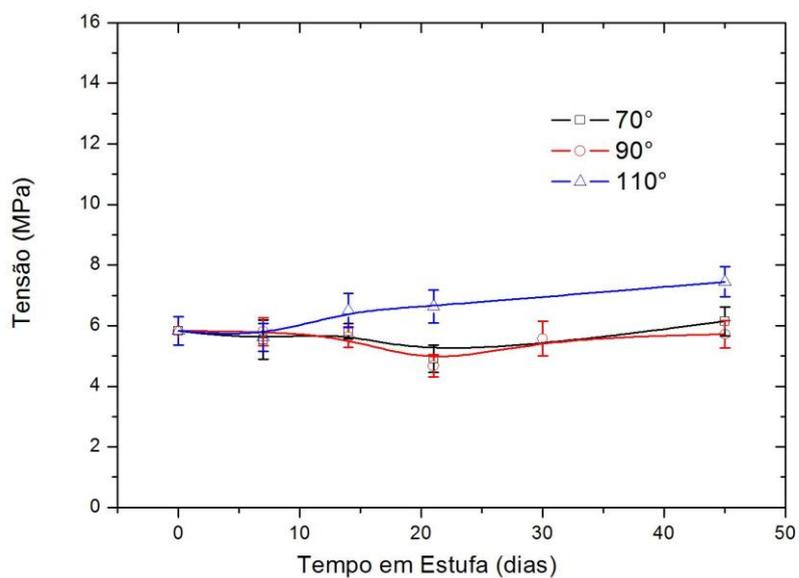


Figura 34 - Tensão de ruptura em função do tempo de envelhecimento em estufa da amostra BM.

c) Análise CA:

Nos resultados da amostra CA, apresentados na Figura 35, foi observada redução significativa no alongamento á ruptura com o tempo de envelhecimento na temperatura de 110°C, onde em 45 dias de envelhecimento o material perdeu 63% da sua propriedade original de alongamento.

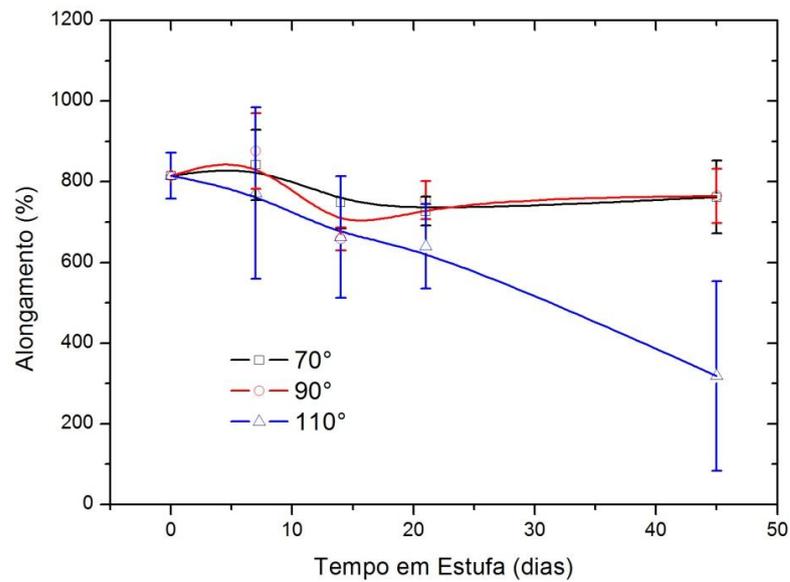


Figura 35 - Alongamento á ruptura em função do tempo de envelhecimento em estufa da amostra CA.

Na Figura 36 são apresentados os resultados da tensão de ruptura, que mostra redução dessa propriedade com o tempo de ensaio. Nesse caso, as três temperaturas apresentaram redução máxima de aproximadamente 20%, independente da temperatura adotada.

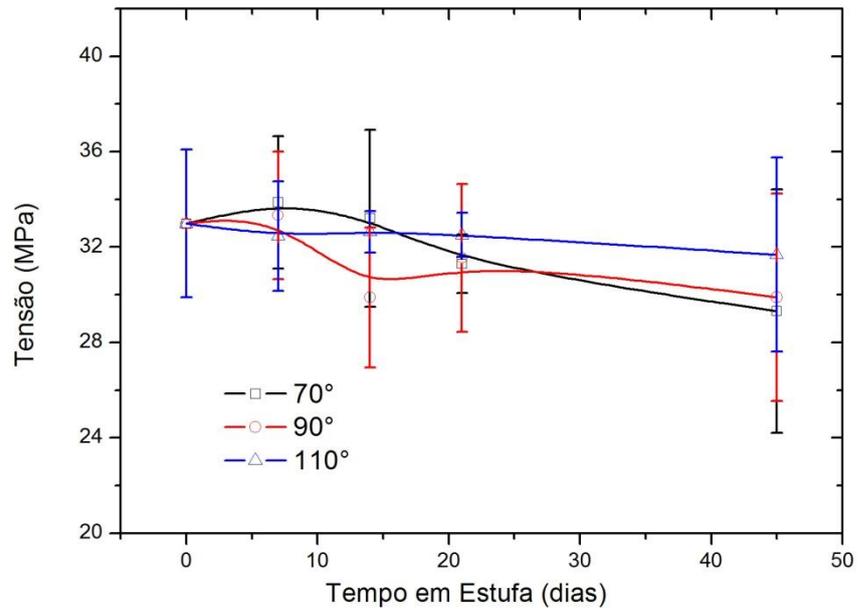


Figura 36 - Tensão de ruptura em função do tempo de envelhecimento em estufa da amostra CA.

d) Análise CI:

Nos resultados das amostras CI, apresentados na Figura 37, observa-se a redução no valor de alongamento à ruptura com o tempo de envelhecimento em todas as temperaturas, sendo mais acentuado para temperaturas mais elevadas, diferente do observado na amostra CA, indicando menor proteção à termo oxidação.

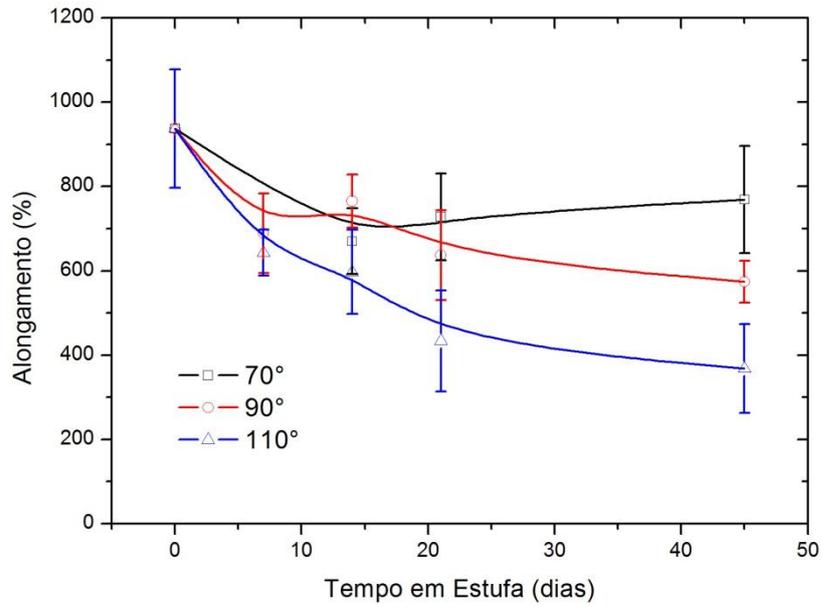


Figura 37 - Alongamento á ruptura em função do tempo de envelhecimento em estufa da amostra CI.

Nos resultados de tensão de ruptura, apresentados na Figura 38, não há uma variação significativa nos valores. Em comparação com a amostra CA, os valores de tensão da amostra CI são muito semelhantes.

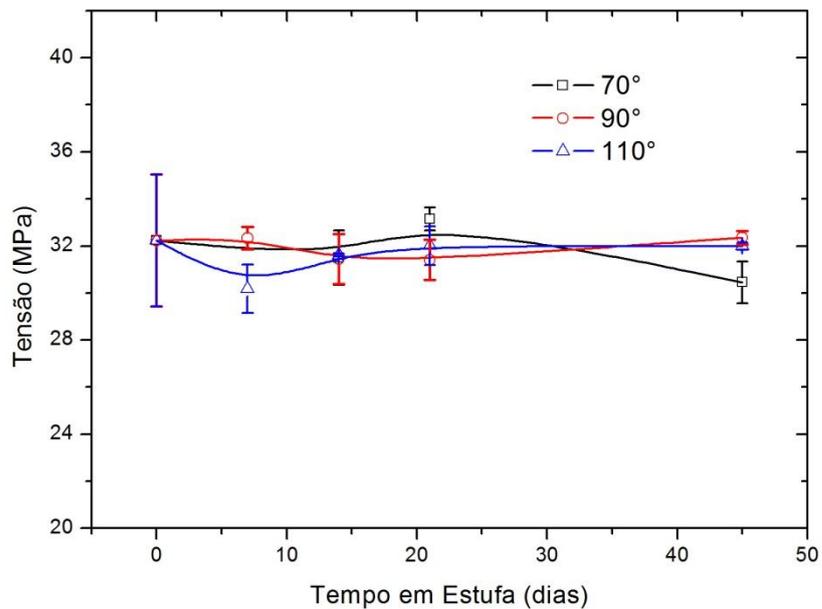


Figura 38 - Tensão de ruptura em função do tempo de envelhecimento da a amostra CI.

5.4 ANÁLISE DINÂMICA MECÂNICA

No ensaio de DTMA foi analisado o coeficiente de perda ($\tan \delta$) em função do envelhecimento térmico a 90°C para a borracha, e para o polietileno foi analisado o módulo de perda (E'') em função do envelhecimento térmico a 110°C .

O resultado do coeficiente de perda ($\tan \delta$) da amostra BL é apresentado na Figura 39. Na amostra BL se observa um deslocamento na $\tan \delta$, associado provavelmente à degradação do material. Um deslocamento da T_g para valores mais altos pode indicar um aumento no grau de entrecruzamento, uma vez que o mesmo restringe a mobilidade molecular [60]. É possível observar também a formação de um segundo pico com o aumento no tempo de envelhecimento que pode ser devido à mudança morfológica gerada pela degradação provavelmente causada pelo entrecruzamento das cadeias.

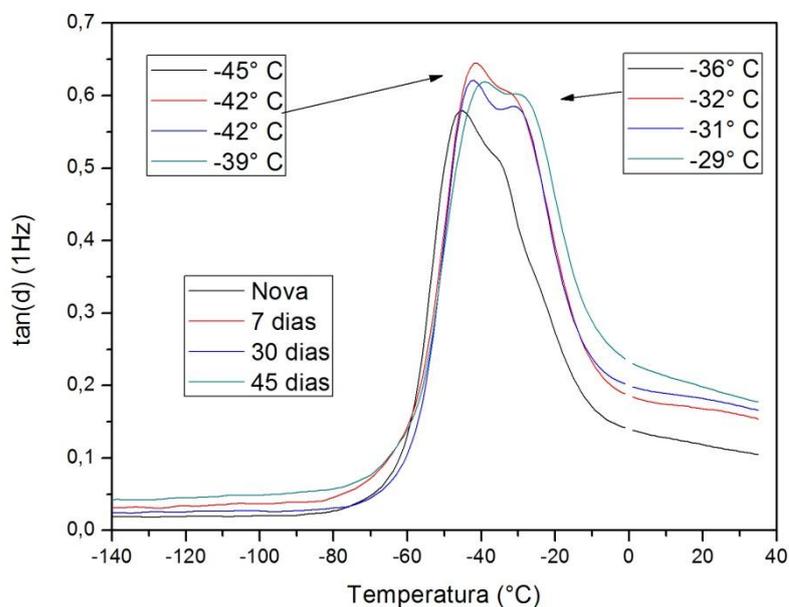


Figura 39 - Coeficiente de perda ($\tan \delta$) em função da temperatura da amostra BL. Nas legendas é apresentada a temperatura da transição para os dois picos existentes em cada curva.

O resultado do coeficiente de perda ($\tan \delta$) das amostras BM é apresentado na Figura 40. Não houve mudanças nas curvas da amostra BM, evidenciando a estabilidade mecânica desse material, conforme já mencionado nos ensaios de tração.

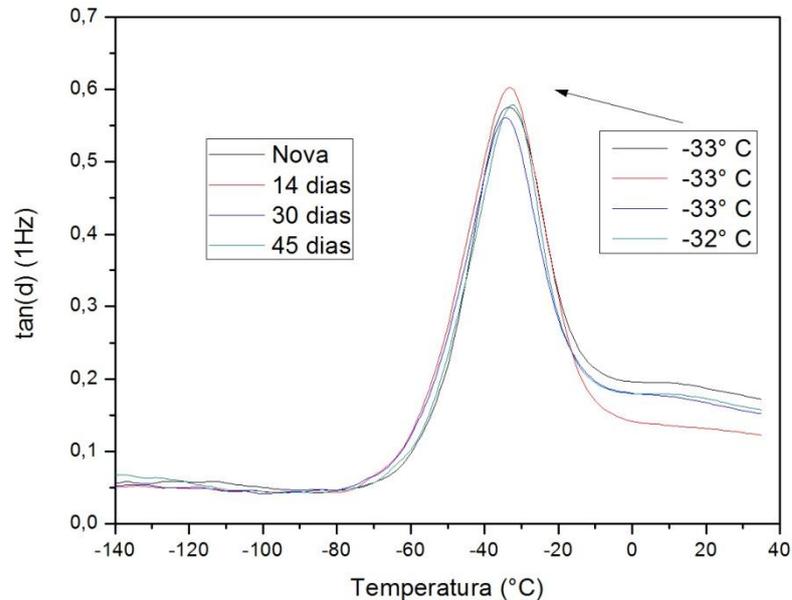


Figura 40 - Coeficiente de perda ($\tan \delta$) em função da temperatura da amostra BM. Na legenda é apresentada a temperatura da transição em cada curva.

As amostras BM e BL apresentaram valores de pico para o coeficiente de perda na temperatura de -35°C e -45°C respectivamente, indicando suas temperaturas de transição vítrea (T_g). Pelos ensaios de DSC apresentados nessa dissertação, foi obtido valores mais baixos da T_g (BM $-71,5^{\circ}$ e BL $-58,2^{\circ}$) do que pelos ensaios de DTMA. Cada uma dessas técnicas mede a T_g de forma diferente, podendo haver variação de até 10°C entre elas. Se considerado o tipo de ensaio utilizado no DTMA essa diferença pode ser ainda maior, chegando a 25°C [60],[61]. Nessa dissertação os ensaios de DTMA para os materiais a base de borracha foi o de penetração, porém o mais indicado seria o de tração que não pode ser

feito devido a espessura das amostras. É possível encontrar na literatura valores de T_g condizentes com os resultados apresentados nessa dissertação por DSC e por DTMA [61-63].

O resultado do módulo de perda (E'') da amostra CI é apresentado na Figura 41, observa-se o deslocamento da transição alfa para temperaturas mais altas com o tempo de envelhecimento. Esse deslocamento pode indicar alterações na estrutura do polímero devido a degradação. Na amostra envelhecida por 62 dias pode se perceber o aparecimento da transição beta que é atribuída ao movimento das ramificações na fase amorfa [16].

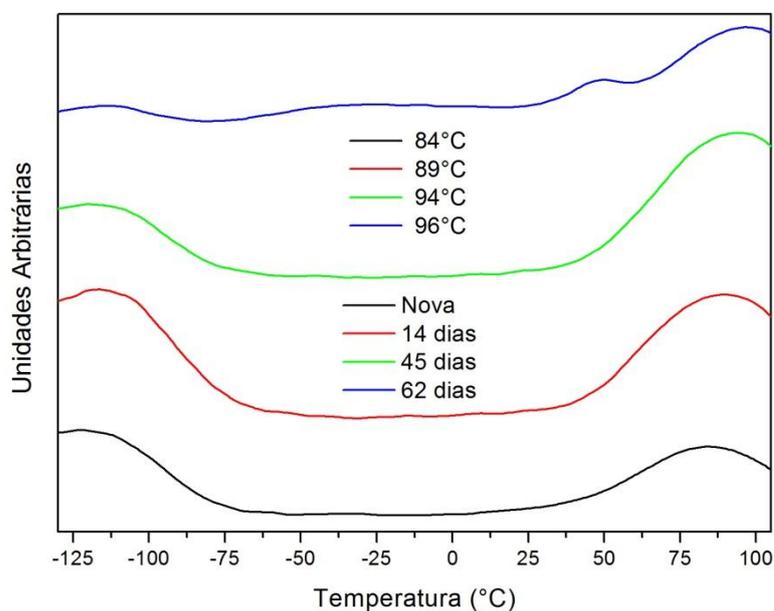


Figura 41 – Módulo de perda (E'') em função da temperatura da amostra CI. O eixo y do gráfico apresenta unidades arbitrárias para possibilitar o deslocamento das curvas, melhorando a visualização dos resultados. Nas legendas é apresentada a temperatura da transição em cada curva.

O resultado do módulo de perda (E'') da amostra CA é apresentado na Figura 42, e semelhante à amostra CI, também é possível observar o deslocamento da transição alfa, mas com valores um pouco mais baixos que na amostra CI. Não foi observado o aparecimento da transição beta na amostra CA.

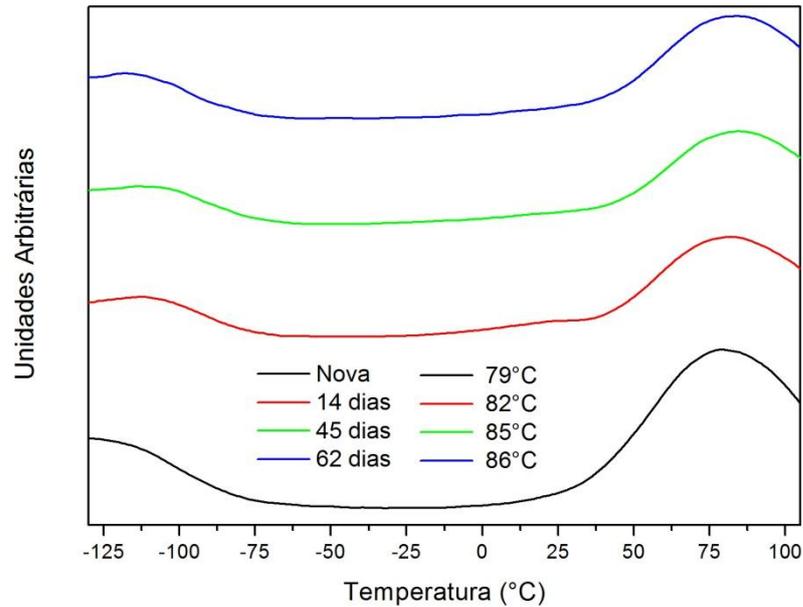


Figura 42 - Módulo de perda (E'') em função da temperatura da amostra CA. O eixo y do gráfico apresenta unidades arbitrárias para possibilitar o deslocamento das curvas melhorando a visualização dos resultados.

5.5 DUREZA

Na Figura 43 são apresentados os resultados de dureza para as amostras de borracha natural. É possível visualizar que a amostra BM possui dureza maior em relação à amostra BL. Os valores da amostra BM apresentam uma redução na dureza inicialmente e após 10 dias a dureza tende a aumentar. Já na amostra BL percebe-se uma redução constante na dureza até 45 dias, chegando a perder 8% de sua propriedade. Após 45 dias a dureza começa a aumentar e depois de 60 dias tem um salto de aproximadamente 50% de sua propriedade original. Essa mudança brusca na propriedade pode ser devido ao consumo completo dos aditivos responsável pela proteção a oxidação da amostra, ficando o polímero nesse caso sem proteção.

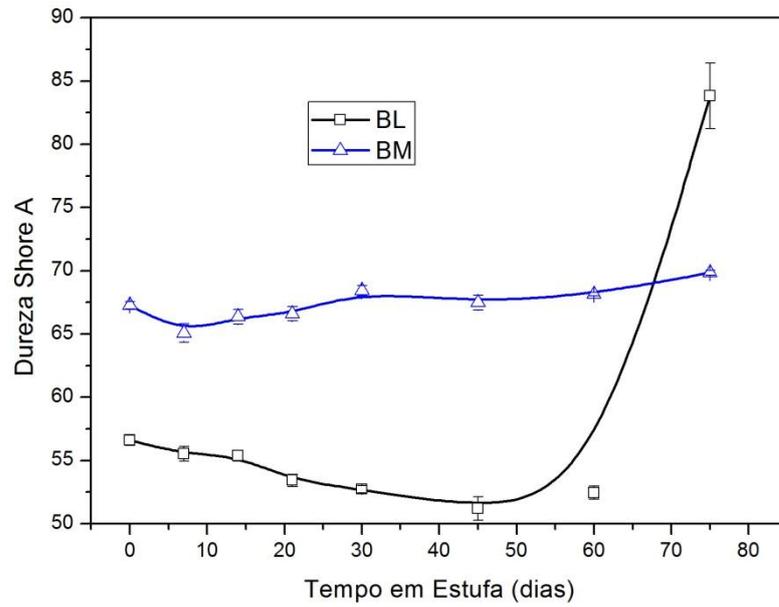


Figura 43 - Dureza em função do tempo de envelhecimento das amostras BM e BL.

Os resultados das amostras CA e CI são apresentados na Figura 44, onde pode-se observar que as variações dessa propriedade não foram significativas para essa análise.

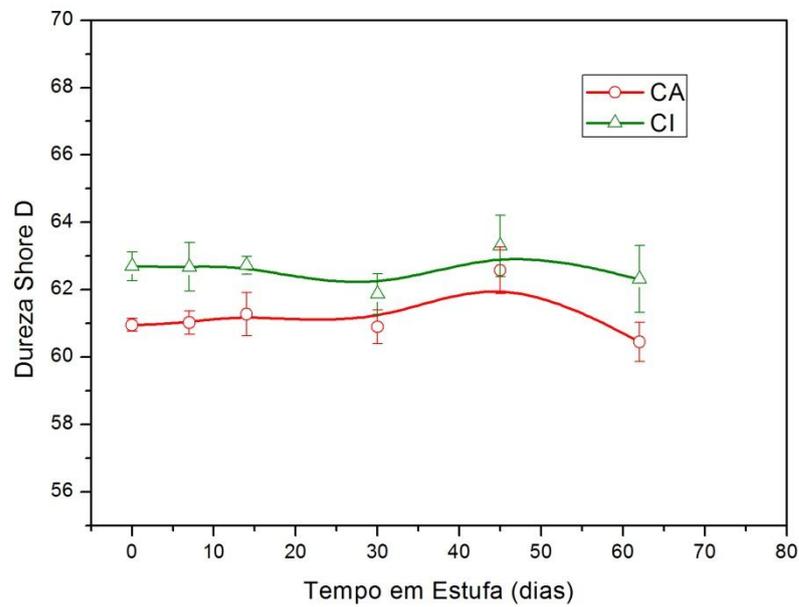


Figura 44 - Dureza Shore D em função do tempo de envelhecimento das amostras CA e CI.

5.6 INCHAMENTO

Os ensaios de inchamento só foram realizados para os materiais a base de borracha, por serem termofixos. Esses materiais em contato com seu solvente têm a capacidade de inchar, deixando o solvente preso entre as cadeias entrecruzadas. Quanto maior o grau de entrecruzamento menos solvente irá difundir na amostra.

No caso do polietileno, que são termoplásticos, não há inchamento e a interação com solventes causa a dissolução completa do material na temperatura que foi realizado o ensaio[62].

Na Figura 45 está apresentada a variação da perda de massa em função do tempo de envelhecimento. Pode-se perceber que a amostra BM, apesar de perder uma porcentagem maior de massa, é mais estável quando comparada a amostra BL, que possui aumento na perda de massa a partir de 30 dias de envelhecimento em estufa. A perda de massa do material não envelhecido pode ser devido aos componentes orgânicos solúveis no solvente e/ou cadeias não entrecruzadas no processo de vulcanização [57] como observado anteriormente no TGA.

O fato de não ser observado resíduos sólidos no fundo do balão indica que as cargas inorgânicas presentes na formulação não foram extraídas. Na amostra BL envelhecida o aumento na quantidade de material solubilizado pode indicar que houve degradação do polímero, com a quebra das cadeias poliméricas que foram solubilizadas.

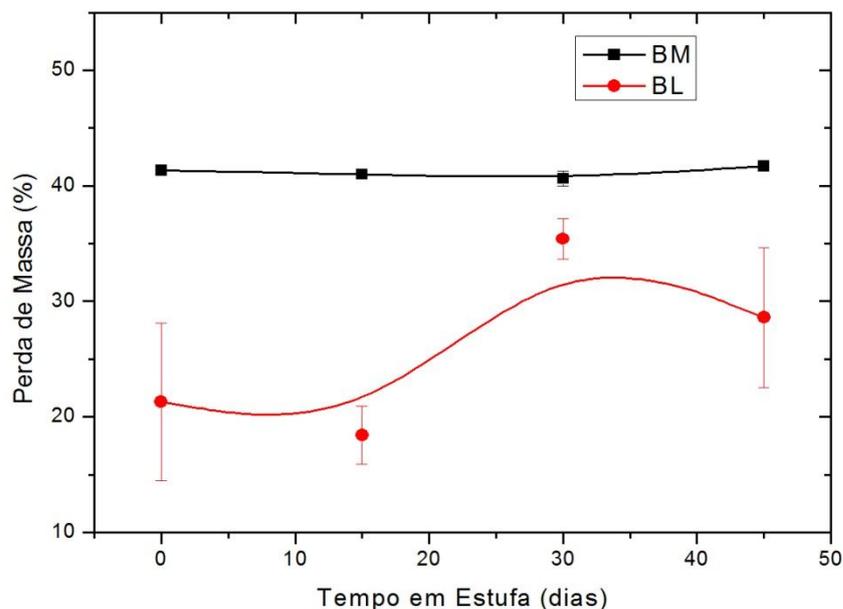


Figura 45 – Perda de massa das amostras em função do tempo de envelhecimento.

Na Figura 46 é apresentada a variação de inchamento nas amostras. Nota-se, como já observado pelos valores de perda de massa, que o material da amostra BM é mais estável a degradação que a amostra BL, por não apresentar alteração significativa no inchamento. Já a amostra BL apresentou redução do inchamento com o tempo de envelhecimento. Este fato pode indicar que o processo predominante de degradação seria o entrecruzamento das cadeias poliméricas, que restringiria a quantidade de solvente absorvido [63]. Uma inversão do processo ocorre a partir de 30 dias de envelhecimento, onde o inchamento da amostra BL aumenta, o que pode indicar quebra das cadeias poliméricas pelo aumento da difusão do solvente no polímero, corroborando com o resultado de perda de massa.

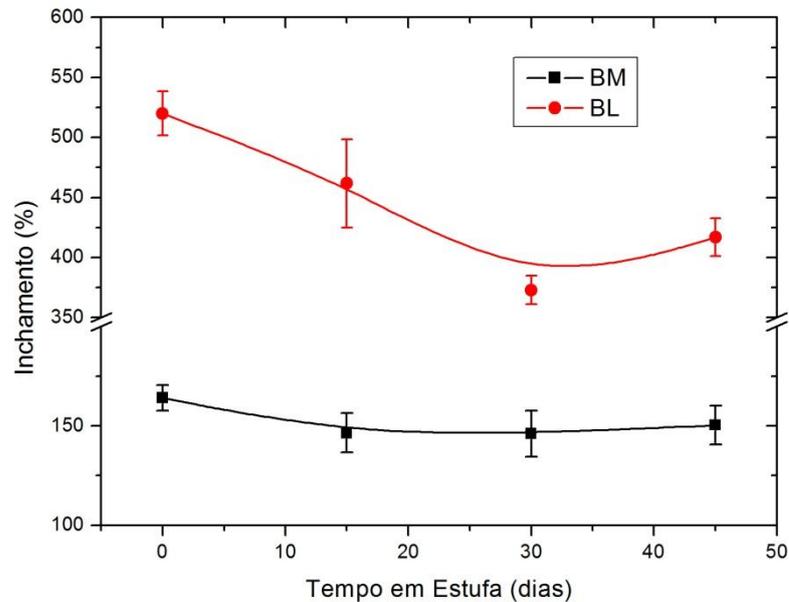


Figura 46 - Inchaço em relação ao tempo de envelhecimento para as amostras.

5.7 ENERGIA DE ATIVAÇÃO (EQUAÇÃO DE ARRHENIUS).

Dentre os diversos processos que ocorrem causando a degradação dos equipamentos analisados, o processo termo oxidativo é um dos mais importantes. Para uma análise inicial da utilização da equação de Arrhenius para a estimativa da vida útil dos equipamentos foram feitos cálculos com a amostra BL. Utilizando os resultados do alongamento a ruptura em relação a temperatura de envelhecimento, foi possível calcular a equação de Arrhenius para a amostra BL. Não foi possível executar esses cálculos com as outras amostras devido ao longo tempo necessário de se obter uma degradação mecânica significativa com as temperaturas desejadas. Como a amostra BL teve uma degradação mecânica acentuada em um menor tempo de exposição, os resultados dessa amostra puderam ser usados. Os dados utilizados para análise estão na Tabela 11.

Tabela 11 – Valores da redução em 80% no alongamento e a temperatura de ensaio.

Tempo	Temperatura
45 dias	70°C
8 dias	90°C
3 dias	110°C

Na Figura 47 se tem a análise da redução do alongamento em 80% nas temperaturas de 70°C, 90°C e 110°C. Através da equação de Arrhenius foi possível calcular a energia de ativação do processo de termo oxidação da amostra BL.

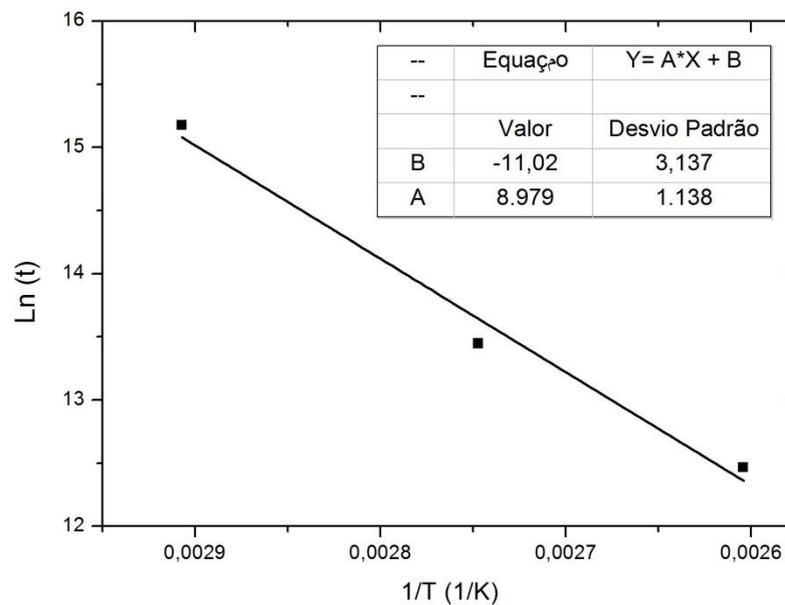


Figura 47 – Variação de Ln(t) contra 1/T para amostras BL

Através do gráfico da Figura 47 é possível obter os parâmetros da equação de Arrhenius apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Parâmetros encontrados da Equação de Arrhenius.

Parâmetro / Amostra	BL
Coefficiente Linear	-1,1022 E+1
Coefficiente Angular	8,9717 E+3
Energia de Ativação	74,67 KJ/mol

É possível encontrar na literatura valores próximos dos encontrados para a energia de ativação do efeito de termo oxidação para a borracha natural entre 60KJ/mol e 90KJ/mol [66 - 68]. Foi possível calcular quanto tempo levaria, a amostra analisada, para apresentar redução de 20% no alongamento a temperatura de 30°C, nessas condições o tempo seria de 3,5 anos.

O cálculo da equação de Arrhenius pode ser repetido com outras temperaturas e propriedades diferentes, de forma a se obter resultados mais próximos dos efeitos observados nos equipamentos utilizados em campo.

5.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As imagens feitas no MEV mostram a degradação superficial que ocorre nas amostras. Foram feitas imagens das amostras envelhecidas em estufa e no WOM.

a) Imagens amostra BL:

Na Figura 48 é apresentada a imagem da amostra BL nova sem envelhecimento.

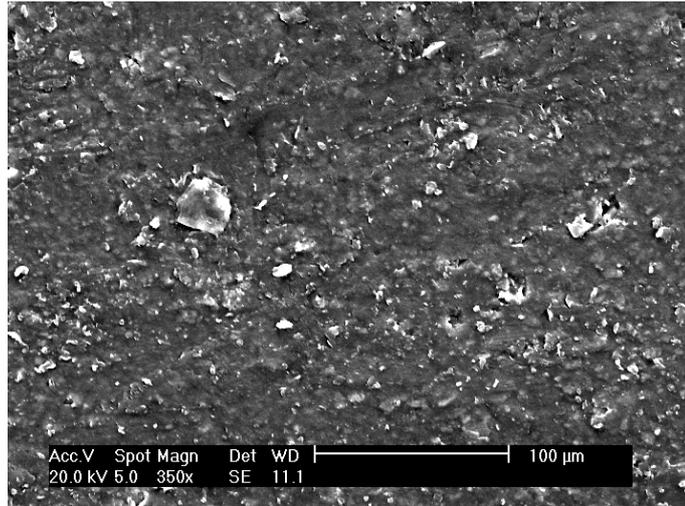


Figura 48 – Amostra BL nova com 350X de ampliação.

Na Figura 49 referente à amostras BL, depois de 14 dias de envelhecimento em estufa há indícios da formação de pequenas fissuras.

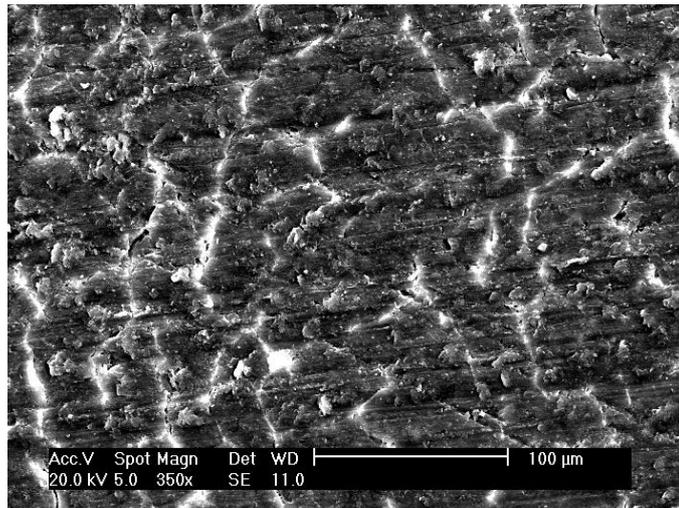


Figura 49 – Amostra BL 14 dias de envelhecimento em estufa com 350X de ampliação.

Na Figura 50 com 45 dias de envelhecimento em estufa é possível visualizar fissuras maiores e mais profundas, além de buracos na superfície do polímero.

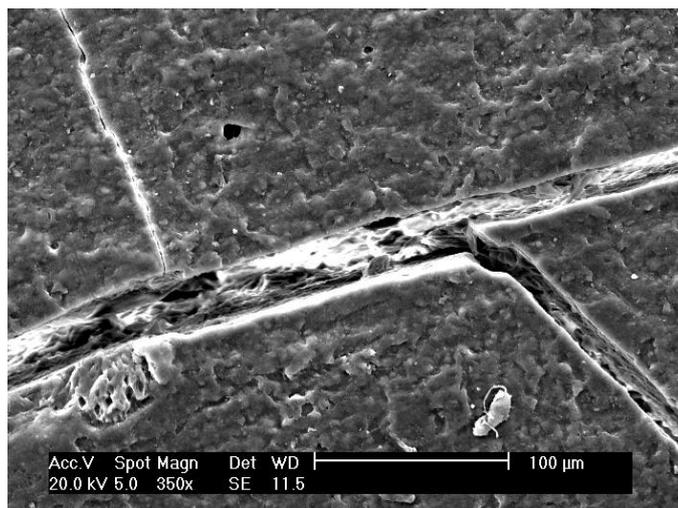


Figura 50 - Amostra BL 45 dias de envelhecimento em estufa com 350X de ampliação.

Nos ensaios de envelhecimento por WOM a superfície da amostra foi mais afetada, com 1000 h (~42 dias) de exposição, como pode ser visto na Figura 51. Há um aumento no número de fissuras mostrando que esse material é fotossensível.

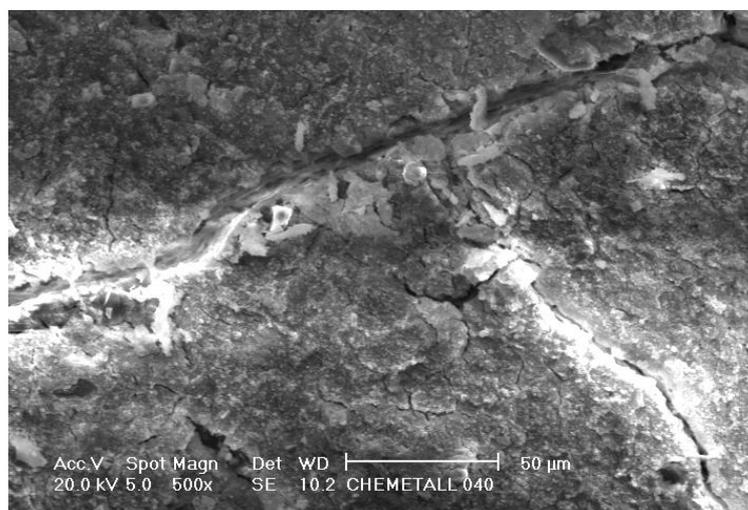


Figura 51 - Amostra BL 1000 h (~42 dias) de envelhecimento em WOM com 500X de ampliação.

b) Imagens amostra BM:

Na Figura 52 é apresentada a imagem da amostra BM nova. Percebe-se um acúmulo de material não identificado na superfície da amostra.

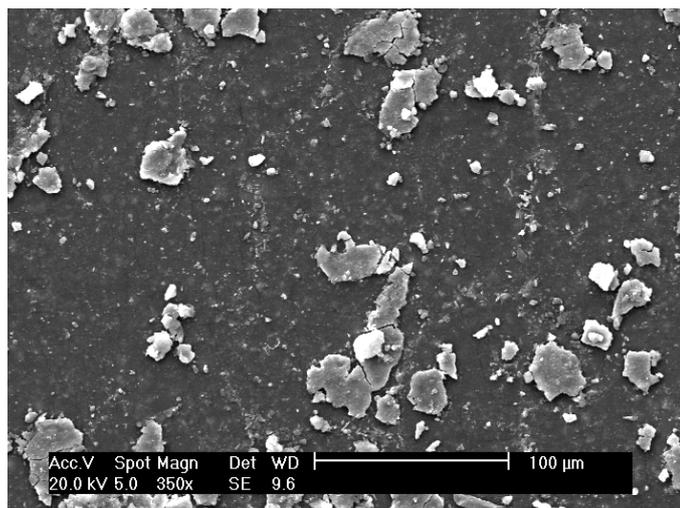


Figura 52 – Imagem da amostra BM nova com 350X de ampliação.

Na Figura 53, é possível ver com ampliações maiores microfissuras no material mesmo sendo novo.

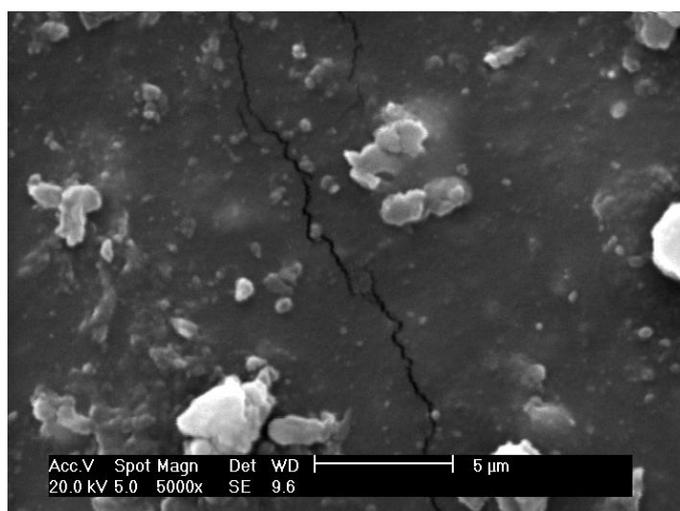


Figura 53 - Imagem da amostra BM nova com 5000X de ampliação.

Na Figura 54 são apresentadas as amostras envelhecidas em estufa 14 dias, nas quais é possível ver a formação de fissuras.

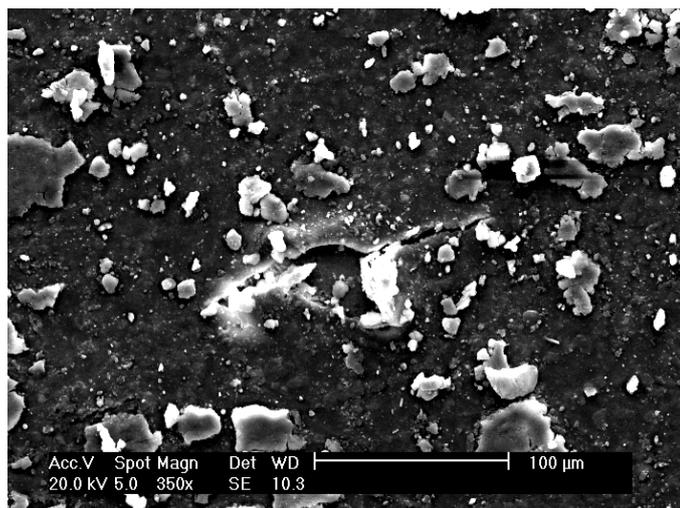


Figura 54 – Amostra BM 14 dias de envelhecimento em estufa com 350X de ampliação.

Na Figura 55, com envelhecimento de 45 dias, observa-se aumento no tamanho e quantidade de fissuras, porém são em menor número que das amostras BL.

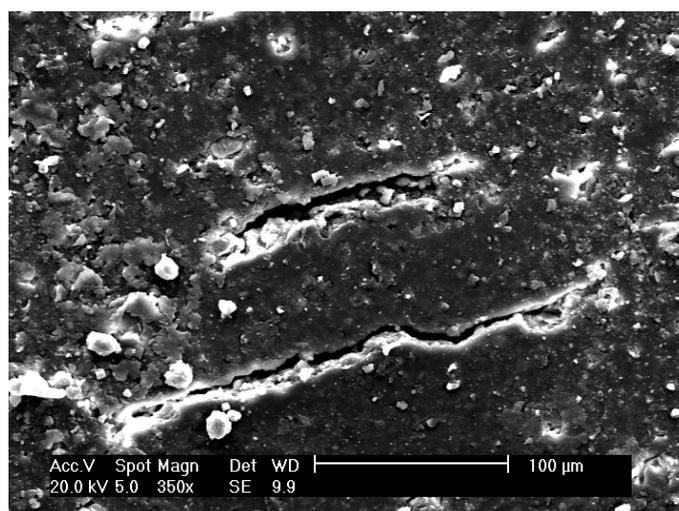


Figura 55 - Amostra BM 45 dias de envelhecimento em estufa com 350X de ampliação.

Na Figura 56 é apresentado o resultado de 1000 h (~42 dias) no WOM. Observa-se um aumento na quantidade de fissuras, mostrando foto sensibilidade a radiação UV.

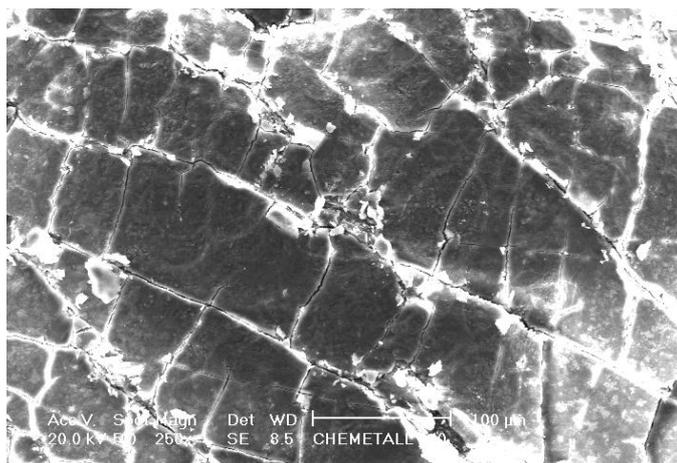


Figura 56 - A amostra BM 1000 h (~42 dias) de envelhecimento em WOM com 300X de ampliação.

c) Imagens amostra CA e CI:

Não foram usadas as imagens do polietileno pelo fato de não apresentarem mudanças significativas de análise em suas superfícies em relação ao envelhecimento efetuado.

5.9 PROPRIEDADES ELÉTRICAS.

Nesse capítulo serão usados os resultados dos ensaios elétricos somente como comparação às propriedades mecânicas. Os valores registrados e os gráficos da corrente de fuga em função da tensão elétrica aplicada em cada amostra, se encontram no apêndice A.

Para comparar a redução das propriedades mecânicas em relação as propriedades elétricas, mais especificamente o isolamento elétrico, foram feitos gráficos que correlacionam o alongamento na ruptura em unidades de porcentagem, em função da corrente elétrica de fuga em unidades de mA. As avaliações foram realizadas em campo elétrico AC e DC.

A escolha da propriedade de alongamento para comparação com o isolamento elétrico está relacionada com o fato dessa propriedade ser utilizada pelas concessionárias para avaliação dos equipamentos no recebimento dos mesmos. Outro fator levado em conta foi a forma como são utilizados esses equipamentos em campo, visto que a maioria deles são submetidos a diversas tensões mecânicas quando utilizados em suas funções.

As análises se baseiam nos valores das amostras novas e com 45 dias de envelhecimento para as três temperaturas analisadas e para o envelhecimento por WOM. Para estabelecer uma correlação com a degradação mecânica e a redução no isolamento elétrico dos materiais foram estabelecidos limites aceitáveis de redução de ambas as propriedades. O valor limite de corrente elétrica de fuga foi estipulado em 16mA, valor esse utilizado atualmente nos ensaios realizados pelas concessionárias. O limite de redução no alongamento foi estipulado em 30% em comparação com o alongamento original, essa porcentagem é encontrada como parâmetro em outros tipos de ensaios mecânicos utilizados pelas concessionárias de energia elétrica.

Da Figura 57 até a Figura 60 são apresentados os resultados das amostras analisadas através de tensão DC e envelhecidas por 45 dias em 70°C, 90°C, 110°C e WOM respectivamente. Observa-se nestes gráficos uma tendência à corrente elétrica de fuga aumentar com o tempo de envelhecimento, independente da forma do campo elétrico aplicado. A amostra BM foi à única que apresentou corrente de fuga elevada, em alguns casos essa amostra seria reprovada para utilização pela concessionária.

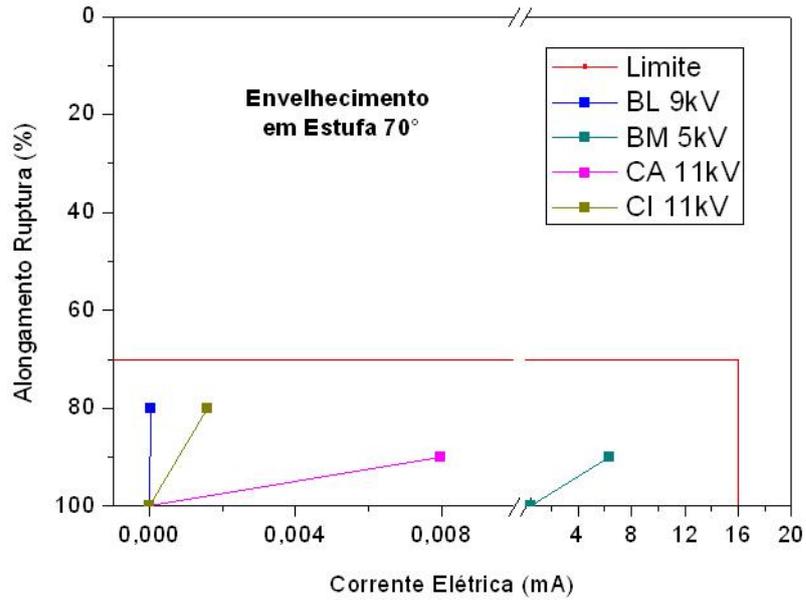


Figura 57 – Relação entre redução do alongamento á ruptura e corrente elétrica de fuga (DC) para as amostras envelhecidas por 45 dias em 70°C.

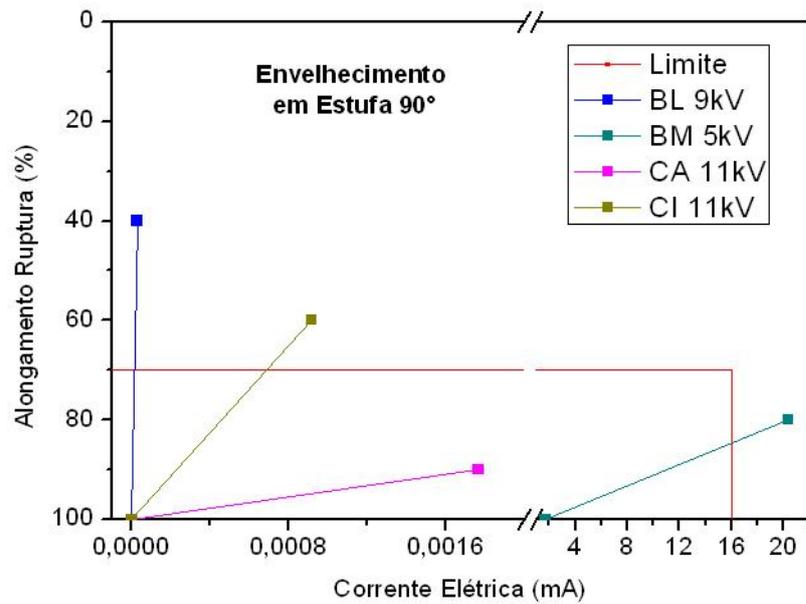


Figura 58 – Relação entre redução do alongamento á ruptura e corrente elétrica de fuga (DC) para as amostras envelhecidas por 45 dias em 90°C.

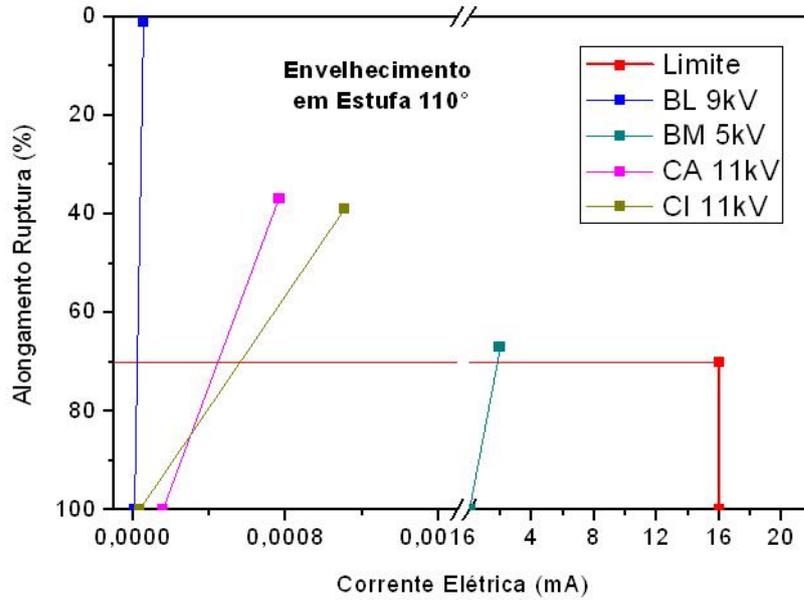


Figura 59 – Relação entre redução do alongamento á ruptura e corrente elétrica de fuga (DC) para as amostras envelhecidas por 45 dias em 110°C.

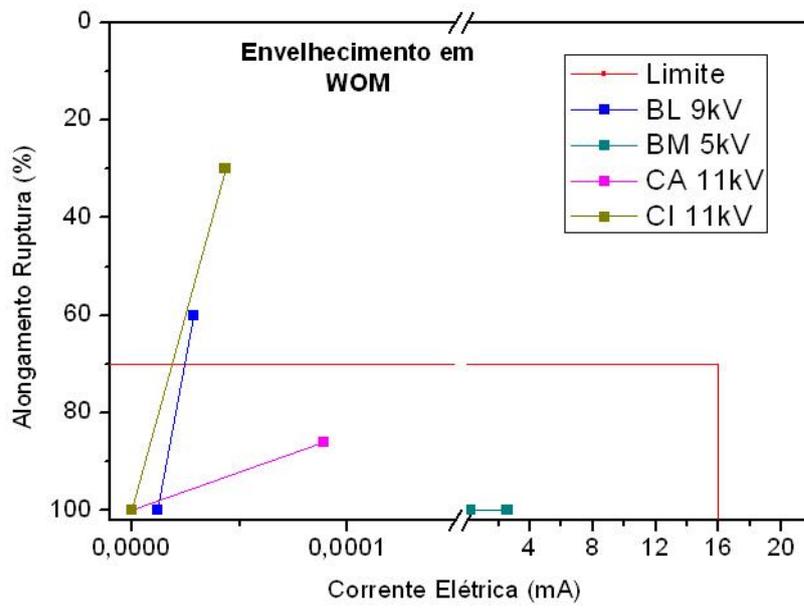


Figura 60 – Relação entre redução do alongamento á ruptura e corrente elétrica de fuga (DC) para as amostras envelhecidas por 40 dias em WOM.

Foram avaliados também os ensaios em AC nas mesmas amostras apresentadas anteriormente, sendo que os gráficos são apresentados da Figura 61 até a Figura 64.

A tensão AC, diferente da DC, possui uma frequência que altera a forma de condução elétrica nos materiais analisados, essa alteração vai trazer valores diferentes de corrente de fuga. Porém o aumento da corrente de fuga em relação ao envelhecimento acelerado é semelhante ao encontrado utilizando tensão DC.

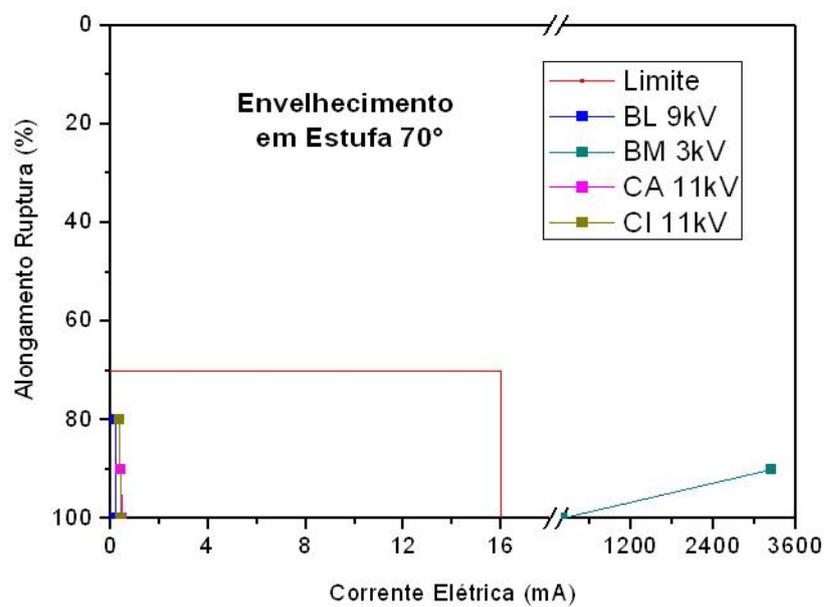


Figura 61 – Relação entre redução do alongamento à ruptura e corrente elétrica de fuga (AC) para as amostras envelhecidas por 45 dias em estufa a 70°C.

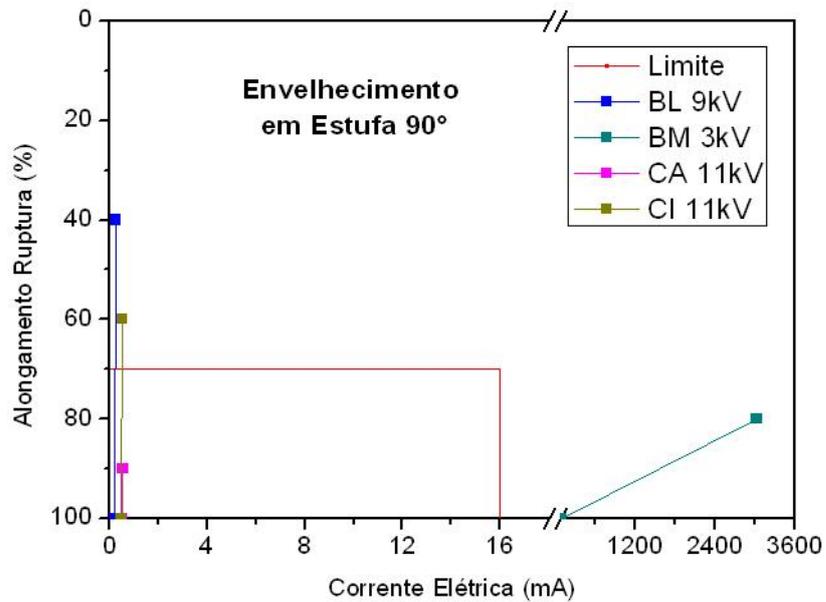


Figura 62 – Relação entre redução do alongamento á ruptura e corrente elétrica de fuga (AC) para as amostras envelhecidas por 45 dias em estufa a 90°C.

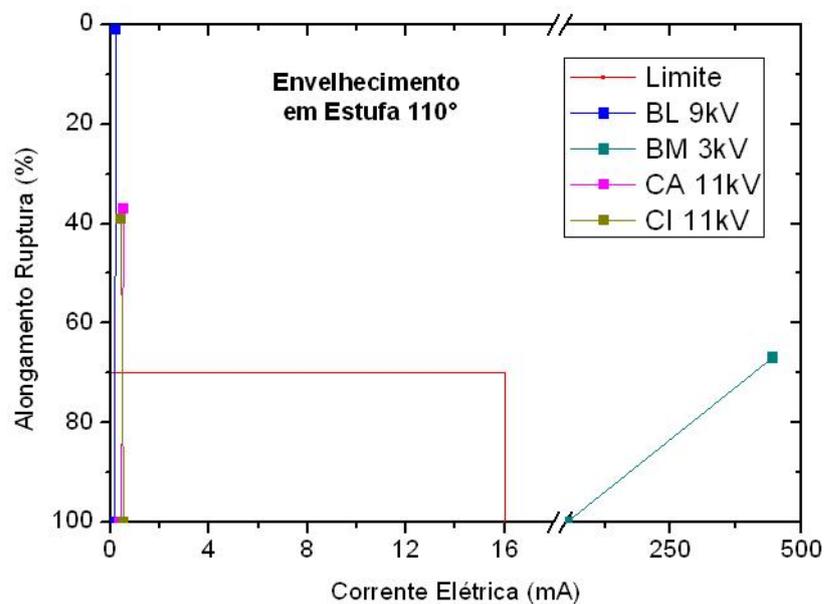


Figura 63 – Relação entre redução do alongamento á ruptura e corrente elétrica de fuga (AC) para as amostras envelhecidas por 45 dias em estufa a 110°C.

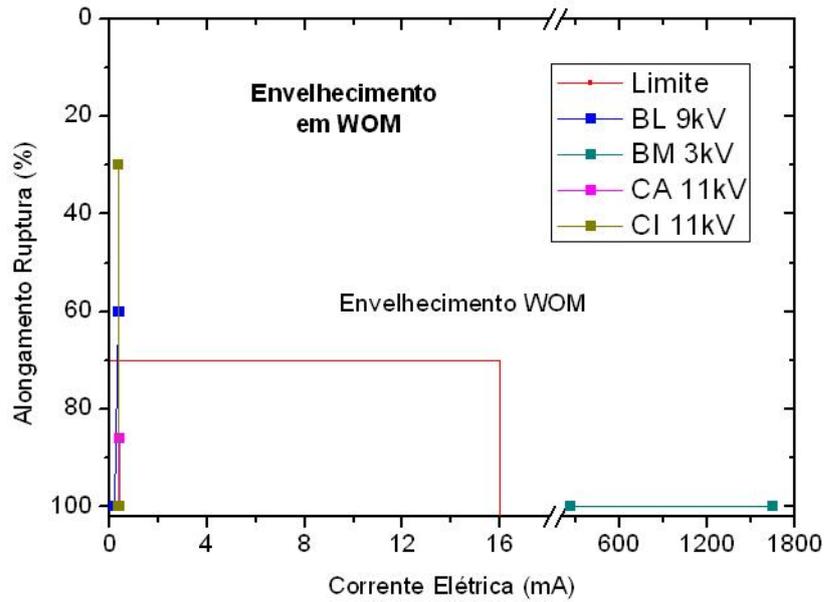


Figura 64 – Relação entre redução do alongamento á ruptura e corrente elétrica de fuga (AC) para as amostras envelhecidas por 1000 h (~42 dias) por WOM.

Em todos os materiais, seja com aplicação de tensão AC ou DC, a degradação das propriedades mecânicas acontece muito mais cedo que as alterações nas propriedades elétricas, com exceção da amostra BM onde em alguns casos as propriedades elétricas chegaram ao limite estipulado antes das propriedades mecânicas.

6 COMENTÁRIOS FINAIS

A amostra BL possui maior quantidade de material polimérico, conseqüentemente seu isolamento será melhor, porem o material polimérico degrada mais rápido quando analisamos as propriedades mecânicas, o que foi observado.

No caso da amostra BM a grande quantidade de cargas auxilia na preservação da propriedade mecânica, porem com a degradação da amostra tem-se uma redução maior do isolamento elétrico, devido a grande quantidade de negro de carbono.

Os resultados dos ensaios mecânicos do envelhecimento por WOM mostraram que as amostras BL e CI são menos resistentes a UV se comparadas às amostras BM e CA. O envelhecimento por UV e a termo oxidação foi estudado em separados, mas na prática eles acontecem ao mesmo tempo, aumentando a degradação final dos materiais.

O ensaio de inchamento da amostra BL indicou uma concorrência entre dois processos degradativos, a quebra e o entrecruzamento de cadeias. Os dois processos podem ocorrer simultaneamente, porem o processo predominante é determinado por variáveis como tempo de exposição e temperatura. A amostra BM se mostrou estável no ensaio de inchamento, impossibilitando avaliação.

Na análise de dureza da amostra BM observou-se tendência de aumento constante com o tempo de envelhecimento dessa propriedade. Na amostra BL pode-se observar uma redução e posteriormente um aumento súbito na dureza após certo tempo em estufa, podendo indicar que os aditivos que protegem o polímero contra oxidação foram consumidos. As amostras CA e CI não apresentaram variação significativa na dureza.

Com a equação de Arrhenius foi possível verificar a energia de ativação para o processo de degradação termo oxidativo da amostra BL, e também fazer uma estimativa de vida útil do material. Os valores encontrados foram próximos do que é aceito na literatura.

Foi possível visualizar através dos resultados dos ensaios elétricos apresentados no capítulo 5 sub capítulo 4, que muitas vezes os materiais têm suas propriedades mecânicas comprometidas antes de suas propriedades elétricas.

O envelhecimento termo oxidativo e UV tem um efeito direto na quebra de cadeias poliméricas e mudanças na estrutura do polímero, dessa forma as alterações nas propriedades mecânicas serão mais pronunciadas que nas elétricas, uma vez que a primeira depende fortemente do peso molecular, do teor de ramificações, da estrutura morfológica e da orientação [64].

Esses resultados justificam maior atenção para as condições mecânicas dos equipamentos de segurança, os quais atualmente só são verificados através das propriedades elétricas. Com os resultados dessa dissertação é possível dar suporte inicial para criação de ensaios normatizados com o intuito de verificar as propriedades mecânicas dos equipamentos utilizados pelas equipes de linha viva. Porém ainda se faz necessário um exame mais detalhado para a redação de normas de ensaios e valores que digam com segurança o tempo de vida dos equipamentos para o uso em Linha Viva.

7 CONCLUSÃO

No envelhecimento por WOM foi mostrado que as amostras BL e CI são menos resistentes a UV se comparadas às amostras BM e CA. O ensaio de inchamento indicou uma concorrência entre dois processos degradativos, a quebra e o entrecruzamento de cadeias.

Os resultados de DTMA evidenciaram através do fator de perda e do módulo de perda a degradação dos materiais analisados.

Através dos resultados dos ensaios elétricos foi mostrado que os materiais analisados têm suas propriedades mecânicas comprometidas antes da perda de isolamento elétrico.

Esses resultados justificam maior atenção para as condições mecânicas dos equipamentos de segurança.

Com os resultados dessa dissertação é possível dar suporte inicial para criação de ensaios normatizados periódicos não destrutivos.

8 TRABALHOS FUTUROS

A conclusão desse trabalho abre perspectiva para novos estudos mais detalhados das propriedades mecânicas dos equipamentos de proteção utilizados pelas equipes de linha viva, dentre esses estudos pode-se sugerir:

- Utilização de temperaturas para envelhecimento mais próximas da temperatura de utilização dos equipamentos, obtendo assim correlações mais realísticas. A dificuldade em se executar isso está no longo tempo necessário para que seja observada a redução nas propriedades mecânicas em temperaturas mais baixas;
- Estimativa da vida útil dos equipamentos através de modelos teóricos de envelhecimento usando outras propriedades mecânicas e elétricas além da redução no alongamento;
- Realizar ensaios que envolvam sinergismo entre os possíveis métodos de envelhecimento acelerado;
- Comparação da eficácia dos modelos teóricos e de envelhecimento artificial acelerado na previsão da vida útil dos equipamentos de proteção em relação ao envelhecimento real;
- Desenvolvimento de ensaios que possam avaliar as condições mecânicas dos equipamentos, por meio de ensaios não destrutivos dos equipamentos.
- Por meio de ensaios não destrutivos acompanhar o envelhecimento real dos equipamentos em situação de aplicação em campo.

REFERÊNCIAS

1. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D178 - Standard Specification for Rubber Insulating Matting**. ASTM. West Conshohocken - EUA. 1995.
2. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM F712/06 - Standard test methods and specifications for electrically insulating plastic guard equipment for protection of workers**. ASTM. West Conshohocken - EUA. 2006.
3. MARINHO, J. R. D. **Macromoléculas e Polímeros**. 1º. ed. Barueri - SP: MANOLE, 2005.
4. FLORY, P. J. **Principles of Polymer Chemistry**. 6º (1995). ed. Nova York: Cornell University Press, 1953.
5. HOFMANN, W. **Rubber Technology Handbook**. [S.l.]: Hanser, 1980.
6. KAUFFMAN, G. B. **Chemistry Explained**, 2009. Disponível em: <<http://www.chemistryexplained.com/Ru-Sp/Rubber.html>>. Acesso em: Janeiro 2010.
7. WUTHRICH, H. R. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. 5º. ed. [S.l.]: JOHN WILEY REFERENCE, 1997.
8. PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia**. 1º. ed. [S.l.]: Hemus, 2007. 352 p.
9. TEEGARDEN, D. M. **Polymer chemistry introduction to an indispensable science**. Virginia - USA: NSTA, 2004. 280 p.
10. TANAKA, Y. Structural Characterization of Natural Polyisoprenes: Solve mystery of Natural Rubber Based on Structural Study. **Rubber Chemistry a Technology**, v. 74, p. 335-375, Jul/Ago 2001.
11. LOO, C. T. High temperature vulcanization of elastomers: 3. Network structure of efficiently vulcanized natural rubber mixes. **Polymer**, v. 15, n. 11, p. 729-737, Novembro 1974.
12. MORTON, M. **Rubber Technology**. 2º edição. ed. Nova York: Van Nostrand Reinhold, 1989.
13. COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. D. S. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 3, p. 1-13, 2003.
14. FAVRE, H. A.; POWELL, W. H. **Provisional Recommendations on the Nomenclature of Organic Chemistry**. IUPAC. [S.l.]. 2005.
15. CALISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais, Uma Introdução**. 5º. ed. [S.l.]: LTC, 2002.
16. MUNARO, M. **Desenvolvimento de Blendas Poliméricas com desempenho aperfeiçoado para utilização no setor elétrico**. Tese de Doutorado - UFPR. Curitiba. 2007.
17. PECHMANN, H. V. Science. **The Independent**. Disponível em: <<http://www.independent.co.uk/news/science/polythenes-story-the-accidental-birth-of-plastic-bags-800602.html>>. Acesso em: Janeiro 2010.

18. IAP. **Instituto Avançado do Plástico.** Disponível em: <<http://www.planetaplastico.com.br/literatura/literatura/plasticos/pe.htm>>. Acesso em: 12 Abril 2010.
19. LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros - Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica.** Rio de Janeiro: E-Papers Serviços Editoriais, 2001.
20. AKCELRUD, L. **Fundamentos da ciência dos polímeros.** 1. ed. [S.l.]: Manole, 2006.
21. FRANCISCO, R. H. P. Elementos. **USP - Centro de Divulgação Científica e Cultural.** Disponível em: <<http://www.cdcc.sc.usp.br/elementos/carbono.html>>. Acesso em: Janeiro 2010.
22. KOWALSKI, E. L. **Estudo da borracha por meio de técnicas de caracterização de dielétricos.** Tese de Doutorado - UFPR. Curitiba. 2006.
23. DAS-GUPTA, D. K. Polyethylene Structure, Morphology, Molecular Motion and Dielectric Behaviour. **IEEE**, v. 10, May/June 1994.
24. CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, Março/Abril 2005.
25. POLPLI, R.; GLOTIN, M.; MANDELKERN., L. Dynamical Mechanical Studies of α and β relaxation of Polyethylene. **Journal Polymer Science**, v. 22, p. 407-448, 1984.
26. PAULA, P. A. E. J. D. **Atkins' Physical Chemistry.** 9^o. ed. [S.l.]: [s.n.], 2010.
27. JR., S. V. C. **Ciência dos Polímeros.** 1^o. ed. São Paulo: Artliber, 2002.
28. MURAYAMA, T. **Dynamic mechanical analysis of polymeric material.** Amsterdam: Elsevier, 1978.
29. OLIVEIRA, S. M. D. **Estudo de Interatividade de cargas de látex para uso em materiais de linha viva.** Dissertação de Mestrado - UFPR. Curitiba. 2004.
30. JR., S. V. C. **Técnicas de Caracterização de Polímeros.** 1^o. ed. São Paulo: Artliber, 2003.
31. GOMES, D. M. **Estudo dos mecanismos de relaxações dielétrica e mecânica na Borracha Natural.** Dissertação de Mestrado - UFPR. Curitiba. 2008.
32. ELERT, G. Dielectrics. **The Physics Hypertextbook.** Disponível em: <<http://physics.info/dielectrics/>>. Acesso em: mar. 2010.
33. EDMINISTER, J. A. **Eletromagnetismo - Coleção Schaum.** 2^o. ed. [S.l.]: Bookman, 1993.
34. MIZUTANI, T. Space Charge distribution in Insulating Polymers. **IEEE International Symposium on Electrical Insulation**, Pittsburgh, USA, 1994. 163-169.
35. SATOTO, R. et al. Weathering of high density polyethylene in different latitudes. **Polym. Degrad. Stab.**, v. 56, p. 275-279, 1997.
36. GIJSMAN, P.; HENNEKENS, J.; JANSSEN, K. Comparison of UV degradation of polyethylene in accelerated test. **American Chemical Society**, v. 249, p. 621-636, Maio 1996.
37. SAMPERS, J. Importance of weathering factors other than UV radiation and temperature in outdoor exposure. **Polym. Degrad. Stab.**, v. 76, p. 455, 2002.
38. GULMINE, J. V. **Processos de envelhecimento e correlações estrutura-propriedades do XLPE.** Tese de Doutorado - UFPR. Curitiba. 2004.

39. PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. 1°. ed. [S.l.]: Artliber, 2009.
40. GRASSIE, N.; SCOTT, G. **Polymer Degradation and Stabilization**. Nova York: Cambridge University Press, 1985.
41. RABEK, J. F. **Photodegradation of polymers – Physical Characteristics and applications**. Berlin: Springer-verlag, 1996. 216 p.
42. RABELLO, M. **Aditivação de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2000.
43. IAP. Aditivos para materiais termoplásticos. **Instituto Avançado do Plástico**. Disponível em: <http://www.planetaplastico.com.br/literatura/literatura/lite_aditivos.htm>. Acesso em: 20 Março 2010.
44. RABEK, J. F. **Photodegradation of Polymers**. Estocolmo - Suécia: Springer, 1996.
45. A.E., S. et al. Quantifying rubber degradation using NMR. **Polymer Degradation and Stability**, 70, 2000. 31-37.
46. ESCÓCIO, V. A. et al. Efeito do envelhecimento nas propriedades mecânicas e dinâmico-mecânicas de composições de borracha natural com mica. **Polímeros**, v. 14, Março 2004.
47. MALAYSIAN RUBBER PRODUCER'S ASSOCIATION. **The natural rubber formulary and property index**. [S.l.]: Luton Limited, 1984.
48. VALADEZ-GONZÁLEZ, A.; VELEVA, L. Mineral filler influence on the photo-oxidation of high density polyethylene: I. Accelerated UV chamber exposure test. **Polymer Degradation and Stability**, v. 63, p. 253, 1999.
49. CLOUGH, R. L.; BILLINGHAM, N. C.; GILLEN, K. T. **Polymer Durability - Degradation, Stabilization, and Lifetime Prediction**. Chicago: American Chemical Society, 1993.
50. BAMFORD, C. H.; TIPPER, C. F. H. **Comprehensive Chemical Kinetics: Liquid-Phase Oxidation**. Amsterdam: Elsevier, v. 16, 1980.
51. KONDRATIEV, V. N. **Rate Constants of Gas Phase Reactions**. Washington: Springfield, 1972.
52. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D412 - Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers—Tension**. ASTM. West Conshohocken - EUA. 2006.
53. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Métodos de ensaios comuns para os materiais de isolamento e de cobertura de cabos elétricos**. ABNT. [S.l.]. 2001.
54. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D638 - Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics**. ASTM. West Conshohocken - EUA. 2008.
55. CHOI, S. S. et al. Thermal Aging Behaviors of Elemental Sulfur-Free Polyisoprene Vulcanizates. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, 26, 2005. 1853.
56. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2240 - Standard Test Method for Rubber Property - Durometer Hardness**. ASTM. West Conshohocken - EUA. 2005.
57. STEPHEN, R. et al. Thermal stability and ageing properties of sulphur and gamma radiation vulcanized natural rubber (NR) and carboxylated styrene butadiene rubber (XSBR) latices and their blends. **Polymer Degradation and Stability**, 91, 2006. 1717.
58. CANDIAN, L. M.; DIAS, A. A. Estudo do polietileno de alta densidade reciclado para

- uso em elementos estruturais. **Cadernos de Engenharia de Estruturas**, São Carlos, v. 11, p. 1-16, 2009. ISSN 51.
59. SIRQUEIRA, A. S. et al. Nitrigreen a borracha ecológica. **Polímeros**, São Carlos, v. 19, 2009.
60. BACKFOLKA, K. et al. Determination of the glass transition temperature of latex films: Comparison of various methods. **Polymer Testing** **26**, 2007. 1031–1040.
61. INTERTEK. Dynamic Mechanical Analysis. **Intertek Plastics Technology Laboratories**, 1996-2010. Disponível em: <<http://www.ptli.com/testlopedia/tests/DMA-D4440.asp>>. Acesso em: 12 abr. 2010.
62. NEVES, C. J. A. Resistência Química de PE's a Vários Reagentes Químicos. **Boletim Técnico – OPP Petroquímica S.A.**, v. 13, Agosto 1999.
63. GWAILY, S. E. et al. Influence of thermal aging on crosslinking density of boron carbide/natural rubber composites. **Polymer Testing**, **22**, 2003. 3-7.
64. MILES D. C. & BRISTON, J. H. **Polymer Technology**. Londres: Temple Press Book, 1965.
65. TSE, M. F. Ozone Cracking and Flex Cracking of Crosslinked Polymer Blend Compounds. **Journal of Applied Polymer Science**, 2007. 2183-2196.
66. ISHIDA, K. Study for the prediction of the long-term durability of seismic isolators. **Rubber World**, Dezembro 1994.
67. AL-GHONAMY, A. I.; EL-WAKIL, A. A.; RAMADAN, M. Enhancement the thermal stability and the mechanical properties of acrylonitrile-butadiene copolymer by grafting antioxidant. **International Journal of Polymer Science**, v. 2010, 2010. ISSN Article ID 981690.
68. DALL'ANTONIA, A. C. et al. Avaliação de clones de borracha natural crua por ensaios padrão e análise dinâmico-mecânica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 2006. 239-245.
69. ITOH, Y.; GU, H. S. Prediction of Aging Characteristics in Natural Rubber Bearings Used in Bridges. **Journal of Bridge Engineering**, v. 14, p. 122-128, Março/Abril 2009.
70. CHEN, Y. et al. Natural rubber nanocomposite reinforced with nano silica. **Polymer Engineering and Science**, v. 48, p. 1674-1677, Setembro 2008.

APÊNDICE

Na Figura 65 e na Figura 66 têm-se os resultados da corrente elétrica de fuga em função da tensão AC e DC, respectivamente, para a amostra BL.

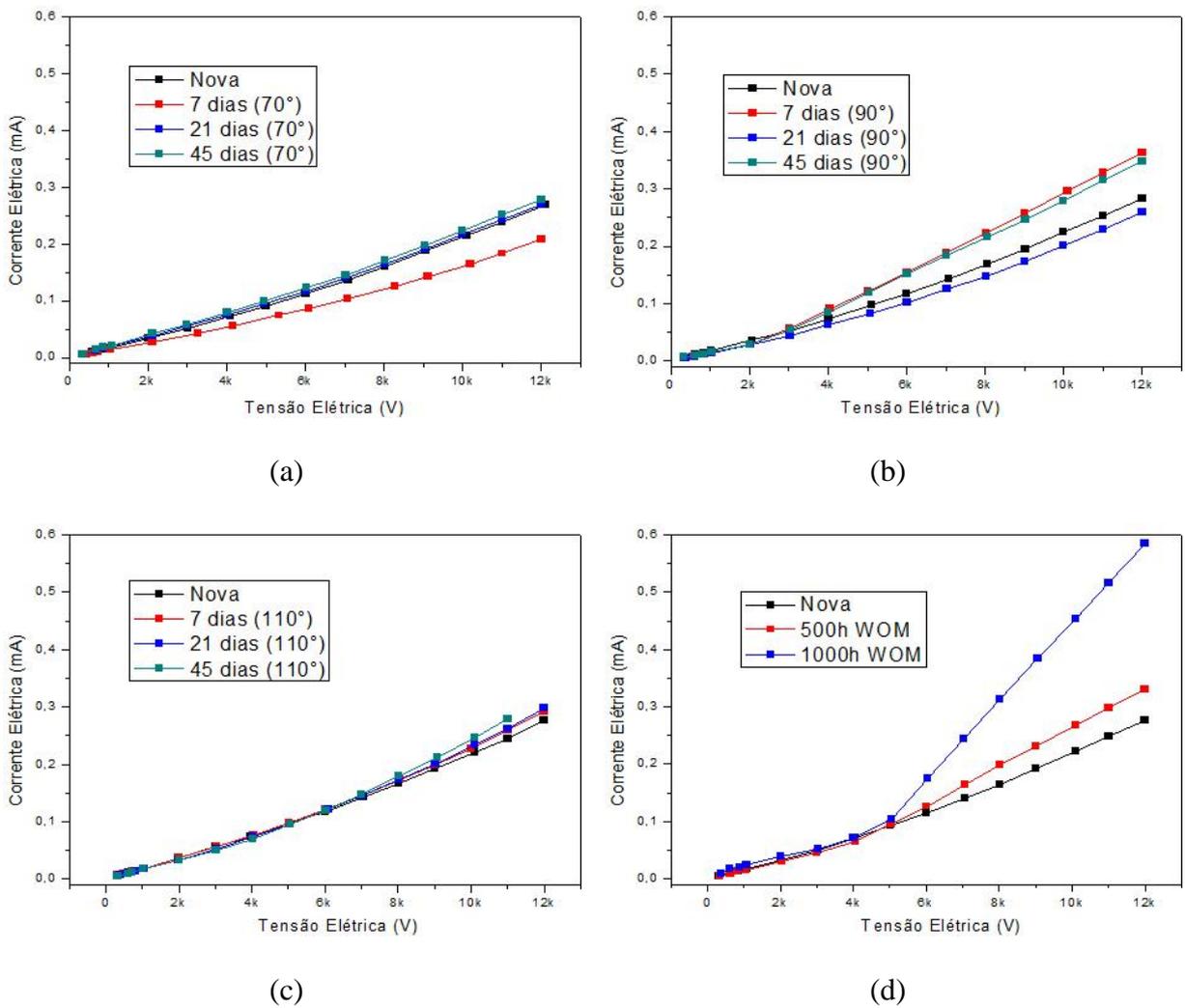
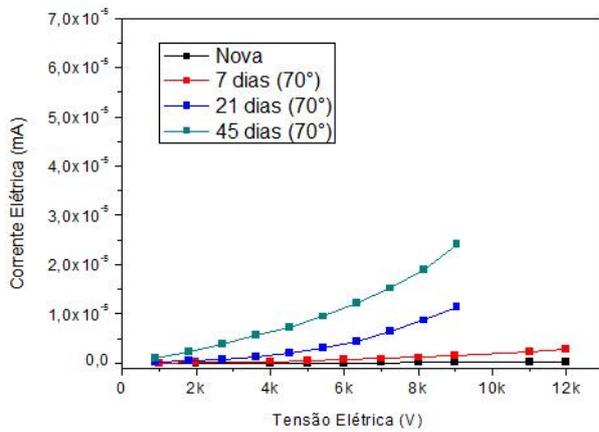
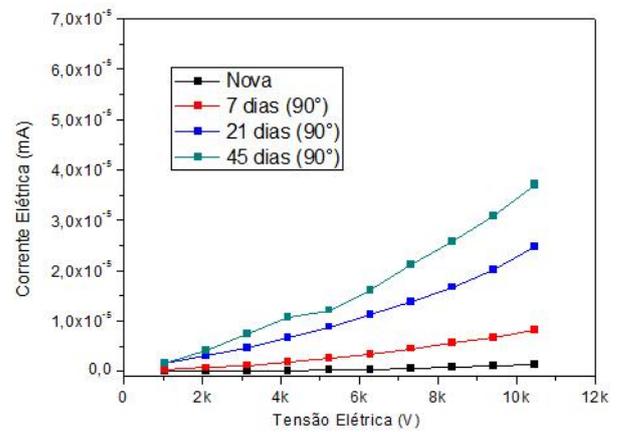


Figura 65 – Corrente elétrica de fuga em função da tensão elétrica AC aplicada nas amostras BL.

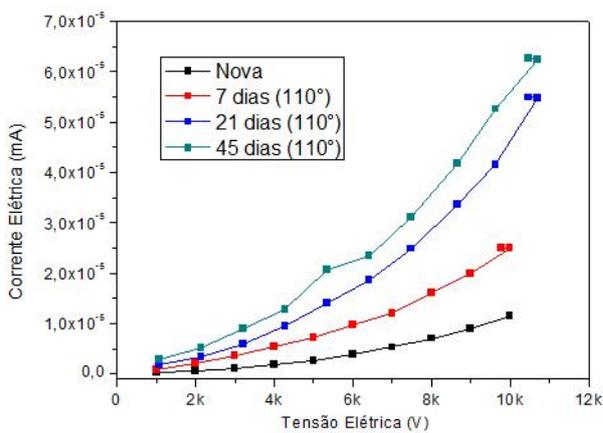
- (a) Envelhecimento em estufa 70°.
- (b) Envelhecimento em estufa 90°.
- (c) Envelhecimento em estufa 110°.
- (d) Envelhecimento por UV em WOM.



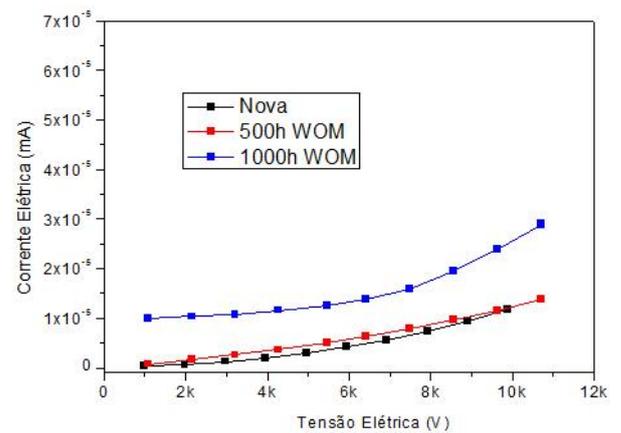
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 66 – Corrente elétrica de fuga em função da tensão elétrica DC aplicada nas amostras BL.

- (a) Envelhecimento em estufa 70°.
- (b) Envelhecimento em estufa 90°.
- (c) Envelhecimento em estufa 110°.
- (d) Envelhecimento por UV em WOM..

Na Figura 67 e na Figura 68 são apresentados os resultados da corrente elétrica de fuga em função da tensão AC e DC, respectivamente, para a amostra BM. Observa-se para essa amostra valores altos para corrente de fuga, em alguns casos valores que reprovariam o material em ensaios elétricos feitos pelas concessionárias.

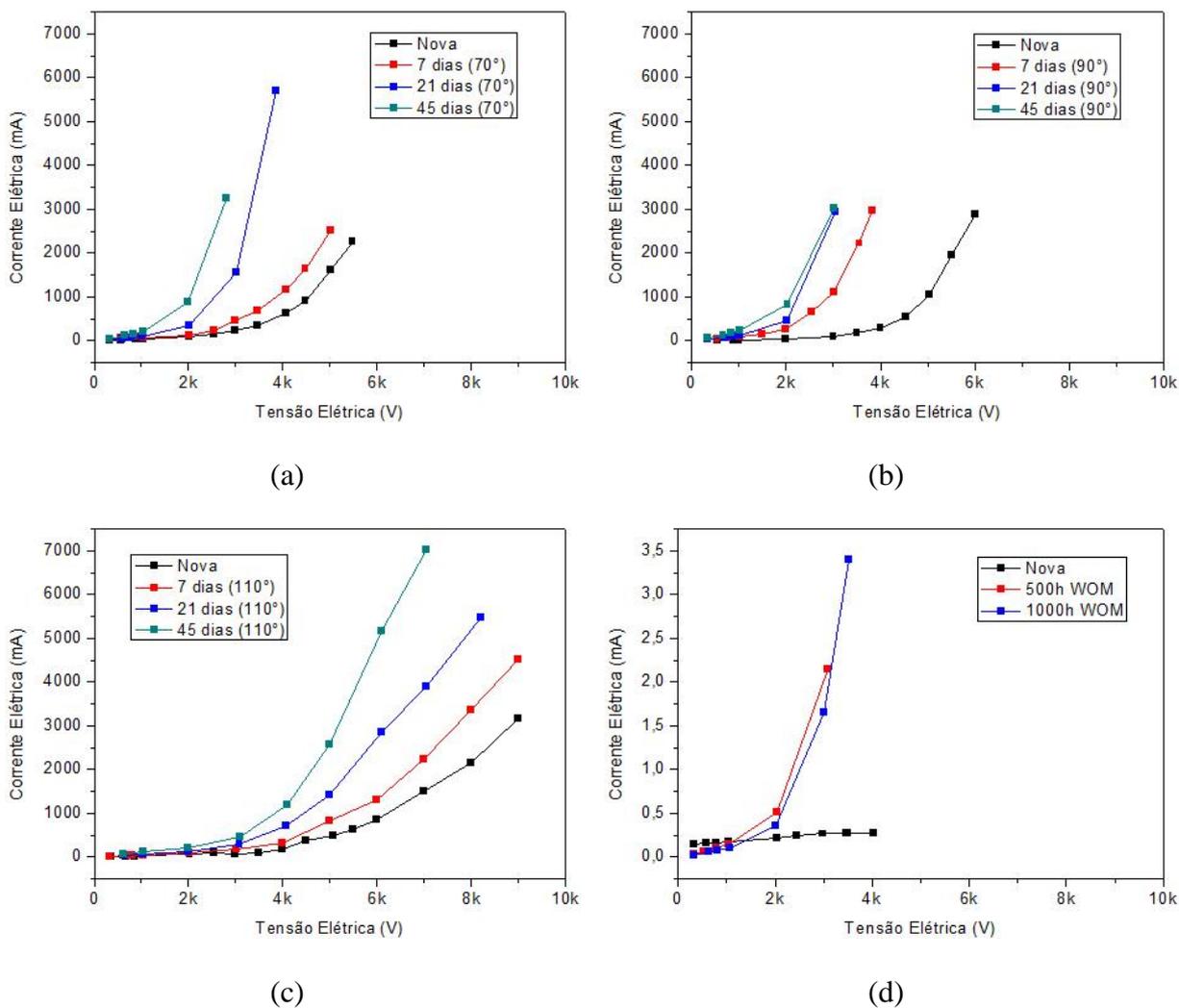
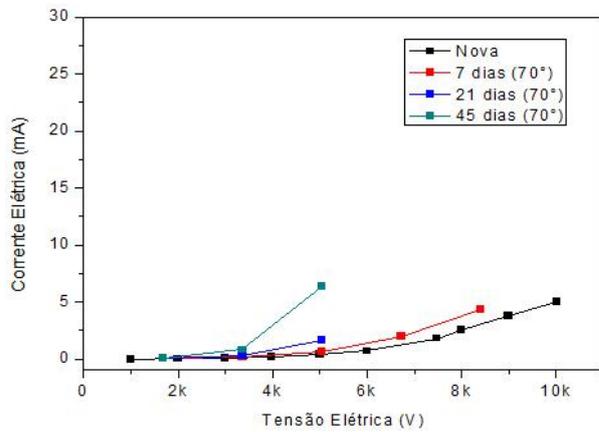
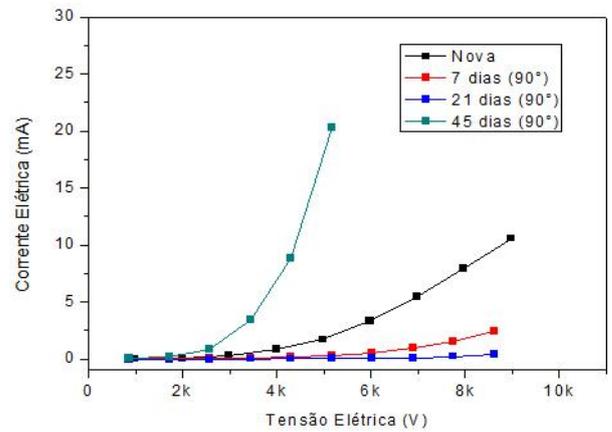


Figura 67 – Corrente elétrica de fuga em função da tensão elétrica AC aplicada nas amostras BM.

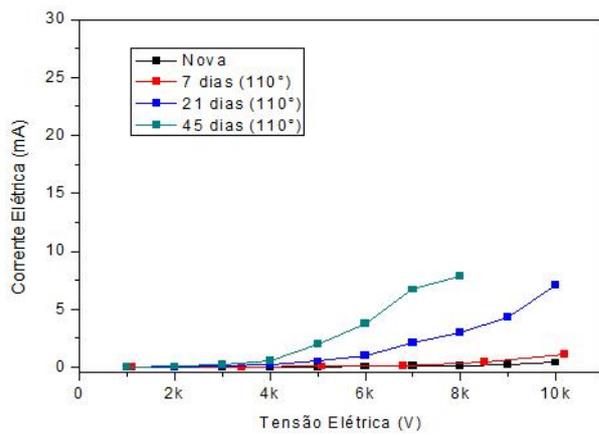
- (a) Envelhecimento em estufa 70°.
- (b) Envelhecimento em estufa 90°.
- (c) Envelhecimento em estufa 110°.
- (d) Envelhecimento por UV em WOM.



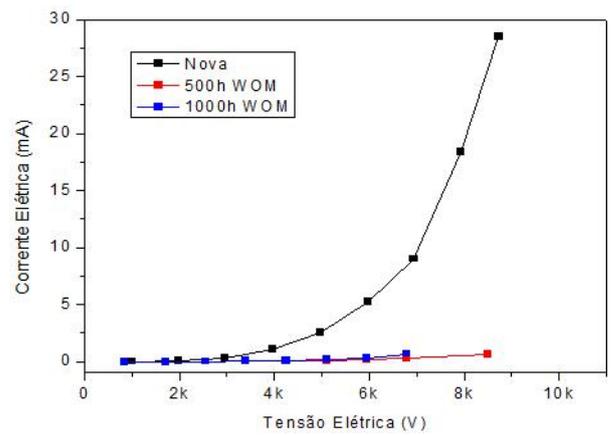
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 68 – Corrente elétrica de fuga em função da tensão elétrica DC aplicada nas amostras BM.

- (a) Envelhecimento em estufa 70°.
- (b) Envelhecimento em estufa 90°.
- (c) Envelhecimento em estufa 110°.
- (d) Envelhecimento por UV em WOM.

Na Figura 69 e na Figura 70 é apresentado os resultados da corrente elétrica de fuga em função da tensão AC e DC, respectivamente, para a amostra CA.

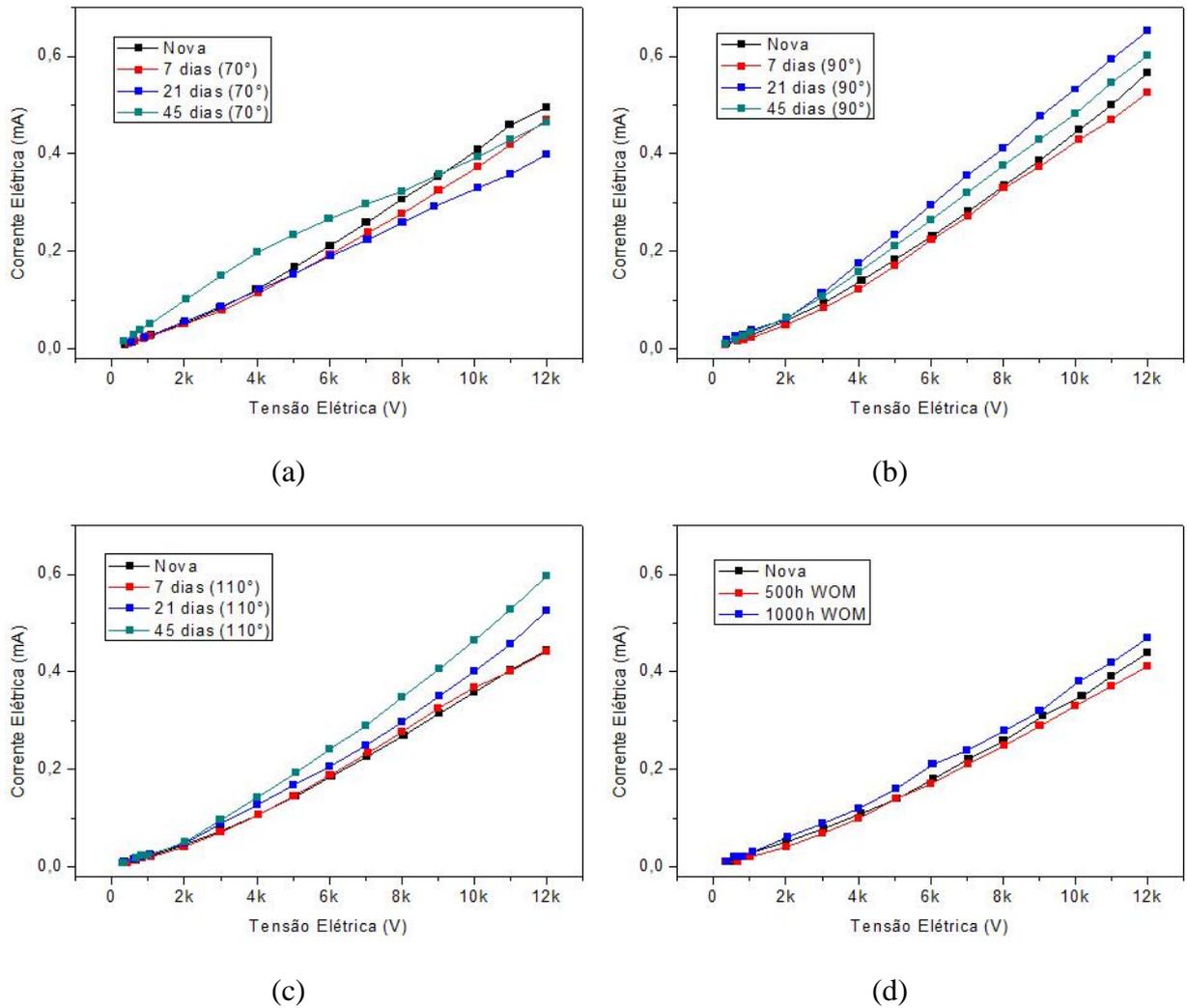
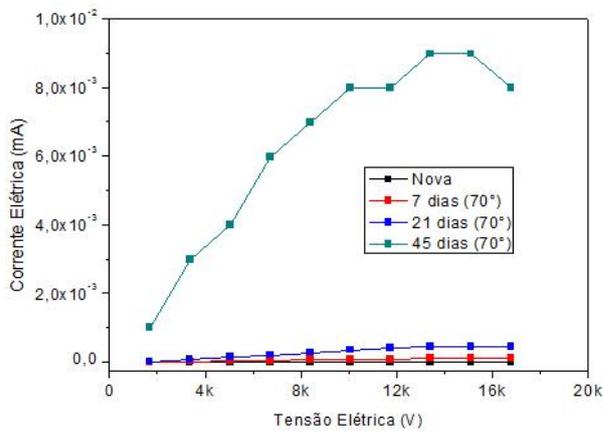
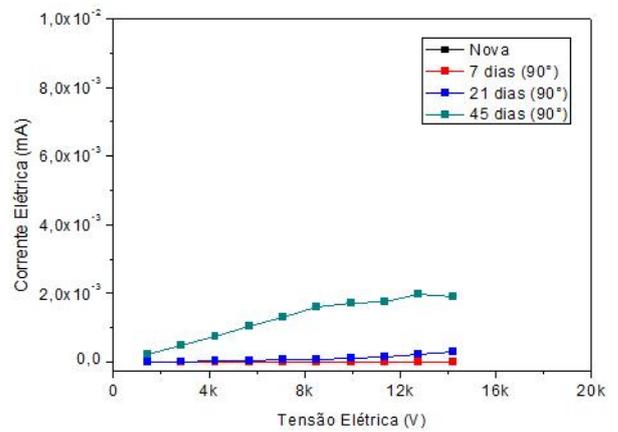


Figura 69 – Corrente elétrica de fuga em função da tensão elétrica AC aplicada nas amostras CA.

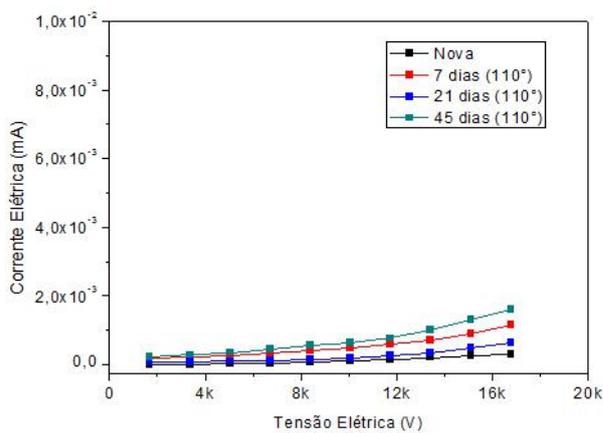
- (a) Envelhecimento em estufa 70°.
- (b) Envelhecimento em estufa 90°.
- (c) Envelhecimento em estufa 110°.
- (d) Envelhecimento por UV em WOM.



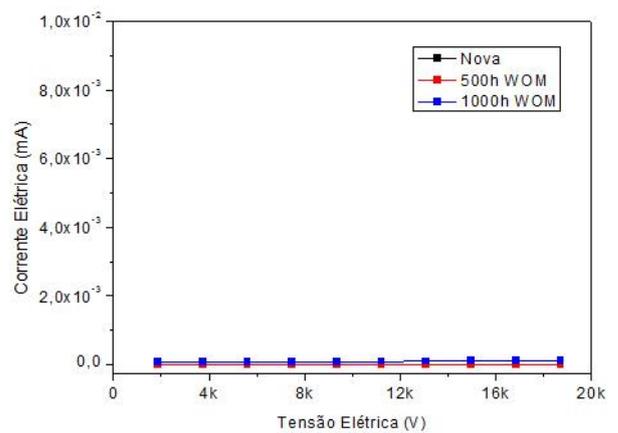
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 70 – Corrente elétrica de fuga em função da tensão elétrica DC aplicada nas amostras CA.

- (a) Envelhecimento em estufa 70°.
- (b) Envelhecimento em estufa 90°.
- (c) Envelhecimento em estufa 110°.
- (d) Envelhecimento por UV em WOM.

Na Figura 71 e na Figura 72 são apresentados os resultados da corrente elétrica de fuga em função da tensão AC e DC, respectivamente, para a amostra CI.

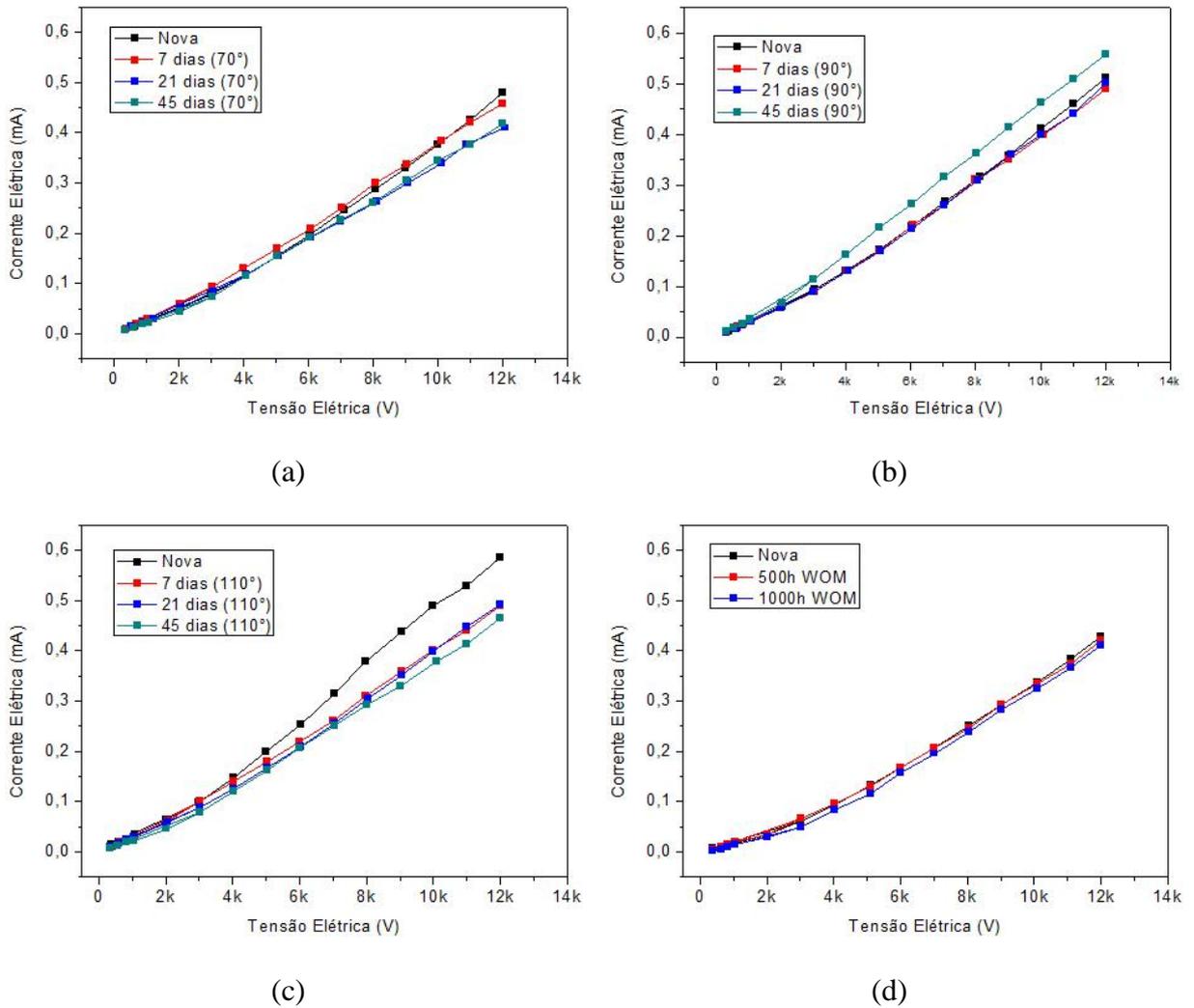
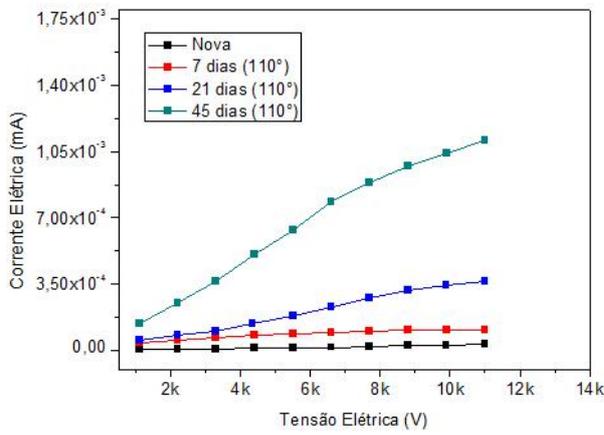
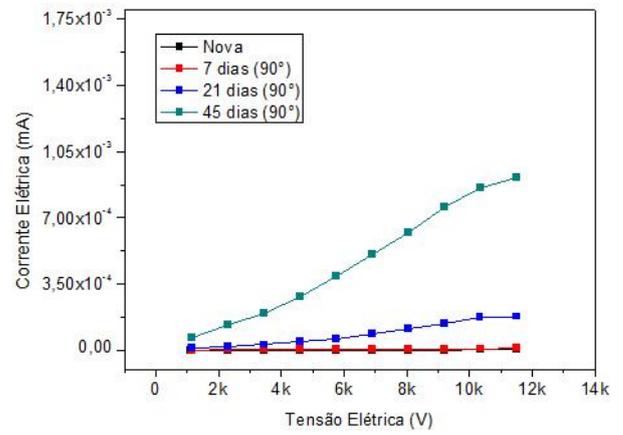


Figura 71 – Corrente elétrica de fuga em função da tensão elétrica AC aplicada nas amostras CI.

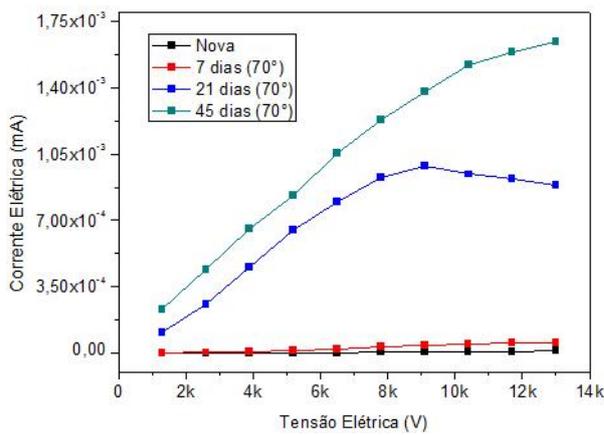
- (a) Envelhecimento em estufa 70°.
- (b) Envelhecimento em estufa 90°.
- (c) Envelhecimento em estufa 110°.
- (d) Envelhecimento por UV em WOM.



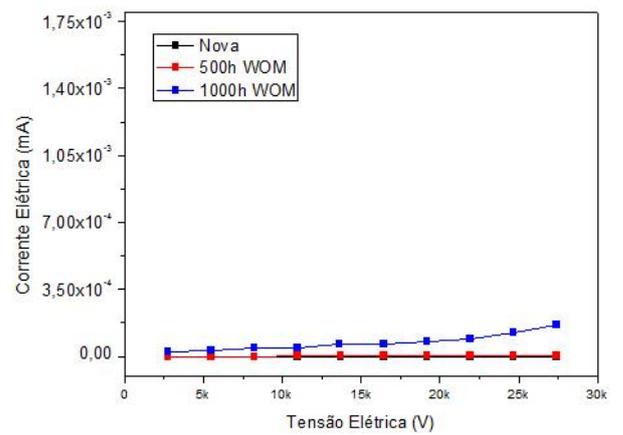
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 72 – Corrente elétrica de fuga em função da tensão elétrica DC aplicada nas amostras CI.

- (a) Envelhecimento em estufa 70°.
- (b) Envelhecimento em estufa 90°.
- (c) Envelhecimento em estufa 110°.
- (d) Envelhecimento por UV em WOM..