

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS
MATERIAIS

GUILHERME RACHELLE HERNASKI

PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DE FORMULAÇÕES TERMOPLÁSTICAS
COM ADITIVOS FOTOLUMINESCENTES PARA APLICAÇÃO EM
COBERTURAS RÍGIDAS UTILIZADAS NA MANUTENÇÃO DE REDES
ENERGIZADAS

CURITIBA

2013

GUILHERME RACHELLE HERNASKI

**PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DE FORMULAÇÕES TERMOPLÁSTICAS
COM ADITIVOS FOTOLUMINESCENTES PARA APLICAÇÃO EM
COBERTURAS RÍGIDAS UTILIZADAS NA MANUTENÇÃO DE REDES
ENERGIZADAS**

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

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

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

CURITIBA

2013

H557p

Hernaski, Guilherme Rachele

Preparação e avaliação de formulações termoplásticas com aditivos fotoluminescentes para aplicação em coberturas rígidas utilizadas na manutenção de redes energizadas / Guilherme Rachele Hernaski. – Curitiba, 2013.

94f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação(mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE, 2013.

Orientadora: Marilda Munaro -- Co-orientador: Edemir Luiz Kowalski.
Bibliografia: p. 89-94.

1. Polietileno - Avaliação. 2. Energia elétrica - Distribuição - Equipamento e acessórios. 3. Energia elétrica - Conservação I. Universidade Federal do Paraná. II. Munaro, Marilda. III. Kowalski, Edemir Luiz. IV. Título.

CDD: 621.31923




UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE
Setor de Tecnologia


RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos dezanove dias do mês de agosto de 2013, no Auditório do CEHPAR- no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima quinquagésima defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Prof. Dr. Marilda Munaro (UFPR), Vitoldo Swinka Filho (UFPR), Juliana Kloss Weber (UTFPR). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **GUILHERME RACHELLE HERNASKI** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **“PREPARAÇÃO E AVALIAÇÃO DE FORMULAÇÕES TERMOPLÁSTICAS COM ADITIVOS FOTOLUMINESCENTES PARA APLICAÇÃO EM COBERTURAS RÍGIDAS UTILIZADAS NA MANUTENÇÃO DE REDES ENERGIZADAS.”** Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela aprovacao do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 19 de agosto de 2013.


Prof. Dr.ª Marilda Munaro
Orientadora


Prof. Dr. Vitoldo Swinka Filho
Examinador


Prof. Dr.ª Juliana Kloss Weber
Examinadora

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho
ao meu pai e amigo Ivo Hernaski.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus e a minha querida mãe Nossa Senhora Aparecida, a quem eu amo de todo meu coração.

Agradeço a minha orientadora Professora D.ra Marilda Munaro pela orientação no desenvolvimento deste trabalho, pelo apoio e amizade.

Agradeço ao meu co-orientador Professor D.r Edemir Luiz Kowalski, pela amizade, dedicação, incentivo e comprometimento na realização deste trabalho.

Agradeço a minha namorada Bruna pelos momentos de alegrias e felicidades que juntos temos passados.

Agradeço ao meu pai e minha mãe, pelo amor a mim dedicado há todos esses anos e ao respeito por minhas decisões tomadas.

Agradeço as minhas irmãs Priscila e Suhelen e ao meu compadre Alessandro pelos momentos de descontração passados.

Agradeço ao meu amigo Rafael pelas ajudas e incentivos em vários momentos deste trabalho.

Agradeço ao PIPE e a UFPR pela oportunidade me concedida.

Agradeço ao LACTEC, COELBA pelo subsidio deste trabalho.

Agradeço ao Eng. Dailton da COELBA por incentivar e acreditar nos projetos de pesquisa e desenvolvimento e em especial pelo apoio neste trabalho.

Agradeço à FINEP e a FEERGS pelos recursos disponibilizados para compra de equipamentos.

Agradeço ao CNPq pelo incentivo da Lei 8010/90.

Agradeço a empresa Colorfix pela disponibilização dos aditivos fotoluminescentes.

Agradeço a todos os amigos e colegas do LACTEC que me apoiaram nesta empreitada.

Agradeço a todos os meus amigos de Guaratuba que me impulsionaram nesta jornada.

“E por mais difícil que seja,

Sei que me ajudará.”

Oração a Nossa senhora Aparecida

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	xvi
RESUMO.....	xx
Abstract.....	xxi
1 Introdução.....	1
2 Objetivos.....	3
2.1 OBJETIVO GERAL.....	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
3 Revisão bibliográfica.....	4
3.1 SERVIÇO DE MANUTENÇÃO EM REDES DE DISTRIBUIÇÃO.....	4
3.1.1 Principais equipamentos utilizados no serviço em redes energizadas.....	5
3.2 POLIETILENO.....	6
3.2.1 Polietileno de alta densidade (PEAD).....	7
3.3 ADITIVO ANTIOXIDANTE.....	10
3.4 LUMINESCÊNCIA.....	10
3.5 MODELOS DE ENVELHECIMENTO.....	13
3.5.1 Envelhecimento térmico.....	14
3.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	14
3.7 PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS DIELÉTRICOS.....	17
3.8 RESPOSTA DIELÉTRICA NO DOMÍNIO DO TEMPO.....	21
3.9 RESPOSTA DIELÉTRICA NO DOMÍNIO DA FREQUÊNCIA.....	24
3.10 MODELO DE RELAXAÇÃO DIELÉTRICA - JONSCHER.....	25
3.11 CORRENTE ELÉTRICA DE DESPOLARIZAÇÃO TERMICAMENTE ESTIMULADA - TSDC.....	29
3.12 RELAXAÇÕES DIELÉTRICAS E MECÂNICAS OBSERVADAS NO POLIETILENO.....	31
3.13 RIGIDEZ DIELÉTRICA.....	33
4 Materiais e métodos.....	35

4.1	MATERIAIS	35
4.1.1	Preparação das formulações	35
4.1.2	Confecção dos filmes finos	37
4.1.3	Envelhecimento térmico	38
4.1.4	Metalização das amostras	40
4.2	ENSAIOS REALIZADOS.....	41
4.2.1	Ensaio de tração.....	41
4.2.2	Análise termodinâmico mecânico (DMTA).....	41
4.2.3	Ensaio em corrente elétrica alternada – CA	42
4.2.4	Ensaio elétrico em corrente continua - CC	45
4.2.5	Medida da despolarização termicamente estimulada – TSDC	48
5	Resultados e discussões.....	50
5.1	ENSAIO DE TRAÇÃO MECÂNICA.....	50
5.2	ANÁLISE TERMODINÂMICA MECÂNICA (DMTA)	52
5.3	ENSAIOS ELÉTRICOS EM CORRENTE ALTERNADA – CA	55
5.3.1	Tensão elétrica aplicada - CA.....	55
5.3.2	RIGIDEZ DIELÉTRICA	60
5.4	CURVA DA CORRENTE ELÉTRICA DE DESPOLARIZAÇÃO	63
5.5	MEDIDAS DE RESISTIVIDADE SUPERFICIAL E VOLUMÉTRICA ...	74
5.6	MEDIDA DA DESPOLARIZAÇÃO TERMICAMENTE ESTIMULADA – TSDC.....	76
6	Conclusões	87
7	Trabalhos futuros	88
	Referências	89

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Cobertura de isolador (A), cobertura de cruzeta (B), cobertura circular de vários tamanhos em (C) e cobertura de condutor em (D)	6
Figura 2: Unidade estrutural de repetição do polietileno	7
Figura 3: Estrutura do Irganox 1010	10
Figura 4: Processo de excitação e emissão para um material fotoluminescente.	12
Figura 5: Os três principais elementos de “ <i>terras raras</i> ”, o térbio que emite luz verde, o európio capaz de emitir luz vermelha e o túlio que fornece a luz azul.	13
Figura 6: Curvas de tensão x deformação de vários materiais poliméricos, (A) material polimérico frágil, (B) material termofixos, (C) materiais elastoméricos, (D) termofixos abaixo de T_g	16
Figura 7: Representação da mudança na densidade de carga na superfície durante e medida de despolarização, t^* é o tempo em que ocorre a transição de heterocargas para homocargas, (A) heterocargas e (B) Homocargas.....	21
Figura 8: Representação das correntes de carga e descarga em um material dielétrico.....	23
Figura 9: Representação da resposta dielétrica universal no domínio do tempo correspondentes ao pico de perda dipolar e ao processo QDC, incluindo um processo de “flat loss” e uma resposta exponencial de Debye	28
Figura 10: Homogeneizadora fabricada pela MH equipamentos modelo Draiz MH 100.....	36
Figura 11: Processo de confecção dos filmes fino.	38
Figura 12: À esquerda estufa Fanem modelo 320 SE e à direita estufa comercializada pela Deleo equipamentos laboratoriais.	39
Figura 13: Metalizadora BAL-TEC modelo SCD 005.	40
Figura 14: Equipamento Instron modelo 4467.....	41
Figura 15: Equipamento DMTA modelo 242 fabricado pela NETZSCH.	42
Figura 16: Fonte de Tensão CA, marca Tettex modelo MIDAS.	43
Figura 17: Diagrama do sistema utilizado para as medidas de tensão CA.	43
Figura 18: Arranjo de ensaio da tensão de ruptura dielétrica, em (A) transformador da marca Biddle e em (B) cuba de acrílico.	44
Figura 19: Diagrama do sistema para medida de ruptura dielétrica.	45
Figura 20: Arranjo de ensaio da curva de despolarização, em (A) fonte de tensão Matsusada, em (B) caixa de chaveamento, (C) célula de ensaio Tettex, em (D) eletrômetro da Keithley e (E) computador para aquisição dos dados. ..	46
Figura 21: Diagrama do sistema utilizado para medição da curva de despolarização.	46
Figura 22: À esquerda, célula de resistividade e à direita medidor de alta resistência, ambos comercializado pela Agilent	47

Figura 23: Arranjo de ensaio montado para medidas da corrente elétrica de despolarização termicamente estimulada (TSDC), em (A) fonte de tensão da HP, em (B) multímetro de bancada, em (C) eletrômetro da Keithley, em (D) computador para aquisição dos dados, em (E) câmara de criogenia e em (F) varivolt.....	48
Figura 24: Diagrama do sistema de medida da corrente elétrica de despolarização termicamente estimulada (TSDC).	49
Figura 25: Variação das porcentagens de aditivo fotoluminescente em função da tensão máxima.	50
Figura 26: Variação da propriedade mecânica em função do tempo, envelhecida termicamente a 70°C.....	51
Figura 27: Variação da propriedade mecânica em função do tempo, envelhecida termicamente a 90°C.....	51
Figura 28: Módulo de perda para as amostras sem envelhecimento.	53
Figura 29: Densidade de corrente elétrica em função do campo elétrico aplicado do polietileno com antioxidante, envelhecida termicamente a 70°C e 90°C.	56
Figura 30: Densidade de corrente elétrica em função do campo elétrico aplicado do polietileno com aditivo antioxidante mais 2% fosforescente, envelhecida termicamente a 70°C e 90°C.....	56
Figura 31: Densidade de corrente elétrica em função do campo elétrico aplicado do polietileno com aditivo antioxidante mais 8% fosforescente, envelhecida termicamente a 70°C e 90°C.....	57
Figura 32: Densidade de corrente elétrica em função do campo elétrico aplicado do polietileno com aditivo antioxidante mais 2% fluorescente, envelhecida termicamente a 70°C e 90°C.....	57
Figura 33: Densidade de corrente elétrica em função do campo elétrico aplicado do polietileno com aditivo antioxidante mais 8% fluorescente, envelhecida termicamente a 70°C e 90°C.....	58
Figura 34: Comparativo da densidade de corrente elétrica em função do campo elétrico para as amostras envelhecidas a 70°C.	59
Figura 35: Comparativo da densidade de corrente elétrica em função do campo elétrico para as amostras envelhecidas a 90°C, utilize mesma legenda da Figura 34.	60
Figura 36: Comparativo da tensão de ruptura versus a porcentagem de aditivo fotoluminescente, amostra sem envelhecimento térmico.....	61
Figura 37: Comparativo da tensão de ruptura das amostras envelhecidas termicamente a 70°C.....	61
Figura 38: comparativo da tensão de ruptura das amostras envelhecidas termicamente a 90°C.....	62
Figura 39: Densidade de corrente elétrica de despolarização da amostra de polietileno com aditivo antioxidante envelhecida a 70°C.....	64
Figura 40: Densidade de corrente elétrica de despolarização da amostra de polietileno com aditivo antioxidante envelhecida a 90°C.....	64

Figura 41: Densidade de corrente elétrica de despolarização da amostra de polietileno com aditivo antioxidante mais 2% fosforescente envelhecida a 70°C.	65
Figura 42: Densidade de corrente elétrica de despolarização da amostra de polietileno com antioxidante mais 2% fosforescente envelhecida a 90°C.	65
Figura 43: Densidade de corrente elétrica de despolarização da amostra de polietileno com antioxidante mais 8% fosforescente envelhecida a 70°C.	66
Figura 44: Densidade de corrente elétrica de despolarização da amostra de polietileno com antioxidante mais 8% fosforescente envelhecida a 90°C.	66
Figura 45: Densidade de corrente elétrica de despolarização da amostra de polietileno com antioxidante mais 2% fluorescente envelhecida a 70°C.	67
Figura 46: Densidade de corrente elétrica de despolarização da amostra de polietileno com antioxidante mais 2% fluorescente envelhecida a 90°C.	67
Figura 47: Densidade de corrente elétrica de despolarização da amostra de polietileno com antioxidante mais 8% fluorescente envelhecida a 70°C.	68
Figura 48: Densidade de corrente elétrica de despolarização da amostra de polietileno com antioxidante mais 8% fluorescente envelhecida a 90°C.	68
Figura 49: Índices m e n das amostras de polietileno com aditivo antioxidante, envelhecidas termicamente a 70 e 90°C obtidos através do modelo de Jonscher.	69
Figura 50: Índices m e n das amostras de polietileno com aditivo antioxidante mais 2% fosforescente envelhecida termicamente a 70 e 90°C obtidos através do modelo de Jonscher.	70
Figura 51: Índices m e n das amostras de polietileno com aditivo antioxidante mais 8% fosforescente envelhecida termicamente a 70 e 90°C obtidos através do modelo de Jonscher.	70
Figura 52: Índices m e n das amostras de polietileno com aditivo antioxidante mais 2% fluorescente envelhecida termicamente a 70 e 90°C obtidos através do modelo de Jonscher.	71
Figura 53: Índices m e n das amostras de polietileno com aditivo antioxidante mais 8% fluorescente envelhecida termicamente a 70 e 90°C obtidos através do modelo de Jonscher.	71
Figura 54: Termograma da corrente de despolarização termicamente estimulada para as amostras sem envelhecimento.	77
Figura 55: Termograma da corrente de despolarização termicamente estimulada para as amostras com envelhecimento térmico a 70°C por sete dias.	77
Figura 56: Termograma da corrente de despolarização termicamente estimulada para as amostras com envelhecimento térmico a 90°C por sete dias.	78
Figura 57: Termograma da corrente de despolarização termicamente estimulada para as amostras com envelhecimento térmico a 70°C por quatorze dias.	78

Figura 58: Termograma da corrente de despolarização termicamente estimulada para as amostras com envelhecimento térmico a 90°C por quatorze dias.....	79
Figura 59: Temperatura dos picos de relaxação correspondente à transição β	81
Figura 60: Temperatura dos picos de relaxação correspondente à transição α	82
Figura 61: Intensidade da corrente elétrica para os picos de relaxação correspondente a transição β	83
Figura 62: Intensidade da corrente elétrica para os picos de relaxação correspondente a transição α	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades estruturais do polietileno de alta densidade	8
Tabela 2: Propriedades elétricas e mecânicas do polietileno de alta densidade.	9
Tabela 3: Valores do expoente s.....	28
Tabela 4: Relaxações moleculares observadas no polietileno.....	32
Tabela 5: Dados dos materiais utilizados para preparação das formulações..	35
Tabela 6: Formulações preparadas no estudo.....	37
Tabela 7: Temperaturas das relaxações α observadas no polietileno com aditivo antioxidante mais fosforescente.....	54
Tabela 8: Temperaturas das relaxações α observadas no polietileno com aditivo antioxidante mais fluorescente.....	54
Tabela 9: Resistividade superficial e volumétrica do polietileno com aditivo antioxidante, à esquerda envelhecida termicamente a 70°C e à direita envelhecida termicamente a 90°C.....	74
Tabela 10: Resistividade superficial e volumétrica do polietileno com aditivo antioxidante mais 2% fosforescente, à esquerda envelhecida termicamente a 70°C e à direita envelhecida termicamente a 90°C.....	75
Tabela 11: Resistividade superficial e volumétrica do polietileno com aditivo antioxidante mais 8% fosforescente, à esquerda envelhecida termicamente a 70°C e à direita envelhecida termicamente a 90°C.....	75
Tabela 12: Resistividade superficial e volumétrica do polietileno com aditivo antioxidante mais 2% fluorescente, à esquerda envelhecida termicamente a 70°C e à direita envelhecida termicamente a 90°C.....	75
Tabela 13: Resistividade superficial e volumétrica do polietileno com aditivo antioxidante mais 8% fluorescente, à esquerda envelhecida termicamente a 70°C e à direita envelhecida termicamente a 90°C.....	76

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$i_d(t)$ - Corrente de despolarização;

$J_C(t)$ - Densidade de corrente de carga;

d - Distância entre placas;

ω - Frequência angular;

$\phi(t)$ - Função resposta dielétrica;

$\chi(\omega)$ - Função susceptibilidade depende da frequência;

P_a - Polarização atômica;

P_e - Polarização eletrônica;

$\delta(t)$ - Resposta instantânea da polarização;

A - Área do capacitor de placas paralelas;

E_l - Campo elétrico local no dipolo;

\vec{E} - Campo elétrico;

C_0 - Capacitância geométrica;

\vec{J} - Densidade de corrente elétrica;

l - Distância;

ω_c - Frequência crítica;

q - Modulo das cargas elétricas;

$\vec{\mu}$ - Momento do dipolo induzido;

ϵ_0 - Permissividade no vácuo;

α_a - Polarizabilidade dipolar;

α_e - Polarizabilidade eletrônica;

\vec{P} - Polarização elétrica induzida;

N_a - População de átomos;

N_d - População de dipolos;

χ - Susceptibilidade elétrica do material;

U_0 - Tensão de polarização;

°C – Unidade de temperatura, grau Celsius;

A – Unidade de corrente elétrica, Ampère;

ANEEL - Agência Nacional de Energia Elétrica;

ASTM – *American Society for Testing and Materials*;

CA – Corrente elétrica alternada;

CC – Corrente elétrica contínua;

cm – Unidade de comprimento, centímetros;

DMTA – Análise termodinâmica mecânica;

E'' – módulo de perdas;

EPC – Equipamento de proteção coletiva;

EPI – Equipamento de proteção individual;

eV – Elétron-volt;

g – Unidade de massa, gramas;

Hz – Unidade de frequência, hertz;

I – Corrente elétrica, Ampère;

k – prefixo para unidade de medição, quilo ou Constante de Boltzmann;

K – Unidade de temperatura, Kelvin;

LFD – Dispersão de baixa frequência (*Low Frequency Dispersion*);

M - prefixo para unidade de medição, mega

mm – Unidade de comprimento, milímetros;

N – Unidade de força, newton;

p - Momento de dipolar;

Pa – Unidade de pressão, Pascal;

PEAD e HDPE – Polietileno de alta densidade (*High-density polyethylene*);

PEBD e LDPE- Polietileno de baixa densidade (*Low-density polyethylene*);

PELBD – Polietileno linear de baixa densidade;

PEUAPM e PE-UHMW – Polietileno de ultra alto peso molecular (*Polyethylene-ultra high molecular weight*);

PEUBD- Polietileno de ultra baixa densidade

PVC – Poli(cloreto de vinila);

QDC – Quase-corrente contínua;

s – Unidade de tempo, segundos;

T_0 – Temperatura inicial em grau Celsius;

t_0 – Tempo inicial em segundos;

$\tan \delta$ – Perdas dielétricas;

T_f - Temperatura final em grau Celsius;

T_g – Temperatura de transição vítrea;

T_m - Temperatura de fusão;

T_p - Temperatura de polarização em grau Celsius;

TSDC – Corrente de despolarização termicamente estimulada

UV – radiação eletromagnética no comprimento de onda do ultravioleta (380 nm a 1 nm);

V - Unidade de tensão elétrica, Volts;

VA – Unidade de potência elétrica aparente, Volt-ampère;

XLPE – Polietileno entrecruzado (*cross-linked polyethylene*);

Ω – Unidade de resistência, ohm;

$\Omega \cdot \text{cm}$ – Unidade de resistividade elétrica, ohm-metro

RESUMO

Nas grandes cidades Brasileiras o movimento de pedestres e veículos às vezes dificulta e até mesmo impede a realização dos serviços de manutenção com a rede energizada. Sendo assim, algumas concessionárias distribuidoras de energia elétrica vem realizando estudos para a viabilização do serviço de manutenção com a rede energizada no período noturno. Na manutenção com a rede energizada utilizam-se equipamentos de proteção individual (EPI's) e equipamentos de proteção coletiva (EPC's), que para aplicação noturna deveriam ter características fluorescentes e/ou fosforescentes para facilitar a localização e garantir a segurança dos eletricitas. Neste trabalho foram avaliadas as propriedades mecânicas e elétricas do polietileno de alta densidade com aditivos fosforescente e/ou fluorescente. Para a avaliação das propriedades mecânica foram realizados ensaios de tração mecânica, análise termodinâmica mecânica, onde foram obtidos os limites de resistência à tração e as relaxações observadas nos polímeros. Nos ensaios elétricos foram realizadas medidas de corrente de despolarização, resistividade superficial e volumétrica, tensão elétrica aplicada em corrente alternada, tensão de ruptura dielétrica e medida de corrente elétrica de despolarização termicamente estimulada. Os resultados obtidos mostraram que a inserção do aditivo fosforescente ou fluorescente no polietileno de alta densidade com aditivo antioxidante não compromete as características mecânicas e elétricas do polímero. E que as porcentagens de 2% e 8% de aditivo fotoluminescente podem ser aplicadas na confecção de EPC's, tais como as coberturas rígidas.

Palavras chave: Coberturas rígidas, polietileno de alta densidade, aditivo fotoluminescente, manutenção em rede energizada "linha viva".

ABSTRACT

In large Brazilian cities pedestrian movement and vehicle sometimes hinders and even prevents the realization of maintenance services to the network energized. Thus, some electricity distributors have been studying the feasibility of maintenance to the network energized at night. For maintenance services with the energized network are used personal protective equipment (PPE) and collective protective equipment (CPE), however for this application they should have features fluorescent and / or phosphorescent to facilitate the location and ensure the safety of electricians. In this work, the mechanical and electrical properties of high density polyethylene with additives phosphorescent and / or fluorescent were evaluated. For the evaluation of mechanical properties were performed tensile test, dynamic mechanical analysis, where the tensile strength limits and relaxations were obtained. In electrical tests were measured depolarization current, surface and volumetric resistivity, electric voltage alternating current, breakdown voltage and electric current measured thermally stimulated depolarization were measured. It was observed that the inclusion of fluorescent or phosphorescent additive in high density polyethylene with an antioxidant additive not changes significantly the mechanical and electrical characteristics of the polymer, and the percentages of 2 % and 8 % additive photoluminescent may be apply in the manufacture of these equipment.

Keywords: Rigid covers, high density polyethylene, photoluminescent additive, live line Maintenance "live line".

1 INTRODUÇÃO

Em grande parte dos países em desenvolvimento existe crescente preocupação com o fornecimento contínuo da energia elétrica. Esta preocupação tem levado as concessionárias distribuidoras de energia elétrica a investir cada vez mais nas técnicas de manutenção com rede energizada, mais conhecida como serviço de linha viva.

No Brasil o serviço de manutenção das redes elétricas de distribuição energizada vem se tornando indispensável para o cumprimento das metas estabelecidas pela ANEEL, quanto à qualidade no fornecimento de energia elétrica ao consumidor e a elevação do nível de satisfação do cliente [1].

A prática do serviço com redes energizadas é uma ferramenta indispensável para as concessionárias distribuidoras de energia elétrica em busca de melhores índices de fornecimento de energia, garantindo a continuidade da venda de energia ao consumidor, além de garantir a esse melhor qualidade de vida.

O trabalho em linha viva pode ser realizado em qualquer ponto da rede, desde que as tarefas a serem executadas tenham metodologia e procedimentos seguros, bem como o ferramental necessário para tal atividade. Em certos casos, porém, o movimento de pedestres e veículos dificulta e até mesmo impede a realização do serviço de linha viva durante o dia, no entanto durante a madrugada, nos momentos de menor circulação, esses serviços poderiam ser realizados garantindo a segurança dos pedestres sem prejudicar o movimento do local [2,7].

Atualmente não existe padronização e procedimentos para a realização do serviço noturno em redes energizadas. As dificuldades da realização de manutenção das redes em período noturno estão, segundo as equipes técnicas de várias concessionárias consultadas (COELBA, COSEM, CELPE, COPEL dentre outras), na falta de iluminação adequada para a realização do serviço, nos ruídos excessivos gerados pelas atividades e pela falta de equipamentos adequados que possam garantir a segurança dos trabalhadores [3,7].

Os equipamentos que garantem a segurança dos eletricitistas nestas atividades são denominados EPI (equipamento de proteção individual) e EPC (equipamento de proteção coletiva). Os EPC's normalmente empregados nas atividades de linha viva podem ser divididos em três grupos, os elastômeros que são fabricados em borracha natural, as coberturas rígidas que são confeccionadas em polietileno de alta densidade e os bastões rígidos que são fabricados com resina de fibra de vidro. As coberturas rígidas disponíveis no mercado podem ser encontradas de varias formas, tamanhos e modelos. Dentre as principais estão à cobertura de condutor, cobertura de cruzeta, cobertura para poste e cobertura para isolador. Esses materiais isolantes para serem utilizados no serviço noturno deveriam apresentar características que pudessem facilitar a sua localização e visualização. As coberturas rígidas disponíveis no mercado foram desenvolvidas para a utilização no período diurno, no entanto, a concepção de coberturas rígidas aplicadas no período noturno é um fato inédito [2,6,8].

A utilização de aditivos fotoluminescentes em polímeros é uma técnica muito utilizada na indústria de modo geral, pois estes se encontram em varios produtos disponíveis no mercado, desde brinquedos até placas de sinalização de emergência. Porém, a incorporação deste aditivo no polietileno de alta densidade é pouco discutida na bibliográfica, ainda mais se tratando das propriedades mecânicas e elétricas aqui analisadas [4].

Observando-se a tendência futura na manutenção de redes de distribuição em função dos fatos antes descritos e pelos investimentos que têm sido realizados pelas concessionárias de energia em estudos para a realização de serviços de manutenção com a rede energizada, como por exemplo, a empresa COELBA, neste trabalho foi realizado um estudo da aplicação de aditivos fotoluminescentes em polietileno de alta densidade objetivando ser aplicado na confecção de coberturas rígidas utilizadas no serviço em linha viva, bem como em linha viva noturno.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar as propriedades mecânicas e elétricas de formulações de polietileno de alta densidade com aditivos fotoluminescentes, visando aplicação em coberturas rígidas isolantes utilizadas durante a manutenção de redes energizadas em períodos noturnos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Preparar formulações de polietileno de alta densidade com os aditivos fotoluminescentes: fosforescentes ou fluorescentes.

Caracterizar as formulações preparadas por meio de ensaios mecânicos e elétricos.

Realizar envelhecimento térmico nas formulações e verificar as alterações ocorridas nas propriedades mecânicas e elétricas.

Indicar, com base nos resultados obtidos, as formulações mais adequadas à confecção de coberturas rígidas isolantes para aplicação nas atividades de manutenção com redes energizadas noturnas.

3 REVISÃO BIBLIGRÁFICA

3.1 SERVIÇO DE MANUTENÇÃO EM REDES DE DISTRIBUIÇÃO

A manutenção em redes de energia pode ser realizada com a rede desligada ou com a rede energizada. Para cada uma das situações descritas, procedimentos, metodologias e ferramental específicos são necessários.

No caso do serviço de manutenção realizado com a rede energizada de distribuição, duas técnicas tradicionais podem ser aplicadas, sendo estas: método ao contato e método à distância [5].

No método ao contato, o eletricitista fica isolado do potencial de terra por meio de uma cesta aérea, escada isolada de fibra ou andaime. Também permanecem isolados do potencial no qual trabalham (normalmente 13,8 kV, 34,5 kV), por meio da utilização de luvas, mangas e calçados isolantes, especificados para as respectivas tensões de trabalho. Neste ponto, é importante a observação que os eletricitistas trabalham em apenas uma fase de cada vez, sendo obrigatório o isolamento das fases ou partes energizadas. Assim, os potenciais máximos aos quais ficam sujeitos durante este tipo de serviço (fase e terra) são de 8 kV e 20 kV e entre fase e fase 13,8 kV e 34,5 kV respectivamente, para concessionárias de energia como por exemplo, a COELBA e COPEL. Outras concessionárias distribuidoras de energia possuem outros níveis de tensões para as redes de média tensão, porém, não ultrapassam os valores acima mencionados [6].

O método de trabalho à distância é amplamente utilizado pelas equipes de manutenção de linhas de transmissão e em subestações. Esse método consiste em se trabalhar com o auxílio de bastões de elevação e bastões manuais, ambos confeccionados em polímeros reforçados com fibra de vidro (FRP), nos quais são adaptadas certas ferramentas para a execução de serviços específicos. Neste caso, o eletricitista se encontra no potencial de terra, sendo, portanto, necessário a utilização de ferramentas que garantam o isolamento elétrico. Também são importantes os cálculos das distâncias

mínimas de segurança nas quais os eletricitistas poderão se posicionar para realizar o trabalho [5,6].

3.1.1 Principais equipamentos utilizados no serviço em redes energizadas

Os equipamentos de proteção individual (EPI) que garantem a segurança do eletricitista são [7]:

- Calçado com solado isolante;
- Luvas isolantes de borracha natural ou elastômeros;
- Manga isolante de borracha natural ou elastômeros.

Ainda são considerados EPI's nesta atividade o capacete de fibra, o óculos e em certas atividades o protetor facial, sendo que estes equipamentos, com exceção do capacete, não possuem características para isolamento elétrico para estas atividades.

Já os equipamentos denominados de EPC's normalmente empregados nas atividades em linha viva, e que complementam a segurança do eletricitista são [6,7;8]:

- Coberturas plásticas de condutores;
- Coberturas plásticas de cruzeta;
- Coberturas plásticas para postes;
- Coberturas plásticas para isoladores de disco e pino;
- Lençóis isolantes de borracha natural;
- Coberturas flexíveis em borracha natural para condutor;
- Lança isolada, escada isolada ou andaime;
- *Liner* do cesto aéreo.

Os equipamentos denominados de EPC, normalmente são aplicados pelas equipes que realizam a manutenção de redes, com o objetivo de isolar as

fases onde não se realiza o trabalho ou partes do conjunto que sejam consideradas aterradas. Assim deve-se realizar a atividade de forma isolada [6].

As coberturas rígidas protetoras são produzidas com termoplástico de alta rigidez dielétrica, normalmente o polímero utilizado é o polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE). Dentre os principais equipamentos utilizados estão a cobertura de isolador, cobertura de cruzeta, cobertura circular, a cobertura para poste e a cobertura de condutor, que podem ser visualizadas na Figura 1.

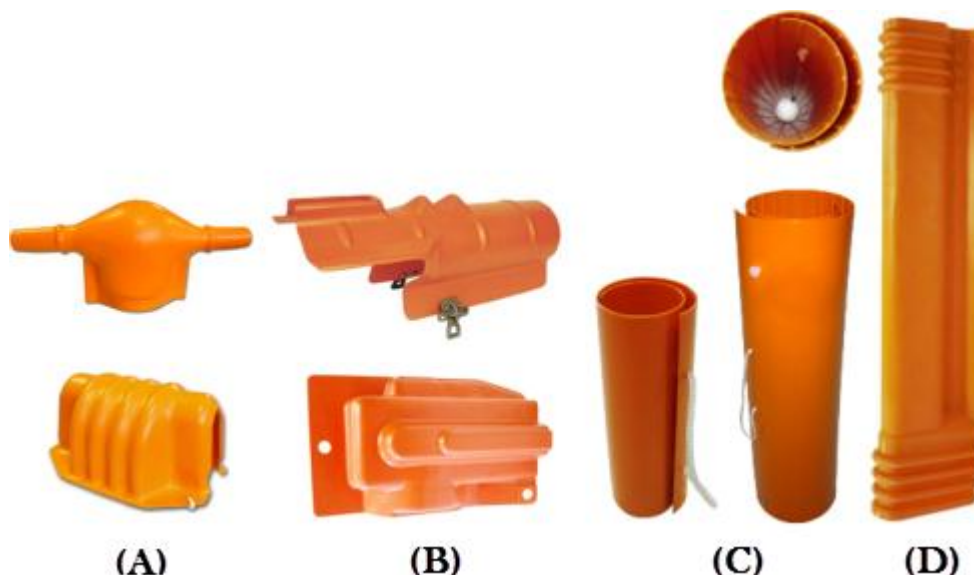


Figura 1: Cobertura de isolador (A), cobertura de cruzeta (B), cobertura circular de vários tamanhos em (C) e cobertura de condutor em (D) [8].

3.2 POLIETILENO

Devido as suas características físicas, químicas, elétricas e ao baixo custo para sua produção o polietileno é um polímero bastante utilizado por vários segmentos da indústria, incluindo o setor elétrico. Sua estrutura planar obedece a conformação *zig-zag* e quimicamente é composta por átomos de carbono e hidrogênio (Figura 2) que são obtidas pela polimerização do monômero etileno [9, 10,11].

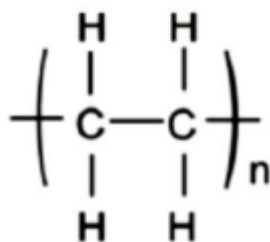


Figura 2: Unidade estrutural de repetição do polietileno [10]

Esse polímero é composto pela repetição de milhares de unidades da molécula básica etileno ou eteno, onde o n normalmente é superior a 10.000, ou seja, da repetição de 10.000 ou mais unidades de etileno [11,12,15].

As propriedades do polietileno são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. Quanto maior a cristalinidade do polietileno, maior é a resistência à tração, a dureza, rigidez e menor é a solubilidade. Os polietilenos são inertes a maioria dos produtos químicos comuns, devido a sua natureza parafínica, seu alto peso molecular e sua estrutura parcialmente cristalina. Por causa da característica apolar apresenta excelente resistência de isolamento elétrico [11,12,13, 14].

Dependendo dos processos empregados na polimerização é possível obter diferentes tipos de polietileno como: polietileno de baixa densidade (PEBD); polietileno de alta densidade (PEAD); polietileno linear de baixa densidade (PELBD); polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM); e o polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD). E ainda, por reações de reticulação desses polímeros se obtém o polietileno entrecruzado (XLPE) [10,11].

3.2.1 Polietileno de alta densidade (PEAD)

O polietileno de alta densidade é sintetizado por processo de baixa pressão e, com temperatura em torno de 50°C a 70°C. Apresenta na sua cadeia polimérica baixo número de ramificações, o que confere a esse polímero, maior densidade e cristalinidade, ou seja, maior empacotamento das

cadeias, rigidez, ponto de fusão, força de tensão e dureza [11,15]. Na Tabela 1 são apresentadas algumas propriedades do polietileno de alta densidade.

Tabela 1: Propriedades estruturais do polietileno de alta densidade [9,11]

Propriedades do PEAD	
Comprimento médio molecular (unidade CH ₂)	7000 ~ 14000
Número de cadeias ramificadas (por 1000 cadeias)	<5
Grau de cristalinidade (%)	>90
Temperatura de fusão da parte cristalina - T _m (°C)	135
Temperatura de transição vítrea - T _g (°C)	-120

Devido ao baixo grau de ramificações e, com isso, menor número de átomos de carbono terciários, é mais resistente à oxidação [15].

O polietileno é um excelente isolante elétrico com pequena condutividade elétrica, a qual pode ser causada por impurezas introduzidas durante o processo de polimerização. Tais impurezas promovem a mobilidade de íons que dará origem à pequena condução iônica. Pela sua característica apolar a constante dielétrica é relativamente pequena e quase independente da frequência do campo elétrico e da temperatura. O fator de dissipação, conhecido como $\tan \delta$, é da ordem de 10^{-3} caracterizando assim o polietileno como um excelente isolante elétrico. O polietileno de alta densidade suporta um elevado campo elétrico e sua rigidez dielétrica pode atingir valores da ordem de 45 a 100 MV/m [16, 17].

As propriedades mecânicas de um polímero mostram forte dependência com a temperatura e são determinadas principalmente pelas regiões amorfas, nas quais ocorrem interações intermoleculares do tipo van der Waals. Abaixo de T_g o polietileno se comporta como vidro com alto valor de módulo de Young

e acima de T_g existe um considerável aumento da flexibilidade das cadeias ou movimento micro-browniano. As propriedades mecânicas também são influenciadas pelo seu peso molecular, teor de ramificações, estrutura morfológica e da orientação [11,15, 35]. Na Tabela 2 são apresentadas algumas propriedades elétricas e mecânicas do polietileno de alta densidade.

Tabela 2: Propriedades elétricas e mecânicas do polietileno de alta densidade [11,15,35].

Propriedades do PEAD	
Campo elétrico de ruptura (kV/mm)	45 a 100
Permissividade (em 1 MHz)	2,3
Resistividade elétrica superficial (Ω)	10^{15}
Resistividade elétrica volumétrica ($\Omega.cm$)	5×10^{17}
$\tan \delta$ (medida em 1 MHz)	10^{-3}
Densidade (g/cm^3)	0,95
Coefficiente de expansão térmica linear ($\times 10^6/K$)	150
Resistência à tração (N/mm^2)	15
Módulo de elasticidade (kN/mm^2)	0,7

O processamento do polietileno normalmente é realizado a temperaturas de 150° C e 250°C, o que pode causar degradação térmica do polímero e conseqüentemente perdas de algumas propriedades. A proteção térmica durante o processo pode ser obtida através da utilização de antioxidantes, que normalmente são fenóis de médio e alto peso molecular [12].

3.3 ADITIVO ANTIOXIDANTE

Os antioxidantes são utilizados para inibir ou diminuir a velocidade de degradação oxidativa de um polímero, seja no processamento ou na sua vida útil. O antioxidante pode funcionar pela interceptação de radicais livres ou pela decomposição de hidroperóxidos em produtos estáveis e, dependendo do modo de ação, são classificados em antioxidantes primários e secundários. Os antioxidantes primários agem na desativação de radicais livres e os secundários atuam na desativação ou decomposição dos hidroperóxidos [18, 19].

O Irganox 1010 é um antioxidante primário fenólico que combate a degradação molecular, principalmente pelo processo termo-oxidativo e degradação térmica. O Irganox 1010 pode ser aplicado em poliolefinas, como o polietileno e o polipropileno. Este composto possui ainda boa compatibilidade, alta resistência à extração, baixa volatilidade e pode ser ainda utilizado em combinações com outros aditivos. A sua estrutura é apresentada na Figura 3 [20].

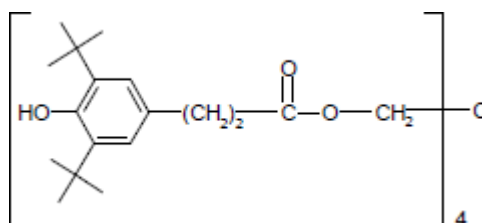


Figura 3: Estrutura do Irganox 1010 [20].

3.4 LUMINESCÊNCIA

Luminescência é o fenômeno relacionado à disposição que determinadas substâncias apresentam em converter certos tipos de energia em emissão de radiação eletromagnética. A luminescência pode ser observada em todas as fases da matéria, líquida sólida ou gasosa e, em compostos orgânicos e inorgânicos. A radiação eletromagnética emitida por um material

luminescente ocorre usualmente na região do visível, porém pode acontecer com menor frequência na região do ultravioleta ou infravermelho [21].

Os fenômenos da luminescência são divididos em cinco tipos: eletroluminescência, catodoluminescência, termoluminescência, quimiluminescência e fotoluminescência. Onde a fotoluminescência é representada por dois fenômenos, a fosforescência e a fluorescência. O que difere cada fenômeno é a energia de excitação utilizada [21, 23].

Na fotoluminescência ocorre emissão de radiação eletromagnética na forma de fótons, após este ter sido excitado no seu estado fundamental por outra onda eletromagnética. A onda eletromagnética irradiada no processo fotoluminescente tem em regra o comprimento de onda maior do que a onda eletromagnética que causou esta luminescência e a frequência emitida por esse fóton esta relacionada diretamente com o material que este compõe, pois é resultante de uma transição eletrônica [22, 23, 24].

Na fluorescência as transições de energia eletrônica não envolvem a mudança de spin eletrônico, onde o spin do elétron no orbital excitado mantém sua orientação original, como consequência o tempo de vida do fenômeno fluorescente é curto, quase que cessando imediatamente após a exposição à onda eletromagnética, em alguns estudos esse tempo é menor que 10^{-5} s. Já no material fosforescente há uma mudança de spin eletrônico, ou seja, a orientação do elétron que foi promovido ao estado excitado é invertida, a qual faz a radiação durar por um período maior [23, 25].

A excitação do sistema é um pré-requisito para a emissão de luminescência. Assim, um material excitado apresenta elétrons ocupando um nível de energia elevado, acima das condições de equilíbrio. Como os elétrons excitados estão em uma posição instável, eles fazem uma transição para um nível de energia mais baixa a fim de alcançarem o equilíbrio. Desta forma, toda ou parte da diferença de energia entre os níveis pode ser eliminada na forma de radiação eletromagnética [22].

Na Figura 4 é apresentado o processo de excitação e de emissão de um material fotoluminescente, onde o E_0 é o estado fundamental e os níveis E_1 a E_5 são os estados excitados. Na ausência de energia de excitação somente o

nível E_0 é ocupado. Após a incidência de uma onda eletromagnética os elétrons são ativados para o nível E_5 . Nota-se que os intervalos de energia entre os níveis E_2 e E_5 são pequenos, enquanto o intervalo de entre E_1 e E_2 é grande. Se o intervalo entre o nível excitado e o mais próximo for pequeno, o material excitado apresenta um decaimento não radiativo para emissão de fótons, liberando esta energia na forma de calor. A radiação eletromagnética que é resultante de um decaimento radiativo de um nível superior para um estado fundamental pela emissão de um fóton só ocorre quando o intervalo para o nível mais baixo está acima de um valor crítico. Quando o elétron é excitado para o nível E_5 este perde energia até atingir o nível E_2 , como o intervalo do nível E_2 para E_1 está acima do valor crítico, então o elétron decai radiativamente do nível E_2 , emitindo um fóton [21, 23].

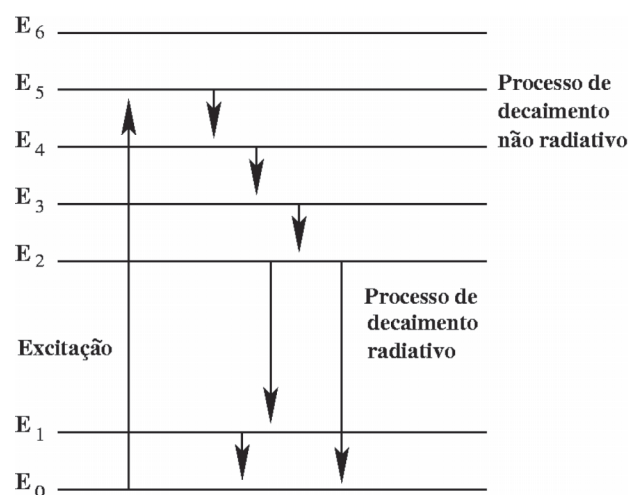


Figura 4: Processo de excitação e emissão para um material fotoluminescente [21, 23].

Os materiais capazes de realizar esse fenômeno pertencem a um grupo composto por dezessete elementos químicos com características semelhantes, conhecidos como "*Terras raras*". Alguns desses elementos, quando combinados com determinados compostos, podem se tornar fotoluminescentes, se expostos a raios UV com um comprimento de onda específico. Das "*terras raras*", destacam-se três materiais (Figura 5), o térbio, que emite luz verde, o európio capaz de emitir luz vermelha e o túlio que fornece a luz azul [27].

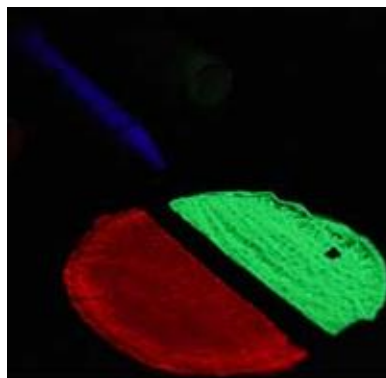


Figura 5: Os três principais elementos de “*terras raras*”, o térbio que emite luz verde, o európio capaz de emitir luz vermelha e o túlio que fornece a luz azul [25].

3.5 MODELOS DE ENVELHECIMENTO

Os equipamentos de proteção coletiva utilizados no setor elétrico estão submetidos a esforços extremos, tais como esforço elétrico, mecânico, aquecimento entre outros. Esses esforços implicam em processos de envelhecimento e degradação do material, normalmente irreversíveis [27].

Os parâmetros considerados como fatores de envelhecimento são a temperatura, fatores ambientais e o esforço elétrico e mecânico. O envelhecimento pode ser causado por um único fator ou por múltiplos fatores. O polietileno é vulnerável a vários agentes naturais, tais como: altas temperaturas, oxidação, radiação ultravioleta, umidade, campo elétrico, entre outros [26, 27].

A degradação sempre está relacionada ao rompimento de uma ligação química covalente, seja ela na cadeia principal ou na cadeia lateral. Este rompimento vai gerar espécies reativas, geralmente radicais livres, que serão responsáveis pela propagação do processo [19].

Para tentar buscar uma relação entre os envelhecimentos realizados no laboratório com os níveis de envelhecimento em campo é apresentado na sequência um método de envelhecimento.

3.5.1 Envelhecimento térmico

Este tipo de envelhecimento ocorre quando o sistema elétrico está sujeito a elevadas temperaturas, onde os mecanismos a ele associados são termicamente ativados, tais como polimerização, despolimerização, oxidação, quebra de cadeias e ligações. A exposição ao calor é usada para acelerar os processos de degradação [27].

A temperatura de degradação térmica dependerá da energia das ligações químicas que constitui o polímero. Esta energia de ligação é influenciada pelos substituintes ao longo da cadeia, pelo número de ramificações da cadeia polimérica e pela presença ou não de co-monômeros [19].

Os altos níveis de insaturação nas cadeias estruturais dos polímeros os tornam muito sensíveis à oxidação, principalmente em temperaturas mais elevadas, o que resulta em uma baixa resistência ao envelhecimento acelerado pelo calor. Uma maneira de aumentar-se a resistência do material a esse envelhecimento é adicionando à matriz polimérica aditivos antioxidantes [27,28].

3.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS

A maioria dos materiais poliméricos é utilizada em função de possuir custo economicamente viável, sendo assim, as propriedades mecânicas passam a ter um papel de extrema importância. A compreensão da alteração destas propriedades ao longo do tempo é importante para a completa aplicabilidade destes materiais poliméricos [29].

Os principais fatores que afetam as propriedades mecânicas dos polímeros são [11]:

- Peso Molecular;
- Entrecruzamentos ou ramificações das cadeias;
- Grau de cristalinidade e morfologia dos cristais;

- Plastificação;
- Orientação Molecular;
- Polaridade.

Além dos fatores estruturais e moleculares listados acima, condições ambientais e variáveis externas são importantes para determinar o comportamento mecânico, tais como:

- Temperatura;
- Tempo, frequência, taxa de esforço ou deformação;
- Pressão;
- Amplitude de esforço ou deformação;
- Tipo de deformação;
- Tratamento térmico ou histórico térmico;
- Natureza da atmosfera vizinha, especialmente constituintes químicos desta.

Os materiais poliméricos possuem grande dependência com relação à temperatura e deformação se comparados a outros materiais como, por exemplo, os metais. Essa dependência das propriedades mecânicas com a temperatura esta diretamente associada ao comportamento visco-elástico do polímero [29,30].

De forma bastante geral os materiais são classificados como possuindo comportamento elástico e viscoso. O comportamento será elástico se o material apresentar comportamento que segue a lei de Hooke, ou seja, a deformação é diretamente proporcional à força aplicada e vice-versa. Os materiais viscosos deverão seguir o comportamento previsto pela lei de Newton, que determina que a tensão e a taxa de cisalhamento do material estão relacionadas por meio da viscosidade do material, a qual é uma característica do mesmo [27].

Os materiais poliméricos apresentam um comportamento elástico e viscoso, ou seja, apresentam um comportamento visco-elástico. A viscoelasticidade em polímeros é semelhante ao comportamento dos líquidos e

é proporcional à força aplicada. Em sistemas viscosos todo o trabalho realizado sobre o sistema é dissipado na forma de calor, onde em sistemas elásticos todo o trabalho é armazenado na forma de energia potencial, como em molas deformadas. Esta natureza dual dos polímeros torna seu comportamento complexo e ao mesmo tempo interessante.

Para a maioria dos materiais poliméricos, suas características mecânicas são muito sensíveis à taxa de deformação mecânica, à temperatura e à natureza química do ambiente. Devido à variedade de polímeros com estrutura química e morfologia diferentes podem ser encontrados comportamentos de tensão deformação bastante diversos, como pode ser visto na Figura 6.

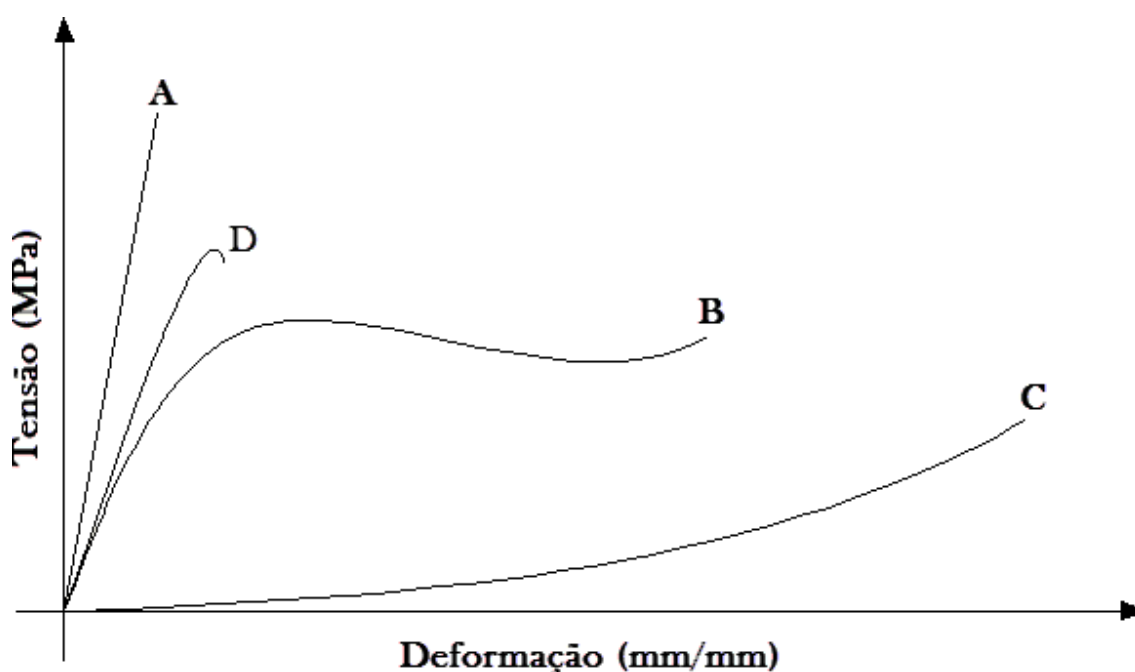


Figura 6: Curvas de tensão x deformação de vários materiais poliméricos, (A) material polimérico frágil, (B) material termofixos, (C) materiais elastoméricos, (D) termofixos abaixo de T_g [27].

A curva A mostra o comportamento de um material polimérico frágil. Percebe-se neste gráfico que o material deforma elasticamente até o momento em que ocorre a ruptura deste, sendo sua deformação bastante reduzida. Exemplo destes materiais poliméricos é o poliéster, a baquelite, o epóxi e a fibra de vidro. A curva B mostra o comportamento de um material plástico, sendo muito semelhante ao comportamento de muitos materiais metálicos. Estes materiais possuem um comportamento inicial elástico, seguido por uma

região de escoamento e uma região de deformação plástica, região onde ocorre a ruptura do material. Exemplos de materiais poliméricos que apresentam esse comportamento são os polímeros termofixos que possuem temperatura de operação acima de sua temperatura de transição vítrea, como o polietileno entre outros. Esses mesmos materiais, se estiverem operando numa região de temperatura abaixo de sua temperatura de transição vítrea, apresentará uma curva tensão deformação como mostra a curva D do gráfico. A curva C mostra o comportamento dos materiais poliméricos conhecidos como elastômeros, entre os quais se pode citar a borracha natural, nitrílica entre outras [27, 29, 30].

3.7 PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS DIELÉTRICOS

Os materiais dielétricos são definidos segundo Maxwell como os meios em que podem ocorrer simultaneamente os processos de condução e indução elétrica. Sendo assim, quando um material dielétrico está sujeito a um campo elétrico aplicado as distribuições de cargas moleculares e atômicas sofrem alterações em suas posições de equilíbrio, onde as cargas positivas e negativas de modulo q são separadas por um distancia l , gerando assim os dipolos elétricos. O momento do dipolo induzido $\vec{\mu}$ é dado por [27, 35]:

$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{l} \quad (1)$$

O material dielétrico quando submetido sobre a ação do campo elétrico pode originar dipolos induzidos ou orientação de dipolos elétricos permanentes, dando origem assim no material uma polarização elétrica. Para materiais isotrópicos, homogêneos e lineares a polarização elétrica induzida \vec{P} é relacionada linearmente com o campo elétrico \vec{E} e expressada por:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot \chi \cdot \vec{E} \quad (2)$$

onde ε_0 é a permissividade no vácuo e χ é a susceptibilidade elétrica do material. A polarização dielétrica pode ser determinada experimentalmente através da medida da densidade de corrente \vec{J} , que é a taxa da variação da polarização \vec{P} no tempo, ou seja [35]:

$$\vec{J}(t) = \frac{d\vec{P}(t)}{dt} \quad (3)$$

Os mecanismos responsáveis pela polarização dos materiais dielétricos podem estar relacionados à orientação de dipolos permanentes, pelo deslocamento de distribuições de cargas e ainda pela descontinuidade de fase no material, como os listados a seguir [27, 31]:

- i. *Polarização eletrônica (P_e):* Ocorre devido ao deslocamento da nuvem eletrônica em relação ao núcleo do átomo e acontece num intervalo de tempo inferior a 10^{-15} segundos. Este mecanismo é independente da temperatura e a polarização eletrônica compõe a polarização rápida. O momento de dipolo pode ser obtido por:

$$P_e = N_e \alpha_e E_l \quad (4)$$

onde N_e é a população de átomos, α_e é a polarizabilidade eletrônica e E_l o campo elétrico local no dipolo.

- ii. *Polarização atômica (P_a):* Também conhecida como polarização iônica ou molecular, é o resultado de um deslocamento mútuo entre íons constituintes da molécula. Acontece para intervalos de tempo da ordem de 10^{-13} segundos, sendo praticamente independente da temperatura. A polarização atômica também compõe a polarização rápida. O momento de dipolo é obtido por.

$$P_a = N_a \alpha_a E_l \quad (5)$$

onde N_a é a população de atômica, α_a é a polarizabilidade atômica e E_l o campo elétrico local no dipolo.

- iii. *Polarização dipolar (P_d):* Conhecida como polarização orientacional, é formada pela orientação dos dipolos permanente presentes no dielétrico, na direção do campo aplicado. Este fenômeno gera uma dissipação de energia a qual dependerá da relaxação dos dipolos. O processo é lento, pois acontece em um intervalo de tempo da ordem de 10^{-6} segundos e depende fortemente da temperatura. A polarização orientacional faz parte da polarização lenta. O momento de dipolo é obtido por:

$$P_d = N_d \alpha_d E_l \quad (6)$$

onde N_d é a população de dipolos, α_d é a polarizabilidade dipolar, dada por $\alpha_d = p^2 / 3kT$, sendo p o momento dipolar da molécula, k a constante de Boltzmann e T a temperatura em Kelvin.

- iv. *Polarização interfacial:* Também chamada de Efeito Maxwell-Wagner ocorre nas descontinuidades de fases, materiais heterogêneos, vazios e impurezas. Isso ocorre devido às diferentes condutividades e permissividades das regiões, ocorrendo à formação de cargas espaciais nas interfaces dessas regiões. Este modelo de polarização contribui para a polarização lenta.

Em caráter qualitativo é possível descrever a polarização interfacial da seguinte maneira:

- a. Na baixa frequência as cargas interfaciais podem ser consideradas em estado de quase equilíbrio estático com o campo elétrico em cada instante. Deste modo os momentos de dipolo acompanham o campo elétrico com uma dissipação de energia desprezível.
- b. Em frequências elevadas às separações de cargas acumuladas nas interfaces, por não acompanharem o campo elétrico

instantaneamente, podem ser muito pequenas, e novamente tem uma baixa dissipação de energia.

- c. Em frequências intermediárias a diferença de fase entre os momentos de dipolos e o campo elétrico pode ser apreciável, e em consequência, a dissipação de energia não é mais desprezível, contribuindo para a perda dielétrica do material.

- v. *Polarização por cargas espaciais nos eletrodos:* Aparece na interface dielétrico-eletrodos. Ocorre quando os portadores de cargas (íons ou elétrons) se movem em direção aos eletrodos, não sendo neutralizados eletricamente devido às imperfeições do contato dielétrico-eletrodo, havendo desta forma um acúmulo de carga nos eletrodos, distorção do campo elétrico e aumento de perdas e da permissividade relativa [32].

- vi. Homocargas e heterocargas: Ambas surgem do movimento de cargas elétricas espaciais. A homocarga é atribuída ao efeito de superfície que envolve a transferência de cargas através da interface dielétrico-eletrodo, possui a mesma polaridade que o campo elétrico aplicado e é gerada por campos elétricos relativamente baixos. Já as heterocargas são provenientes do deslocamento de portadores de carga no interior do dielétrico, sendo responsável por uma polarização volumétrica, que pode ou não ser uniforme. As heterocargas são caracterizadas por possuírem polaridade contrária ao campo elétrico aplicado e é gerada por campos elétricos intensos. Sabe-se também que a condução e a relaxação dipolar que conduzem o decaimento das homocargas e heterocargas são ativadas por processos térmicos. Na curva de despolarização apresentada na Figura 7, observa-se a mudança da densidade superficial de carga em um material que possuem apenas heterocargas e outro que possui heterocargas que decaem e revelam a presença de homocargas [27,33].

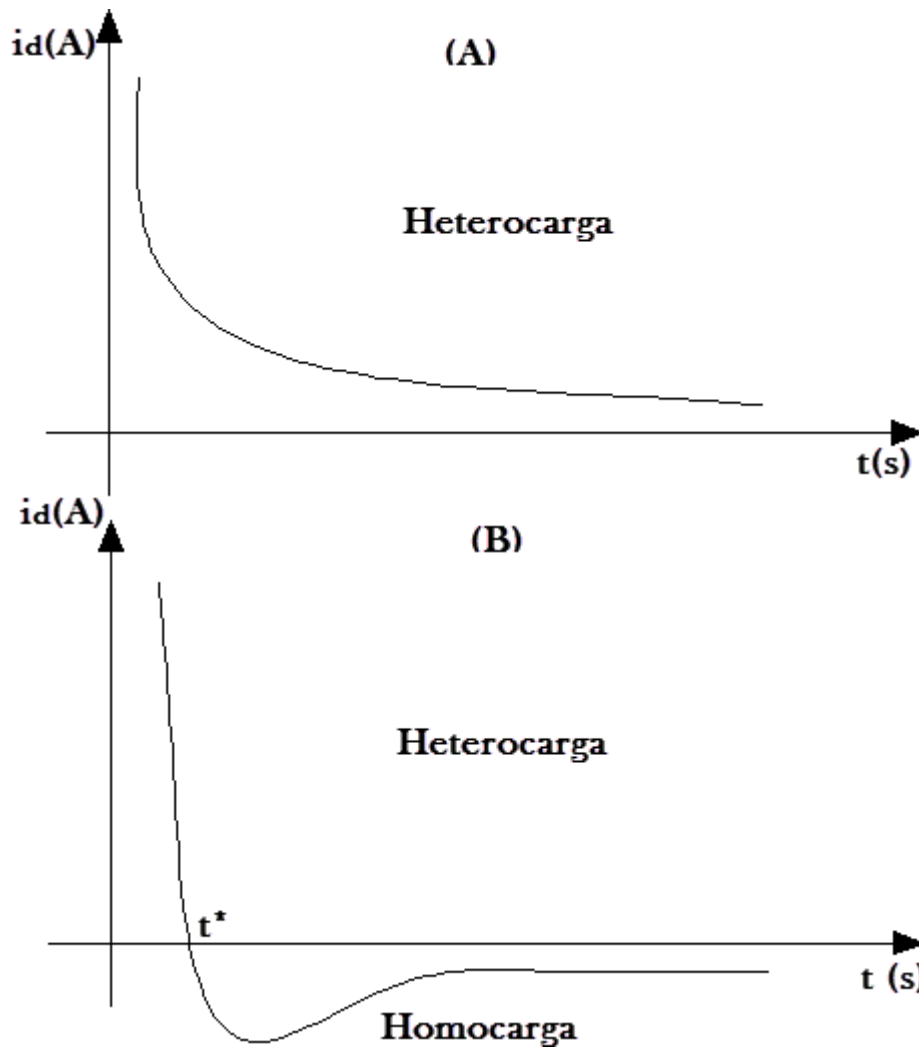


Figura 7: Representação da mudança na densidade de carga na superfície durante e medida de despolarização, t^* é o tempo em que ocorre a transição de heterocargas para homocargas, (A) heterocargas e (B) Homocargas [35].

3.8 RESPOSTA DIELÉTRICA NO DOMÍNIO DO TEMPO

A função resposta dielétrica $\phi(t)$ caracteriza a resposta do meio dielétrico a determinadas excitações elétricas. Em situações não estáticas o campo elétrico varia no tempo através de três funções, função delta, função degrau e função harmônica. A função $\phi(t)$ deve satisfazer as seguintes condições [27,34,35]:

- i. Primeiro deve-se respeitar o princípio da causalidade, ou seja:

$$\phi(t)=0 \text{ Para } t < 0$$

- ii. Segundo deve-se considerar que não existe polarização permanente no sistema,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \phi(t) = 0$$

- iii. E por ultimo a integral $\int_0^{\infty} \phi(t) dt$ deve ser finita.

Assumindo a validade do principio da superposição, a qual estabelece que a resposta da excitação consecutiva seja a soma das respostas para cada excitação individual, a polarização $P(t)$ é determinada por:

$$P(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t \phi(t - \tau) E(\tau) d\tau \quad (7)$$

O significado físico da equação (7) é de que o material dielétrico possui um efeito memória, ou seja, o valor da atual polarização em um instante t dependerá das variações e dos valores do campo elétrico aplicado no passado. Considerando-se um campo elétrico aplicado na forma de uma função degrau, onde:

$$\begin{aligned} E(t) &= 0 & \text{para } t < 0 \\ E(t) &= E_0 & \text{para } t > 0 \end{aligned}$$

A polarização da equação (7) pode ser expressa por:

$$P(t) = \varepsilon_0 E_0 \int_0^t \phi(\tau) d\tau \quad (8)$$

A densidade de corrente de carga $J_C(t)$ que flui através do dielétrico é dada por:

$$J_C(t) = \varepsilon_0 E_0 [\delta(t) + \phi(t)] + \sigma_0 E_0 \quad (9)$$

onde $\sigma_0 E_0$ é a densidade de corrente de condução, a função $\delta(t)$ é a resposta instantânea da polarização eletrônica ou iônica e a parte $\varepsilon_0 E_0 \phi(t)$ representa a densidade de corrente de absorção.

A função resposta dielétrica $\phi(t)$ pode ser definida como sendo a resposta dielétrica provocada pela variação do campo elétrico da forma de função degrau.

É necessário estabelecer a diferença fundamental entre processos que originam a corrente de absorção e a corrente de condução. A corrente de absorção surge da variação da polarização do dielétrico provocado pelo campo elétrico e deve ser nula em tempos infinitos. Já a corrente de condução é ocasionada pelo movimento de cargas livres através do material dielétrico.

Se após um longo intervalo de tempo o campo elétrico é removido abruptamente do material dielétrico, será observado neste uma corrente de descarga $i_d(t)$, com a mesma forma funcional da curva de corrente de carga, porém, com sinais opostos e sem a participação da corrente de condução. Este resultado é uma consequência do princípio da superposição. A medida de corrente de descarga é uma maneira formal de determinar a função resposta $\phi(t)$, pois ela não contém a corrente de condução. Na Figura 8 observa-se a curva de corrente de carga e descarga, também muito conhecida como curva de polarização e despolarização.

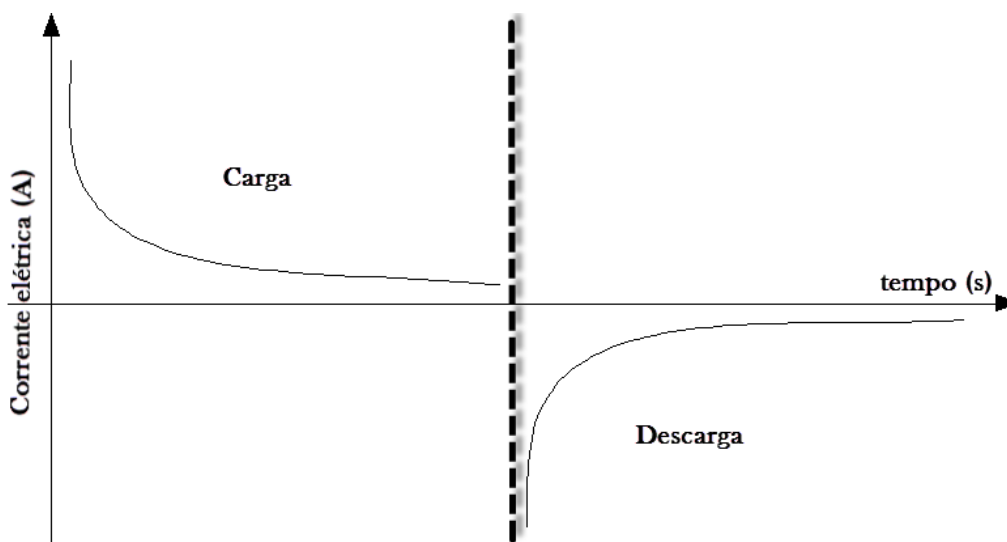


Figura 8: Representação das correntes de carga e descarga em um material dielétrico [35].

A corrente de despolarização $i_d(t)$ é dada por [27]:

$$i_d = C_0 U_0 \phi(t) \quad (10)$$

onde C_0 é a capacitância geométrica da amostra, U_0 é a tensão de polarização aplicada na amostra e $\phi(t)$ é a função resposta do material.

3.9 RESPOSTA DIELÉTRICA NO DOMÍNIO DA FREQUÊNCIA

Aplicando a transformada de Fourier na equação (7) obtém-se que:

$$P(\omega) = \varepsilon_0 \chi(\omega) E(\omega) \quad (11)$$

onde $P(\omega)$ e $E(\omega)$ são respectivamente as transformadas de Fourier da polarização e do campo elétrico dependentes do tempo e ω é a frequência angular ($\omega = 2\pi f$). Já a função susceptibilidade depende da frequência $\chi(\omega)$ e é definida através da transformada da função resposta $\phi(t)$, como:

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega) = \int_0^{\infty} \phi(t) e^{-i\omega t} dt \quad (12)$$

onde a parte real $\chi'(\omega)$ fornece a amplitude da polarização e a parte imaginária $\chi''(\omega)$ está relacionada com as perdas dielétricas, dissipação de energia [35,37,38].

Como as medidas dielétricas são normalmente realizadas em amostras no formato de capacitor plano de placas paralelas de área A e distância entre placas d , tem-se a capacitância geométrica do dispositivo igual a [15,27,35]:

$$C_0 = \frac{\varepsilon_0 A}{d} \quad (13)$$

A capacitância do capacitor será:

$$C = \varepsilon C_0 \quad (14)$$

Supondo que sobre as armaduras do capacitor seja aplicada uma tensão alternada da forma de $V = V_0 e^{i\omega t}$, a capacitância será uma quantidade

complexa, composta de uma parte real e uma imaginária, correspondentes diretamente a parte real e imaginária da permissividade complexa, logo [27]:

$$C(\omega) = C'(\omega) - iC''(\omega) \quad (15)$$

$$C(\omega) = \frac{A}{d} [\varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)] \quad (16)$$

$C'(\omega)$ é a parte real da capacitância e $C''(\omega)$ é a parte imaginária que representa a componente de perdas dielétricas. O fator de perdas dielétricas pode ser definido como:

$$\tan \delta = \frac{C''(\omega)}{C'(\omega)} = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \quad (17)$$

Onde ε' é a componente de perdas e ε'' permissividade dielétrica do material.

3.10 MODELO DE RELAXAÇÃO DIELÉTRICA - JONSCHER

Para se realizar o ajuste das correntes de despolarização a modelos teóricos, com o objetivo de se obter informações sobre os mecanismos de relaxação dielétrica dos materiais, apresenta-se neste capítulo uma revisão sobre a teoria e modelo desenvolvido por Jonscher, conhecida como teoria de relaxação universal. É importante ressaltar que existem outros modelos, como por exemplo Debye, Curie-Hopkison-von Schweidler, Cole-Cole, Cole-davidson, Havriliak-Negami, Fuoss-Kirkwood, Williams Watts, Weron, Dissado e Hill dentre outros, e teorias de relaxação que podem ser aplicados aos materiais, sendo que algumas se adaptam melhor a certos materiais e outras a outro grupo de materiais [34].

Segundo Jonscher, o comportamento de todos os dielétricos sólidos segue uma lei “universal” caracterizada por duas potências fracionais independentes, uma acima e outra abaixo da frequência de pico ω_p . Sendo assim a susceptibilidade pode ser expressa por dois parâmetros [34; 35]:

$$\chi''(\omega) = \tan\left(\frac{m\pi}{2}\right) * [\chi(0) - \chi'(\omega)] \propto \omega^m \quad (18)$$

para $\omega \ll \omega_p$

$$\chi''(\omega) = \cot\left(\frac{n\pi}{2}\right) * \chi'(\omega) \propto \omega^{n-1} \quad (19)$$

para $\omega \gg \omega_p$

os expoentes n e m são dados no intervalo entre zero e um.

Uma implicação das equações (18) e (19) é que na região de alta frequência a parte real e imaginária da susceptibilidade mantém uma razão constante e independente da frequência:

$$\frac{\chi''(\omega)}{\chi'(\omega)} = \cot\left(\frac{n\pi}{2}\right) \quad (20)$$

Portanto, na representação gráfica log-log $\chi'(\omega)$ e $\chi''(\omega)$ comportam-se como duas linhas paralelas na região de alta frequência [35; 36].

Jonscher propôs ainda uma combinação entre as leis de potência (equação (18) e equação (19)) para propor uma equação empírica válida para as regiões abaixo e acima da frequência de pico ω_p , onde é expressa por [35; 37]:

$$\chi''(\omega) \propto \frac{1}{\left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^{-m} + \left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^{1-n}} \quad (21)$$

Outro comportamento do dielétrico apresentado por Jonscher é chamado de dispersão em baixa frequência (*LFD – Low Frequency Dispersion*) ou processo Quase-DC (QDC). O processo QDC pode ser encontrado em sistemas dominados por portadores eletrônicos ou iônicos. Como característica deste processo nenhum pico de perda é visualizado. Verifica-se ainda o aumento progressivo de $\chi'(\omega)$ e $\chi''(\omega)$ com o decréscimo da frequência e este comportamento obedece a equação (19) na região abaixo da frequência crítica

ω_c , com o expoente $n \rightarrow 0$. Consequentemente de acordo com a equação (20) na região abaixo de ω_c o dielétrico apresenta grandes perdas. Na região da frequência crítica ocorre a transição do expoente n , pois este passa a assumir valores maiores, $n \rightarrow 1$. O processo QDC pode ser então representado na forma [15,35]:

$$\chi'(\omega) \propto \chi''(\omega) \propto \omega^{n_2-1} \quad (22)$$

para $\omega \ll \omega_c$

$$\chi'(\omega) \propto \chi''(\omega) \propto \omega^{n_1-1} \quad (23)$$

para $\omega \gg \omega_c$

Jonscher discute outra resposta dielétrica a qual é denominada perda plana ou processo “*Flat-Loss*”. Neste caso a perda dielétrica é quase independente da frequência, pois o expoente $n \rightarrow 1$ e este comportamento é observado em sistemas com perdas muito baixas [34,35,37].

No domínio do tempo Jonscher considera que devido ao princípio da superposição, a corrente de descarga não tende a um valor zero em um intervalo de tempo suficientemente longo [37,38]. A resposta dielétrica no domínio do tempo, que envolve os processos dipolares e QDC, representada pela corrente de descarga em função do tempo é dada pela dependência [35]:

$$i_d(t) \propto t^{-s} \quad \text{para } 0 < s < 2 \quad (24)$$

Onde o expoente s apresenta os valores da Tabela 3 para intervalos de tempos curtos e tempos longos.

Tabela 3: Valores do expoente s [15,34,35]

Sistema	Tempos Curtos ($t \ll 1/\omega_{cp}$)	Tempos Longos ($t \gg 1/\omega_{cp}$)
Dipolos	$s = n$	$s = 1 + m$
Cargas		$s = 1 - p, p \ll 1$
Proximo de Debye	$s \rightarrow 0$	$s \rightarrow 2$
Debye	$e^{-\omega t}$	

Como pode ser visualizado na Tabela 3 a resposta dipolar e o processo QDC apresentam o mesmo comportamento em pequenos tempos ($t \ll 1/\omega_{CP}$). Por outro lado, para longos tempos ($t \gg 1/\omega_{CP}$) sistemas dipolares mostram uma rápida dependência com o tempo enquanto que os sistemas dominados por portadores (processo QDC) apresentam uma lenta dependência com o tempo (Figura 9) [37, 38].

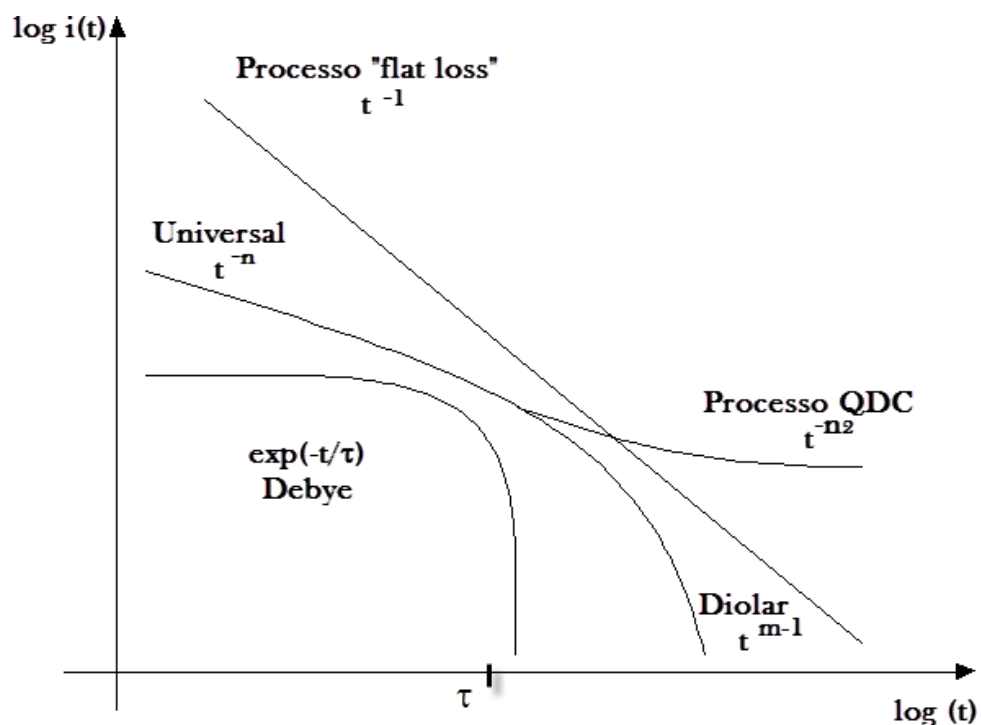


Figura 9: Representação da resposta dielétrica universal no domínio do tempo correspondentes ao pico de perda dipolar e ao processo QDC, incluindo um processo de “flat loss” e uma resposta exponencial de Debye [35].

Para o ajuste dipolar no tempo, Jonscher propôs a função apresentada a seguir:

$$f(t) = \frac{A}{(t^n + t^{m+1})} \quad (25)$$

A equação (25) pode ser também separada por duas potências fracionárias independentes:

$$f'(t) = \frac{A}{(t^n)} \quad (26)$$

$$f''(t) = \frac{A}{(t^{m+1})} \quad (27)$$

Onde a equação (26) é aplicada para tempos baixos, nesta região a predominância de dipolos respondendo. Para tempos altos a equação (27) prevalece, e nesta região os portadores de carga respondem. Os valores dos índices n e m são dados no intervalo entre 0 e 1. Onde $n \rightarrow 1$ e $m \rightarrow 0$ representa um material com maior número de dipolos respondendo, porém não significa a ausência de portadores de carga, pois há a predominância da resposta dipolar. No caso onde os índices $n \rightarrow 1$ e $m \rightarrow 1$ representa um material com dipolos e portadores de carga respondendo. No material com predominância de portadores de carga o índice $n \rightarrow 0$ e o índice $m \rightarrow 1$, nota-se que o índice n tendendo a zero não significa ausência de dipolos, mais que esses mecanismos não obtiveram energia suficiente para se orientarem com o campo elétrico aplicado, implicando em dipolos com maior interação entre eles ou com as estruturas do material [34,37].

3.11 CORRENTE ELÉTRICA DE DESPOLARIZAÇÃO TERMICAMENTE ESTIMULADA - TSDC

Essa técnica é utilizada para estudos de propriedades elétricas em sólidos e consiste em medir a corrente de despolarização de uma amostra que foi previamente polarizada em condições controladas. A corrente elétrica obtida

está relacionada com as propriedades morfológicas e estruturais do material e também de suas características elétricas. Em geral, a corrente elétrica é obtida em função da temperatura e apresenta picos de corrente a medida que a temperatura aumenta, esse gráfico é chamado de termograma [15,35,41,56].

A medida é realizada inicialmente com a aplicação de um campo elétrico contínuo na amostra em forma de capacitor de placas paralelas a uma temperatura de polarização T_p por um intervalo de tempo t_p . Na sequência, ainda sob a ação do campo elétrico, a amostra é resfriada a uma taxa constante até uma temperatura T_0 , e isotermicamente a amostra é colocada em curto-circuito por um período de tempo t_0 . Esse intervalo de tempo é para que ocorra uma despolarização e sejam eliminadas as correntes de absorção. Após esse período de curto-circuito a amostra passa a ser aquecida a uma taxa constante h até temperatura final T_f . O aquecimento faz com que surja uma corrente elétrica em função da temperatura [55,56].

Quando o material é resfriado sobre a ação do campo elétrico, até certa temperatura, na qual o material é despolarizado, todos os mecanismos que de alguma forma sofreram a ação do campo elétrico poderão responder ao serem termicamente ativados [39].

A polarização elétrica do material faz aparecer cargas elétricas nos eletrodos da amostra, adquirindo desta forma uma carga elétrica proporcional a polarização do material dielétrico. Desta forma, à medida que o material é aquecido a alteração na polarização da amostra altera o campo elétrico local e libera cargas elétricas dos eletrodos para o circuito externo, gerando a denominada corrente termicamente estimulada [15,41,55,56].

Quando há a desorientação dos dipolos, há o envolvimento de rotação dos pares de cargas positivas e negativas. Para que isso ocorra há a necessidade de fornecimento de energia, que nos sólidos é da ordem de eV, e, que neste experimento é fornecida pelo aquecimento. Essa energia é chamada de energia de ativação [15].

Se as diferenças entre as energias de ativação não forem significativas, é conveniente assumir uma distribuição contínua de energias de ativação, no qual todos os picos individuais se sobrepõem e fundem num amplo pico. Esses

picos são vistos como resultado da desorientação dos grupos laterais nos polímeros a baixa temperatura, que são os chamados picos β . Essas diferenças ocorrem em polímeros aquecidos a uma baixa taxa de temperatura (menores que 10 °C/min), quando os dipolos são desorientados pelo movimento dos segmentos da cadeia principal. Essa desorientação da origem aos picos γ , os quais são próximos à temperatura de transição vítrea do material [15,35].

Já os picos da região α em alta temperatura surgem devidos às cargas espaciais e são muito mais intensos que os picos β e γ . Isso ocorre, pois a despolarização por dipolos só necessita de rotação local, enquanto as cargas espaciais necessitam de um longo movimento dentro do material para que ocorra a neutralização [35,56].

Nas elevadas temperaturas surgem também os portadores de cargas termicamente ativados, que são responsáveis pela condutividade do material, que poderá ser iônica ou eletrônica. Nos polímeros atribuem-se a íons ou impurezas a condução ôhmica, pois os polímeros apresentam uma considerável condutividade acima de T_g , pois ocorre um aumento do volume livre do material e o movimento das cadeias é maior [55].

3.12 RELAXAÇÕES DIELÉTRICAS E MECÂNICAS OBSERVADAS NO POLIETILENO

O polietileno possui processos de relaxação em varias regiões de temperaturas, estas transições são classificadas em ordem alfabética e com o decréscimo da temperatura como α , β e γ , podendo existir ainda as transições α' e sub γ [15,56].

As transições α , β e γ do polietileno a 1 kHz ocorrem em torno das temperaturas de 77°C, -13°C e -113°C, respectivamente. Entretanto diferentes resultados e interpretações podem ser encontrados na literatura como pode ser visualizado na Tabela 4 [15,35].

Tabela 4: Relaxações moleculares observadas no polietileno [15,35,40].

Referência	Temperatura de transição (°C)			Técnica de medida
	α	β	γ	
Ranicar et al.	-	-26	-140	Diel.
Kashiwabara	-	-33	-133	Diel.
Ashcraft et al.	37	-4	-103	Diel.
Fischer et al.	-	-28	-133	Diel.
Das-gupta et al.	-	-70	-135	Diel.
Popli et al.	30~120	-40~10	-	Diel.
Legueza	75	-6	-128	Mec.
McCrum et al.	70	-15	-125	Mec.
Kalika et al.	30~120	-40~10	-150~120	Mec.
Stachurski et al.	30~120	-40~10	-150~121	Mec.
Tanaka et al.	30~120	-	-	Mec.

Todos esses processos de relaxação são atribuídos à desorientação dipolar, liberação de portadores de cargas presos nas armadilhas e associados aos movimentos descritos a seguir. A relaxação α é um processo composto por duas relaxações α e α' , as quais possuem diferentes energias de ativação. Os processos de relaxação na região de transição α são atribuídos a movimentos na fase cristalina, no PEAD ao movimento das cadeias dobradas na região cristalina e a relaxação α' tem-se discutido em alguns trabalhos que está associada ao movimento translacional dos segmentos da cadeia ao longo do eixo da cadeia dentro da rede cristalina [10,15,35].

O processo de relaxação β é devido aos movimentos primários na fase amorfa, possivelmente associada a movimentos de ramificações de cadeias e cadeias laterais, por esse motivo é pouco observado no PEAD [15,35].

Já a relaxação γ esta agregada a combinações de processos, sendo relacionadas com a migração de defeitos e movimento de reorientação da fase amorfa, movimentos manivela ou virabrequim. No PEAD esta relaxação está associada a região não cristalina do material e a defeitos na fase cristalina, e é restrito ao movimento da cadeia formada por menos que quatro grupos de CH_2 em sequência na cadeia que fazem parte [15,35,40,56].

3.13 RIGIDEZ DIELÉTRICA

Na presença de um campo elétrico elevado, os materiais dielétricos podem ter sua suportabilidade elétrica interrompida. Quando este fenômeno ocorre diz-se que houve a ruptura dielétrica do material, também conhecido com “*breakdown*”, e a tensão quando isto ocorre é chamada de tensão de ruptura do dielétrico, ou tensão de “*breakdown*” [41].

Na prática, a ruptura do dielétrico depende de uma série de fatores, estado físico, grau de pureza, grau de cristalinidade, defeitos mecânicos, material dos eletrodos, forma da amostra, temperatura, meio ambiente, maneira como é aplicado o campo elétrico (CC ou CA, rampa, pulso quadrado, impulso, etc.).

Para sólidos os valores usualmente observados variam no intervalo de 10^7 V/m até 5×10^8 V/m. Em escala atômica estes campos são muitos pequenos, por exemplo, o campo de 10^8 V/m, este desloca o próton com relação ao elétron de um valor da ordem de 0,1% do raio do átomo de hidrogênio. Este fato indica que, exceto em condições de laboratório, não deveríamos observar a ruptura de dielétricos. O “*breakdown*” elétrico é um fenômeno coletivo, pois depende da quebra de cadeia de varias moléculas, onde a energia é cedida aos átomos e moléculas constituintes do material por outras partículas, tais como elétrons e íons, os quais adquirem energia pela ação do campo elétrico aplicado [41].

A necessidade prática de se conhecer a tensão máxima que um material deve suportar por um longo tempo e sem falha leva ao conceito de rigidez dielétrica, que é definida como sendo a relação entre a tensão de ocorrência do

“*breakdown*” e a espessura do dielétrico. Uma distinção muito clara deve ser feita entre as medidas de rigidez dielétrica obtidas em laboratório e aquelas obtidas em campo, sobre o período de anos [41].

Devido a grande variância nos resultados observados nos experimentos de ruptura dielétrica, um número elevado de medidas se faz necessário, em particular quando pequenas diferenças são investigadas devido às modificações nos parâmetros experimentais, tais como, material do eletrodo, grau de cristalinidade, temperatura dentre outros fatores. Estas pequenas diferenças só podem ser justificadas como resultados se forem feitas uma rigorosa análise estatística [41].

A menos dos passos iniciais, o desenvolvimento do “*breakdown*” ocorre sempre com a dissipação local da energia pelos portadores de carga em forma de calor através dos modos vibracionais da rede do material. Os passos iniciais citados acima podem ser classificados dos seguintes modos: térmico, eletromecânico, eletrônico, causado por descargas em gases e “*breakdown*” em filmes finos [41].

Os valores da ruptura dielétrica no polietileno de alta densidade são muito discutidos na literatura, porém, os resultados obtidos variam da ordem de 45 kV/mm até 100 kV/mm. Credita-se essa variação aos modelos de realização dos ensaios, aos aditivos adicionados as amostras de polietileno e a inúmeros outros fatores já citados [11,15,42].

Com relação aos aditivos, estudos recentes têm mostrado que a adição de antioxidante ao polietileno de alta densidade aumenta substancialmente a rigidez dielétrica do polímero. Segundo autores, a redução do tamanho dos esferulitos proporciona um aumento da densidade da fase amorfa, resultando assim num menor livre caminho médio e conseqüentemente, menor velocidade dos portadores de carga [42].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Como as principais coberturas rígidas disponíveis no mercado são fabricadas de polietileno de alta densidade (PEAD), esse material foi utilizado com a adição de aditivo antioxidante irganox 1010 e um composto fotoluminescente, fosforescente ou fluorescente. O polietileno de alta densidade é fornecido em *pellets* e os aditivos fotoluminescentes são em *masterbatch* e veiculados em polietileno. Os dados dos materiais e seus respectivos fornecedores são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Dados dos materiais utilizados para preparação das formulações.

Componente	Nome comercial	Fornecedor
Polietileno de alta densidade (PEAD)	JV060U	Braskem
Fosforescente	16016/10	Colorfix
Laranja Fluorescente	17687/17	Colorfix
Antioxidante	Irganox®	Basf

4.1.1 Preparação das formulações

A mistura das amostras foi realizada através de um processo mecânico, utilizando um homogeneizador, modelo Draiz MH 100, fabricado pela MH Equipamentos (Figura 10). A homogeneização foi realizada por um período de vinte segundos em baixa rotação e trinta segundos em alta rotação. A cada homogeneização foram obtidos 100 g de material.



Figura 10: Homogeneizadora fabricada pela MH equipamentos modelo Draiz MH 100.

O fornecedor do aditivo fotoluminescente, recomenda a utilização de 2% de fosforescente ou fluorescente para o polietileno de alta densidade, porém, neste estudo foi também utilizada uma formulação com 8%. Esta porcentagem de “saturação” foi utilizada para verificar, em escalas maiores, o efeito do aditivo fotoluminescente nas propriedades mecânicas e elétricas. Este valor foi baseado numa pré-análise, onde se verificou as propriedades mecânicas e elétricas nas seguintes porcentagens: 4%, 6%, 8% e 10%. Como não se verificou uma diferença significativa entre as porcentagens de 6%, 8% e 10%, optou-se pelo valor intermediário. As formulações realizadas são apresentadas na Tabela 6 [43].

Tabela 6: Formulações preparadas no estudo.

Polietileno de alta densidade (PEAD) (% massa)	Fosforescente (% massa)	Fluorescente (% massa)	Antioxidante (% massa)
99,5	0	0	0,5
97,5	2	0	0,5
91,5	8	0	0,5
97,5	0	2	0,5
91,5	0	8	0,5

4.1.2 Confeção dos filmes finos

A partir das formulações apresentadas na Tabela 6, foram confeccionadas placas de filmes finos pelo processo de termoprensagem, e estes filmes foram utilizados para obtenção dos corpos de prova. Para o processo de fabricação dos filmes finos primeiramente foi realizado o recorte da massa polimérica obtida através do processo de homogeneização, em seguida esses pedaços menores foram colocados em uma forma de alumínio coberta com papel acetato para evitar a contaminação. A forma foi levada para a termoprensa hidráulica a temperatura de 150 °C, onde se aplica uma pressão de uma tonelada por cinco minutos, duas toneladas por dois minutos, quatro toneladas por dois minutos e seis toneladas por dois minutos. A forma então retirada e resfriada em contato com o ar e depois de resfriada retira-se o filme e recorta-se no tamanho de 100 mm por 100 mm. A espessura das amostras é da ordem de 0,20 mm. Na Figura 11 visualiza-se esse processo.



Figura 11: Processo de confecção dos filmes fino.

Para os ensaios elétricos em corrente elétrica contínua (CC) e corrente elétrica alternada (CA) foram confeccionadas quatro amostras para cada envelhecimento, ou seja, quatro amostras para serem envelhecidas termicamente a 70°C e quatro amostras para o envelhecimento térmico em 90°C.

4.1.3 Envelhecimento térmico

Para realizar o envelhecimento térmico das amostras foram utilizadas duas estufas, uma delas da marca Fanem modelo 320 SE e a outra comercializada pela empresa Deleo Equipamentos Laboratoriais, como mostra a Figura 12. As amostras foram envelhecidas termicamente pelo período de

sete e quatorze dias na estufa, com temperatura média de 70°C e 90°C. O envelhecimento térmico foi realizado conforme norma ASTM D5510-94 [44].



Figura 12: À esquerda estufa Fanem modelo 320 SE e à direita estufa comercializada pela Deleo equipamentos laboratoriais.

Nas amostras utilizadas nos ensaios elétricos CC e CA os envelhecimentos térmicos foram realizados sobre as mesmas amostras. Sendo assim, primeiramente foram realizados todos os ensaios elétricos e posteriormente as amostras foram submetidas ao envelhecimento térmico pelo período de sete dias nas respectivas temperaturas 70°C e 90°C. Após esse período de envelhecimento térmico, as amostras foram novamente submetidas aos mesmos ensaios elétricos CC e CA e novamente foram envelhecidas por mais um período de sete dias, totalizando assim quatorze dias.

Já para os ensaios mecânicos, tração mecânica e análise termodinâmica mecânica, foram envelhecidos dois filmes finos para cada temperatura e tempo de envelhecimento, ou seja, dois filmes finos para 70°C por sete dias e quatorze dias, dois para 90°C por sete dias e quatorze dias. Após o envelhecimento realizado a amostra foi recortada de acordo com o ensaio.

Como o eletrodo utilizado no ensaio de TSDC possui 30 mm de diâmetro, utilizou-se apenas uma amostra de filme fino para as medidas. Para o envelhecimento a amostra de filme fino foi recortada em quatro partes iguais de 50 mm por 50 mm e, posteriormente, foram realizados os envelhecimentos a 70°C por sete dias e quatorze dias e 90°C por sete e quatorze dias.

4.1.4 Metalização das amostras

As amostras utilizadas na medida da corrente elétrica de despolarização termicamente estimulada (TSDC) foram metalizadas para se obter um capacitor de placas paralelas. Em uma pré-análise, as amostras foram metalizadas em eletrodos de alumínio e ouro, e se verificou que, com os eletrodos de ouro a intensidade da resposta da corrente elétrica obtida no termograma é mais intensa. Sendo assim, utilizou-se o ouro como eletrodo.

A metalização foi realizada do seguinte modo: primeiramente as amostras foram cuidadosamente limpas com álcool isopropílico, e em seguida, em ambas as faces foram depositados eletrodos de ouro de 31 mm de diâmetro, sob vácuo. Para realização da metalização utilizou-se uma metalizadora a vácuo, da marca BAL-TEC modelo SCD 005 (Figura 13).



Figura 13: Metalizadora BAL-TEC modelo SCD 005.

4.2 ENSAIOS REALIZADOS

4.2.1 *Ensaio de tração*

Para o ensaio de tração mecânica, foram recortados dos filmes finos corpos de prova tipo tiras com 100 mm x 10 mm, conforme norma ASTM D 6385 [45]. O equipamento utilizado foi um INSTRON modelo 4467 (Figura 14) com célula de carga de 100 kgf, distância entre garras de 50 mm e velocidade de tração de 10 mm/min. O ambiente onde foi realizado o ensaio é com temperatura e umidade controlada em 25°C e 60%, respectivamente. Para cada formulação e tempo de envelhecimento térmico foram utilizados cinco corpos de provas, e o resultado apresentado é uma média destas cinco medidas.



Figura 14: Equipamento Instron modelo 4467.

4.2.2 *Análise termodinâmico mecânico (DMTA)*

O ensaio de análise termodinâmico mecânico (DMTA) foi realizado no equipamento DMTA 242 NETZSCH no modo de tração (Figura 15). A variação de temperatura utilizada foi de -155°C a 117°C em atmosfera de nitrogênio, com frequência da força dinâmica de 50 Hz e taxa de aquecimento do forno de

3°C/min. Para o ensaio foram utilizados filmes finos de 10 mm de comprimento com 0,204 mm de espessura [46].



Figura 15: Equipamento DMTA modelo 242 fabricado pela NETZSCH.

4.2.3 Ensaio em corrente elétrica alternada – CA

Os ensaios elétricos em corrente alternada (CA) realizados neste trabalho, referem-se ao ensaio de tensão aplicada e a ruptura dielétrica, a descrição e os equipamentos utilizados nos ensaios são apresentados nos item 4.2.3.1 e 4.2.3.2.

4.2.3.1 Tensão elétrica aplicada - CA

Neste ensaio foram aplicadas sobre as amostras tensões com frequências de 60 Hz, utilizando-se um Sistema Móvel de Análise & Diagnostico de Isolação (MIDAS) fabricado pela Tettex (Figura 16). Esta técnica consiste em aplicar sobre a amostra tensões crescente e medir as respectivas correntes que fluem através da mesma.



Figura 16: Fonte de Tensão CA, marca Tettex modelo MIDAS [47].

O arranjo experimental construído para esta medida consiste em uma cuba de acrílico com dois eletrodos circulares confeccionados em aço inox, com alívio de campo nas bordas e eletrodo inferior com anel de guarda. O ensaio é realizado com a amostra e eletrodos imersos em óleo isolante de silicone com rigidez dielétrica de 80 kV/cm. O arranjo experimental pode ser visto na Figura 17.

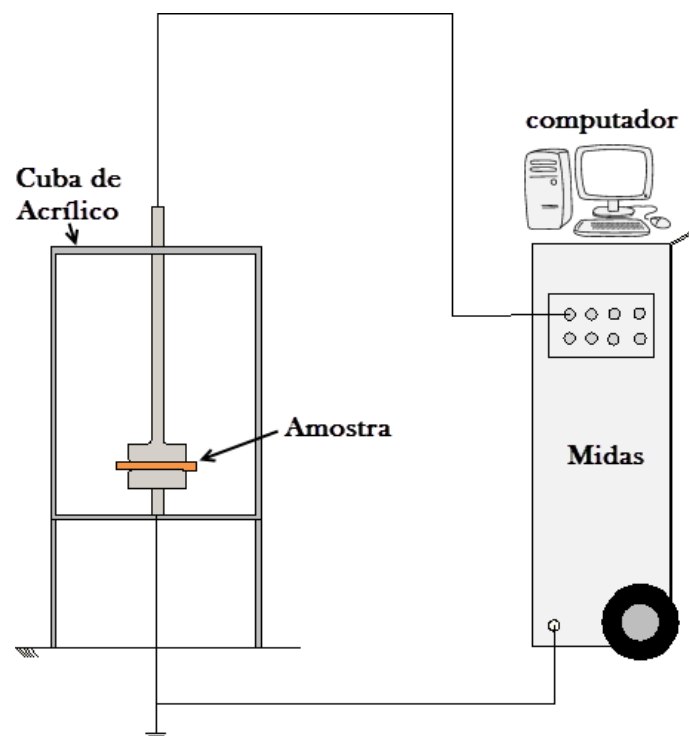


Figura 17: Diagrama do sistema utilizado para as medidas de tensão CA.

4.2.3.2 Tensão de ruptura dielétrica

No ensaio de ruptura dielétrica foi utilizado um transformador da Marca Biddle, que opera em 60 Hz, cuja tensão máxima pode chegar a 200 kV com uma potencia de 20 kVA, uma cuba de acrílico com dois eletrodos circulares de aço inox e sistema para retirada do óleo isolante. A rigidez do óleo isolante utilizado foi de 50 kV cm. O ensaio foi realizado conforme norma ASTM D 149-9 [48]. Na Figura 18 visualizam-se os equipamentos utilizados.



Figura 18: Arranjo de ensaio da tensão de ruptura dielétrica, em (A) transformador da marca Biddle e em (B) cuba de acrílico.

A realização da medida ocorreu do seguinte modo: primeiramente a amostra foi disposta entre os eletrodos de aço inox para posteriormente ser adicionando o óleo isolante. Um tempo de 5 minutos foi aguardado para a acomodação do óleo e eliminação de possíveis bolhas de ar. Com a amostra imersa no óleo isolante aplica-se a tensão com uma taxa constante de 3 kV por segundo até ocorrer a ruptura do material. O valor da tensão de ruptura do dielétrico foi obtido no controlador do transformador que indica a leitura do valor de tensão onde ocorreu a ruptura. Para cada formulação foram realizadas

cinco medidas de ruptura dielétrica. Na Figura 19 visualiza-se o diagrama do sistema montado para a realização da medida.

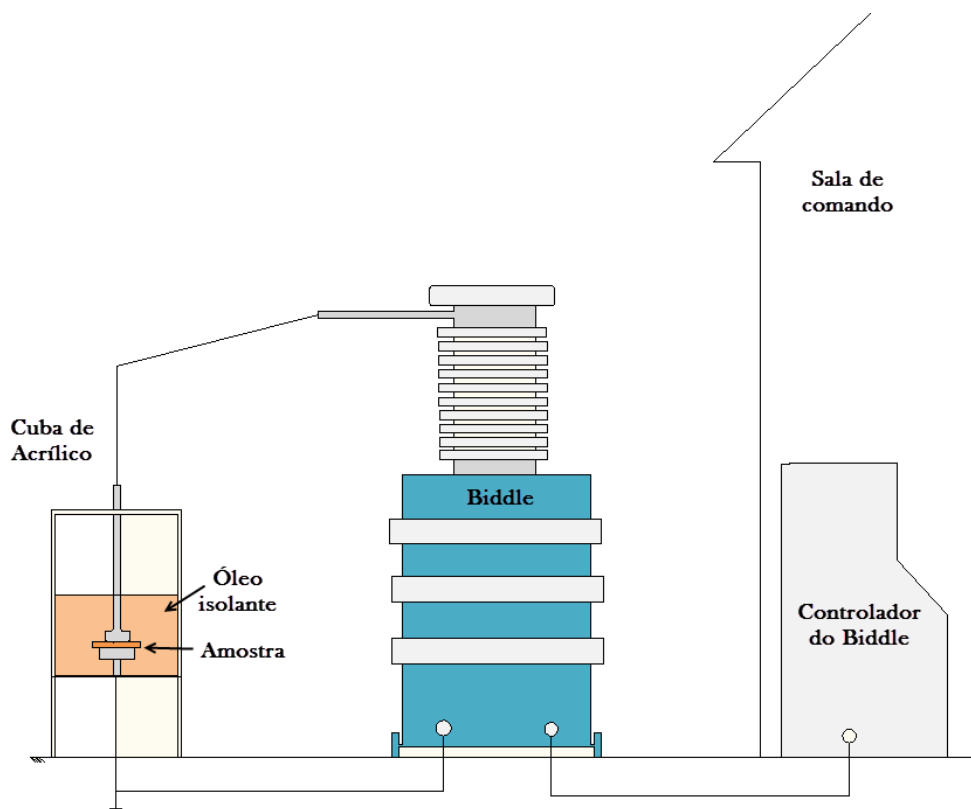


Figura 19: Diagrama do sistema para medida de ruptura dielétrica.

4.2.4 Ensaio elétrico em corrente contínua - CC

Os ensaios elétricos em corrente elétrica contínua realizados neste trabalho referem-se ao levantamento da curva de despolarização e as medidas de resistividade superficial e volumétrica.

4.2.4.1 Curva de despolarização

Para as medidas das curvas de despolarização utilizou-se uma fonte de tensão CC da marca *Matsusada*, com tensão máxima de 5 kV, ligada a uma caixa de chaveamento desenvolvida no Lactec, porta amostra da marca *Tettex* modelo AG com sistema de controle de pressão, um eletrômetro da marca *Keithley* modelo 6514 e um computador para aquisição dos dados. Na Figura

20 encontram-se os equipamentos utilizados e na Figura 21 pode-se observar o diagrama do sistema montado para a realização da medida.

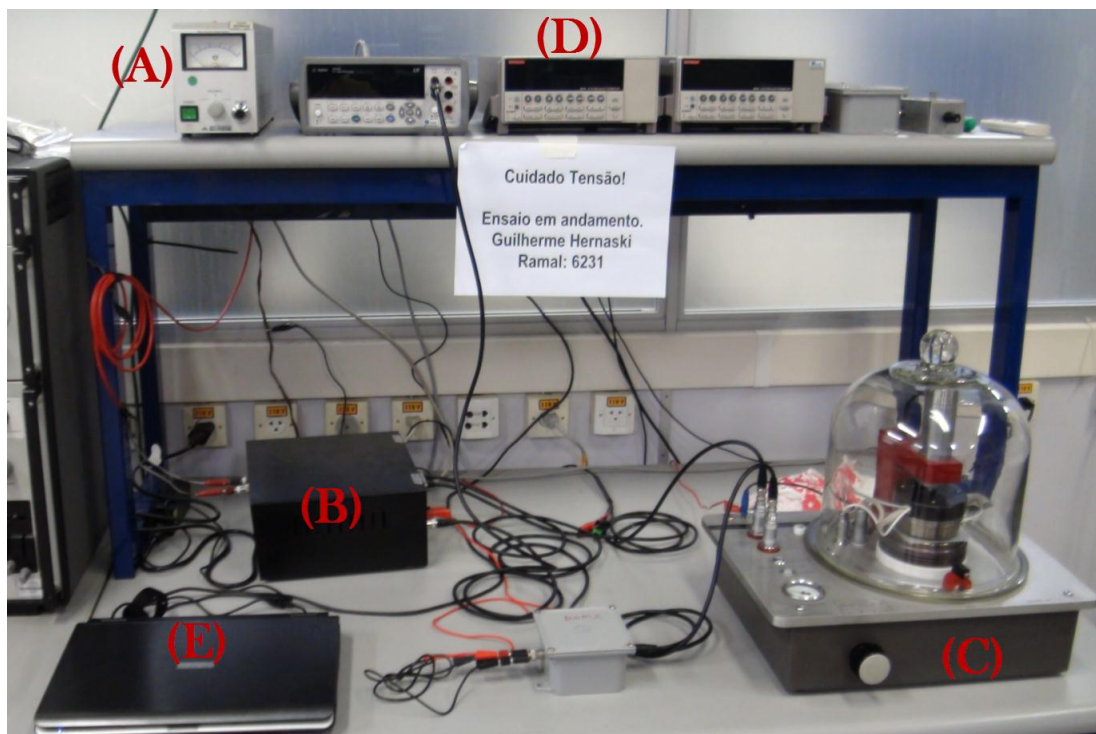


Figura 20: Arranjo de ensaio da curva de despolarização, em (A) fonte de tensão Matsusada, em (B) caixa de chaveamento, (C) célula de ensaio Tettex, em (D) eletrômetro da Keithley e (E) computador para aquisição dos dados.

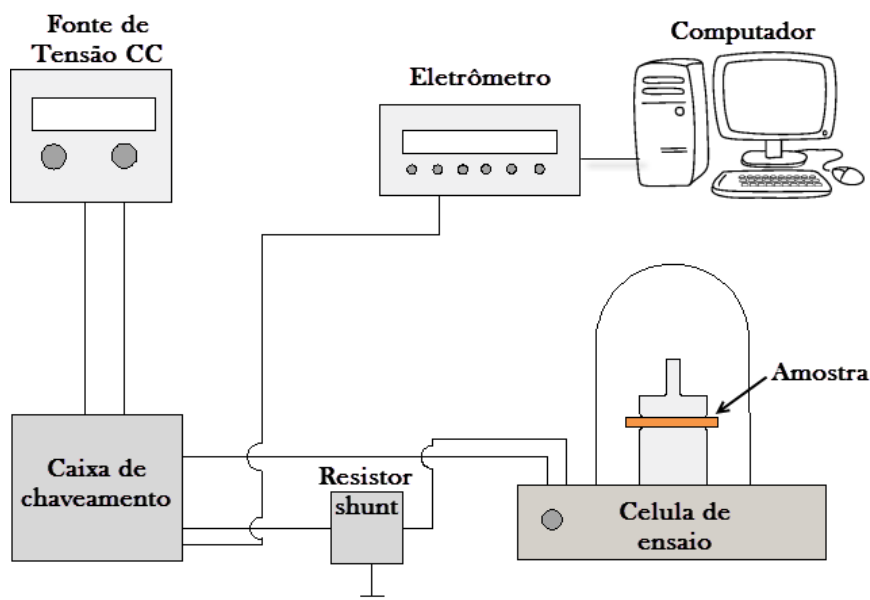


Figura 21: Diagrama do sistema utilizado para medição da curva de despolarização.

Para se realizar esta medida a amostra foi mantida entre os eletrodos sobre uma pressão constante de 4 N/cm² e aplica-se uma tensão degrau continua de 2 kV por um intervalo de tempo de duas horas. Após esse período, o campo elétrico foi removido abruptamente e mede-se na sequência a corrente de descarga do dielétrico $i_d(t)$, pelo mesmo período de tempo. Esta curva também é conhecida como corrente de despolarização. As medidas foram realizadas no ambiente com temperatura e umidade controlada em 23°C e 60%, respectivamente.

4.2.4.2 Medidas de resistividade

Nas amostras foram realizadas medidas de resistividade superficial e volumétrica com o auxílio do medidor de alta resistência modelo 4339B e uma célula de resistividade modelo 16008B, ambos fabricado pela Agilent. Na Figura 22 observa-se os equipamentos utilizados.



Figura 22: À esquerda, célula de resistividade e à direita medidor de alta resistência, ambos comercializado pela Agilent [49]

Para a realização da medida a amostra é disposta na célula de resistividade sobre um eletrodo de 50 mm de diâmetro e uma pressão constante de 5 kgf. Com o medidor de alta resistência programado para aplicar uma tensão de 500 V CC e realizar uma serie de 256 medidas, apresentando a média destas medidas como resultado final. Esse procedimento foi realizado cinco vezes em cada amostra e para cada tipo de

medida, superficial e volumétrica. Estes procedimentos utilizados foram baseados na norma técnica ASTM D 257-93[50].

4.2.5 Medida da despolarização termicamente estimulada – TSDC

Para a realização das medidas de TSDC utilizou-se uma fonte de tensão contínua da HP, multímetro de bancada da Angilent modelo 34410A para o monitoramento da temperatura, eletrômetro da marca Keithley modelo 617, um computador para aquisição dos dados, uma câmara de criogenia desenvolvida no Lactec, um varivolt para controle da temperatura, uma bomba a vácuo da marca Edwards para realização do vácuo e uma resistência elétrica de 100 W 127 V blindada com aterramento para aquecimento da amostra. Na Figura 23 pode-se observar os equipamentos utilizados no experimento.

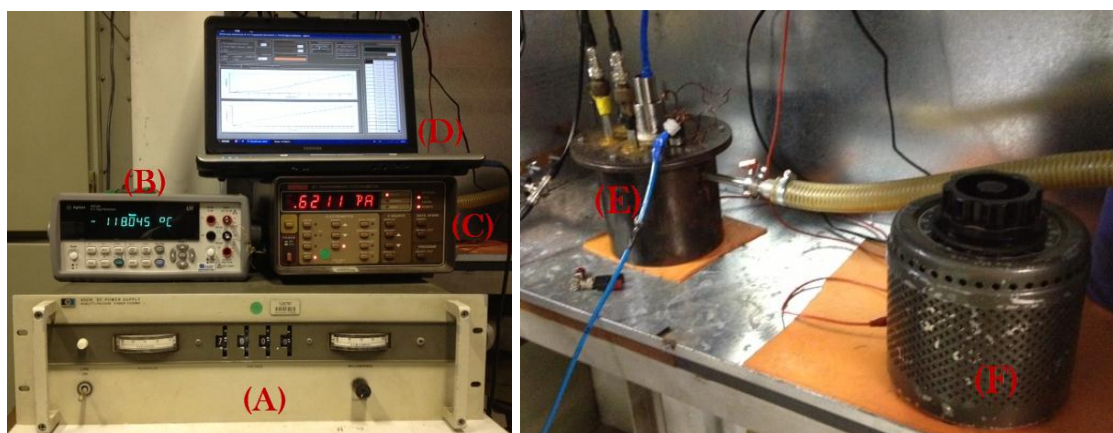


Figura 23: Arranjo de ensaio montado para medidas da corrente elétrica de despolarização termicamente estimulada (TSDC), em (A) fonte de tensão da HP, em (B) multímetro de bancada, em (C) eletrômetro da Keithley, em (D) computador para aquisição dos dados, em (E) câmara de criogenia e em (F) varivolt.

Na Figura 24, pode-se visualizar o diagrama do sistema montado para a realização das medidas de TSDC, nota-se que quando as chaves estão na posição S1 e S3 a amostra está sendo polarizada com o campo elétrico aplicado, porém se estiverem na posição S2 e S4 a despolarização está sendo medida.

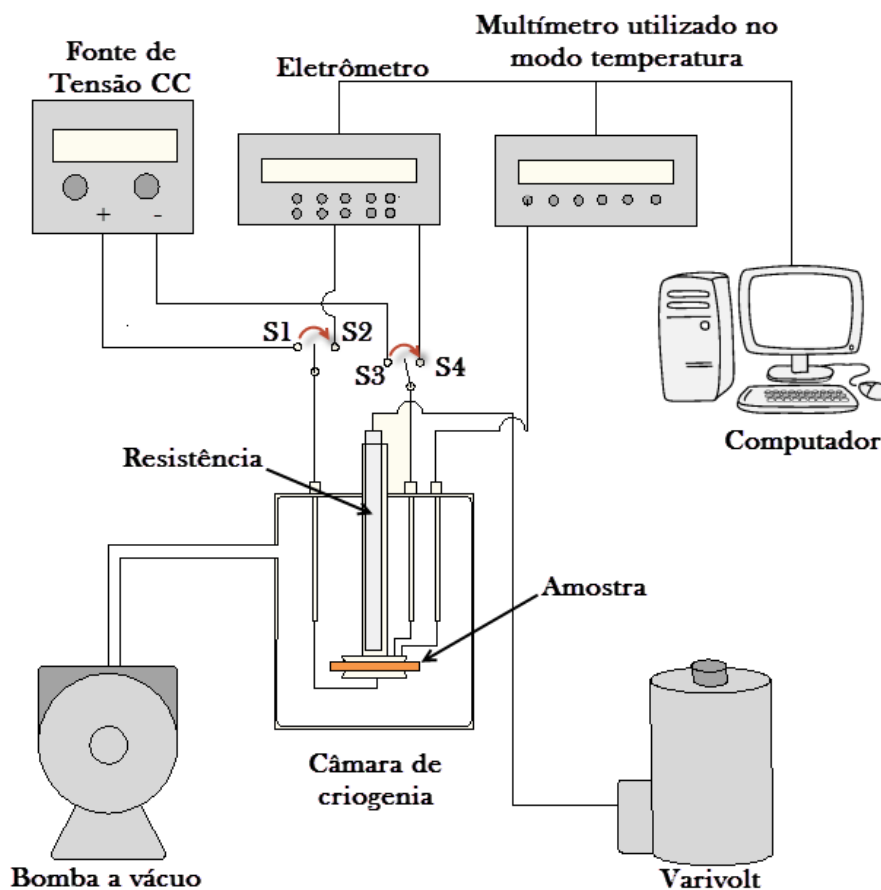


Figura 24: Diagrama do sistema de medida da corrente elétrica de despolarização termicamente estimulada (TSDC).

A medida foi realizada do seguinte modo: primeiramente a amostra foi colocada entre dois eletrodos de cobre dentro da câmara de criogenia, após a amostra devidamente fixada entre os eletrodos a câmara criogênica foi fechada e o vácuo no sistema foi realizado até uma pressão de -95 kPa. Com a pressão necessária estabelecida a amostra foi aquecida até a temperatura de 30°C e polarizada por um período de 30 minutos com um campo elétrico contínuo de 3,5 MV/m, após esse intervalo a amostra foi resfriada rapidamente com o auxílio do nitrogênio líquido até a temperatura de -194°C, com a amostra nesta temperatura o campo elétrico contínuo foi removido e a amostra colocada em curto-circuito por um período de 10 minutos. Ao término do tempo de curto-circuito a amostra foi aquecida a uma taxa constante de 6 °C por minuto até a temperatura de 120°C. Após a amostra chegar a esta temperatura o ensaio foi novamente reiniciado resfriando até 30°C e os processos repetidos por mais três vezes.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ENSAIO DE TRAÇÃO MECÂNICA

Nas Figura 25 à Figura 27 são apresentados os comportamentos da tensão máxima para as amostras de polietileno com antioxidante e das formulações aditivadas com material fotoluminescente sem e com envelhecimento.

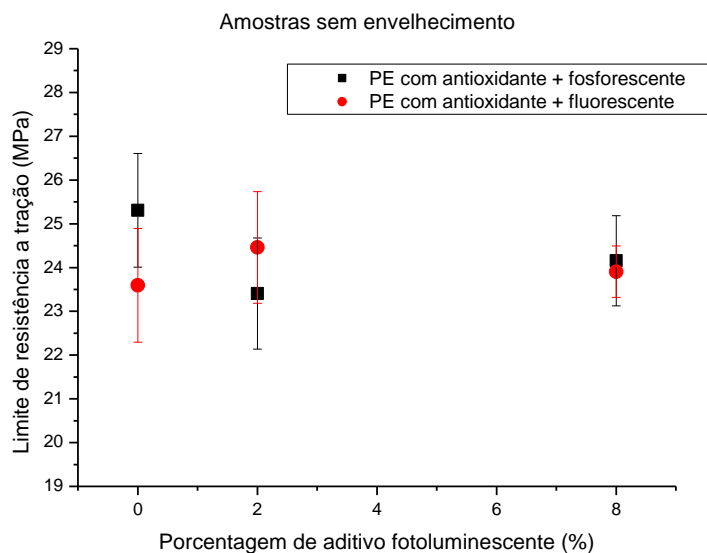


Figura 25: Variação das porcentagens de aditivo fotoluminescente em função da tensão máxima.

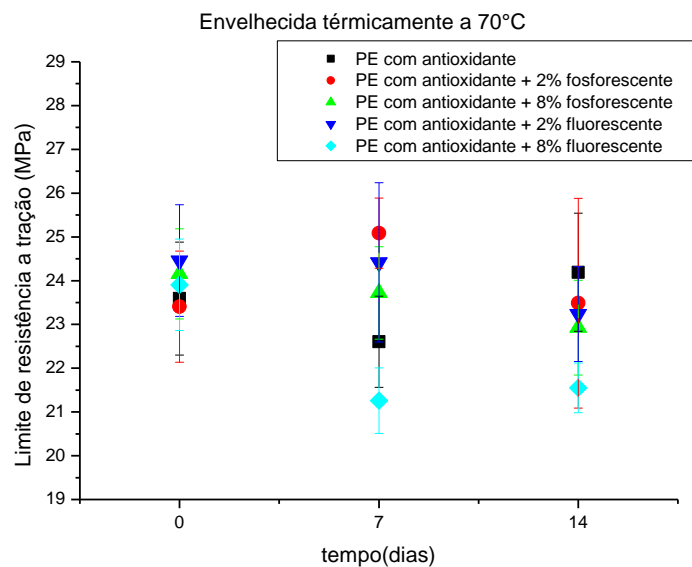


Figura 26: Variação da propriedade mecânica em função do tempo, envelhecida termicamente a 70°C.

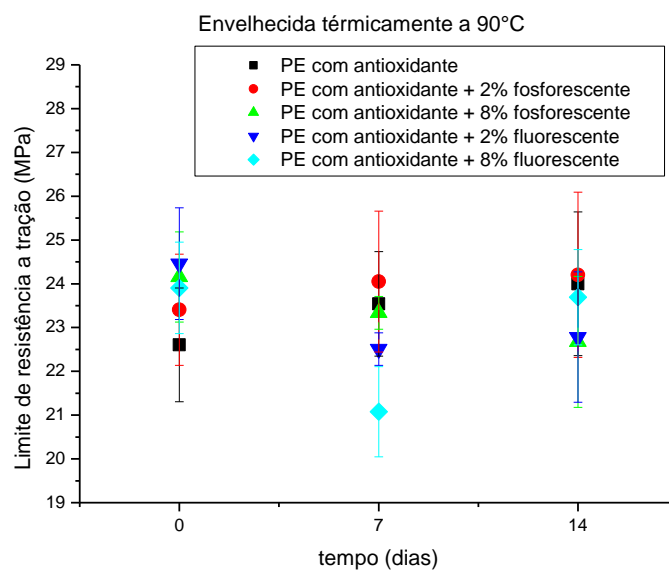


Figura 27: Variação da propriedade mecânica em função do tempo, envelhecida termicamente a 90°C.

De modo geral observa-se que não ocorreu alteração significativa na propriedade mecânica do polietileno com antioxidante quando foram adicionados os aditivos fotoluminescentes. Na curva do limite de resistência a

tração em relação à porcentagem de aditivo fotoluminescente pode-se observar que para o aditivo fosforescente há redução do limite de resistência à tração para ambas as porcentagens se comparadas com a matriz polimérica. No aditivo fluorescente visualiza-se aumento do limite de resistência a tração para as duas formulações, porém pouco significativo.

No limite de resistência a tração com o tempo de envelhecimento, observa-se redução da resistência à tração com o tempo de envelhecimento, tanto para as amostras envelhecidas termicamente a 70°C e 90°C. Porém, verifica-se que essa redução ocorre para todas as formulações estudadas, ou seja, a adição do aditivo fotoluminescente não interfere significativamente no envelhecimento do polietileno com antioxidante.

De acordo com a bibliografia, o limite de resistência à tração do polietileno de alta densidade varia de 22 MPa a 28 MPa, sendo assim, visualiza-se que, os limites de resistência a tração do polietileno de alta densidade com os aditivos antioxidante e fotoluminescente estão dentro dos estabelecidos [26,29].

Embora o limite de resistência a tração tenha pequenas variações, não se pode afirmar que estas sejam significativas, pois estão dentro do desvio padrão da medida. Então, com os resultados obtidos verifica-se um comportamento similar das amostras de polietileno com irganox se comparada com as formulações aditivadas com aditivo fosforescente ou fluorescente.

5.2 ANÁLISE TERMODINÂMICA MECÂNICA (DMTA)

Na Figura 28 é apresentado o módulo de perda (E'') e as respectivas temperaturas de transições α , β e γ obtidas através da análise termodinâmica mecânica para o polietileno com antioxidante e as respectivas porcentagens de aditivo fosforescente e fluorescente.

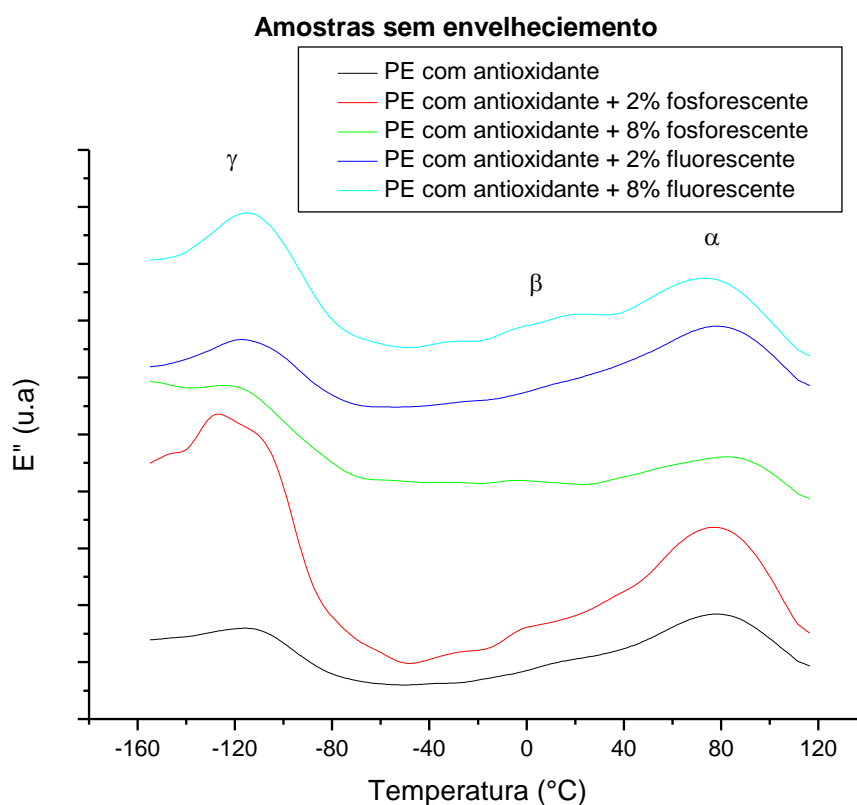


Figura 28: Módulo de perda para as amostras sem envelhecimento.

Os picos observados nas curvas do módulo de perdas indicam que a esta temperatura está acontecendo uma relaxação mecânica (-120°C, 0°C e 80°C). Esta relaxação acontece quando o material adquire energia suficiente para aumentar o grau de liberdade das cadeias poliméricas permitindo assim o movimento das mesmas.

Nota-se que, as relaxações mecânicas α e γ são mais representativas do que a relaxação β , isto se deve ao polietileno de alta densidade apresentar poucas ramificações [9,11, 35].

Optou-se por verificar a relaxação α , pois como essa transição ocorre em temperaturas próximas a de utilização das coberturas rígidas. Nas Tabela 7 e Tabela 8 observa-se a variação da temperatura de relaxação α com o tempo de envelhecimento para as formulações estudadas.

Tabela 7: Temperaturas das relaxações α observadas no polietileno com aditivo antioxidante mais fosforescente.

Fosforescente					
% de aditivo	Sem env. $\alpha(^{\circ}\text{C})$	70 $^{\circ}\text{C}$ 7 dias $\alpha(^{\circ}\text{C})$	70 $^{\circ}\text{C}$ 14 dias $\alpha(^{\circ}\text{C})$	90 $^{\circ}\text{C}$ 7 dias $\alpha(^{\circ}\text{C})$	90 $^{\circ}\text{C}$ 14 dias $\alpha(^{\circ}\text{C})$
0	78	89	89	90	86
2	77	92	92	90	87
8	82	94	94	90	86

Tabela 8: Temperaturas das relaxações α observadas no polietileno com aditivo antioxidante mais fluorescente.

Fluorescente					
% de aditivo	Sem env. $\alpha(^{\circ}\text{C})$	70 $^{\circ}\text{C}$ 7 dias $\alpha(^{\circ}\text{C})$	70 $^{\circ}\text{C}$ 14 dias $\alpha(^{\circ}\text{C})$	90 $^{\circ}\text{C}$ 7 dias $\alpha(^{\circ}\text{C})$	90 $^{\circ}\text{C}$ 14 dias $\alpha(^{\circ}\text{C})$
0	78	89	89	90	86
2	78	89	87	89	88
8	73	88	87	93	97

Observa-se que a morfologia do polietileno com antioxidante não foi significativamente alterada com a adição do aditivo fosforescente, mais se verifica que com 8% de aditivo fosforescente ocorreu deslocamento da transição para temperatura mais alta, que pode ser devido a pequeno aumento da região cristalina [10,40].

Para o polietileno com antioxidante envelhecido termicamente a 70 $^{\circ}\text{C}$ verifica-se aumento da temperatura de relaxação α para os sete primeiros dias de envelhecimento térmico, se mantendo constante para quatorze dias de envelhecimento. Esse comportamento indica que pode estar ocorrendo tratamento térmico no polímero. Para o envelhecimento térmico a 90 $^{\circ}\text{C}$ observa-se aumento da temperatura de relaxação α para sete dias de envelhecimento e redução desta temperatura para quatorze dias. Esse comportamento pode ser indicativo que nos sete primeiro dias de envelhecimento esteja ocorrendo tratamento térmico e/ou o consumo do aditivo antioxidante nas amostras, já a redução da temperatura de relaxação α para quatorze dias de envelhecimento pode ser indicativo da degradação térmica do material com alteração da morfologia cristalina [10].

Verificou-se que apenas a amostra com 8% de aditivo fluorescente envelhecida termicamente a 90°C não segue a mesma tendência que a amostra de polietileno com antioxidante e já discutida anteriormente. Nessa formulação observou-se que a temperatura da relaxação α aumenta para ambos os dias de envelhecimento. Acredita-se que neste caso o envelhecimento térmico envolveu quebras de cadeias e reticulação oxidativa, alterando a cristalinidade e/ou o consumo da região amorfa, fato que resultou na alteração da temperatura da relaxação α [35,51].

No entanto, as alterações na transição α , não muito significativas, ou seja, pouca alteração morfológica ocorreu com a incorporação dos aditivos fotoluminescentes, corroborando com os resultados de limite de resistência a tração.

5.3 ENSAIOS ELÉTRICOS EM CORRENTE ALTERNADA – CA

5.3.1 Tensão elétrica aplicada - CA

O campo elétrico aplicado em função da densidade de corrente elétrica permite identificar as possíveis alterações na impedância da amostra, sendo estas relacionadas ao envelhecimento do material ou alterações em suas propriedades elétricas. Os resultados obtidos são apresentados das Figura 29 à Figura 33.

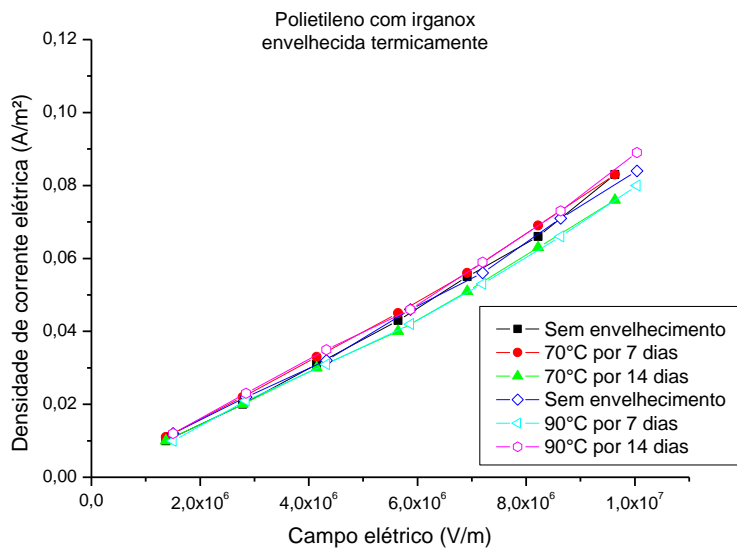


Figura 29: Densidade de corrente elétrica em função do campo elétrico aplicado do polietileno com antioxidante, envelhecida termicamente a 70°C e 90°C.

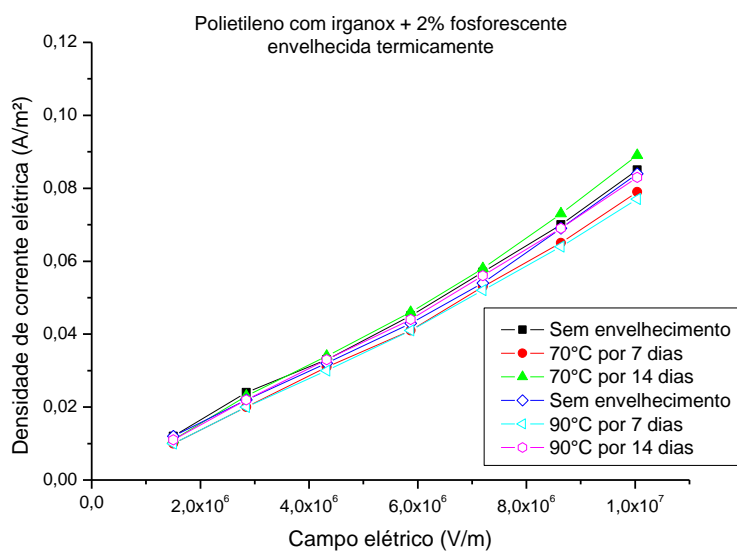


Figura 30: Densidade de corrente elétrica em função do campo elétrico aplicado do polietileno com aditivo antioxidante mais 2% fosforescente, envelhecida termicamente a 70°C e 90°C.

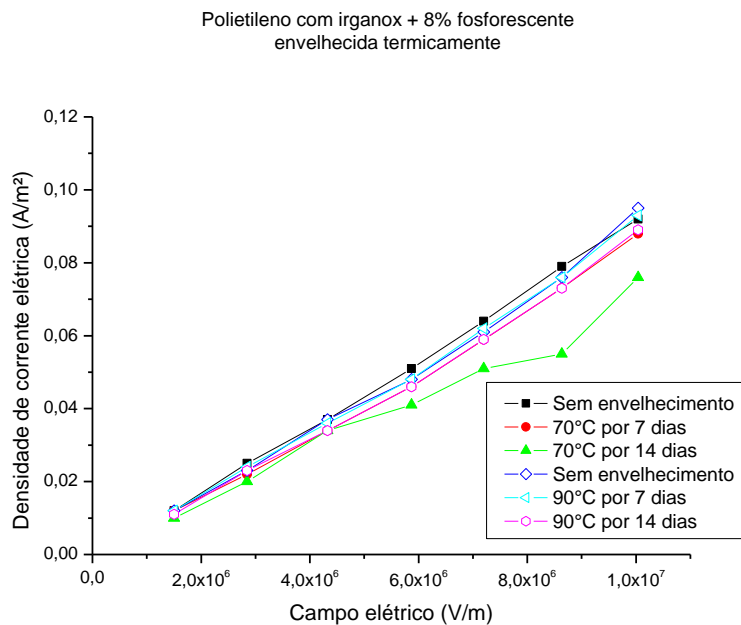


Figura 31: Densidade de corrente elétrica em função do campo elétrico aplicado do polietileno com aditivo antioxidante mais 8% fosforescente, envelhecida termicamente a 70°C e 90°C.

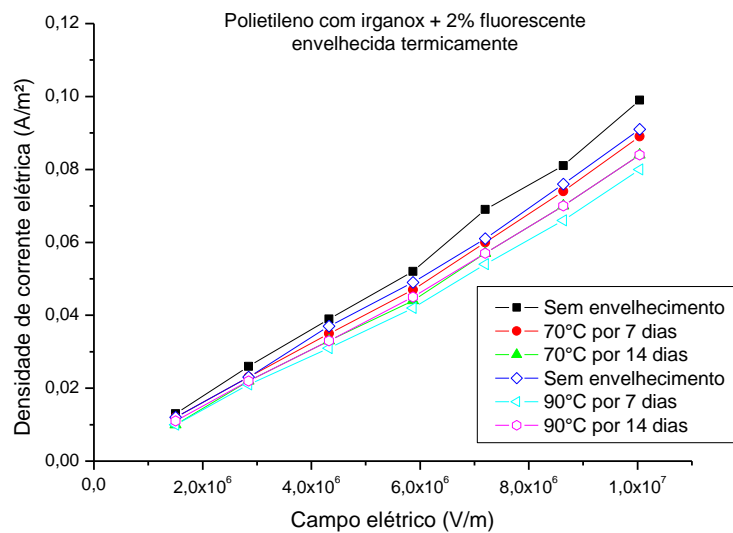


Figura 32: Densidade de corrente elétrica em função do campo elétrico aplicado do polietileno com aditivo antioxidante mais 2% fluorescente, envelhecida termicamente a 70°C e 90°C.

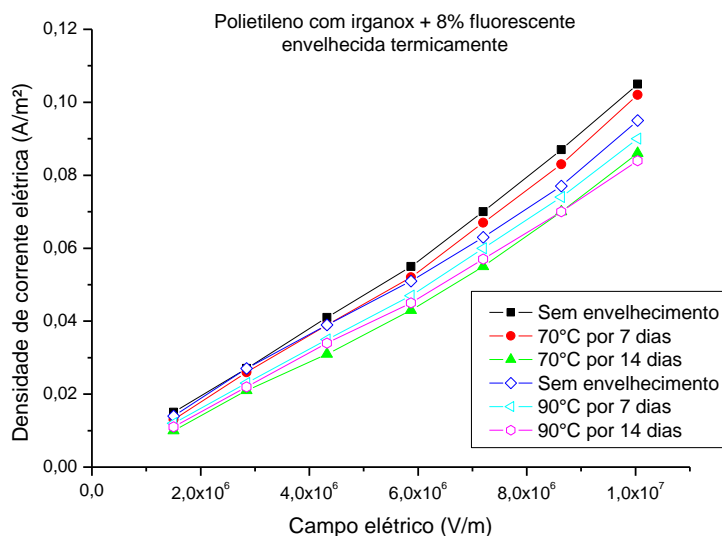


Figura 33: Densidade de corrente elétrica em função do campo elétrico aplicado do polietileno com aditivo antioxidante mais 8% fluorescente, envelhecida termicamente a 70°C e 90°C.

Observa-se que não ocorreu alteração significativa da densidade de corrente elétrica em função do campo elétrico aplicado, tanto se comparada às formulações de polietileno com aditivo antioxidante e as aditivadas com material fotoluminescente. Esse mesmo comportamento também pode ser visualizado para as amostras envelhecidas termicamente a 70°C e 90°C. Verifica-se ainda que, para o maior valor de campo elétrico aplicado 10 MV/m a densidade de corrente elétrica não é superior a 110 mA/m².

Constata-se também uma não linearidade da curva da densidade de corrente em função do campo elétrico aplicado para algumas curvas obtidas (Figura 31). Esta não linearidade pode ser indicativo de que existem descargas superficiais na amostra ou nos eletrodos [27].

Com os valores do campo elétrico que as coberturas rígidas ficam submetidas nos ensaios de rotina e em campo (nas redes de distribuição), realizou-se comparativo que é apresentado nas Figura 34 e Figura 35. Nota-se que devido à falta de valores de campo elétrico exatamente em 4,9 MV/m e de 3 MV/m utilizou-se valores mais próximos acima dos estabelecidos [27,52].

- PE Nova
- PE 90°C 7 dias
- ▲ PE 90°C 14 dias
- ▼ 2% fosforescente nova
- ◆ 2% fosforescente 90°C 7 dias
- ◀ 2% fosforescente 90°C 14 dias
- ▶ 8% fosforescente nova
- 8% fosforescente 90°C 7 dias
- ★ 8% fosforescente 90°C 14 dias
- ★ 2% fluorescente nova
- ★ 2% fluorescente 90°C 7 dias
- ★ 2% fluorescente 90°C 14 dias
- × 8% fluorescente nova
- ★ fluorescente 90°C 7 dias
- 8% fluorescente 90°C 14 dias

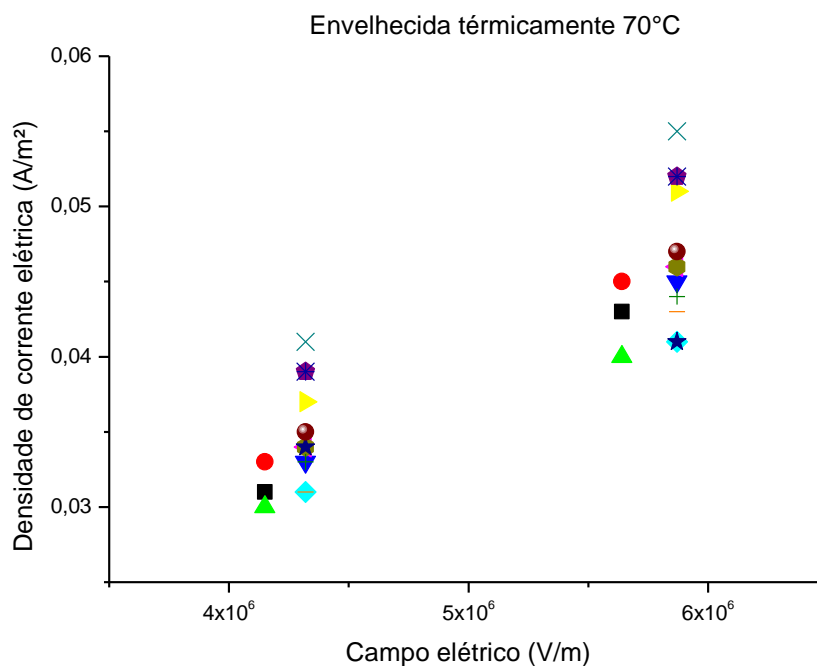


Figura 34: Comparativo da densidade de corrente elétrica em função do campo elétrico para as amostras envelhecidas a 70°C.

- PE Nova
- PE 90°C 7 dias
- ▲ PE 90°C 14 dias
- ▼ 2% fosforescente nova
- ◆ 2% fosforescente 90°C 7 dias
- ◀ 2% fosforescente 90°C 14 dias
- ▶ 8% fosforescente nova
- 8% fosforescente 90°C 7 dias
- ★ 8% fosforescente 90°C 14 dias
- ★ 2% fluorescente nova
- ★ 2% fluorescente 90°C 7 dias
- ★ 2% fluorescente 90°C 14 dias
- × 8% fluorescente nova
- ★ fluorescente 90°C 7 dias
- 8% fluorescente 90°C 14 dias

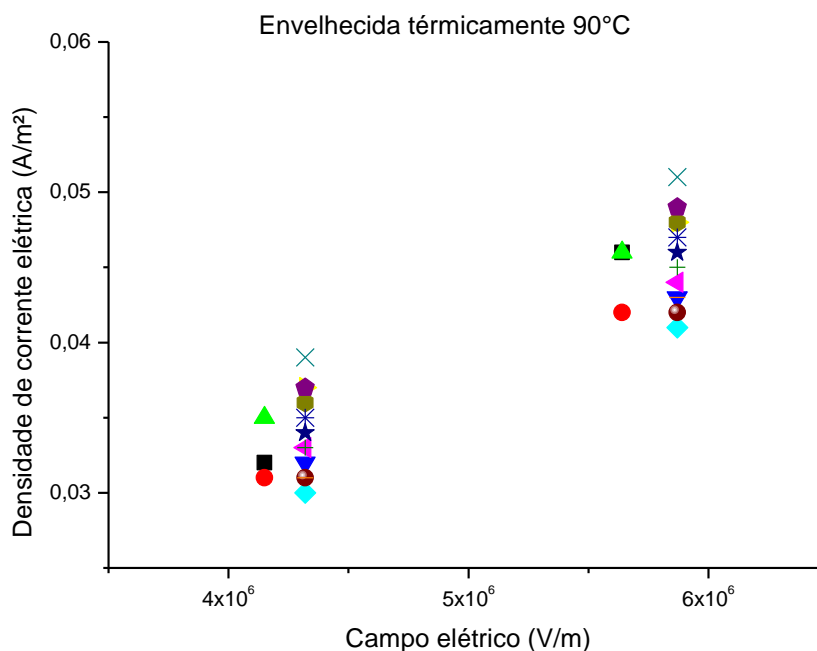


Figura 35: Comparativo da densidade de corrente elétrica em função do campo elétrico para as amostras envelhecidas a 90°C, utilize mesma legenda da Figura 34.

Observa-se que para o valor do campo elétrico no qual as coberturas rígidas ficam constantemente submetidas em uso e teste, a densidade de corrente elétrica não apresenta diferença significativa para as amostras de polietileno com antioxidante e as com aditivo fosforescente ou fluorescente, isto para as amostras sem e com envelhecimento térmico. Sendo assim, não se visualiza impedimentos para a utilização dos aditivos fotoluminescentes na matriz polimérica.

5.3.2 RIGIDEZ DIELÉTRICA

As medidas de rigidez dielétrica foram realizadas para verificar se ocorre diferença significativa da tensão de ruptura do polietileno com antioxidante e do polietileno com os aditivos antioxidantes e fotoluminescentes. Além dessas comparações, verificou-se também a tensão de ruptura do dielétrico com seus respectivos envelhecimentos. Os resultados obtidos são apresentados nas

Figura 36 até a Figura 38 e representam a média das cinco medidas realizadas para cada formulação.

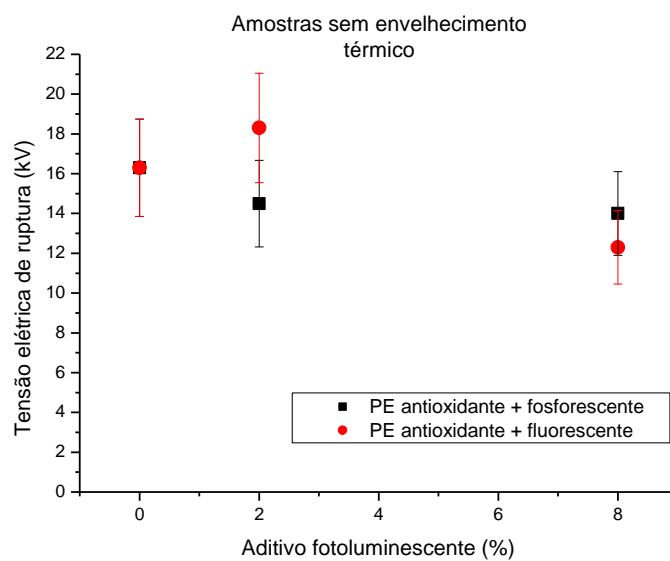


Figura 36: Comparativo da tensão de ruptura versus a porcentagem de aditivo fotoluminescente, amostra sem envelhecimento térmico.

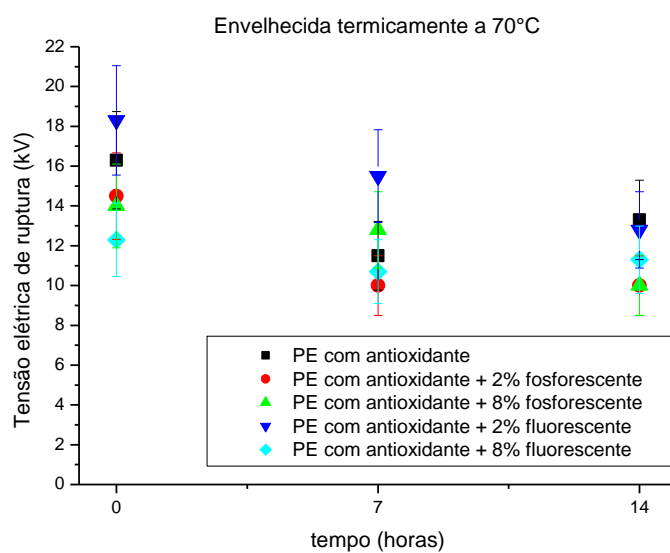


Figura 37: Comparativo da tensão de ruptura das amostras envelhecidas termicamente a 70°C.

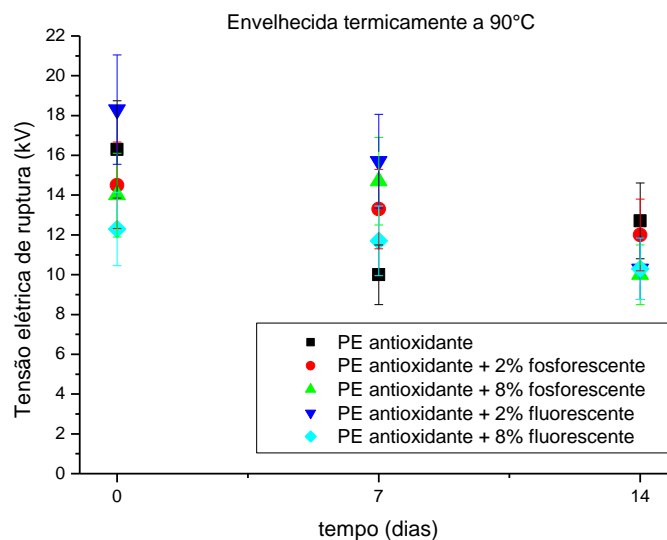


Figura 38: comparativo da tensão de ruptura das amostras envelhecidas termicamente a 90°C.

Na Figura 36 observa-se o comportamento da tensão de ruptura com as respectivas porcentagens de aditivo fosforescente ou fluorescente sendo incorporados no polietileno com antioxidante. Nota-se que, quando é adicionado 2% de aditivo fosforescente na matriz de polietileno com irganox a tensão de ruptura do dielétrico diminui de 16,3 kV para 14,5 kV. Porém, se adicionado 8% de aditivo fosforescente essa redução da tensão de ruptura do dielétrico foi pouco expressiva, passando de 14,5 kV para 14 kV. Já o comportamento das formulações com o aditivo fluorescente foi de aumentar a tensão de ruptura do dielétrico para a formulação de 2% e diminuir para a formulação aditivada com 8%.

Analisando a tensão de ruptura pelo tempo de envelhecimento apresentados nas Figura 37 e Figura 38, pode-se visualizar que, tanto para as amostras envelhecidas termicamente em 70°C e 90°C a tensão de ruptura dielétrica diminui com o tempo de envelhecimento. Porém, verifica-se que esse comportamento foi similar para o polietileno com irganox, mostrando então, que a adição dos aditivos fotoluminescentes não tem uma influência significativa no envelhecimento do polímero.

Na revisão bibliográfica, verificou-se que a rigidez dielétrica do polietileno de alta densidade varia de 45 kV/mm a 100 kV/mm. Como as espessuras dos filmes finos estudados são na ordem de 0,2 mm, a tensão de ruptura deve ser de 9 kV a 20 kV. Sendo assim, observa-se que nenhum valor da tensão de ruptura dielétrica obtida ficou abaixo dos 9 kV e nenhuma com valores superiores a 20 kV [11,15, 35]. Com os resultados da tensão de ruptura dielétrica obtidos pode-se dizer que os aditivos fotoluminescentes não alteram significativamente a rigidez dielétrica do polietileno com antioxidante, podendo então ser utilizadas na confecção das coberturas rígidas.

5.4 CURVA DA CORRENTE ELÉTRICA DE DESPOLARIZAÇÃO

Estas medidas têm como intuito acompanhar o comportamento dos índices obtidos nos processos de despolarização das amostras sem e com envelhecimento térmico, objetivando avaliar comparativamente o comportamento referente a despolarização das amostras estudadas. Para os ajustes, utilizou-se o modelo da relaxação universal proposto por Jonscher, sendo que o ajuste do modelo aos dados experimentais foi realizado com a aplicação do software Origin[®] [34,35,53]. Das Figura 39 até Figura 48 são apresentadas as curvas de despolarização e seus respectivos ajustes.

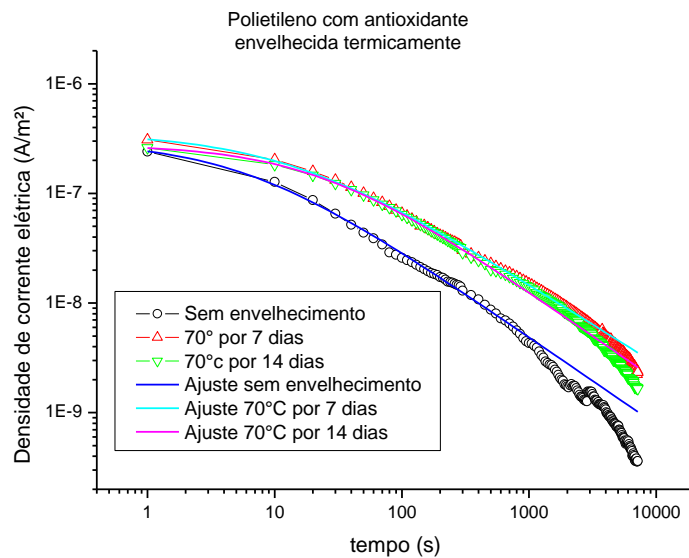


Figura 39: Densidade de corrente elétrica de despolarização da amostra de polietileno com aditivo antioxidante envelhecida a 70°C.

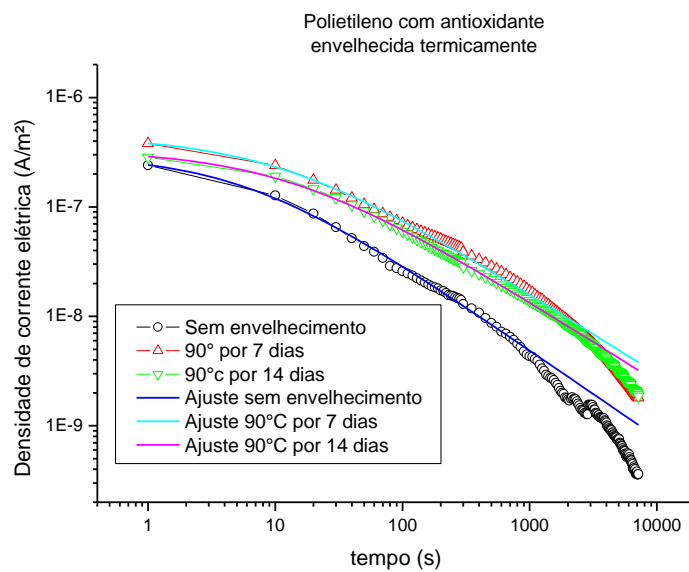


Figura 40: Densidade de corrente elétrica de despolarização da amostra de polietileno com aditivo antioxidante envelhecida a 90°C.

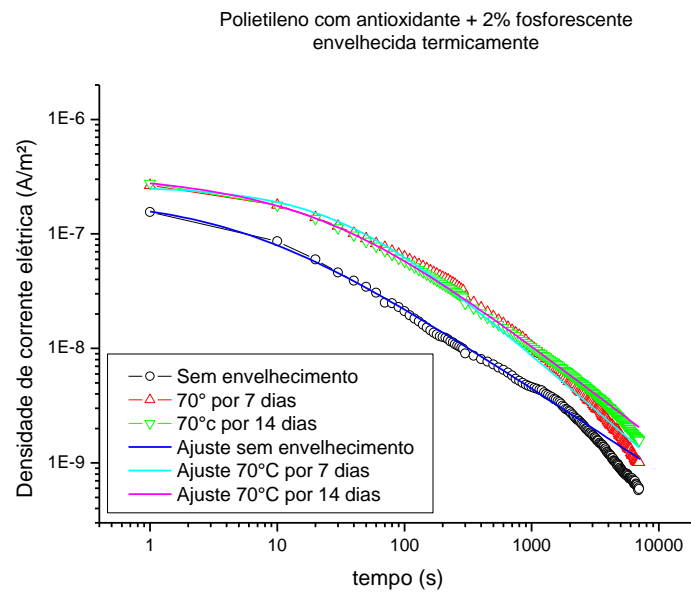


Figura 41: Densidade de corrente elétrica de despolarização da amostra de polietileno com aditivo antioxidante mais 2% fosforescente envelhecida a 70°C.

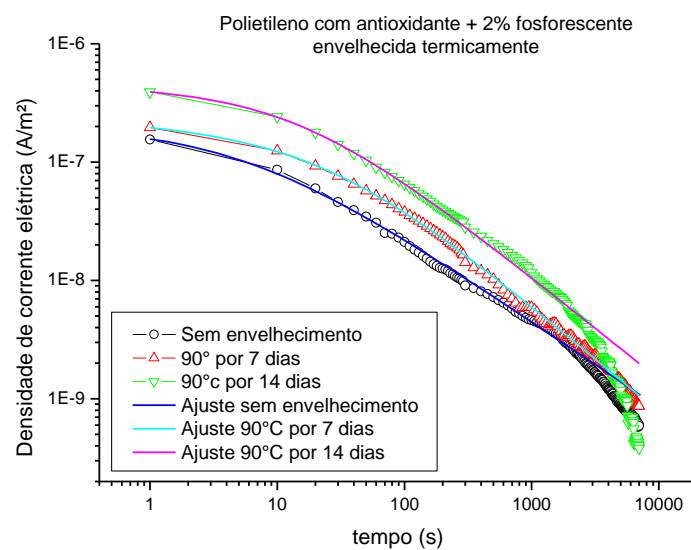


Figura 42: Densidade de corrente elétrica de despolarização da amostra de polietileno com antioxidante mais 2% fosforescente envelhecida a 90°C.

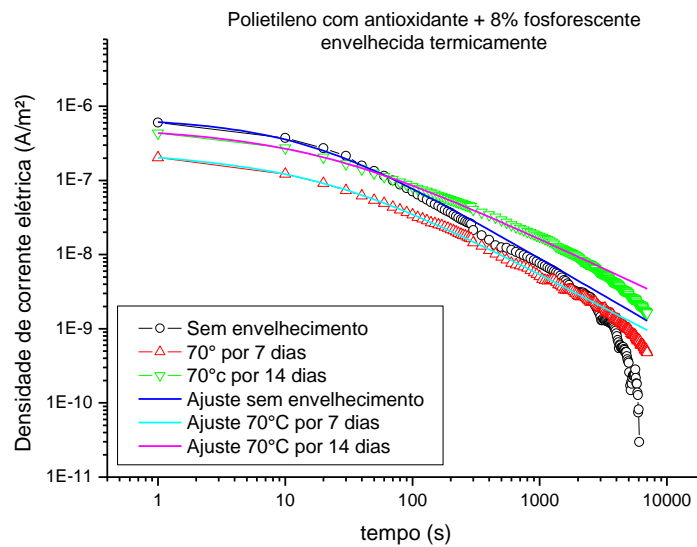


Figura 43: Densidade de corrente elétrica de despolarização da amostra de polietileno com antioxidante mais 8% fosforescente envelhecida a 70°C.

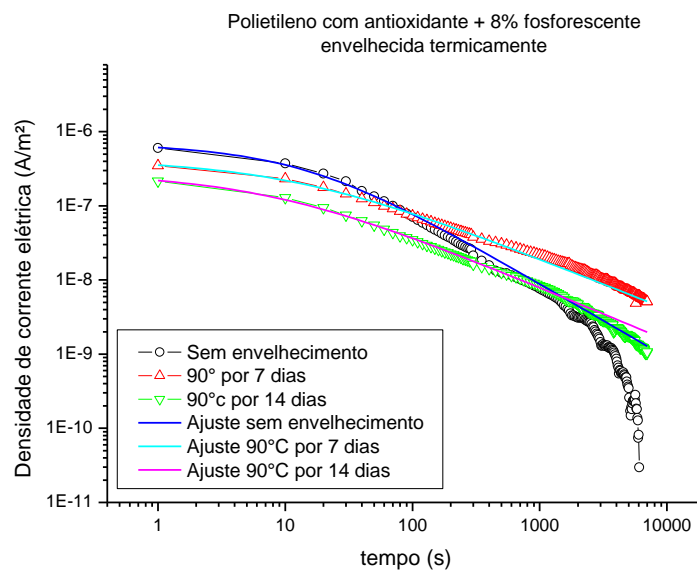


Figura 44: Densidade de corrente elétrica de despolarização da amostra de polietileno com antioxidante mais 8% fosforescente envelhecida a 90°C.

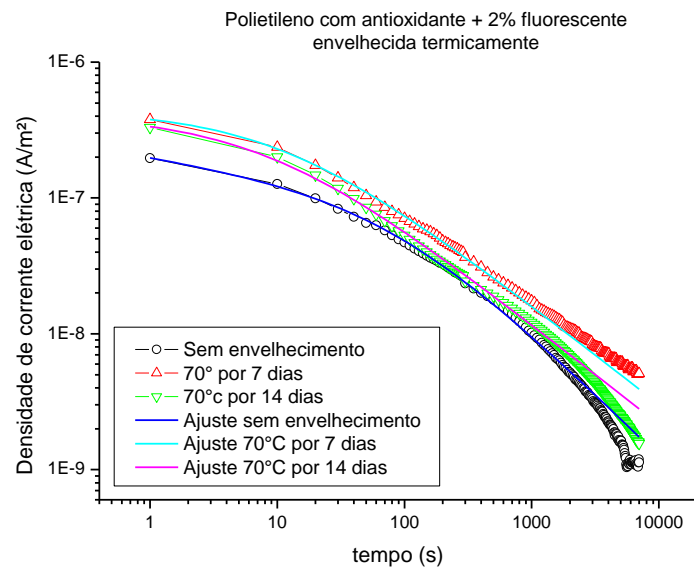


Figura 45: Densidade de corrente elétrica de despolarização da amostra de polietileno com antioxidante mais 2% fluorescente envelhecida a 70°C.

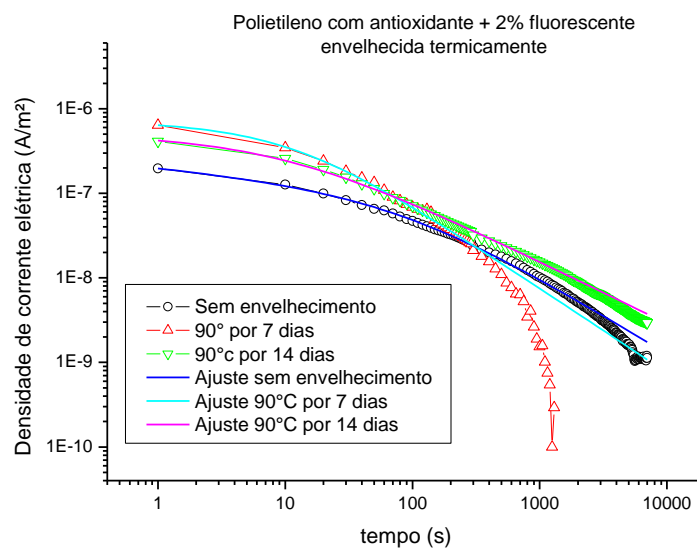


Figura 46: Densidade de corrente elétrica de despolarização da amostra de polietileno com antioxidante mais 2% fluorescente envelhecida a 90°C.

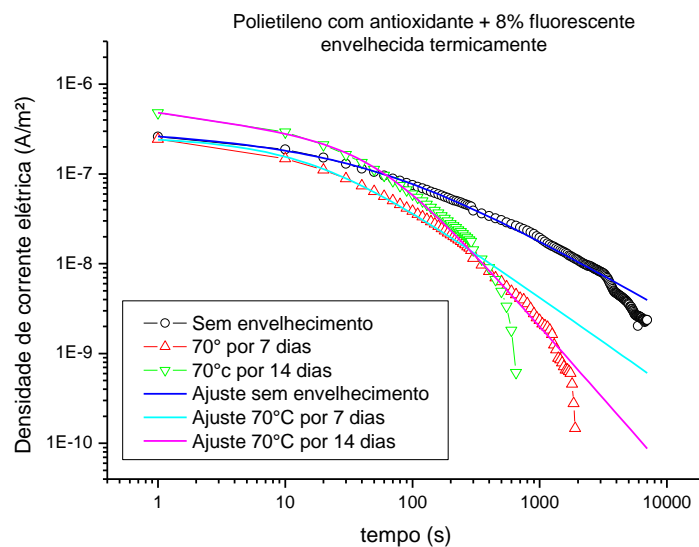


Figura 47: Densidade de corrente elétrica de despolarização da amostra de polietileno com antioxidante mais 8% fluorescente envelhecida a 70°C.

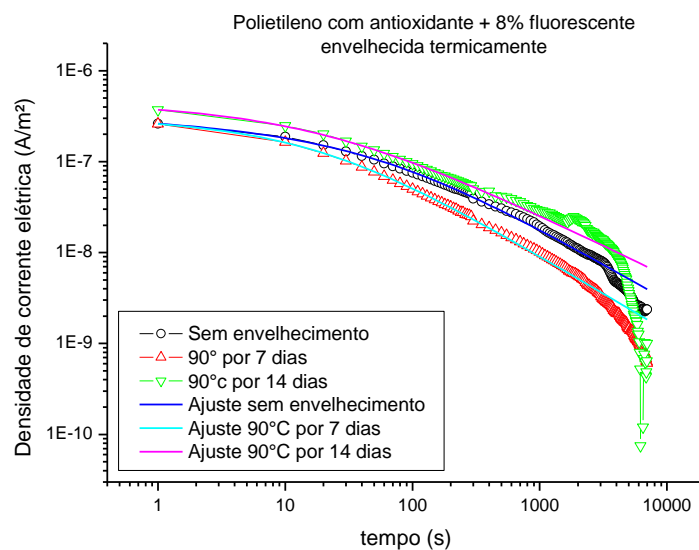


Figura 48: Densidade de corrente elétrica de despolarização da amostra de polietileno com antioxidante mais 8% fluorescente envelhecida a 90°C.

De maneira geral, o modelo dipolar proposto por Jonscher se correlaciona com as curvas de densidade de corrente de despolarização, tanto para as amostras de polietileno com antioxidante como para as amostras de polietileno com irganox mais o aditivo fosforescente ou fluorescente. Além

disso, a intensidade das correntes de despolarização (i_d) se apresentam com mesma ordem de grandeza.

Por meio dos ajustes realizados obtiveram-se os índices m e n . Esses índices são analisados para verificar se ocorreu variação dos portadores de carga e dipolos nas formulações com o tempo de envelhecimento. A variação destes índices é apresentada nas Figura 49 até Figura 53.

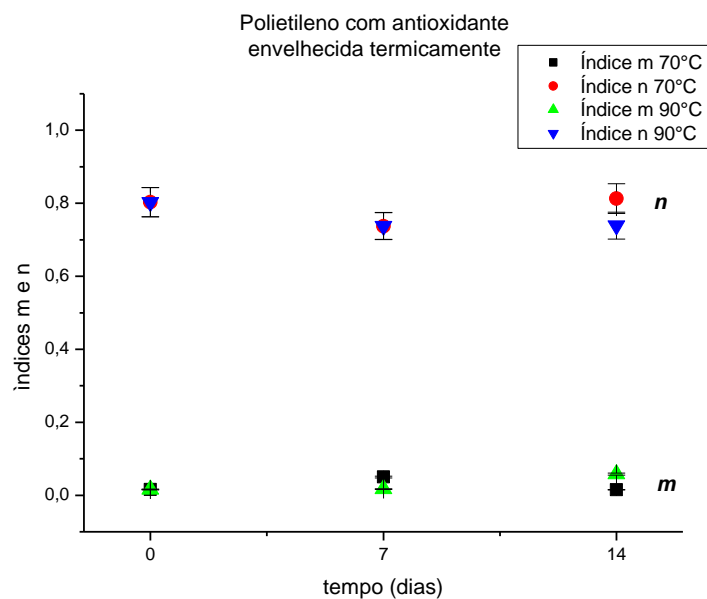


Figura 49: Índices m e n das amostras de polietileno com aditivo antioxidante, envelhecidas termicamente a 70 e 90°C obtidos através do modelo de Jonscher.

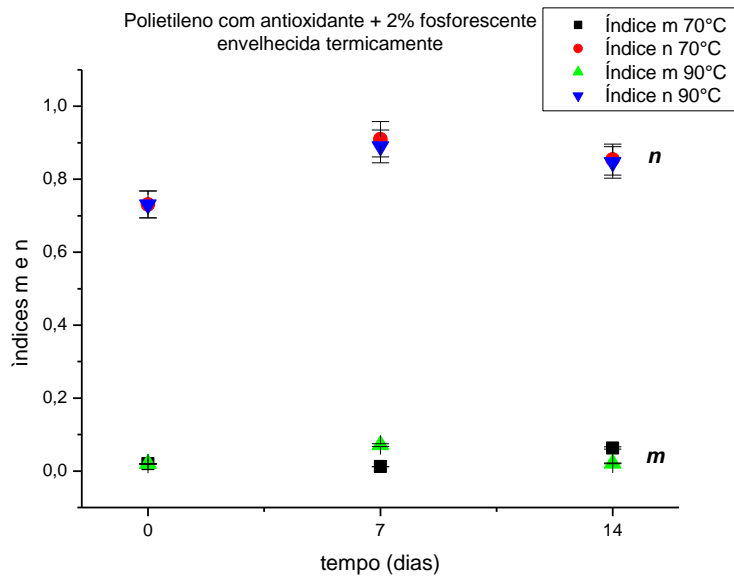


Figura 50: Índices m e n das amostras de polietileno com aditivo antioxidante mais 2% fosforescente envelhecida termicamente a 70 e 90°C obtidos através do modelo de Jonscher.

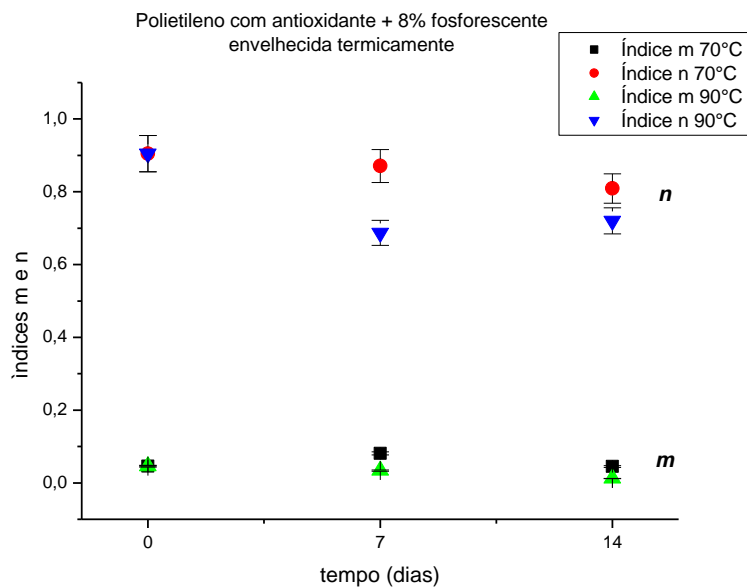


Figura 51: Índices m e n das amostras de polietileno com aditivo antioxidante mais 8% fosforescente envelhecida termicamente a 70 e 90°C obtidos através do modelo de Jonscher.

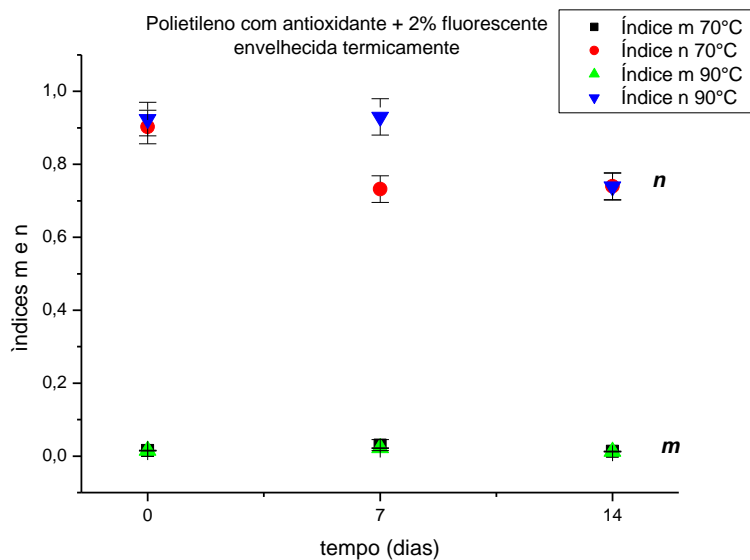


Figura 52: Índices m e n das amostras de polietileno com aditivo antioxidante mais 2% fluorescente envelhecida termicamente a 70 e 90°C obtidos através do modelo de Jonscher.

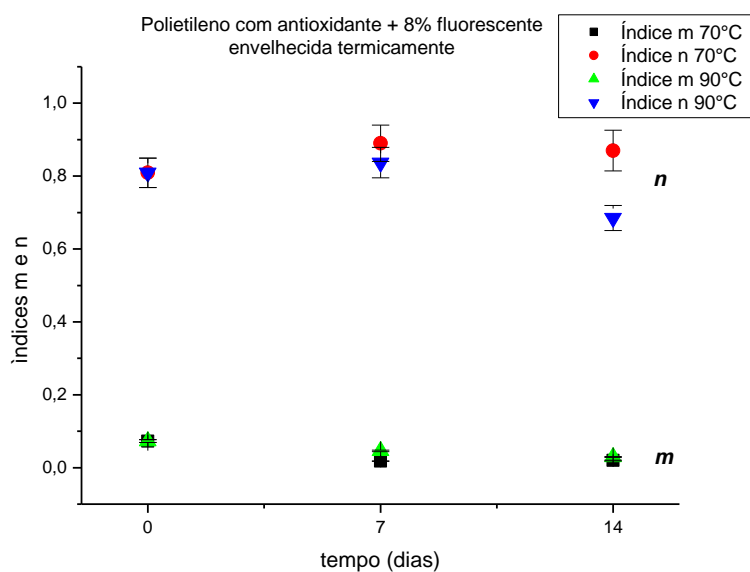


Figura 53: Índices m e n das amostras de polietileno com aditivo antioxidante mais 8% fluorescente envelhecida termicamente a 70 e 90°C obtidos através do modelo de Jonscher.

Os corpos de prova foram obtidos do mesmo filme, sendo um corpo de prova retirando para cada tempo de envelhecimento. A condição sem

envelhecimento para os índices m e n foi usado para avaliar a evolução de cada formulação e não para realizar comparações entre formulações diferentes, avaliando-se assim a evolução dos índices para cada amostra entre sua condição inicial e final (0 dias e 14 dias).

O índice n está associado à resposta dipolar, assim um valor de $n \rightarrow 1$ indica que os dipolos apresentam relaxação tendendo ao modelo de Debye, onde os dipolos relaxam de forma independentes entre si. A medida que o valor de n diminui isto representa que esta ocorrendo maior interação entre os dipolos ou eles estão mais fortemente interagindo com as estruturas do material, bem como pode indicar aumento no número de dipolos presentes nas estruturas, o que aumenta a interação dos mesmos. O índice m está associado aos portadores de carga que são intrínsecos a estrutura do material, bem como, aos portadores de carga injetados pelos eletrodos durante o processo de polarização e que ficaram presos em armadilhas. Nos polímeros as principais armadilhas ocorrem em imperfeições da estrutura (fração amorfa) e principalmente nas interfaces amorfo-cristalina [34,37].

Na Figura 49 o valor do índice n para o polietileno com irganox apresenta tendência de redução em sete dias de envelhecimento, tanto para as amostras envelhecidas termicamente a 70°C e 90°C, seguido de leve tendência de aumento para quatorze dias de envelhecimento. A diminuição do índice n indica aumento da interação dipolar e aumento de seus valores sugere redução desta interação. Com relação ao índice m , verifica-se leve tendência ao seu aumento para sete dias envelhecimento a 70°C seguido de redução em quatorze dias. O aumento do índice m indica maior nível de portadores de carga respondendo e a redução representa menor número de portadores de carga contribuindo para a resposta dielétrica.

Na Figura 50 o índice n tende a aumentar para sete dias a 70°C e a 90°C seguido de redução para quatorze dias. Com sete dias de envelhecimento ocorre elevação em seu valor, indicando que sucedeu menor interação dipolar. A redução em quatorze dias indica que aumentou a interação dipolar. O valor do índice m , para a amostra envelhecida a 70°C, apresenta tendência a diminuir para sete dias e aumentar para quatorze dias de envelhecimento, já para a amostra envelhecida a 90°C verifica-se a tendência

inversa. Como o índice m está associado aos portadores de cargas, seu aumento ou redução indicam maior ou menor número de portadores de carga respondendo.

Na Figura 51 verifica-se tendência de redução do índice n para as duas situações de envelhecimento, indicando que para 8% de aditivo fosforescente tem-se aumento da interação dipolar, sendo esta tendência mais acentuada para a amostra envelhecida a 90°C. Para os envelhecimentos a 70°C e 90°C observa-se que m aumentar em sete dias seguido de redução, indicando comportamento do aumento de portadores de carga seguido de redução destes portadores.

Na Figura 52 nota-se tendência ao aumento de n para a amostra envelhecida a 90°C em sete dias seguido de redução para 14 dias, com comportamento similar aos casos da Figura 50. Para a amostra envelhecida a 70°C verifica-se disposição a reduzir para sete dias de envelhecimento seguido de leve tendência ao aumento. Com comportamento similar ao da Figura 49 para a amostra envelhecida termicamente a 70°C. O valor do índice m tende a ser constante não mostrando alterações consideráveis.

Observa-se na Figura 53 uma disposição a elevação do índice n para a amostra envelhecida a 70°C e 90°C em sete dias de envelhecimento seguido de redução, mostrando comportamento similar ao da Figura 50 e já discutido. O índice m apresenta redução em seu valor, indicando menor nível de portadores de carga.

A elevação da interação dipolar com a redução do valor do índice n pode estar associada ao aumento do número de dipolos em função da quebra das cadeias. Já o aumento do índice n observado pode estar associado a atuação do aditivo antioxidante, que eliminaria os grupos polares vindo da quebra das cadeias, bem como a incorporação dos grupos polares presentes na fração amorfa pela fração cristalina.

Com relação ao aumento do índice m , verifica-se que este pode estar associado ao aumento das interfaces amorfo-cristalino (crescimento dos cristais) e a redução do índice m pode estar associado ao aumento da profundidade das armadilhas presentes no material. Outro elemento que pode

contribuir para o surgimento de armadilhas para as cargas espaciais refere-se às interfaces entre a matriz polimérica e os aditivos utilizados.

Avaliando os resultados, observa-se que os valores dos índices m e n não obtiveram alterações substanciais das amostras estudadas quando comparadas a condição final de envelhecimento com a condição inicial para a mesma amostra. Isto mostra que a presença dos aditivos fosforescente e fluorescente, mesmo em porcentagem de 8%, não alteram consideravelmente os processos que envolvem portadores de carga e dipolos, indicando que os aditivos fotoluminescentes estudados podem ser aplicados na confecção das coberturas rígidas.

5.5 MEDIDAS DE RESISTIVIDADE SUPERFICIAL E VOLUMÉTRICA

Os resultados dos ensaios de resistividade superficial e volumétrica das amostras sem e com envelhecimentos são apresentados nas Tabela 9 até Tabela 13. Estes resultados apresentados são a média de quatro amostras, onde em cada amostra foram realizadas cinco medidas.

Tabela 9: Resistividade superficial e volumétrica do polietileno com aditivo antioxidante, à esquerda envelhecida termicamente a 70°C e à direita envelhecida termicamente a 90°C.

Polietileno com antioxidante envelhecida a 70°C e 90°C								
tempo (dias)	Res. Superficial (ρ_s) Ω		Res. Volumetrica (ρ_v) Ω .cm		Res. Superficial (ρ_s) Ω		Res. Volumetrica (ρ_v) Ω .cm	
0	1,37E+17	\pm 1,2E+16	1,48E+17	\pm 1,3E+16	1,37E+17	\pm 1,2E+16	1,48E+17	\pm 1,3E+16
7	3,80E+17	\pm 3,4E+16	1,26E+17	\pm 1,1E+16	4,18E+16	\pm 3,8E+15	7,15E+16	\pm 6,4E+15
14	1,46E+17	\pm 1,3E+16	1,68E+17	\pm 1,5E+16	1,68E+17	\pm 1,5E+16	2,67E+17	\pm 2,4E+16

Tabela 10: Resistividade superficial e volumétrica do polietileno com aditivo antioxidante mais 2% fosforescente, à esquerda envelhecida termicamente a 70°C e à direita envelhecida termicamente a 90°C.

Polietileno com antioxidante + 2% fosforescente envelhecida a 70°C e 90°C								
tempo (dias)	Res. Superficial (ρ_s) Ω		Res. Volumetrica (ρ_v) Ω .cm		Res. Superficial (ρ_s) Ω		Res. Volumetrica (ρ_v) Ω .cm	
0	2,19E+17	\pm 2,0E+16	3,98E+17	\pm 3,6E+16	2,19E+17	\pm 2,0E+16	3,98E+17	\pm 3,6E+16
7	7,40E+16	\pm 6,7E+15	1,56E+17	\pm 1,4E+16	2,96E+17	\pm 2,7E+16	1,00E+17	\pm 9,0E+15
14	6,02E+16	\pm 5,4E+15	1,13E+17	\pm 1,0E+16	1,44E+17	\pm 1,3E+16	1,35E+17	\pm 1,2E+16

Tabela 11: Resistividade superficial e volumétrica do polietileno com aditivo antioxidante mais 8% fosforescente, à esquerda envelhecida termicamente a 70°C e à direita envelhecida termicamente a 90°C.

Polietileno com antioxidante + 8% fosforescente envelhecida a 70°C e 90°C								
tempo (dias)	Res. Superficial (ρ_s) Ω		Res. Volumetrica (ρ_v) Ω .cm		Res. Superficial (ρ_s) Ω		Res. Volumetrica (ρ_v) Ω .cm	
0	9,77E+16	\pm 8,8E+15	2,56E+16	\pm 2,3E+15	9,77E+16	\pm 8,8E+15	2,56E+16	\pm 2,3E+15
7	8,31E+17	\pm 7,5E+16	8,57E+16	\pm 7,7E+15	6,61E+17	\pm 6,0E+16	1,05E+17	\pm 9,4E+15
14	2,47E+16	\pm 2,2E+15	5,44E+16	\pm 4,9E+15	1,66E+16	\pm 1,5E+15	8,77E+16	\pm 7,9E+15

Tabela 12: Resistividade superficial e volumétrica do polietileno com aditivo antioxidante mais 2% fluorescente, à esquerda envelhecida termicamente a 70°C e à direita envelhecida termicamente a 90°C.

Polietileno com antioxidante + 2% fluorescente envelhecida a 70°C e 90°C								
tempo (dias)	Res. Superficial (ρ_s) Ω		Res. Volumetrica (ρ_v) Ω .cm		Res. Superficial (ρ_s) Ω		Res. Volumetrica (ρ_v) Ω .cm	
0	3,82E+16	\pm 3,4E+15	9,44E+16	\pm 8,5E+15	3,82E+16	\pm 3,4E+15	9,44E+16	\pm 8,5E+15
7	4,54E+16	\pm 4,1E+15	1,56E+17	\pm 1,4E+16	5,51E+16	\pm 5,0E+15	1,34E+17	\pm 1,2E+16
14	3,05E+16	\pm 2,7E+15	3,09E+16	\pm 2,8E+15	7,05E+13	\pm 6,3E+12	1,93E+16	\pm 1,7E+15

Tabela 13: Resistividade superficial e volumétrica do polietileno com aditivo antioxidante mais 8% fluorescente, à esquerda envelhecida termicamente a 70°C e à direita envelhecida termicamente a 90°C.

Polietileno com antioxidante + 8% fluorescente envelhecida a 70°C e 90°C								
tempo (dias)	Res. Superficial (ρ_s) Ω		Res. Volumetrica (ρ_v) Ω .cm		Res. Superficial (ρ_s) Ω		Res. Volumetrica (ρ_v) Ω .cm	
0	2,73E+16	\pm 2,5E+15	8,70E+16	\pm 7,8E+15	2,73E+16	\pm 2,5E+15	8,70E+16	\pm 7,8E+15
7	5,66E+17	\pm 5,1E+16	8,94E+16	\pm 8,0E+15	6,81E+16	\pm 6,1E+15	8,68E+16	\pm 7,8E+15
14	2,34E+17	\pm 2,1E+16	5,88E+16	\pm 5,3E+15	2,04E+16	\pm 1,8E+15	6,08E+16	\pm 5,5E+15

Analisando os resultados das medidas de resistividade superficial e volumétrica se observa tendência destas manterem valores constantes independente da temperatura e do tempo de envelhecimento. Essa mesma tendência também foi observada quando são comparados os valores da resistividade superficial e volumétrica de todas as formulações. Isto é, a adição de 2% e 8% de aditivo fosforescente ou fluorescente não altera significativamente a resistividade superficial e volumétrica das amostras estudadas.

Observa-se ainda que os valores da resistividade superficial e volumétrica obtidos ficam próximos aos valores retratados pela bibliografia, onde a resistividade superficial e volumétrica do polietileno de alta densidade se encontra na ordem de $10^{15} \Omega$ e $10^{17} \Omega\text{cm}$ respectivamente [11,15,35].

Sendo assim, a partir das medidas de resistividade superficial e volumétrica pode-se dizer que o aditivo fosforescente ou fluorescente não alterou significativamente as características de isolamento do polietileno com aditivo antioxidante.

5.6 MEDIDA DA DESPOLARIZAÇÃO TERMICAMENTE ESTIMULADA – TSDC

As medidas de TSDC são mostradas nas Figura 54 até Figura 58, entre a temperatura de -40°C e 100°C. A região de temperaturas abaixo de -40°C não foi analisada por não visualizar aplicações do material nesta faixa.

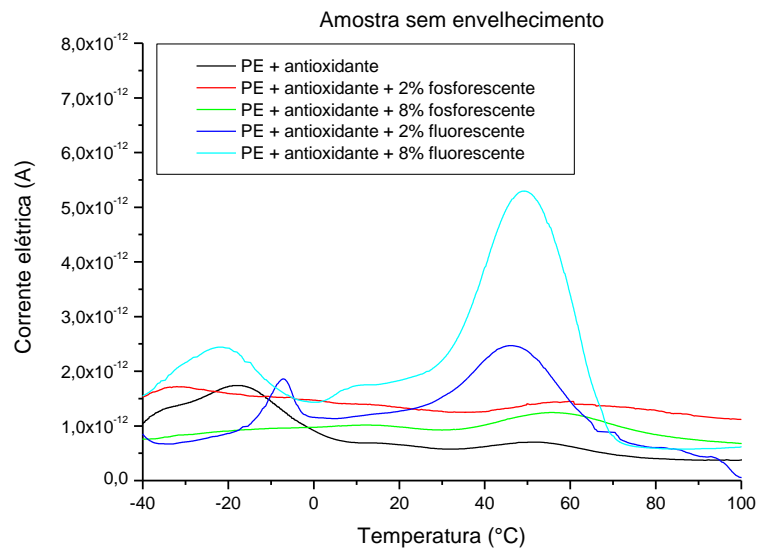


Figura 54: Curvas da corrente de despolarização termicamente estimulada em função da temperatura para as amostras sem envelhecimento.

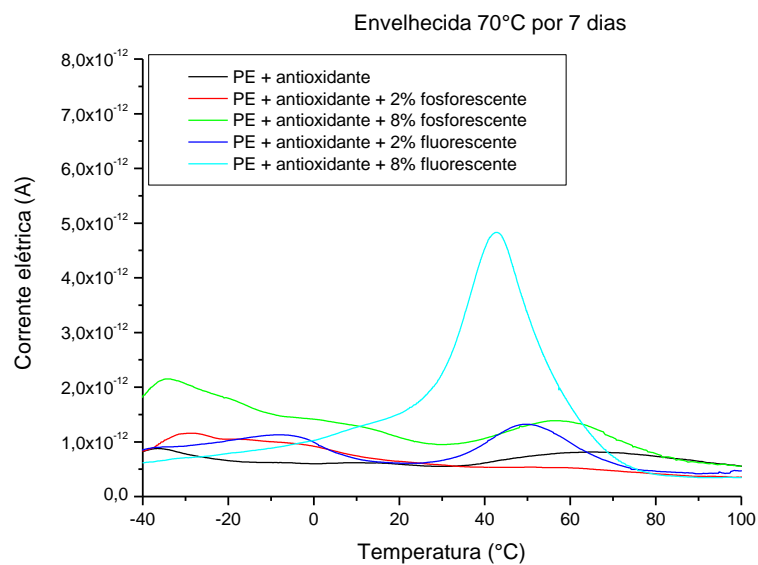


Figura 55: Curvas da corrente de despolarização termicamente estimulada em função da temperatura para as amostras com envelhecimento térmico a 70°C por sete dias.

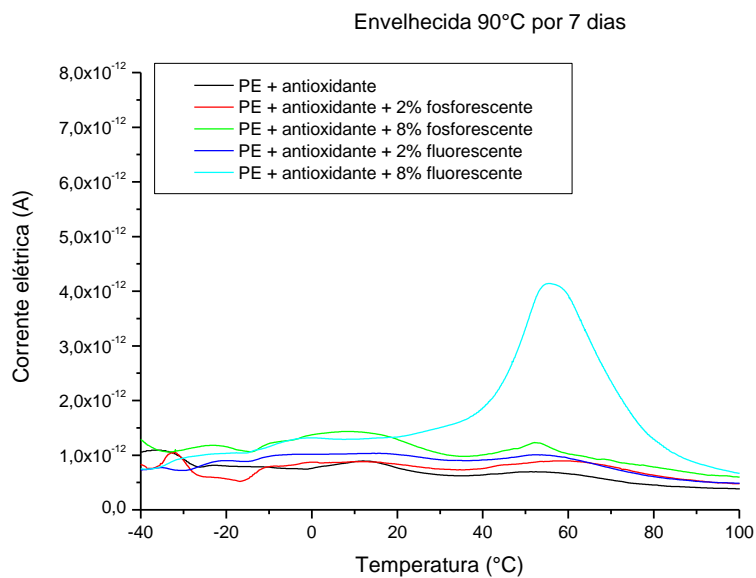


Figura 56: Curvas da corrente de despolarização termicamente estimulada em função da temperatura para as amostras com envelhecimento térmico a 90°C por sete dias.

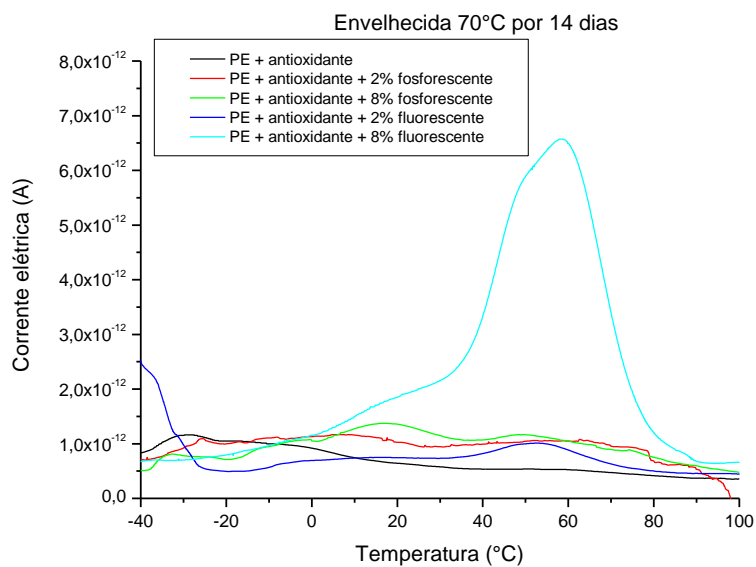


Figura 57: Curvas da corrente de despolarização termicamente estimulada em função da temperatura para as amostras com envelhecimento térmico a 70°C por quatorze dias.

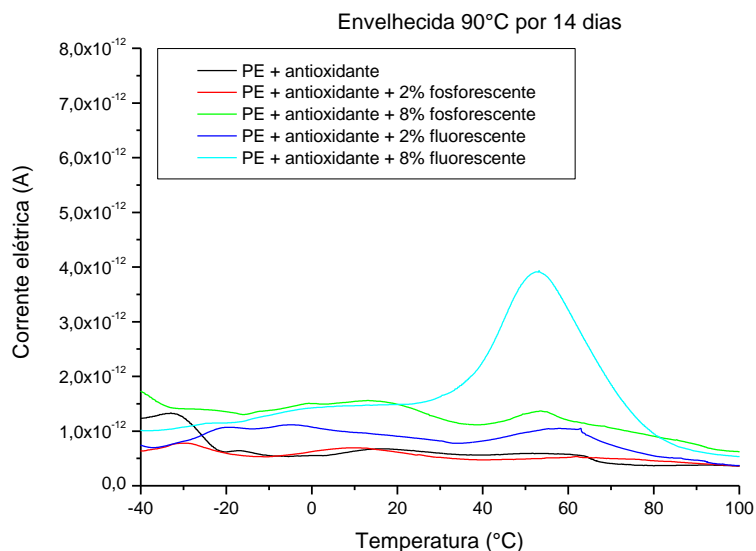


Figura 58: Curvas da corrente de despolarização termicamente estimulada em função da temperatura para as amostras com envelhecimento térmico a 90°C por quatorze dias.

Nas curvas da corrente de despolarização termicamente estimuladas apresentadas observaram-se as relaxações elétricas presentes no polietileno com antioxidante e nas amostras com aditivos fotoluminescentes. Como na análise termodinâmica mecânica (DMTA) podem-se visualizar as relaxações correspondentes às transições β e α , que são localizadas na região de 0°C a 30°C e de 30°C a 60°C respectivamente [39].

Os picos de corrente elétrica mais intensos encontram-se próximos as temperaturas de 50°C e 60°C. Nessa faixa os picos podem estar associados aos movimentos intracristalinos e a resposta dielétrica ser atribuída a cargas espaciais injetadas no material pelos eletrodos durante o processo de polarização, bem como movimento de portadores de carga intrínsecos ao material ou vindo das dissociações estruturais. Este pico pode ser atribuído ainda ao efeito de polarização nas interfaces amorfo-cristalina (Efeito Maxwell), ou na liberação de cargas da região cristalina amorfa, injetadas pelos eletrodos durante a polarização [54,55,56].

Fazendo comparação entre as formulações, percebe-se tendência ao aumento no valor de corrente de pico e diminuição da temperatura do pico para os aditivos fluorescentes se comparada com o polietileno com irganox. No

entanto, para o aditivo fosforescente observa-se tendência de leve aumento da corrente elétrica de pico e da temperatura de relaxação.

Na região entre 0°C e 30°C, visualizam-se os picos menos intensos, que podem ser correlacionados aos movimentos segmentais dentro das regiões de interface, ao movimento dos grupos laterais e pode ser atribuída a relaxação dipolar [56,57,58].

Nas curvas de corrente elétrica de despolarização, apresentadas no item 5.4, a presença de portadores de carga não foi tanto significativa como as apresentadas nas curvas de TSDC. Deve-se observar que nas curvas de TSDC os mecanismos são ativados termicamente, e que o pico de relaxação de cargas espaciais ocorre próximo à região de 50°C e 60°C. Já as medidas de despolarização são realizadas em temperatura ambiente de 23°C. Sendo assim, estas medidas não podem ser comparativas, porém, ambas as técnicas indicam a presença de cargas espaciais nas amostras e com aumento representativo no caso do TSDC para a amostra com 8% de aditivo fluorescente.

Para melhor visualização das temperaturas de relaxações α e β , correspondente às relaxações por cargas espaciais e relaxação dipolar respectivamente, e das intensidades do pico da corrente elétrica realizou-se comparativo que é apresentado nas Figura 59 até Figura 65.

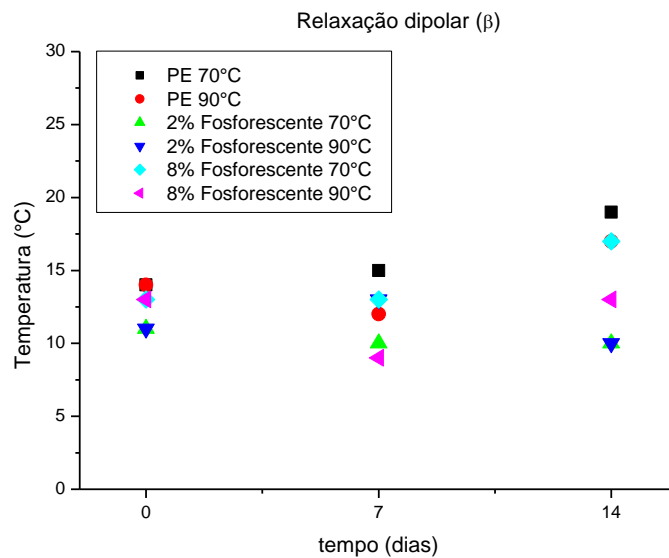


Figura 59: Temperatura dos picos de relaxação correspondente à transição β , amostras fosforescente.

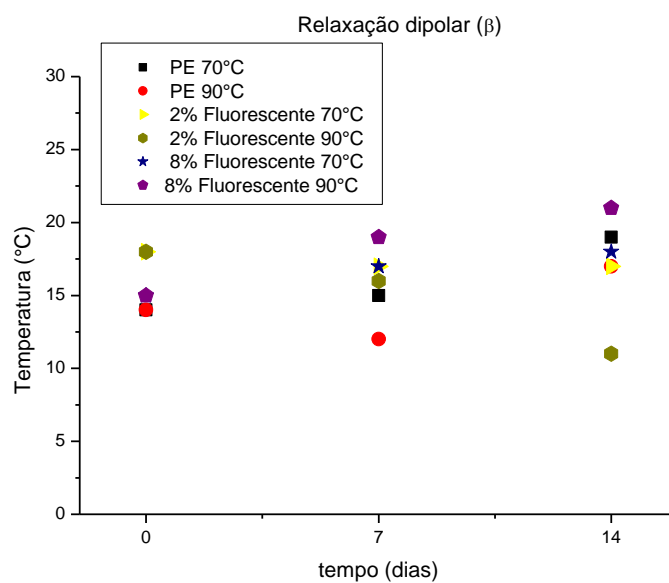


Figura 60: Temperatura dos picos de relaxação correspondente à transição β , amostras fluorescentes.

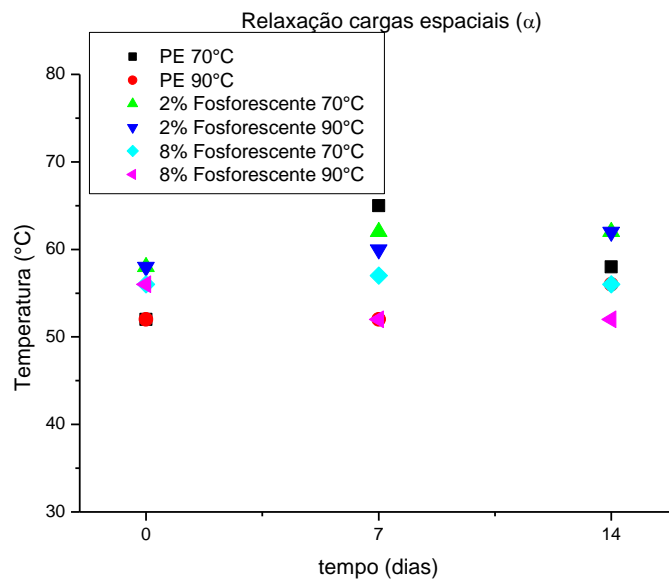


Figura 61: Temperatura dos picos de relaxação correspondente à transição α , amostras fosforescentes.

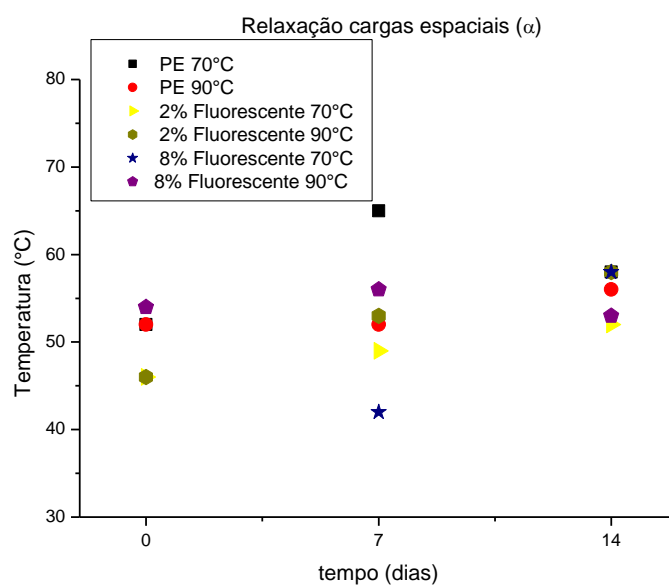


Figura 62: Temperatura dos picos de relaxação correspondente à transição α , amostras fluorescentes.

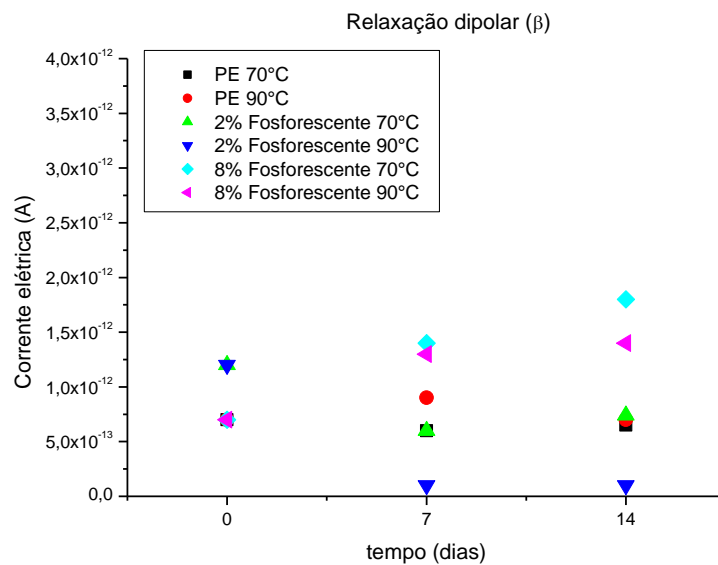


Figura 63: Intensidade da corrente elétrica para os picos de relaxação correspondente a transição β , fosforescente.

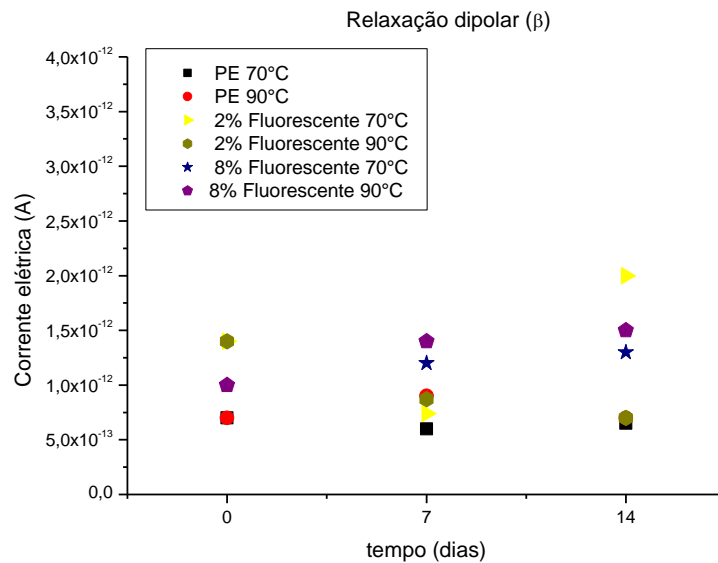


Figura 64: Intensidade da corrente elétrica para os picos de relaxação correspondente a transição β , amostra fluorescente.

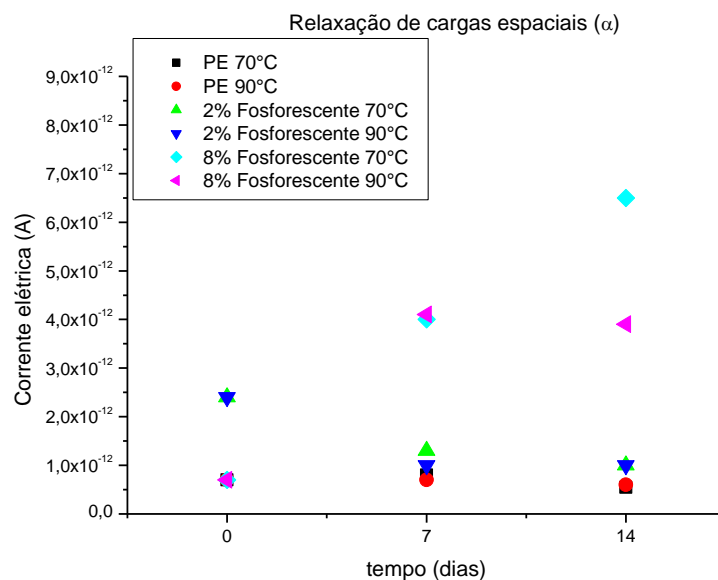


Figura 65: Intensidade da corrente elétrica para os picos de relaxação correspondente a transição α , amostras fosforescente.

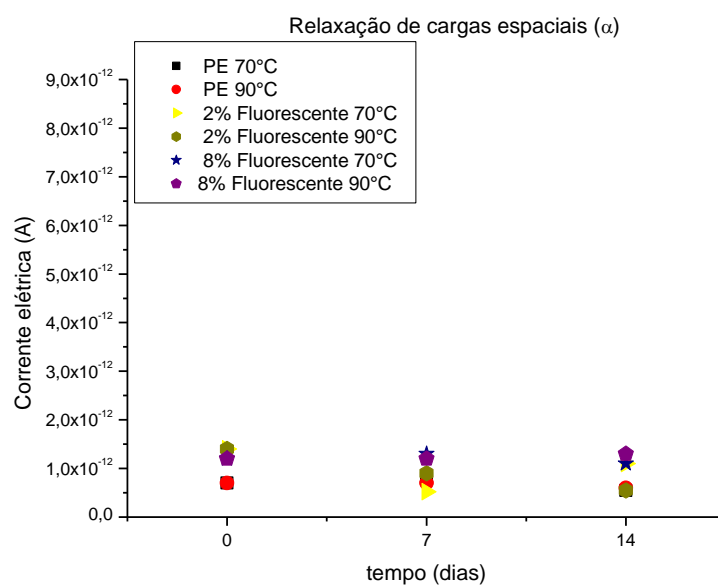


Figura 66: Intensidade da corrente elétrica para os picos de relaxação correspondente a transição α , amostras fluorescentes.

De forma geral, a temperatura em que ocorre a relaxação dipolar, na faixa de 0°C a 30°C, apresenta tendência de elevação, quando comparada às amostras sem envelhecimento térmico e com quatorze dias, tanto para 70°C

quanto a 90°C, sendo exceções as amostras com 2% de aditivo fluorescente envelhecida termicamente a 90°C e 8% fosforescente envelhecida termicamente a 70°C [59,60].

A elevação da temperatura relaxação dipolar de relaxação indica que se faz necessária maior energia térmica para que os dipolos relaxem. Este aumento de energia térmica pode ser indicativo, partindo do princípio que a taxa de aquecimento das amostras durante a medida da corrente elétrica de despolarização termicamente estimulada foi constante e igual para todas as amostras, de que os dipolos estão mais fortemente ligados entre si ou com a estrutura do material, fato esse que não estaria acontecendo para as duas amostras que não acompanham esta tendência. O processo que pode estar ocorrendo nesse caso refere-se a cisão das cadeias e ao consumo do aditivo antioxidante. Fato esse observado por tendência à queda da corrente elétrica de pico desses processos, onde o aditivo antioxidante atua nas estruturas onde ocorreram cisões, reduzindo o número de dipolos e conseqüentemente a intensidade de corrente elétrica [57,59,60].

No caso da relaxação que ocorre entre 40°C e 60°C esta pode ser atribuída no TSDC à presença de cargas espaciais [59,60] e verifica-se que para as amostras envelhecidas a 70°C e 90°C uma tendência a elevação da temperatura de relaxação em quatorze dias de envelhecimento. O aumento da temperatura de relaxação indica que a qualidade das interfaces amorfo-cristalinas pode ser alterada com armadilhas para portadores de carga injetados pelos eletrodos durante a polarização sendo mais profundas, como também pode estar associado aos novos defeitos introduzidos na estrutura do material e dissociação das cadeias. No caso das intensidades de corrente elétrica dos picos observados nessa região verifica-se, para as amostras envelhecidas, que somente para a formulação com 8% de aditivo fluorescente tendência a elevação, sendo que para os demais casos avaliados ocorre tendência a redução ou permanecerem constante. O aumento da intensidade da corrente elétrica de pico pode estar associado a maior número de portadores de carga, podendo ser atribuída as interfaces polímero aditivo, geradas em maior quantidade devido ao percentual de aditivo.

A tendência à redução da intensidade de corrente elétrica mostra possível melhoria da qualidade das interfaces aditivo polímero e amorfo-cristalinas com a redução de armadilhas para portadores de carga injetados.

De forma geral, ao se comparar as amostras com aditivos fotoluminescentes ao polietileno com antioxidante sem aditivo, verifica-se que, ocorreram alterações tanto com relação a dipolos quanto a cargas espaciais, porém, estas alterações são pouco representativas e não comprometem a aplicação dos aditivos fotoluminescentes na confecção das coberturas rígidas.

Os resultados obtidos pela corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC) indicam a mesma tendência observada pela corrente elétrica de despolarização, mostrando que não ocorreram alterações consideráveis em termos de comportamento dipolar e de cargas espaciais. Deve-se ressaltar que na técnica de corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC) há o fornecimento de energia térmica aos mecanismos dipolares e de cargas espaciais, fato este que não ocorre na corrente de despolarização, que é isotérmica.

6 CONCLUSÕES

Dos ensaios de tração e análise termodinâmica mecânica se verificou que a morfologia do polietileno com aditivo antioxidante não foi alterada com a inserção do aditivo fotoluminescente, ou seja, as características mecânicas do polietileno de alta densidade foram mantidas.

Nos ensaios de tensão elétrica aplicada, tensão de ruptura dielétrica, ambos em corrente elétrica alternada, se observou que a densidade de corrente elétrica e a tensão de ruptura dielétrica não se alterou significativamente com a adição dos aditivos fotoluminescentes. Das medidas em corrente contínua, se verificou que tanto a resistividade superficial e volumétrica como os portadores de carga e dipolos presentes no material apresentaram alterações, porém, essas são poucas representativas.

Verificou-se ainda que, as respectivas porcentagens de 2% e 8 % de aditivos fotoluminescentes não apresentam diferenças substanciais para indicar uma ou outra formulação.

Sendo assim, acredita-se que o polietileno com aditivo antioxidante mais 2% ou 8% fosforescente ou fluorescente pode ser utilizado como material base para a confecção das coberturas rígidas a serem utilizadas no período noturno.

7 TRABALHOS FUTUROS

Realizar medidas das propriedades luminescentes dos aditivos fosforescente e fluorescente, com as respectivas porcentagens estudadas.

Realizar medidas do espectro de emissão dos fotoluminescentes estudados.

Estudar as formulações em outras temperaturas e tempos de envelhecimento, assim como em outros tipos de envelhecimento.

Analisar as correntes de despolarização em outras temperaturas e com outros modelos de relaxação dielétrica consolidados na literatura.

Estudar mais detalhadamente a técnica de corrente de despolarização termicamente estimulada, para verificação das energias de ativação de cada processo de relaxação.

REFERÊNCIAS

- [1] ANEEL, **Agência nacional de energia elétrica**. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/>>. Acessado em 05-06-2013.
- [2] COPEL. **Manual de instruções técnicas copel: manutenção de redes de distribuição. Módulo: procedimento de ensaios de ferramentas e equipamentos de linha viva**, 2006.
- [3] KOWALSKI, E. L. 1º Relatório Mensal Programa P&D Aneel. **Desenvolvimento de metodologia e ferramental para realização de serviço em linha viva noturno**. Curitiba, 2011.
- [4] LUCENA P. R.; et al. **Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural**. Cerâmica, Vº50, p 138-144, 2004.
- [5] SANTOS, D. C. **Metodologia das equipes de linha viva**. 2005.
- [6] KOWALSKI, E. L. **Estado da arte em ferramentas e equipamentos para a manutenção de redes elétricas energizadas**. Curitiba, 2008.
- [7] **NR 10 - Segurança em instalações e serviços em eletricidade**. Publicação: Portaria GM nº3.214, de 08-06-1978.
- [8] TEREX RITZ. **Catálogo de produtos 2012**. Disponível em: <<http://www.terexritz.com>>. Acessado em 21-06-2013.
- [9] MONTENEGRO, R. S. P.; ZAPORKI, J. **Polietileno de alta densidade (PEAD)**, Área de operação industriais 1 – AO1.
- [10] MUNARO M.; AKCELRUD L. **Polyethylene blends: A Correlation study between morphology and environmental resistance**. Polymer Degradation and Stability, v 93, p 43-49, 2008.
- [11] COUTINHO. F. M. B.; MELO I. L.; SANTA MARIA L. C. **Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações**. Instituto de Química. Polímeros: Ciências e tecnologia, vol. 13, nº 1, p. 1-13, 2003.
- [12] CENNE - Centro de Estudos e Inovação. **Matérias prima para a indústria do plástico: II polietileno**. Disponível em: <<http://www.cenne.com.br>>. Acessado em 10-09-2012.

-
- [13] MARINHO, J. R. D. **Macromoléculas e polímeros**. Manole. Barueri, 2005.
- [14] CASSU S. N. **Comportamento dinâmico-mecânico e relaxação em polímeros e blendas poliméricas**. Química nova, v: 28 n°2, p 255-263, 2005.
- [15] WASILKOSKI C. M. **Caracterização do polietileno de baixa densidade através da técnica de análise dinâmico-mecânica e comparação com a análise por impedância dielétrica**. Dissertação de mestrado. Curitiba, 2002.
- [16] DISSADO, L. A.; FOTHERGILL, J. C. **Electrical degradation and breakdown in polymers**, The redwood press, Wiltshire, England, 1992
- [17] DAS_GUPTA D. K. **Polyethylene: Structure, morphology, molecular motuion and dielectric behaviour**. IEEE Electrical insulation magazine, vol. 10, n°3, p 5-15, 1994.
- [18] AGNELLI J. A. M. **Degradação, estabilidade e envelhecimento de polímeros**, ABPol, São Carlos, 1997.
- [19] DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. 2ª Versão on-line. Editada por João Carlos de Andrade, 2008.
- [20] CIBA SPECIATY CHEMICALS. ® **Irganox 1010 – Phenolic primary antioxidant for processing and long-term thermal stabilization**. 1998
- [21] **Fotoluminescência**. Disponível no site: <<http://www.liec.ufscar.br>>, acessado em 04-12 -2012.
- [22] SILVA, I. F. **Medidas de caracterização e análise de materiais - espectroscopia de fotoluminescência**. Unicamp, 2000.
- [23] LUCNA P. R.; et al. **Fotoluminescência em materiais com desordem Estrutural**. Cerâmica, p: 138-144, 2004.
- [24] SILVA E. C. **Análise química instrumental**. João Pessoa, 2003.
- [25] **Espectrometria de fluorescência molecular – PUC RJ, certificação digital n° 0212136/CA**.

-
- [26] SHACKELFORD J. F. **Ciência dos Materiais**. 6ª Edição, Editora Pearson, 2013.
- [27] KOWALSKI, E. L. **Estudo da borracha natural por meio de técnicas de caracterização de dielétricos**. Tese (Doutorado em engenharia) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.
- [28] VIANA, H. **Degradação térmica – degradação, estabilização e reciclagem de polímeros**. Acessado em 15-05-2011 e disponível em: <http://www.cenne.com.br>.
- [29] WILLIAM D. C. JR. **Ciência de engenharia de materiais: uma Introdução**. 5ª Edição, Editora LTC, 2002.
- [30] CANEVAROLO S. V. JR.; **Técnicas de caracterização de polímeros**. Editora ArtLiber, São Paulo, 2002.
- [31] CHEN C. Ku and RAIMOND L.; **Electrical properties of polymers – chemical principles**. Hanser Publishers, Munic,Viena, New York, 1987.
- [32] DEREK D. H. **Dielectric sensing of ceramic particle suspensions**. M.S. Thesis, University of Virginia, 1996.
- [33] ROBERT, R.; KOWALSKI E. L.; GOMES D.; M.; **Corrente de absorção e reabsorção em dielétricos**. Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 30, n 3, 3307, 2008.
- [34] JONSCHEER, A. K. **Dielectric relaxation em solids**, London, Chelsea Dielectrics Press, 1983.
- [35] LEGUENZA, E. L. **Comportamento dielétrico, viscoelastico e físico-químico do polietileno reticulado envelhecido sob condições aceleradas de múltiplo estresse**. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, Instituto de Física de São Carlos, São Carlos, 2003.
- [36] JONSCHEER, A. K. **A new model of dielectric loss in polymers**, Colloid & Polymer Sci., 253, pp 231-250, 1975.
- [37] JONSCHEER, A. K. **Universal relaxation law**. London, dielectrics press Chelsea, 1996.

-
- [38] JONSCHER, A. K. **Dielectric relaxation in solids**. Phys. v 32, pp R57 - R70, 1999.
- [39] KOWALSKI E. L.; ROBERT R.; RÚVOLO A. F. **Estudo da resposta termicamente estimulada do compósito LDPE/CB por meio da técnica de corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC)**. Química nova, v:32,nº5. São Paulo, 2009.
- [40] MUNARO, M.; AKCELRUD L. **Correlations between composition and crytallinity of LDPE/HDPE blends**. Springer Science, 2008.
- [41] ROBERT, R. Notas de aula da disciplina de **Física dos dielétricos**, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- [42] UEKI M. M.; ZANIN M. **Influência de aditivos na rigidez dielétrica do polietileno de alta densidade**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, Outubro/Dezembro de 1997.
- [43] COLORFIX MASTERBTCHES. Acessado em 31-08-2012. Disponível em: <<http://www.colorfix.com.br/>>.
- [44] ASTM D5510-94. **Standard practice for heat aging of oxidatively degradable plastics**. ASTM International, West Conshohocken, PA,1994, <<http://www.astm.org>>.
- [45] ASTM D 638. **Standard test method for tensile properties of plastics**, ASTM International, West Conshohocken, PA , 1991, <http://www.astm.org>.
- [46] ASTM D 5026-01.**Standard test method for plastics: dynamics mechanical properties: in tension**, ASTM International, West Conshohocken, PA , 1991, <<http://www.astm.org>>.
- [47] **Advanced test equipamento rental**. Acessado em 15-07-2013 e disponível em: <<http://www.atecorp.com>>
- [48] ASTM D149-09. **Standard test methods for dielectric breakdown and dielectric strength of solid electrical insulating materials at commercial power frequencies**. ASTM International, West Conshohocken, PA,2013, <<http://www.astm.org>>.

-
- [49] **Agilent technologies**. Acessado em 08-07-2013 e disponível em: <<http://www.home.agilent.com>>.
- [50] ASTM D257. **Standard test methods for DC resistance or conductance of insulating materials**. ASTM International, West Conshohocken, PA,1993, <<http://www.astm.org>>.
- [51] LEGUEZA, E. L. ; ROBERT, R. e GIACOMETTI, J. A. **Dielectric and Viscoelastic properties of cross-linked polyethylene under multi-stressing conditions**. IEEE Transaction on dielectrics and Electrical Insulation, 2004.
- [52] ASTM F 968. **Standard specification for electrically insulating plastic**. ASTM International, West Conshohocken, PA,2002, <<http://www.astm.org>>.
- [53] OriginLab. Software Origin®. Acessado em 17-07-2013 e disponível em: <<http://www.originlab.com/>>.
- [54] SOUSA W. S. **Estudo da relaxação dieletrica de filme ultrafinos de poliestireno sulfonado**. Dissertação de mestrado, Universidade De São Paulo, São Carlos, 2009.
- [55] GOMES, D. M. **Estudo dos mecanismos de relaxações dielétrica e mecânica na borracha natural**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.
- [56] KOWALSKI, E. L. **Estudo comparativo entre as amostras de polietileno com negro de fumo comercial e com negro e fumo tratado superficialmente pela técnica da corrente termicamente estimulada (TSC)**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003.
- [57] DAS-GUPTA D. K; DUFFY J.S. **Thermal current transients in polyethylene**. Journal of Electrostatics, v14, 9.99109, 1983.

-
- [58] POPLI R.; GLOTIN and MANDELKERN I. **Dynamical mechanical studies of α and β relaxations of polyethylenes.** Journal of polyemrs Science, Utah, John Wiley&Sons, v. 22 p 407-448, 1984.
- [59] ONODA M.; NAKAYAMA H.; AMAKAWA K. **Effect of water on thermally stimulated currents in oxidised low-density polyethylene.** J Phys, v 23, p 211-217, 1990.
- [60] LAREDO E. et al. **α , β and γ relaxations of functionalized HD polyethylene: a TSDC and a mechanical study.** Polymer, v 40, p 6405-6416, 1999.