

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUIMICA

Este exemplar corresponde à redação final
da Tese defendida por Julio Roberto Bartoli
e Aprovado pela Comissão Julgadora.

Campinas, 18 de março de 1988

Fernando Galembeck

FLUTUAÇÕES DE COMPOSIÇÃO
EM UM ELASTOMERO DIELETRICO
PROCESSADO POR EXTRUSÃO

JULIO ROBERTO BARTOLI
TESE DE MESTRADO

ORIENTADOR: PROF. DR. FERNANDO GALEMBECK

CAMPINAS
1988

U N I C A M P
BIBLIOTECA CENTRAL

Aos meus pais Gino e Tatiana, e minhas irmãs
Rossana e Anna Maria.

A G R A D E C I M E N T O S

- Ao Prof. Dr. Fernando Galembeck pela educação científica, orientação segura, amizade e apoio;
- ao Eng. Geraldo R. de Almeida (Pirelli S/A) por ter viabilizado, orientado e incentivado o meu mestrado. E ao Dr. Aurelio Lombardi (Pirelli SpA - Milão) por seu apoio e orientação em todo o trabalho;
- aos professores do Instituto de Física da UNICAMP: Dr. Helion Vargas e Dr. Curt Hennies (Depto. Eletrônica Quântica) pela orientação e disponibilidade do equipamento para espectroscopia fotoacústica; e à dedicação da Profa. Dra. Sandra C. de Castro (Depto. Física de Superfícies);
- à Profa. Dra. Concetta Kascheres, Depto. Química Orgânica do Instituto de Química da UNICAMP, pela orientação e disponibilidade do equipamento para espectrometria de massa;
- ao Prof. Dr. Yoshio Kawano, Depto. Físico-Química do Instituto de Química da USP, pela orientação e disponibilidade do equipamento de fluorescência de raios-X;
- ao Prof. Dr. Tércio Barbosa, Depto. de Química da UFSCar, pela disponibilidade do equipamento de espectrometria de massa combinada à cromatografia gasosa;
- aos amigos do laboratório (UNICAMP): Adley, Anita, Bete, Carminha, Cecília, Celia, Dinah, Eduardo, Eموke, Leda, Lucho, Maria do Carmo, Marcelo, Mariete, Pompeu, Ricardo e Suzana;
- aos amigos de pós-graduação: Cesar, Lolly, Luca, Pedro, Renato e Soraya;
- aos amigos da Pirelli: Donato, Duclerc, Elizabeth, Gloria, Jorge, Marcia, Marcos, Marlene, Ornella e Roberto;
- aos amigos da Pirelli que colaboraram na preparação das amostras e ensaios (ATG): Carlinhos, Hama, Manuel, Mauro e Saran;
- à minha irmã Rossana;
- à Ornella Acquadro pelo esmero no processamento do texto;
- à Eliane pelo esmero nos desenhos;
- à Pirelli S/A (CPq&D, Divisão Cabos - Santo André) pelo interesse e recursos oferecidos na realização deste projeto de pesquisa, conforme carta-contrato da FUNCAMP, C.SE.015/86, de 05/02/1986.

I N D I C E

	Pág.
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE FIGURAS	viii
RESUMO	xiii
ABSTRACT	xiv
 1. INTRODUÇÃO	 1
1.1 GENERALIDADES, PRECEDENTES E OBJETIVOS	1
1.1.1 OBJETIVOS	6
1.2 CABOS ELETRICOS EXTRUDADOS PARA TRANSMISSÃO DE POTENCIA	7
1.3 PROCESSAMENTO DE CABOS ELETRICOS POLIMÉRICOS POR EXTRUSÃO	11
1.3.1 PROCESSOS DE TRANSFORMAÇÃO DE POLIMEROS	12
1.3.1.1 PROPRIEDADES REOLÓGICAS DO POLIMERO	13
1.4 ELASTOMEROS DE ETILENO-PROPILENO-DIENO (EPDM)	15
1.5 INGREDIENTES DOS ELASTOMEROS A BASE DE EPDM	17
1.5.1 CAULIM COMO CARGA DE REFORÇO NOS ELASTOMEROS DE EPDM	19
1.5.2 AGENTES ESTABILIZANTES EM ELASTOMEROS DE EPDM	21
1.5.3 AGENTES AUXILIARES DE PROCESSAMENTO DE ELASTOMEROS	24
1.5.4 RETICULAÇÃO DE ELASTOMEROS EPDM por PEROXIDOS	25
1.6 ESTRUTURA MACROMOLECULAR DOS ELASTOMEROS	27
1.7 DEGRADAÇÃO TERMICA DE POLIOLEFINAS	30
1.8 METODOS INSTRUMENTAIS PARA ANALISE FISICO-QUIMICA DE ELASTOMEROS	35
1.8.1 ESPECTROMETRIA POR FLUORESCENCIA DE RAIOS-X	36
1.8.2 ESPECTROSCOPIA FOTOACUSTICA	38
1.8.3 ESPECTROMETRIA DE MASSA COMBINADA COM CROMATOGRAFIA GASOSA	40
1.8.4 ANALISES TERMOGRAVIMETRICAS	43

	Pág.
1.9 PROPRIEDADES ELETRICAS DOS POLIMEROS	45
1.9.1 POLARIZABILIDADE	46
1.9.2 CONDUTIVIDADE ELETRICA DOS DIELETRICOS	49
1.9.3 PERMITIVIDADE E PERDAS NO DIELETRICO ...	53
1.9.4 CAMPO ELETRICO EFETIVO OU LOCAL NOS DIELETRICOS	55
1.9.5 RIGIDEZ DIELETRICA AS DESCARGAS DISRUP- TIVAS	58
2 MATERIAIS E METODOS	64
2.1 MATERIAIS	
2.1.1 AMOSTRAS RETIRADAS DO CABO PARA ANALISE	67
2.2 ESTABELECIMENTO DE METODOS DE CALIBRAÇÃO	69
2.3 TRATAMENTO ESTATISTICO DOS DADOS	70
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
3.1 ESPECTROMETRIA POR FLUORESCENCIA DE RAIOS-X (FRX)	71
3.1.1 CURVAS DE CALIBRAÇÃO	71
3.1.2 ANALISE EM AMOSTRAS DE CABOS	75
3.2 ESPECTROSCOPIA FOTOACUSTICA (EFA)	85
3.2.1 ANALISES TOPOLOGICAS DOS ADITIVOS NUM CABO PRONTO	89
3.3 ANALISES TERMOGRAVIMETRICAS (ATG)	96
3.4 CONSIDERAÇÕES SOBRE A INHOMOGENEIDADE DOS ADITIVOS INORGANICOS NA BORRACHA EXTRUDADA	101
3.5 ESPECTROMETRIA DE MASSA (E.M.)	103
3.5.1 ANALISES GRAVIMETRICAS	106
3.5.2 ESPECTROMETRIA DE MASSA COMBINADA A CROMATOGRAFIA GASOSA (CG/EM)	110
3.6 CONSIDERAÇÕES SOBRE A INHOMOGENEIDADE DA PARAFINA NA BORRACHA EPR EXTRUDADA	115
3.7 RELAÇÃO ENTRE A INHOMOGENEIDADE DA BORRACHA EPR E A RIGIDEZ DIELETRICA	117
3.8 SUGESTOES DECORRENTES DO TRABALHO	118
4 CONCLUSOES	120
5 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	122

LISTA DE TABELAS

	Pág.
TABELA 1 - Processos de perfuração dielétrica	62
TABELA 2 - Fatores estruturais químicos	62
TABELA 3 - Misturas ternárias do composto EPR (EPDM+Pb ₃ O ₄ +ZnO) a diversas concentrações de Pb ₃ O ₄ e ZnO, para obtenção das curvas-padrão de FRX	73
TABELA 4 - Análise de variância - três níveis, com repetição (F com 95% confiança). Zinco (ZnO): Os valores referem-se a intensidades FRX em 10"/mm ²	77
TABELA 5 - Análise de variância - três níveis, com repetição (F com 95% confiança). Chumbo (Pb ₃ O ₄): Os valores referem-se a intensidades FRX em 10"/mm ²	78
TABELA 6 - Análise de variância - três níveis, com repetição (F com 95% confiança). Alumínio: Os valores referem-se a intensidades FRX em 20"/mm ²	82
TABELA 7 - Análise de variância - três níveis, com repetição (F com 95% confiança). Silício: Os valores referem-se a intensidades FRX em 20"/mm ²	83
TABELA 8 - Concentração do Pb ₃ O ₄ ou antioxidante nas misturas binárias a base de EPDM	85
TABELA 9 - Valores de x em 303 e 355 nm, nas 12 áreas diferentes amostradas	91
TABELA 10 - Valores de x para Pb ₃ O ₄ e ZnO, nas doze diferentes áreas amostradas	91
TABELA 11 - Demonstrativo das variações dos óxidos metálicos e peróxido orgânico (adição e subtração) no composto EPR em diversas etapas de processamento. As letras A a F identificam os espectros fotoacústicos obtidos e apresentados nas figuras 40 e 41	93
TABELA 12 - Teor de residuo fixo em aliquotas de cabo EPR - 138 kV. Média de 5 leituras entre 740 e 800°C	98

TABELA 13 - Análise de variância e duas classificações com repetição. Resultados das análises ATG da tabela 12	99
TABELA 14 - Flutuações de composição de Pb_3O_4 , ZnO e caulim na borracha EPR de um cabo 138 kV (seção transversal), medidas via FRX, EFA e ATG e referidas por variável Beta das suas intensidades de sinal	102
TABELA 15 - a) Concentração (% massa) de parafina no interior do cabo EPR 138 kV. b) Quadro da análise de variância com 90% de confiança. c) Teste de Scheffé, comparação de várias médias	109
TABELA 16 - Razões C_{β}/C_{α} das cadeias de parafina no interior do dielétrico EPR de um cabo 138 kV	112

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
FIGURA 1 - Esquema de uma amostra de cabo elétrico para alta-tensão (138 kV) isolado em borracha EPR	3
FIGURA 2 - Frequência de perfurações elétricas sob tensão de corrente alternada (60 Hz) em função do setor angular do dielétrico	4
FIGURA 3 - Ilustração esquemática das linhas de fluxo polimérico na colocação do isolamento de um cabo (comportamento semelhante foi verificado em cabos de polietileno reticulado e analisados por microscopia eletrônica de varredura	5
FIGURA 4 - Esquema de um cabo elétrico para alta-tensão com isolamento sólida	8
FIGURA 5 - Desenho esquemático de um retículo ideal com nós tetrafuncionais, a); e de um retículo real com vários tipos de defeitos, b). Os círculos representam os nós de reticulação química	28
Figura 6 - Ionização de um nível K por um fóton de raio-X incidente	36
FIGURA 7 - Configuração de um espectrômetro de emissão de raios-X, do tipo "dispersão do comprimento de onda"	37
FIGURA 8 - Esquema de um arranjo típico para experimentos fotoacústicos	39
FIGURA 9 - Esquema do espectrômetro de massa quadrupolar	41
FIGURA 10 - Esquematização de um capacitor plano sob tensão alternada $V=V_0 e^{j\omega t}$	46
FIGURA 11 - Representação esquemática dos orbitais eletrônicos ligantes de uma cadeia de carbonos conjugados [12]	52
FIGURA 12 - Capacitor plano de placas paralelas, considerando-se o vácuo entre as placas	53
FIGURA 13 - Diagrama de Argand da relação entre tensão-corrente complexa [12]	54

FIGURA 14 - Modelo de Lorentz para o campo local ou efetivo	55
FIGURA 15 - Distorções de um campo elétrico uniforme por inclusões cilíndricas ou esféricas	56
FIGURA 16 - Esquema de Frolich, um modelo de níveis de energia para um polímero onde $V \gg \Delta V \gg kT$...	59
FIGURA 17 - Condições de estabilidade e instabilidade para perfurações térmicas: a) sem perfuração, b) perfuração a $t \rightarrow \infty$, c) perfuração a tempos "finitos", d) perfuração devido a impulsos	60
FIGURA 18 - Influência da temperatura na rigidez dielétrica de polímeros lineares	62
FIGURA 19 - Vista explodida de um cabo para alta-tensão (A). São ilustrados os procedimentos para obtenção das amostras (B, C, D) e as regiões analisadas (E)	68
FIGURA 20 - Intensidade do sinal de FLUOR, R-X do elemento ZINCO, em função de sua concentração no composto polimérico a base de EPDM	72
FIGURA 21 - Intensidade do sinal de FRX do elemento CHUMBO, em função de sua concentração no composto polimérico a base de EPDM	72
FIGURA 22 - Intensidade de fluorescência de raios-X em função da espessura do corpo de prova	75
FIGURA 23 - Intensidade do sinal FRX para o zinco em função da posição em um cabo EPR (138 kV)	76
FIGURA 24 - Intensidade do sinal FRX para o zinco, média de todas as médias RES e RCE da figura 23	76
FIGURA 25 - Intensidade do sinal FRX para o chumbo em função da posição em um cabo EPR (138 kV)	76
FIGURA 26 - Intensidade do sinal FRX para o chumbo, média de todas as amostras RES e RCE da figura 25	76
FIGURA 27 - Variação do teor de chumbo e zinco, distribuição Beta, no dielétrico do cabo EPR (138 kV), regiões analisadas: RES e RCE	79

FIGURA 28 - Intensidade do sinal FRX para o silício em função da posição em um cabo EPR (138 kV)	81
FIGURA 29 - Intensidade do sinal FRX para o silício, média de todas as amostras RES e RCE da figura 28	81
FIGURA 30 - Intensidade do sinal FRX para o alumínio em função da posição em um cabo EPR (138 kV)	81
FIGURA 31 - Intensidade do sinal FRX para o alumínio, média de todas as amostras RES e RCE da figura 30	81
FIGURA 32 - Variação do teor de caulim ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), distribuição Beta no dielétrico do cabo EPR (138 kV) nas regiões RES e RCE	84
FIGURA 33 - Espectro fotoacústico de Pb_3O_4 em EPDM: 1,2% (A), 2,4% (B), 3,4% (C), 4,8% (D), 5,2% (E), 7,0% (F), 9,1% (G). Na parte superior, é também mostrado o espectro fotoacústico do Pb_3O_4 (H)	86
FIGURA 34 - Espectro fotoacústico para concentrações (% m/m) de antioxidante no EPDM, a): 0% (A), 0,2% (B), 0,4% (C), 0,6% (D), 0,8% (E) 0,9% (F); b): 1,0% (G), 1,1% (H), 1,3% (I), 1,5% (J), 1,7% (K), 2,0% (L)	87
FIGURA 35 - Intensidade do sinal versus concentração Pb_3O_4 em EPDM (% m/m)	88
FIGURA 36 - Intensidade do sinal versus concentração de antioxidante em EPDM (% m/m)	89
FIGURA 37 - Espectro fotoacústico de diferentes áreas no dielétrico do cabo. Os espectros (CEN, 0°), (INT, 0°), (EXT, 0°) representam os pontos de análise no setor angular a 0° . No inserto é mostrado o espectro do ZnO (em pó) a 380 nm	90
FIGURA 38 - Variação da intensidade dos λ do Pb_3O_4 e do ZnO nas camadas externas, centrais e internas, gradiente de $0-90^\circ$, de um cabo acabado (138 kV)	92
FIGURA 39 - Variação de intensidade a 303 e 355 nm nas camadas externas, centrais e internas, gradiente de $0-90^\circ$, de um cabo acabado (138 kV)	92

FIGURA 40 - Espectros fotoacústicos de compostos EPR (sem ZnO e Pb_3O_4), sujeitos a diferentes estágios de processamento, conforme tabela 11	95
FIGURA 41 - Espectros fotoacústicos de compostos EPR contendo cargas e aditivos, conforme tabela 11	96
FIGURA 42 - Termogramas de borracha EPR, aliquota removida da região 0° -central do cabo acabado. a) Da temperatura ambiente até $800^{\circ}C$ b) Escala expandida de 520 a $800^{\circ}C$	97
FIGURA 43 - Distribuição Beta dos resíduos inorgânicos: caulim, Pb_3O_4 e ZnO no composto EPR do cabo 138 kV, análise via ATG	101
FIGURA 44 - Espectros de massa voláteis obtidos por aquecimento da borracha EPR, (cabo 15 kV), nas regiões de extrusão. Acima de 420 u.m.a. os espectros também são vistos em escala maior (x10). O espectro 1 refere-se à parafina, o 2 à região RES-EXT, o 3 à RES-CEN e o 4 à RES-INT	104
FIGURA 45 - Espectros de massa dos voláteis obtidos por aquecimento da borracha EPR (cabo 15 kV), nas regiões RES-EXT, espectro 5; CEN, espectro 6; e INT espectro 7. Acima de 420 u.m.a., os espectros também são vistos em escala maior (x10)	105
FIGURA 46 - Esquema do sistema de destilação da parafina na borracha EPR	106
FIGURA 47 - Concentração residual de parafina destilada da borracha EPR, de um cabo 138 kV, quadrante de 0 a $90^{\circ}C$. Determinada por gravimetria (pesagem do material após destilação)	108
FIGURA 48 - Concentração de parafina, da borracha EPR (distribuição Beta da figura 46 do cabo 138 kV, análises gravimétricas	110
FIGURA 49 - Espectro de massa e valores da corrente iônica (pico de 57 uma) da parafina destilada da borracha (cabo 138 kV) a região de 0° -INTERNA	111

FIGURA 50 - Variação das razões C_{27}/C_{23} a C_{27}/C_{30} (distribuição Beta) da parafina na mistura EPR, cabo 138 kV	113
FIGURA 51 - Variação das razões C_{27}/C_{28} a C_{27}/C_{30} (distribuição Beta) da parafina na mistura EPR, cabo 138 kV	114
FIGURA 52 - Variação do parâmetro Beta das razões C_{27}/C_x da parafina (figuras 49 e 50), medi- do via CG/EM	115

FLUTUAÇÕES DE COMPOSIÇÃO DE UM
ELASTOMERO DIELETRICO PROCESSADO POR EXTRUSAO

Julio Roberto Bartoli - Tese de Mestrado (1988)
Prof. Dr. Fernando Galembeck (orientador)

Instituto de Química - UNICAMP - Caixa Postal 6154
13081 - Campinas (SP) Brasil

R E S U M O

Materiais poliméricos dielétricos, como os elastômeros a base de poli(etileno/propileno/1,4-hexadieno), também denominados EPDM ou borrachas EPR, são usualmente empregados no isolamento elétrico de cabos de alta tensão. A rigidez dielétrica destes materiais é uma das propriedades mais significativas na avaliação do seu comportamento, em função das condições de operação (gradiente elétrico e temperatura) e do ambiente. Trabalhos anteriores revelaram que as descargas elétricas disruptivas não ocorrem ao acaso: as perfurações se encontram, preferencialmente, em determinadas regiões do dielétrico. Isto sugeriu que alguma não uniformidade pudesse existir no isolamento, talvez em sua composição química. Para verificar esta hipótese, foi realizada a análise da distribuição de alguns componentes da borracha EPDM em amostras de cabo (138 kV).

No monitoramento dos ingredientes foram exploradas diversas técnicas de análise físico-química, como: espectroscopia foto-acústica, fluorescência de raios-X, espectrometria de massa e termogravimetria.

Os resultados mostraram flutuações de composição da borracha em aliquotas colhidas em diferentes pontos do dielétrico, algumas dessas variações relativas foram: caulim 5,7%, óxido de chumbo (minio) 8,7%, óxido de zinco 13,8% e perda de parafina de 20% a 40% em massa.

O caulim é uma carga de reforço e enchimento, os óxidos de chumbo e de zinco e o antioxidante são agentes estabilizantes da borracha e a parafina é um agente de processo. Estas variações foram atribuídas a:

- i) alterações na composição do composto dielétrico, de ponto a ponto;
- ii) alteração nas propriedades termofísicas do composto, de ponto a ponto.

As flutuações de composição e de propriedades térmicas do composto causam flutuações na constante dielétrica, de ponto a ponto. Em consequência, alguns pontos do isolante estão sujeitos a gradientes de potencial elétrico maiores que outros, sendo mais sujeitos à ruptura dielétrica.

Os resultados obtidos permitem que se planeje um outro trabalho, no qual seja verificada a hipótese de correlação entre sítios de maior frequência de perfuração e sítios com defeito ou excesso de um ou mais constituintes do composto.

COMPOSITION FLUCTUATIONS OF A DIELECTRIC
ELASTOMER PROCESSED BY EXTRUSION

Julio Roberto Bartoli - Master Thesis (1988)
Prof. Dr. Fernando Galembeck (advisor)

Instituto de Química - UNICAMP - Caixa Postal 6154
13081 - Campinas (SP) Brazil

A B S T R A C T

Dielectric polymer materials, such as the elastomers based on poly(ethylene/propylene/1,4-hexadiene), also called EPDM or ethylene-propylene rubbers, are normally used for the electric insulation of high voltage cables. The dielectric strength of these materials is one of the most significant properties for the evaluation of their performance, as a function of the operation conditions (electric stress and temperature) and of the environment. Prior work showed that dielectric breakdown does not occur randomly: the ruptures are preferentially found at certain locations of the dielectric. This suggested that some non-uniformity could exist in the insulation, perhaps in its chemical composition. In order to check this assumption, an analysis was performed of the distribution of some EPDM components on cable samples (138 kV).

Several physico-chemical analysis techniques were used for the monitoring of the components, such as: photoacoustic spectroscopy, X-ray fluorescence, mass spectrometry, and thermogravimetry.

The results showed composition fluctuations of the rubber among samples taken from different points of the dielectric, some relative variations were: kaolin 5.7%, lead oxide (minium) 8.7%, zinc oxide 13.8% and paraffin is lost from 20% to 40% of weight. Kaolin is a reinforcement and filling charge, lead and zinc oxides and the antioxidant are rubber stabilizing agents, and paraffin is a processing agent. These variations were assigned to:

- i) point-to-point changes in the composition of the dielectric compound;
- ii) point-to-point changes in the thermophysical properties of the compounds.

The fluctuations in composition and thermal properties of the compound caused dielectric constant fluctuations from point-to-point. As a consequence, some insulation points are subject to higher electric stresses than other points, and are more susceptible to dielectric breakdown.

The results obtained lead to the planning of further work, in order to check the assumption of correlation between locations with higher breakdown frequency and locations with lack or excess of one or more compound constituents.

1. INTRODUÇÃO

1.1 GENERALIDADES, PRECEDENTES E OBJETIVOS

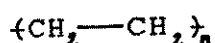
As poliolefinas representam uma das mais destacadas classes de polímeros, seja por sua importância comercial, com larga aplicação tecnológica, seja por apresentarem uma estrutura molecular relativamente simples, permitindo conhecer o seu comportamento de modo mais imediato do que outras estruturas complexas [1].

Por apresentarem baixo grau de insaturação e alto grau de cristalinidade: polietileno (PE) de alta densidade, 95%: polipropileno (PP), 60-70%: polietileno de baixa densidade, 60% [2], a classe das poliolefinas é considerada relativamente estável em condições ambientais em especial quando não expostas à luz solar [1].

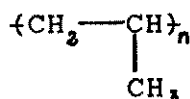
Copolímeros constituídos de monômeros de etileno-propileno (Ethylene-Propylene Monomer - EPM) ou terpolímeros de etileno-propileno-dieno (Ethylene-Propylene-Diene Monomer - EPDM) (*) permitem que as vantagens das poliolefinas, como materiais plásticos, sejam também encontradas em materiais elásticos [2,3]. Isto é, os elastômeros à base de EPM ou EPDM são materiais que, também, apresentam boa estabilidade térmica (aproximadamente 150°C), resistência à ozona e às intempéries, até superior às das outras poliolefinas (PE, PP, PE reticulado e XLPE) [2,4], ainda que seu grau de cristalinidade não seja alto (p. ex. copolímero com 75% etileno + 25% propileno tem 25% de cristalinidade [5]). Suas cadeias poliméricas tem elevada flexibilidade, característica estrutural que dá ao material boas propriedades mecânico-dinâmicas. As borrachas de etileno-propileno (Ethylene-Propylene Rubber - EPR) são, assim, de grande importância tecnológica devido às suas boas propriedades químicas, mecânicas e elétricas (como dielétricos de cabos para até 230 kV) [2-8].

Principais poliolefinas: fórmula da unidade de base,

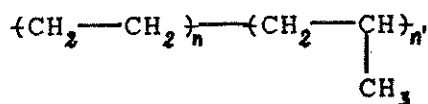
POLI(ETILENO)



POLI(PROPILENO)



POLI(ETILENO/PROPILENO)



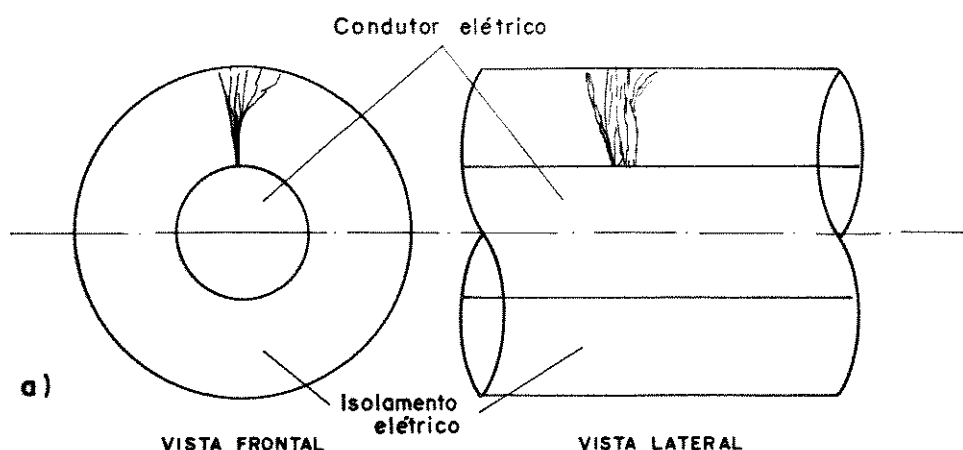
(*) A nomenclatura recomendada pela IUPAC para os terpolímeros de EPDM, no caso em que o dieno é um 1,4-hexadieno, é: poli(etileno/propileno/1,4-hexadieno), ref.: ELIAS, H.G., Cap. 2.4, Copolymers, 2.4.1 Definitions. In: Macromolecules, Structure and Properties, New York, Plenum Press, 2nd. Ed., v. 1, 1984, p. 39-41.

A confiabilidade ou tempo de vida dos produtos poliméricos é determinada pelas condições do meio ambiente, aos quais são expostos, e, também, pelas suas composições e etapas de processamento.

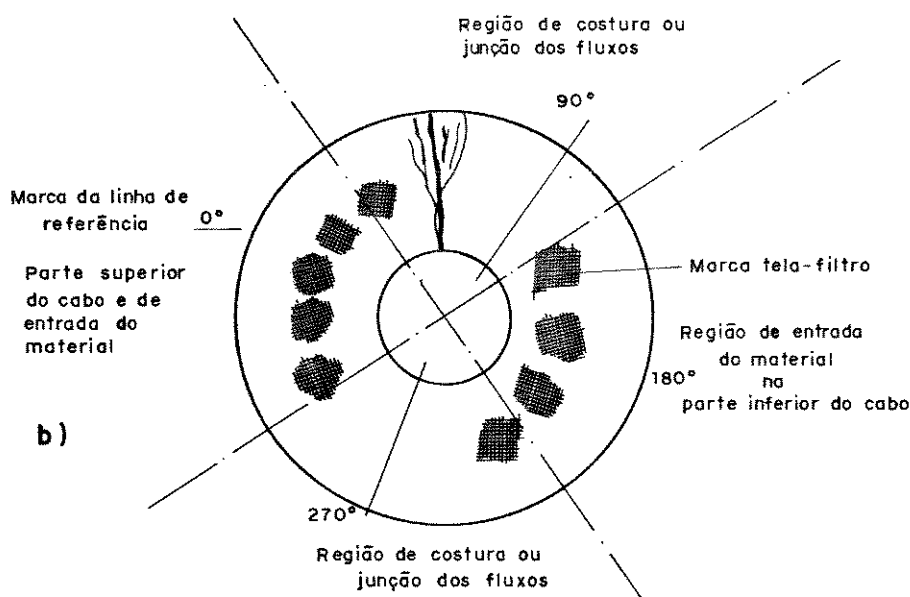
Os termoplásticos ou termofixos, de características dielétricas apropriadas, são largamente utilizados como materiais de isolamento de cabos elétricos. Na classe de cabos para alta tensão (A.T.), os termofixos são mais aplicados, particularmente o polietileno reticulado (XLPE) e a borracha de etileno-propileno (EPR) [1,2,4,9,10].

Os parâmetros de projeto e a confiabilidade de um sistema elétrico (no caso presente, cabos elétricos com isolamento de EPR, para transmissão subterrânea de alta tensão), são determinados usando a estatística do valor extremo de Weibull [3,4,6]. Os materiais dielétricos que compõem o sistema são avaliados através da rigidez dielétrica, sua resistência às descargas elétricas disruptivas (valor extremo) [3,5,7,11-15]. Contudo, as informações obtidas a partir do tratamento estatístico de medidas da rigidez dielétrica de um material são de natureza macroscópica, não revelando os detalhes ou mecanismos de falha e perfuração do isolamento elétrico.

Em trabalhos prévios sobre mapeamento topológico das descargas disruptivas em um dielétrico extrudado [16,17], realizou-se um estudo estatístico na organização, descrição e análise das regiões de um cabo perfuradas por descargas elétricas. O dielétrico era um composto de borracha de etileno-propileno (EPR) para alta tensão (transmissão de 150 MVA - 138 kV). Vários lances de cabos foram analisados, após os ensaios de rigidez dielétrica, com o objetivo de verificar se as descargas disruptivas ocorriam ao acaso ou não, no interior do dielétrico. O procedimento da análise [16] consistiu em definir, no plano da seção transversal de um cabo, a posição angular da região carbonizada do polímero, provocada pela descarga elétrica (figura 1a). A partir de uma amostragem significativa, a frequência destes dados, ou seja o número de perfurações por ângulo (ver figura 2) foi tratada estatisticamente por distribuição de Gauss.



a) Corte de uma amostra de cabo no local em que ocorreu a perfuração elétrica.



b) Caracterização dos setores angulares do cabo de acordo com as regiões de entrada (0° e 180°) e de junção (90° e 270°) do material isolante extrudado.

Figura 1: Esquema de uma amostra de cabo elétrico para alta-tensão (138 kV) isolado em borracha EPR.

Verificou-se assim, que a distribuição das perfurações elétricas no isolamento do cabo não é aleatória, existindo determinadas regiões preferenciais para as descargas ocorrerem (entre 90°-135° e 270°-315°). Uma correlação imediata foi feita com o processo de extrusão, e constatou-se que as regiões preferenciais de descargas tinham a ver com a história

reológica. No processamento de um cabo elétrico para alta-tensão (138 kV), condutor de 400 mm², a aplicação do composto isolante é feita por extrusão à temperatura de 120°C e, em seguida (em linha), seu revestimento polimérico é submetido à reticulação, entre 200°C e 250°C sob atmosfera inerte (N₂), seguida por resfriamento rápido (por ex.: água) por razões econômicas [18-21].

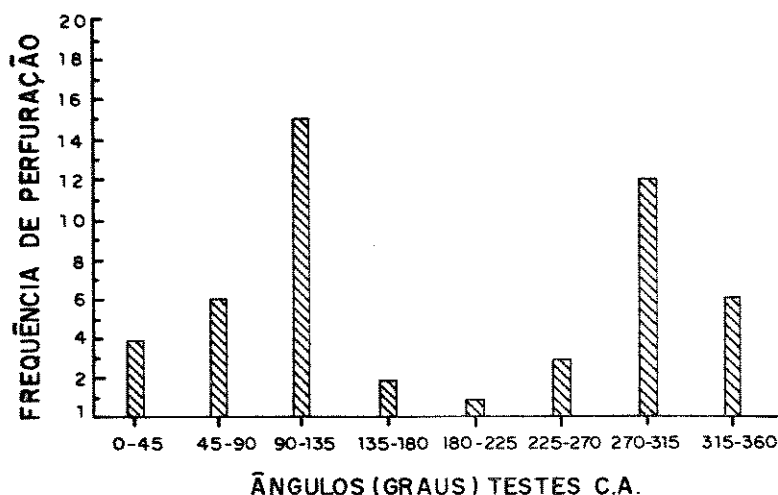


Figura 2: Frequência de perfurações elétricas sob tensão de corrente alternada (60 Hz) em função do setor angular do dielétrico [16,17].

Durante o processo de extrusão [20], o escoamento do polímero fundido sobre o condutor, sob força de cisalhamento, ocorre de duas maneiras: por um fluxo orientado, a partir das regiões em que é extrudado, e pela junção dos fluxos, nas regiões de encontro das linhas de fluxo (figura 1b). Assim, ao ser reticulado e resfriado, o cabo poderá apresentar uma orientação e distribuição de componentes de borracha causada pelo fluxo de material durante a extrusão [21,22], ver figura 3. Concluiu-se, então, que as descargas ocorriam preferencialmente nas regiões de junção dos fluxos poliméricos (figura 1b), caracterizadas por um setor angular com 90° de abertura.

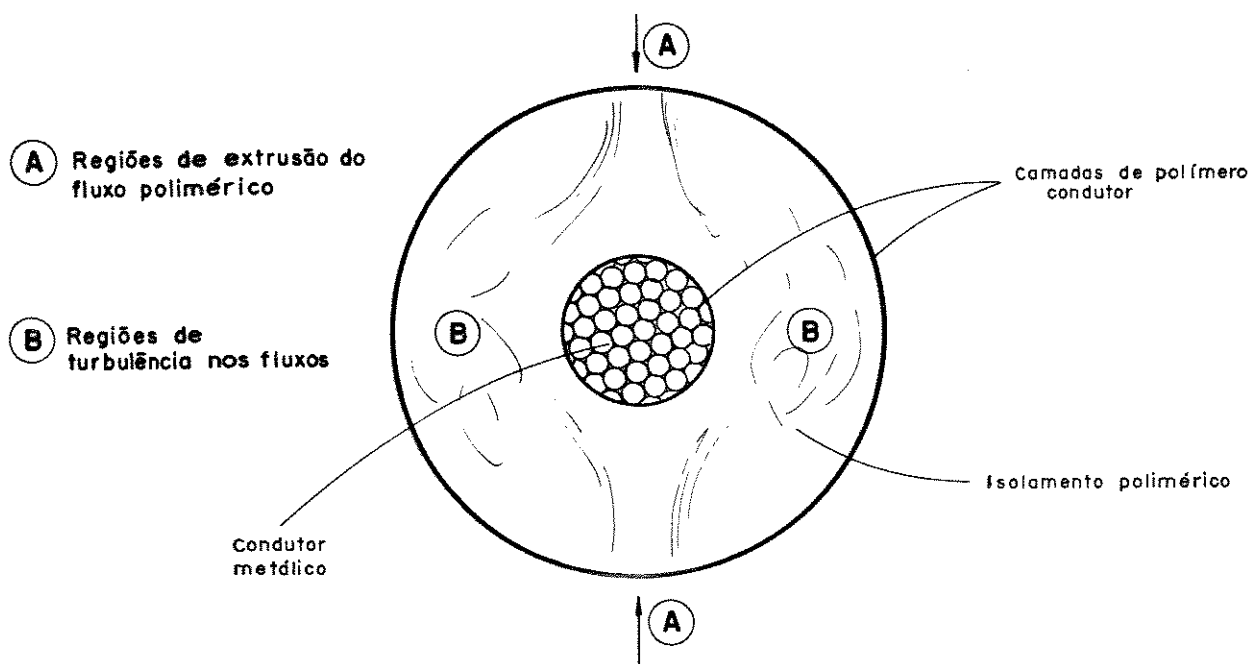


Figura 3: Ilustração esquemática das linhas de fluxo polimérico na colocação do isolamento de um cabo (comportamento semelhante foi verificado em cabos de polietileno reticulado e analisados por microscopia eletrônica de varredura [21,22]).

Patsch et al. [23] observaram linhas de fluxo na região transversal da isolação em PE e PE reticulado de cabos elétricos, representando a história dos fluxos do material extrudado a partir da cabeça da extrusora. Estas estruturas de fluxos e junção de fluxos poliméricos, produzem heterogeneidades (*) no composto polimérico permitindo suspeitar que afetariam as características isolantes destes cabos [21-23]. A formação dessas estruturas é descrita por [21] como segue.

(*) Em uma fase simples, no caso dos polímeros, é tolerada uma certa quantidade de não uniformidade, tal como pequenas variações de concentração e flutuação de densidade e superfícies e, em alguns casos, a aparência e o comportamento da fase pode ser alterado significativamente por estas flutuações. As propriedades de uma fase dependem somente das suas variáveis termodinâmicas. A presença de 50- a 100-Å de não homogeneidade em soluções polímero-polímero, não é surpreendente e não é por si só uma prova da existência de duas fases. Heterogeneidades dessa ordem foram observadas em sistemas poliméricos amorfos de único componente [24]. Em todo o texto deste trabalho os termos heterogeneidade, não homogeneidade e inhomogeneidade terão o mesmo significado: flutuações na composição do material polimérico.

As macromoléculas de um polímero fundido são orientadas de acordo com a velocidade de cisalhamento. Ao contrário dos líquidos newtonianos, em que o perfil da velocidade é parabólico nas tubulações, o polímero fundido não-newtoniano apresenta uma distribuição da velocidade que é mais uniforme na seção central do fluxo, enquanto o gradiente de velocidade próximo às superfícies de contorno é mais elevado. Como consequência, orientações proeminentes e estiramento das macromoléculas ocorrem nessas zonas. As orientações são inicialmente retidas no cabo e são "congeladas" durante o processo de resfriamento pela redução da mobilidade das cadeias e cristalização.

De acordo com [21], ainda não são claros os efeitos das não homogeneidades nas propriedades do material. Os experimentos de "treeing" (arborescência) em amostras, de várias regiões, de dois cabos de PE (para 20 kV) não exibiram qualquer diferença significativa. Tampouco foi obtida qualquer evidência indicando que a região de junção dos fluxos é uma região fraca. Porém, ainda por [21], é descrita uma correlação entre o trilhamento elétrico da descarga disruptiva (caminho da perfuração) e a estrutura dos fluxos a partir dos experimentos de rigidez dielétrica: agulhas são inseridas dentro da isolação, simulando defeitos, ocorrendo perfurações elétricas entre a isolação e a camada semicondutora interna (próximo ao condutor). Essas evidências feitas por [21], correlacionando rigidez dielétrica e reologia, são corroboradas pelos resultados alcançados em trabalhos precedentes [16,17] a este estudo, conforme foi mostrado na figura 2.

1.1.1 OBJETIVOS

A distribuição geométrica das perfurações no dielétrico, levou à suposição que a homogeneidade do isolamento elastomérico fosse comprometida por fenômenos reológicos. Estes fenômenos estariam atuando na estrutura molecular da mistura elastomérica, influenciando de alguma forma suas características intrínsecas. A provável existência de sítios (heterogeneidade) no sistema dielétrico, atuando como inclusões de permissividade elétrica (ϵ_2) diferente daquela do meio (ϵ_1), interferiria desfavoravelmente no campo elétrico do meio [11,12,34]. Quando $\epsilon_1 \gg \epsilon_2$ a intensidade do campo elétrico no meio (E) pode até ser triplicada no sítio (resultando um campo elétrico efetivo $3E$). Note-se que dos componentes da formulação, caulim, óxido de chumbo, óxido de zinco, parafina e antioxidante mantêm sua identidade, após a reticulação.

As análises, por métodos físico-químicos (quantitativos e qualitativos), dos componentes interpenetrantes permitiriam conhecer a distribuição de suas concentrações no interior do elastômero dielétrico. Revelaria a história reológica no processamento do material e explicaria, em máxima, o caminho

preferencial das descargas, correlacionado, com padrões de flutuação de algum ou alguns dos componentes. Caso fosse obtido o resultado contrário, as análises contribuiriam para um avanço metodológico, aplicável à caracterização destes materiais e no mapeamento de constituintes inorgânicos e orgânicos de um composto elastomérico.

A seguinte hipótese foi formulada para verificação: "Existe não homogeneidade na distribuição das substâncias incorporadas na matriz polimérica dielétrica, a base de EPDM, dependente da sua história reológica".

As técnicas utilizadas, para revelar esta inhomogeneidade, foram:

- espectrometria por fluorescência de raios-X, (FRX) [35,36] na análise elementar de chumbo (presente na mistura como minio, Pb_3O_4), zinco (como óxido de zinco) e silício e alumínio (como silicato de alumina ou caulim);
- espectrometria de massa e GC/MS, [37-39] na análise de componentes poliméricos de baixa massa molar, no caso parafina (agente lubrificante ou modificador reológico;
- espectroscopia foto-acústica (PAS) [40-43], análise por espectros de absorção na região do U.V. /visível dos componentes: ZnO , Pb_3O_4 e do antioxidante;
- termogravimetria (TGA) [1,8,10,44-46], análise do resíduo (massa total dos componentes inorgânicos: caulim+óxido de zinco+óxido de chumbo), por pirólise do composto.

1.2 CABOS ELETRICOS EXTRUDADOS PARA TRANSMISSAO DE POTENCIA

A transmissão da energia gerada numa central elétrica (usinas hidroelétricas, termoeletricas) para um centro consumidor é realizada através de cabos elétricos instalados em linhas aéreas (usualmente em corrente alternada, ou corrente contínua para longas distâncias). A isolação elétrica dos condutores não é necessária, os cabos são constituídos de cordas de fios de alumínio (com alma de aço para reforço) sem revestimento dielétrico. Isto é, como é possível mantê-los suficientemente separados entre si e bem afastados do solo, são evitados efeitos de indutância devido à boa rigidez dielétrica do ar ($\sim 3 \text{ kV/mm}$ à $p=1 \text{ atm}$ e $T=20^\circ\text{C}$ [11]).

Quando as redes aéreas atingem grandes centros de consumo, como grandes centros urbanos ou polos industriais, a transmissão de potência, entre as sub-estações de energia elétrica e a sua distribuição aos consumidores, é realizada em áreas densamente povoadas. A falta de espaço físico não

construído ou o alto custo imobiliário obrigam que as redes não sejam mais aéreas, mas sim subterrâneas, seguindo o trajeto das ruas ou avenidas (à profundidade média de 1,5 m). Os custos de uma rede subterrânea são maiores do que uma aérea, variando de acordo com a tensão elétrica: para 400 kV, a razão custo subterrâneo/custo aéreo é da ordem de 18 vezes; para 132 kV, é de 8 vezes [51]. Um cabo elétrico para transmissão de potência subterrâneo, ver figura 4, deve ser isolado eletricamente do meio circundante, solo natural ou materiais especiais para recobertura da vala (areias selecionadas).

Materiais dielétricos especiais são empregados como isolação de cabos para alta-tensão (>138 kV), ou média-tensão (<69 kV) [6,21,51,53]. Estes materiais isolantes devem suportar níveis altos de campo elétrico. Quanto menor é a espessura da isolação (reduzindo a dimensão transversal do cabo), maior será o campo ou gradiente elétrico sobre a isolação para uma determinada tensão aplicada entre o condutor e a blindagem metálica que reveste a isolação (potencial elétrico nulo), ver figura 4.

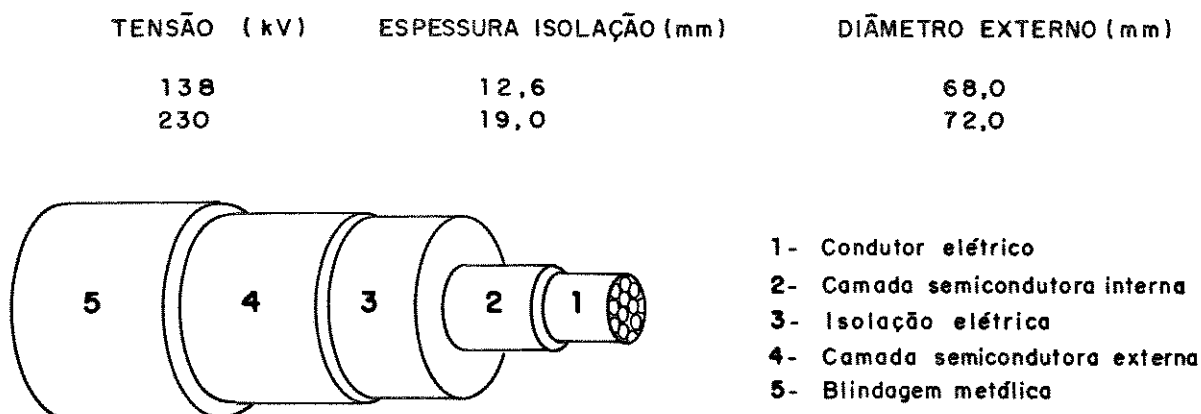


Figura 4: Esquema de um cabo elétrico para alta-tensão com isolação sólida [51].

Os materiais dielétricos empregados nos cabos para alta-tensão (A.T.) variam de acordo com a sua natureza: polímeros sólidos (EPR, XLPE), papel impregnado com óleo (Kraft+ dodecilbenzeno - DDB), óleos e gases (SF_6) [21,51].

Os cabos isolados em papel impregnado com óleo isolante (DDB) e fluído, a baixa/média pressão, através do condutor (resfriamento), foram desenvolvidos no início do século (1920 por Luigi Emanueli [21]), e são muito utilizados para tensões até 525 kV, chegando a atingir tensões de até 1100 kV [21,51,55].

O advento da era do plástico, após a segunda guerra mundial, forneceu plásticos e borrachas sintéticas como alternativas técnico-econômicas aos materiais (metais, cerâmicas, papel, vidros...) tradicionalmente empregados para os mais diversos fins. O mesmo ocorreu com os cabos elétricos, também, isolados com materiais poliméricos sólidos (EPR, XLPE). Isto resultou em facilidades no seu processamento e nos trabalhos de instalação. E, assim, aliados aos custos inferiores das matérias primas tornaram-se alternativas interessantes aos tradicionais cabos a óleo [21,51]. Cabos isolados em PE ou XLPE foram empregados na década de 50 para distribuição de potência nas classes de 15-40 kV, de 1960 a 1970. Na classe dos 69 kV, de 1970 a 1980 para 138 kV e 225 kV (com resfriamento forçado por água) e atualmente cabos para 230 kV e 345 kV estão em desenvolvimento, tanto em XLPE como em EPR [21,51]. A demanda por cabos extrudados em poliolefinas teve um crescimento de 4 vezes entre 1967 e 1972 [21].

Investigações nas propriedades e no comportamento elétrico dos polímeros, almejando classes de tensão mais elevadas (230-345 kV), estão sendo conduzidas em diversos centros de pesquisas, públicos ou privados, na França, Itália, Inglaterra, Alemanha, União Soviética, EUA e Japão [21].

A capacidade de corrente elétrica no condutor de um cabo para alta-tensão (A.T.) é muito elevada, por exemplo: 600 A para a tensão de 150 kV (potência de 150 MW) num cabo isolado em EPR e condutor de cobre com 400 mm² [56].

A passagem de correntes elétricas tão intensas faz com que parte da energia transportada seja dissipada pelo condutor na forma de calor, pelo efeito Joule. Assim, a temperatura de operação de um cabo A.T. isolado em XLPE ou EPR é de 90°C no condutor (em condições de operação contínua); em caso de sobrecarga elétrica, temperaturas de até 150°C podem ser toleradas por não mais que 500 horas, durante toda a vida do cabo, ou 100 horas no máximo em um ano e, em caso de curto circuito, não mais que alguns segundos a 250°C [21].

A perda de energia por efeito Joule no condutor, varia com a classe de tensão do cabo A.T., para um mesmo tipo de sistema e instalação [51] tem-se: 66 kV, 85,56% das perdas são devidas ao efeito Joule no condutor, 10,99% são devidas à blindagem metálica externa e 3,45% são perdas no dielétrico; para 132 kV, 78,75% no condutor, 12,03% na blindagem e 9,22% no dielétrico e para 400 kV, 45,54% no condutor, 18,02% na blindagem e 36,44% no dielétrico.

As perdas de potência (P) no dielétrico aumentam com o quadrado da tensão (V) isto é, $P = kfV^2 \epsilon_r \tan \delta$; onde, "f" é a frequência (60 Hz), "k" é uma constante, " ϵ_r " é a permissividade, " $\tan \delta$ " é o fator de dissipação. Daí, a importância, no caso das altas tensões, de garantir-se que o material de isolamento tenha boas propriedades dielétricas, caracterizadas através do fator de dissipação " $\tan \delta$ " ou

perdas dielétricas (δ é o ângulo de defasagem da corrente elétrica em relação à tensão, e da permissividade relativa " ϵ_r " (ver definições em 1.9.3), ou parte real da permissividade. Materiais dielétricos que possuem $\tan \delta$ entre 10^{-2} e 10^{-4} são considerados bons dielétricos, por exemplo: EPR, 4×10^{-3} ; XLPE, 4×10^{-4} e papel impregnado, 2×10^{-3} [21,51].

Voltando à figura 4, onde é esquematizado um cabo para A.T., são destacadas duas camadas semicondutoras, a interna, sobre o condutor, e a externa, sobre a isolação. Essas camadas, ou revestimentos, são constituídos do mesmo material polimérico da isolação (EPR ou XLPE), porém carregado com negro de fumo para diminuir a resistividade elétrica do polímero, ($10^{-2} \Omega \text{cm}$ [57]). Isto é as camadas poliméricas semicondutoras, interna e externa, são extensões do condutor e da blindagem metálica, respectivamente. A uniformidade do campo elétrico sobre a isolação polimérica é garantida pela boa homogeneidade e melhor acabamento nas interfaces entre os dois polímeros, o isolante e o semicondutor. Podem, assim, ser evitados os efeitos nocivos à uniformidade do campo elétrico, devido a eventuais rugosidades no condutor (constituído de uma corda de diversos fios elementares de cobre estanhado), do perfil irregular do condutor, devido à corda de fios, e de eventuais vazios ou microcavidades que poderiam permanecer entre a isolação e o condutor [21,51].

Os materiais dielétricos poliméricos XLPE e EPR são os que apresentam as melhores características elétricas para uso como isolantes de cabos para alta-tensão [6,21,29,47-54], apresentam a requerida combinação das propriedades mecânicas: tenacidade e flexibilidade e por serem polímeros reticulados (vulcanizados) são menos susceptíveis ao amolecimento com o aumento da temperatura, na região de interesse (90-100°C).

Embora o XLPE tenha uma fator de dissipação ou perdas dielétricas mais baixo (5×10^{-4} [52,53]) do que a borracha EPR (6×10^{-3} , com 120 partes de caulim e 10 partes de óleo; ou $2,5 \times 10^{-3}$, com 60 partes de caulim e sem óleo [52]), esta apresenta algumas vantagens em suas propriedades físicas com relação às temperaturas de sobrecarga (130°C) que podem ocorrer durante a vida do cabo [6,52]. Por exemplo: o módulo de elasticidade (a 100%) do XLPE [52] pode diminuir de 7,9 MPa a 22°C para 0,2 MPa, a 130°C. Enquanto, com EPR semicristalino (não é especificado o grau de cristalinidade) e com 60 partes de caulim, diminui de 4,7 MPa para 1,5 MPa, a 130°C; num EPR amorfo (com 60 partes de caulim) varia de 2,1 MPa para 1,8 MPa a 130°C. Valores semelhantes, também, foram encontrados por Occhini [6] para EPRs com diferentes teores de cargas inorgânicas. O XLPE, na temperatura de emergência (130°C) é muito susceptível à deformação devido à temperatura de cristalização do polietileno estar compreendida entre 90-130°C [52,53,58]. Os valores médios de rigidez dielétrica à corrente alternada e ao impulso elétrico do XLPE, medidos a 130°C,

são 25% e 45%, respectivamente, inferiores aos das borrachas EPR [53]. Quanto à condutividade térmica, a do EPR é cerca de 30% superior à do XLPE (0,26 W/m·K) [52,53] à temperatura de 130°C, permitindo melhor dissipação do calor; para o EPR variações de $\pm 10\%$ podem ser verificadas de acordo com o teor de inorgânicos no composto. Outro fator dependente da temperatura é a expansão e contração térmica do material. O XLPE apresenta o dobro (5%) de expansão térmica do EPR (2,5%) à temperatura de 130°C [6,52,53]. As pressões assim geradas podem causar a formação de "vazios" nas interfaces dielétrico-blindagem. A degradação do cabo pode ser iniciada nesses "vazios" através do efeito corona (descargas elétricas no interior dos "vazios" produzindo ozona). A maior expansão do XLPE provoca esforços maiores nas terminações do cabo, nos seus acessórios, conectores... [6,52].

A formação de arborescências, imperfeições dendríticas, que ocorrem no polímero dielétrico sob gradiente elétrico), (devido ao envelhecimento na presença de umidade ou subprodutos líquidos de reticulação) é bastante observada em polietileno e em XLPE [52,53]. Arborescência é facilmente identificada no XLPE que é translúcido, mas não é tão facilmente identificada em EPR que é opaco quando carregado com caulim [6,52,53]. Existem evidências que componentes inorgânicos reduzem a taxa de crescimento dos dendritos em XLPE [52]. Derivados de ácido barbitúrico são, também, empregados como aditivos inibidores de arborescências em polietileno, contudo, dependendo de estrutura química, sua eficiência pode variar desde a inibição total ou inexistência de efeito [59].

Em EPR, a presença de inorgânicos (óxidos de chumbo) também tende a dificultar a difusão de umidade no interior de borrachas EPR [6,29], inibindo a formação de arborescências de água (canaliculos ramificados contendo água). A resistência à iniciação e ao crescimento de arborescência é verificada nos cabos em EPR, em relação ao XLPE, mesmo sem o uso de aditivos ou de componentes especiais [52].

Outra característica positiva dos compostos EPR em relação ao XLPE é sua maior resistência à degradação por ozona [60]. A autooxidação do polímero [9] pode ser iniciada pela reação deste com as moléculas de ozona. Estas são produzidas nas microcavidades da matriz polimérica pela ionização e descargas elétricas no oxigênio residual ou dissolvido no polímero.

1.3 PROCESSAMENTO DE CABOS ELETRICOS POLIMERICOS POR EXTRUSAO

O processamento dos cabos elétricos, para média e alta tensão, isolados em borracha EPR ou em XLPE, é feito através da moldagem por extrusão seguida pela vulcanização contínua (reticulação).

A vulcanização contínua pode ser feita dentro de tubos cuja geometria seja horizontal, vertical ou em perfil de catenária [20,21,51].

A extrusora, do composto isolante EPR ainda não vulcanizado, é conectada ortogonalmente ao tubo de vulcanização. Outras duas extrusoras auxiliares são empregadas, uma antes e outra depois da extrusora principal, para aplicar simultaneamente as camadas de composto EPR carregado com negro de fumo (blindagens semicondutoras para uniformidade do campo elétrico); sendo uma camada sobre o condutor de cobre (semicondutora interna) e outra sobre a isolação de EPR (semicondutora externa). Em uma linha de processamento em catenária a corda de fios de cobre (condutor), mantida numa bobina, é puxada 1-10 m/min) para dentro do sistema "extrusoras-tubo de vulcanização" e na outra extremidade, após o resfriamento em linha, o cabo isolado em EPR é recolhido em outra bobina.

A temperatura de operação das extrusoras é de 120°C para o EPR. A essa temperatura o polímero encontra-se fundido e flui sem riscos de pré-reticulação dentro da extrusora, uma vez que a ação do agente reticulante, peróxido de di-cumila, é iniciada acima de 120°C (o peróxido tem meia vida de 18' a 145°C [33,63]). Já as temperaturas nos tubos de vulcanização que compõem a catenária variam de 200 a 400°C [20,21], de modo a permitir um perfil térmico que otimize o processamento (aumento da velocidade de puxamento). Para atingir elevadas temperaturas de vulcanização (até 400°C no tubo, correspondendo a ~300°C na superfície do cabo) é usual substituir a técnica convencional de vulcanização a vapor d'água saturado pela vulcanização em atmosfera inerte (nitrogênio sob pressão de ~10-20 kgf/cm²), ou ~1-2 MPa) sendo o calor fornecido por irradiação através de aquecedores elétricos, distribuídos independentemente em diversas zonas ao longo do tubo em catenária [18,19,21]. Essa atmosfera inerte e não úmida (nitrogênio seco) favorece a qualidade da isolação elétrica polimérica, isto é: o ambiente de vulcanização não é oxidativo, e os fenômenos de degradação termo-oxidativa que poderão advir, durante o processamento, são limitados ao oxigênio dissolvido no interior da matriz polimérica [9,62]; também, são inibidos os fenômenos de arborescência elétrica, ocasionados pela umidade residual existente no polímero [52,53] devido à condensação do vapor d'água permeante no processo de vulcanização convencional.

1.3.1 PROCESSOS DE TRANSFORMAÇÃO DE POLÍMEROS

O processo de moldagem por extrusão consiste em deixar o material no seu estado fluido e com o auxílio de um parafuso arquimedeano (rosca sem fim), forçá-lo a fluir, continuamente, através da matriz montada no cabeçote existente na extremidade da extrusora.

A extrusora é essencialmente um cilindro, aquecido geralmente por resistências elétricas, no interior do qual gira um parafuso ou rosca; tem as seguintes partes fundamentais [64]:

- um parafuso ou rosca que transporta o material através dos sulcos entre os filetes, contribuindo para a fusão ou amolecimento do material mediante o calor interno produzido pelo atrito. As dimensões da extrusora são caracterizadas, de modo padronizado, pelas medidas do diâmetro e comprimento do cilindro;
- um cabeçote ou fieira de extrusão; é a parte contendo o elemento de formação, a matriz, onde o material fundido assume a forma desejada.

A temperatura de operação é superior à temperatura de fusão, caso o material seja cristalino, ou temperatura de amolecimento, se ele for amorfo. Assim, a viscosidade do material é atenuada de diversas ordens de grandeza, facilitando sua elaboração. Todavia, à temperatura de trabalho o polímero ainda demonstra caráter elástico, tendo comportamento viscoelástico. No estudo tecnológico dos processos de transformação de polímeros são considerados três aspectos [20,61]:

- as propriedades reológicas do polímero,
- as impurezas contidas no polímero industrial,
- a adição de ingredientes no polímero, que o tornam possível de transformação ou que lhe conferem alguma propriedade final de uso.

1.3.1.1 PROPRIEDADES REOLÓGICAS DO POLÍMERO

A reologia estuda o fluxo de substâncias líquidas e a deformação de corpos sólidos. As substâncias macromoleculares, ou materiais de estrutura complexa, apresentam dois comportamentos quanto à deformação: elástico ou reversível e viscoso ou irreversível. Os materiais sólidos (pequenas deformações) caracterizam-se pelo princípio da sobreposição de efeitos denominado de viscoelasticidade linear [68,69]. Para os líquidos, os fluxos são caracterizados por grandes deformações irreversíveis [66,67].

A viscosidade de um líquido complexo (polímero fundido), além de depender da pressão e temperatura, é, frequentemente, dependente da modalidade do fluxo que, às vezes, apresenta notáveis variações.

Um polímero fundido pode movimentar-se por escoamento ou cisalhamento, isto é, o fluido pode ser imaginado como dividido

em camadas paralelas que escorrem tangencialmente uma sobre a outra. A viscosidade mede o atrito que as camadas apresentam em seus movimentos relativos. Define-se a viscosidade, η , como a relação entre o esforço tangencial por unidade de superfície, σ (N/m^2 ou Pa) e a intensidade de escoamento ou cisalhamento, dada pelo gradiente da velocidade $\dot{\gamma}$ (s^{-1}). Assim, $\eta = \sigma / \dot{\gamma}$ com unidade de medida Pa.s ou poise (dyna s/cm^2), $1 \text{ Pa.s} = 10 \text{ poise}$. A viscosidade da água é de 10^{-3} Pa.s e a de um polímero fundido é de, pelo menos, 10^{+2} Pa.s [67].

Para os líquidos newtonianos a viscosidade é constante, enquanto que para os líquidos não-newtonianos a viscosidade η é função de $\dot{\gamma}$, ou de σ . De acordo com a variação dessa função ($\dot{\gamma}$) definem-se os fluidos pseudo-plásticos ($d\eta/d\dot{\gamma} < 0$) e os dilatantes ($d\eta/d\dot{\gamma} > 0$); quando a derivada for nula, obviamente, os fluidos são newtonianos [67].

O comportamento pseudo-plástico é típico de sistemas macromoleculares homogêneos (polímeros fundidos e soluções de polímeros), sendo tanto maior quanto o for a massa molar e a concentração das espécies poliméricas. Já, o comportamento dilatante é verificado em sistemas heterogêneos, como vernizes [67].

Quando há uma dependência do tempo, num sistema pseudo-plástico, verifica-se a tixotropia [58,67,68], que é definida como uma diminuição da viscosidade, isotérmica, reversível e dependente do tempo, como resultado da aplicação de um escoamento ou cisalhamento [68].

A altas taxas e tensões de cisalhamento, as macromoléculas não se deslocam facilmente umas em relação às outras. Elas apresentam habilidade somente para rápidas modificações conformacionais. Deste modo, um polímero linear comporta-se como um sistema quase curado (reticulado) cuja deformidade é limitada. Então, a altos esforços de escoamento ou cisalhamento, cessa a continuidade de fluxo e este é substituído pelo deslizamento do polímero em relação às paredes sólidas que faz contacto [58] (p. ex.: cilindro da extrusora, matriz).

Os fluidos poliméricos, também, desenvolvem esforços de tração ou de compressão no escoamento ou fluxo de cisalhamento. O efeito mais importante é aquele de uma tração no sentido da velocidade de escoamento ou cisalhamento ou, o que é equivalente, de uma compressão normal a ela. A presença de esforços normais, nos fluxos de cisalhamento, dá surgimento a efeitos peculiares, como a ascensão do líquido sobre o eixo de um misturador rotatório imerso em uma solução polimérica. E, também responsável, em parte, pelos fenômenos de expansão que o extrudado apresenta ao sair da matriz (cabeçote da extrusora). Assim, além do comportamento viscoso é necessário considerar o comportamento elástico dos fluidos, já que a expansividade verificada pelo extrudado é uma manifestação de elasticidade [67,68].

Na extrusão do revestimento polimérico de fios (condutores elétricos) pode-se ter dois tipos de fluxos: o fluxo sob pressão, do cilindro da extrusora em direção ao cabeçote, e o fluxo de arraste, causado pela velocidade de puxamento do fio que passa pelo canal da matriz, no cabeçote. A pressão necessária para revestir um fio numa matriz é diretamente proporcional à viscosidade do polímero, à velocidade do fio e ao comprimento da matriz [68].

Extrudados densos e irregulares são obtidos a pressões de extrusão excessivamente altas, especialmente a baixas temperaturas do fundido, quando a viscosidade é alta. As densas irregularidades sugerem que o efeito elástico se sobrepõe ao efeito viscoso. Os esforços sofridos pelo extrudado emergente devem ter uma maior contribuição das perturbações do fluxo (desde um fluxo laminar, turbulências, fraturas do fundido) e do canal da matriz (estampo) [68]. Esta tem um comprimento muito curto para permitir, ao fundido, um tempo de residência suficiente para seu alívio e recuperação, restabelecendo por completo um fluxo laminar. Tordella em [68], considera que as regiões de maior perturbação devem ser as regiões de entrada na matriz, onde um fluxo espesso e lento é convertido para um fluxo menos denso e rápido.

Na aplicação de um polímero sobre um fio (condutor elétrico), um longo tempo de residência poderia causar a degradação térmica do fundido, com consequências nas suas propriedades elétricas. É necessário, também, que as velocidades de produção sejam elevadas. O emprêgo de polímeros de massa molar moderada é sugerida, também, por minimizar a perturbação do fluxo. E, um adequado sistema de resfriamento deve ser providenciado, ao longo da linha, para uma troca eficiente de calor [68].

1.4 ELASTOMEROS DE ETILENO-PROPILENO-DIENO (EPDM)

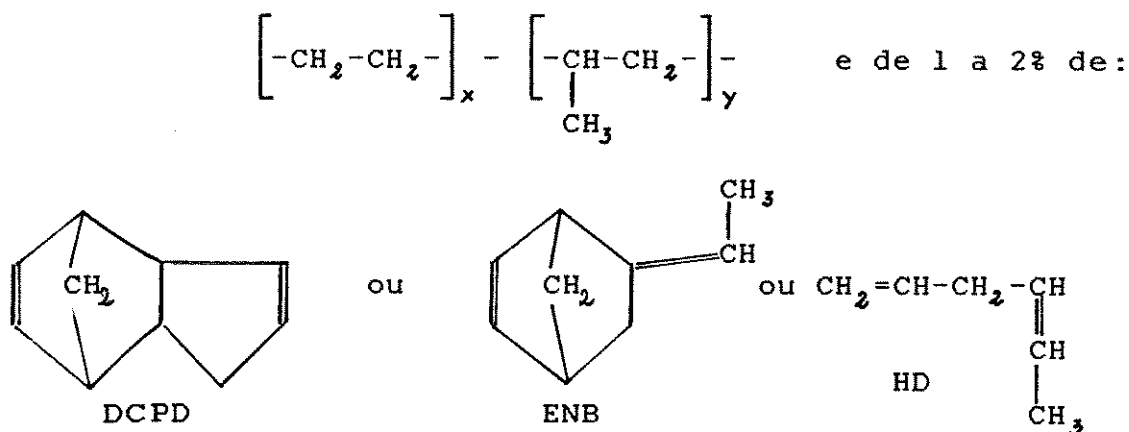
As poliolefinas de etileno-propileno são principalmente produzidas como copolímeros saturados de etileno-propileno (EPM) e como terpolímeros insaturados de etileno-propileno-dieno (EPDM), contendo modestos teores de insaturados (<5% mol). A companhia Montecatini na Itália, atual Montedison, foi a pioneira na fabricação dessas borrachas sintéticas, por volta de 1955, baseada no trabalho de Giulio Natta e seus colaboradores [3,70-72]. A síntese desses polímeros introduziu, na química das macromoléculas, o princípio para obter um material amorfo a partir de um polímero cristalino, inserindo na cadeia polimérica, através da copolimerização, unidades estruturais que destroem a regularidade das cadeias [2].

As borrachas EPM são saturadas e requerem peróxidos orgânicos para a sua vulcanização enquanto as EPDM são insaturadas e também podem ser vulcanizadas por enxofre,

ampliando mais a sua aplicação. Inicialmente, a produção de EPM desenvolveu-se mais rapidamente, mas, atualmente, ela é superada pelo EPDM, produzido desde 1963 [70,71]. O baixo custo dos monômeros olefinicos de partida e as propriedades do produto, seja como características elastoméricas, seja como a resistência ao envelhecimento, permitem classificar estes polímeros como os mais interessantes elastômeros sintéticos já obtidos [3].

Os terpolímeros de etileno-propileno-dieno apresentam uma sucessão, ao longo da cadeia polimérica, de unidades etilênicas e propilênicas dispostas aleatoriamente; a unidade insaturada localiza-se num grupo lateral e não na cadeia polimérica [3,70-72].

Ao aumentar-se as unidades propilênicas observa-se uma progressiva diminuição da cristalinidade. Além de 25% mol de propileno, os copolímeros não apresentam cristalinidade aos raios-X (são completamente amorfos) [3]. O terceiro monômero é constituído por um dieno não conjugado, sendo que a escolha tem de estar em conformidade com a velocidade de polimerização do etileno e propileno. Os monômeros mais usados são: 5-etilideno-2-norborneno (ENB), 1,4-hexadieno (HD) e dicitclopentadieno (DCPD). Assim, a estrutura básica de um EPDM é a seguinte:



A cadeia polimérica contém inúmeros grupos $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ conferindo-lhe uma elevada flexibilidade devido ao baixo impedimento estérico à rotação em torno das ligações C-C. Esta característica estrutural se traduz em boas propriedades elásticas e dinâmicas do produto. A temperatura de transição vítrea (T_g) depende da composição, variando de -60°C a -50°C ao variar-se o teor de propileno de 20% a 50% mol. A presença de um termonômero causa um pequeno incremento na T_g do produto, por exemplo: o ENB aumenta a T_g em $0,8^\circ\text{C}$ para cada unidade % de peso [3]. Quando submetidos ao estiramento estes copolímeros, ainda que amorfos, tendem a apresentar uma certa cristalinidade. O peso específico dos EPM e dos EPDM é um dos

mais baixos entre os elastômeros comerciais ($\sim 0,86$ Kg/l). São solúveis em vários solventes, hidrocarbonetos e clorados, insolúveis em solventes polares (alcoois e cetonas) e podem ser misturados em todas as proporções com óleos parafínicos. Antioxidantes são adicionados para aumentar a estabilidade do material durante o armazenamento [3,70].

Como consequência da sua estrutura completamente saturada (após a vulcanização) estes polímeros apresentam boa resistência ao envelhecimento, à ozona, ao calor (~ 150 C) e ao ataque de ácidos e alcalis. Mantem boas propriedades elásticas a baixa temperatura (até -45 C) e boas características como isolantes elétricos. Misturas de EPDM com grandes quantidades de óleo e aditivos (caulim, negro de fumo), têm boas propriedades mecânicas, que tornam estes materiais muito interessantes para fins práticos. O principal emprego é no campo dos artigos técnicos, componentes para automóveis, e como isolantes elétricos em cabos para alta e média tensão (até 230 kV) [3,70,71].

1.5 INGREDIENTES DOS ELASTOMEROS A BASE DE EPDM

Os polímeros, em geral, tornam-se técnica e economicamente viáveis quando lhes são adicionados determinados aditivos. Estes aditivos podem ser fisicamente dispersos na matriz polimérica, ou dissolvidos no polímero. Eles não afetam a constituição ou configuração das macromoléculas, mas podem influenciar as conformações possíveis. Plásticos sem aditivos podem ser encontrados em casos raros, por exemplo, em filmes de polietileno para embalagens de alimentos [71].

A adição de ingredientes no polímero base, para composição ou estabilização de materiais poliméricos, deve melhorar as suas propriedades mecânicas, elétricas, ou químicas, melhorar a sua processabilidade e, quando necessário, também, sua aparência.

Os componentes, que podem alterar as suas propriedades mecânicas são: as cargas inorgânicas de enchimento ou reforço (caulim, talco, quartzo, ...), as orgânicas (negro de fumo, grafite, ...), os plastificantes ou agentes de processo, os agentes nucleantes e de esponjamento. O retardamento do envelhecimento dos polímeros é obtido pela adição de antioxidantes, antiozonantes, estabilizantes ao calor, absorvedores de radiação ultra-violeta, retardantes de chama e retardantes de penetração pela umidade. Os lubrificantes e os agentes antiestáticos alteram as propriedades de superfície, e os pigmentos orgânicos ou inorgânicos caracterizam a aparência dos materiais poliméricos. Os agentes de "cura" ou vulcanização, como os peróxidos iniciadores de reação, reticulam as cadeias poliméricas formando uma matriz tridimensional [2,3,25,70,71].

O elastômero de EPR em estudo é um composto a base de terpolímero de etileno-propileno dieno (EPDM) e mais oito componentes (orgânicos e inorgânicos) com funções específicas, citadas nas referências [20,25-33], e que serão apresentados na seção 2.1 Materiais.

A formulação de uma mistura moldável, portanto, deve prever não só as propriedades finais desejadas no material, mas, também, sua boa processabilidade. A seleção quantitativa e qualitativa dos aditivos pode ser individual, mas a combinação de alguns aditivos permite que sejam obtidos benefícios mútuos, tornando as misturas poliméricas mais complexas, quanto à seleção do sistema de aditivos [2,3,70,71]. A otimização das variáveis de processamento e das propriedades desejadas do material podem ser conduzidas através de estudos estatísticos [73,74], desenhando-se quadros experimentais que permitem avaliar a influência dos diversos fatores, em diversos níveis, sistematicamente. O uso de métodos estatísticos poupa, assim, considerável tempo no desenvolvimento de novos compostos de formulação complexa.

A preparação e homogeneização das misturas poliméricas pode ser feita em misturadores de cilindros ou em misturadores chamados "internos" do tipo Banbury [2].

1.5.1 CAULIM COMO CARGA DE REFORÇO NOS ELASTOMEROS DE EPDM

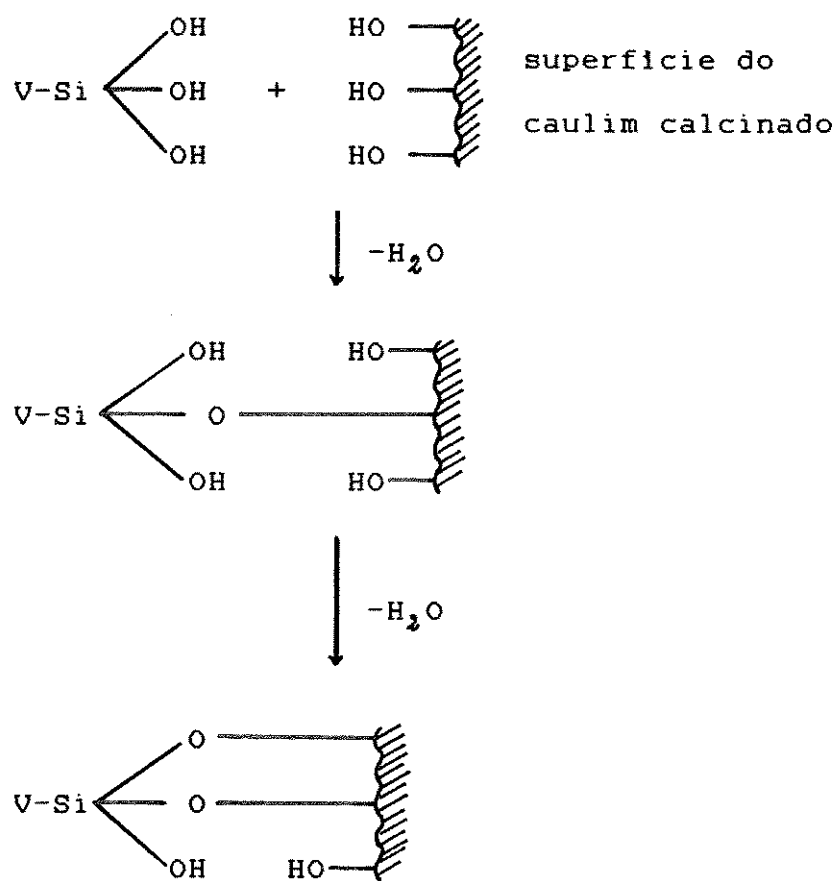
Os materiais inorgânicos utilizados em compostos poliméricos são: caulim, mica, quartzo, talco, gesso, asbestos, barita, fibra de vidro, óxidos metálicos, terra de Fuller, pó de rochas [71]. A quantidade de carga pode chegar até 30% nos plásticos e até 60% nos elastômeros.

Entre esses aditivos, o caulim é um dos mais comuns para uso como carga de reforço nos compostos de borracha [75], em especial a base de EPM ou EPDM para uso como isolante elétrico [76].

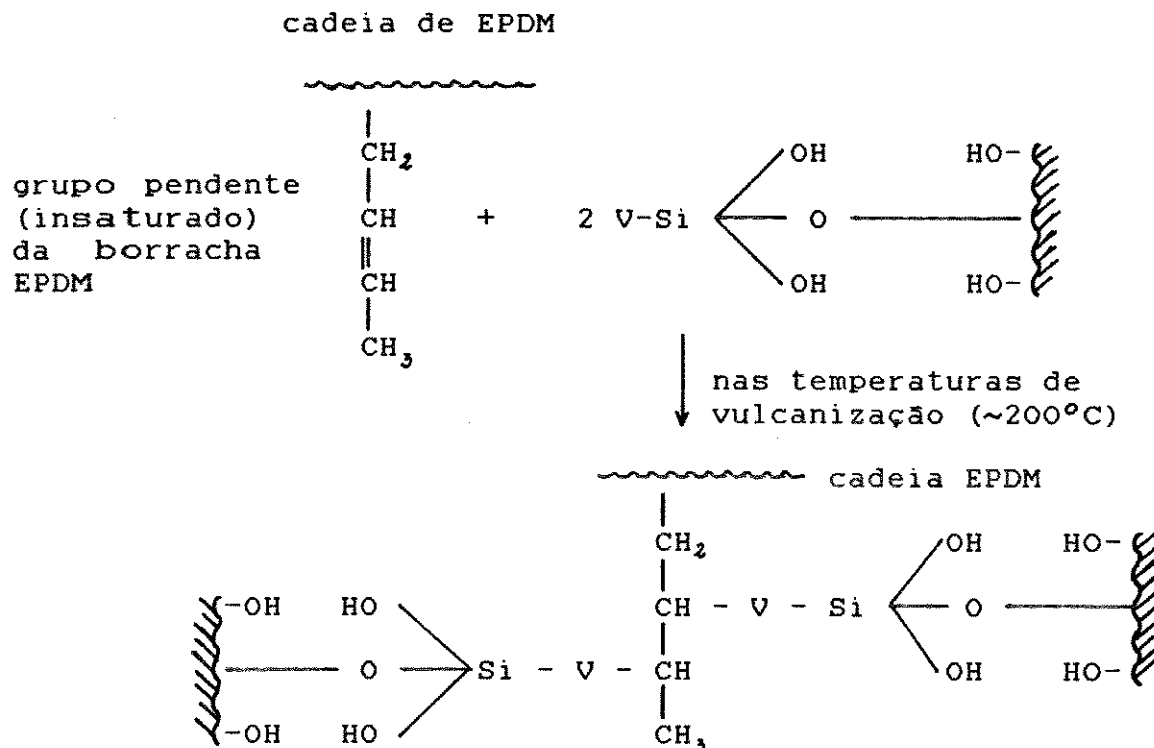
Embora seja o negro de fumo a carga de reforço predominante nos compostos de borracha [25,77,78], ele não serve como carga em borrachas para fins dielétricos, uma vez que pode aumentar a condutividade elétrica do composto [61].

O caulim é importante não só como um agente de reforço, melhorando as propriedades mecânicas do material, mas, também, é muito útil sob o aspecto econômico, reduzindo os custos do produto [75,76]. O caulim é essencialmente um silicato de alumínio hidratado, obtido dos depósitos naturais de argila caulinitica. É classificado em quatro tipos [75,79].

Condensação:



- ii) Acoplamento do silano, na superfície do caulim calcinado, com EPDM durante a vulcanização:



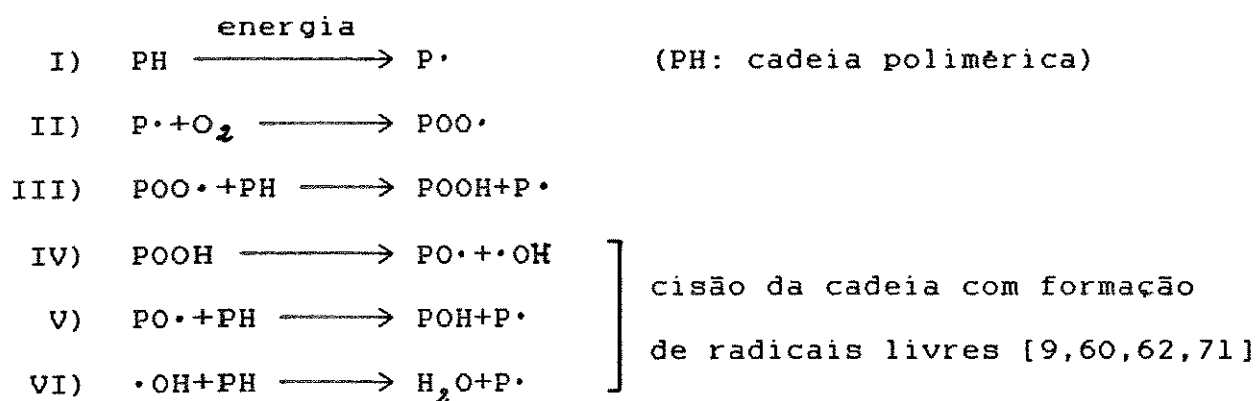
Experimentos conduzidos [76] com borrachas EPDM contendo caulim calcinado (0,8 μm) previamente tratado com vinil silano tendem a apresentar resultados superiores seja mecânicos (resistência à tração) ou elétricos (ângulo de perdas no dielétrico), do que as misturas de EPDM onde adicionou-se, individualmente, caulim calcinado, inicialmente não tratado, e vinil silano.

1.5.2 AGENTES ESTABILIZANTES EM ELASTOMEROS DE EPDM

A degradação das propriedades físicas e químicas que caracterizam um composto de borracha a base de EPDM, durante o seu processamento e o seu uso, pode ser prevenida pela adição de ingredientes, específicos na preparação da mistura. As alterações químicas são principalmente causadas por fatores atmosféricos, tanto no processamento como na aplicação do material. Processos degradativos de termo-oxidação são esperados a altas temperaturas de processamento (200-250°C), mesmo por apenas alguns minutos, ou em longos regimes de operação, isto é, em toda a vida do material (usualmente sob $t=90^\circ\text{C}$). Os materiais que permanecem expostos à luz solar estão sujeitos a processos fotooxidativos [9,20,62,71].

As oxidações podem conduzir à cisão das cadeias, à reticulação, e/ou à coloração do polímero. Este indesejável envelhecimento químico pode ser prevenido pela adição de substâncias orgânicas denominadas de antioxidantes [71].

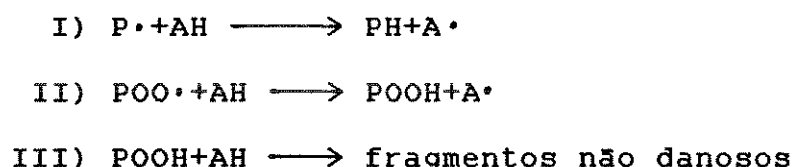
O princípio básico do mecanismo da degradação oxidativa de borrachas estabelece que o ataque é iniciado no átomo de carbono α -metilênico na cadeia polimérica. Um átomo de hidrogênio é abstraído, devido a uma fonte de energia, e, na presença de oxigênio (dissolvido na matriz polimérica ou do ambiente), inicia-se uma reação oxidativa na cadeia a qual, se desenfreada, propaga-se autocataliticamente [60]:



De modo a prevenir o desenvolvimento autocatalítico da reação, um antioxidante deve interromper a reação de propagação de cisão das cadeias, seja por [60]:

- i) captura dos radicais livres formados, e/ou
- ii) garantia que os peróxidos ou hidroperóxidos sejam decompostos em fragmentos menos danosos, sem degradar o polímero e sem iniciar novos radicais livres.

As possíveis reações de inibição, onde AH é o agente inibidor (antioxidante), são [9,60,62,71]:



Os fenóis e as aminas são geralmente usados como antioxidantes, terminadores das reações de cadeia, devido à sua capacidade de doar átomos de hidrogênio em competição com a reação: $\text{POO}\cdot + \text{PH} \longrightarrow \text{POOH} + \text{P}\cdot$, [9]. Estas substâncias são adicionadas em pequenas quantidades, cerca de 1% [71].

A permanência dos antidegradantes nas borrachas vulcanizadas é muito importante. Estas substâncias podem ser perdidas por volatilização durante a vulcanização ou a altas temperaturas de serviço, ou podem ser extraídas pela água ou outros fluidos [60]. A perda de antioxidante fenólico em filmes de polietileno de alta densidade [80], a temperaturas entre 50°C e 30°C, revelou que o parâmetro de controle para a transferência da massa do antioxidante depende mais da volatilização do que da difusão. A migração de antioxidante do interior de um polietileno de baixa densidade (dielétrico de um cabo de alta-tensão) para as camadas superficiais foi atribuída ao negro de fumo, o qual estava incorporado ao polietileno apenas nas camadas superficiais (camadas semicondutoras internas e externas do cabo) [81]. Os autores [81] confirmaram que tal processo de migração é exclusivamente de difusão.

Efeitos antagonicos são observados no decrescimento de eficiência de antioxidantes na presença de negro de fumo, pois este absorve o antioxidante, tornando-o inefetivo [71].

O emprego de agentes antiozonantes não é usual nas borrachas a base de EPDM, uma vez que o problema é elegantemente solucionado ao se manter completamente saturada a cadeia principal [60]. Fotoestabilizantes são adicionados quando o material é exposto à radiação solar, que não é o caso deste estudo.

Alguns óxidos metálicos também servem como estabilizantes, como é o caso dos óxidos de chumbo (Pb_3O_4 , PbO) e de zinco (ZnO). Estes óxidos metálicos podem atuar como captadores de ácidos orgânicos, oriundos das reações de vulcanização ou de degradação [26,63].

Os compostos elastoméricos contendo muito pouco material iônico podem absorver 2-3% de água sem que sejam afetadas seriamente as suas propriedades elétricas. A adição, necessária, de antioxidantes e agentes reticulantes (peróxidos orgânicos) e a ocorrência de impurezas, tais como resíduos de catálise de polimerização e impurezas das cargas, perturbam a neutralidade do polímero surgindo pontos de polarização. Por essa razão os compostos de borracha do mais alto grau de pureza são empregados na isolação elétrica dos cabos de alta-tensão [20,47]. Os compostos de grau inferior podem ser misturados com substâncias não polares, por exemplo: a adição de sabão metálico em borrachas EPDM, como estearato de zinco ou de chumbo, preferencialmente na presença de excesso do mesmo óxido metálico, revelou uma significativa redução na absorção de umidade pela borracha [47]. A adição de pequenas quantidades (<3% em peso) do óxido de chumbo Pb_3O_4 , conhecido como minio, em compostos de borracha a base de EPDM, tem revelado adequada estabilidade elétrica dos compostos quando imersos em água [6,29,48-50,73,82].

O óxido de zinco é normalmente empregado em compostos de borracha como agente ativador para acelerar as reações de

vulcanização por sistemas com enxofre [63]. Também, pode ser adicionado à mistura como carga de reforço mecânico [71,75]. Pode, ainda, atuar como um agente estabilizante em diversos modos: ou como pigmento (branco) para filtrar a radiação ultravioleta [9,71,73,83], ou na melhoria da condutividade térmica do meio polimérico [27,28,30,71,84], ou reduzindo a degradação oxidativa do polímero, como foi verificado na reticulação por radiação γ de polietileno de baixa densidade [85,86]. De acordo com [86], o ZnO excitado energeticamente (raios γ) reage com grupos cetonas, já formados pela oxidação do polietileno, originando carboxilatos de zinco. O decrescimento da degradação oxidativa pode ser explicado por dois mecanismos, a partir da formação de pares (muito instáveis) de elétrons-lacunas no ZnO irradiado (a energia requerida é de 10 e V [86]):

- i) o hidrogênio produzido por irradiação da cadeia de hidrocarbonetos pode ser absorvido pela lacuna na presença de oxigênio dissolvido na matriz, evoluindo na forma de grupos hidroxila: $1/2H_2 + e^+ + O_{matriz} \longrightarrow OH^-$;
- ii) o elétron do par elétron-lacuna pode ser aprisionado pelo oxigênio molecular do ar: $O_2 + e^- \longrightarrow O_2^-$.

As propriedades térmicas do óxido de zinco dependem do arranjo dos átomos (Zn e O) na rede do cristal (hexagonal compacta), da sua coesividade e espaço vazio, bem como das características dos átomos de zinco e oxigênio [30]. A condutividade térmica de ZnO (~ 25 W/m K) permite melhorar a dissipação do calor nos compostos de borrachas, com relação às cargas de reforço de uso comum: negro de fumo e caulim. Atribuindo o índice 100 à condutividade de calor do ZnO, tem-se relativamente a ela: caulim ~ 60 , negro de fumo ~ 40 e borrachas ~ 20 [30]. Nos pigmentos ou cargas, o calor é transferido principalmente através de vibrações da rede de átomos. Se as vibrações são totalmente harmônicas, a resistência ao fluxo de calor é mínima. O alto volume de vazio nos cristais de ZnO pode contribuir para o desenvolvimento das vibrações harmônicas. A temperaturas elevadas (não especificadas por [30]) a condutividade térmica dos cristais pode refletir nas propriedades óticas do ZnO na região do infravermelho. Este apresenta alta transparência em determinadas regiões do IV (1 a 15 μm e 25 a 40 μm , Collins et al. e Watanabe et al. em [30]).

1.5.3 AGENTES AUXILIARES DE PROCESSAMENTO DE ELASTOMEROS

Os lubrificantes que auxiliam a processabilidade e os plastificantes são denominados agentes de processo. Os primeiros, são utilizados para facilitar a transformação do polímero (óleos, parafinas, polímeros do tipo acrílico) ou para reduzir o atrito do produto final; os plastificantes, são substâncias monoméricas ou poliméricas de baixa volatilidade, perfeitamente miscíveis e compatíveis com o polímero, e

empregados para aumentar a flexibilidade e melhorar a processabilidade. A processabilidade pode ser definida como uma medida da facilidade de trabalho e transformação de um polímero [61].

Os óleos minerais (parafinas, naftênicos ou aromáticos) são os mais empregados nos elastômeros como agentes auxiliares de processo [61,71,87]. Os óleos parafínicos são menos efetivos que os aromáticos, mas são mais compatíveis com os polímeros de baixa polaridade, como é o caso de EPDM, e resistem também mais ao envelhecimento do que os aromáticos [87].

O ácido esteárico, atua também como um lubrificante, auxiliando na dispersão das cargas da mistura e minimiza a tendência à pegajosidade do polímero no ferramental de processamento (os componentes metálicos podem ter as superfícies oxidadas, e podem portanto interagir com os polímeros polares) [71,87].

As ceras parafínicas, com ponto de fusão de aproximadamente 55°C, são empregadas como agentes de processo [26,28,71,87]. Elas podem exsudar à superfície e proteger os elastômeros sensíveis à ozona contra as rachaduras, sob tensões mecânicas estáticas. Também, evitam o efeito da pegajosidade dos polímeros apolares no ferramental [71,87].

O controle de processabilidade dos polímeros é conduzido, de modo relativo, medindo-se os níveis de viscosidade através do viscosímetro de Mooney [26,28,73].

O efeito lubrificante ou plastificante é melhor verificado através de pequenas moléculas. As pequenas moléculas de baixa densidade de energia coesiva possuem alta pressão de vapor e alta mobilidade. Estas moléculas plastificantes migram ou exsudam, do interior do polímero para a superfície. A migração pode ser prevenida utilizando plastificantes poliméricos. O coeficiente de difusão, e, conseqüentemente, também a migração, diminui com o aumento da massa molar. Mas, a incompatibilidade termodinâmica, aumenta também com o aumento da massa molar. Portanto, a escolha de um plastificante é determinada em termos de um compromisso entre esses fatores [71].

1.5.4 RETICULAÇÃO DE ELASTOMEROS EPDM POR PEROXIDOS

Os peróxidos orgânicos são úteis para reticular polímeros saturados ou insaturados (EPDM). Os copolímeros de etileno-propileno (EPM), que não são reticuláveis por enxofre, podem ser reticulados por peróxidos. Os peróxidos mais usuais são: peróxido de dicumila, 2,5-di(t-butilperóxido)-2,5-dimetilhexano e 1,4-bis(t-butilperóxido-isopropil)benzeno [63].

poliméricos: enxofre, quinodioxina, triálilisocianurato e dialilftalato [63,79],

As propriedades reológicas dos polímeros podem ser afetadas pelos peróxidos durante o processamento, como foi verificado em polietilenos de alta e baixa densidade modificados com peróxido de dicumila [89]. A viscosidade do polímero fundido e a sua elasticidade aumentam com a quantidade de peróxido de dicumila adicionado.

Resíduos de peróxido orgânico, decomposto na vulcanização do polímero, são encontrados no interior do isolamento de EPDM ou de polietileno de cabos elétricos para alta-tensão [21,22,90-92]; por exemplo, o peróxido de dicumila tem como principais resíduos: 3-fenil-propanol, acetofenona, metano, 2-metilestireno. As perdas de energia no dielétrico ($\tan \delta$, definida na seção 1.9.3) aumentam consideravelmente na presença desses resíduos [22,90]. As arborescências ("treeing") no interior do dielétrico, erosão do isolamento formando canais dendríticos, podem ser preenchidos por esses resíduos, que se movem para regiões de máxima sollicitação elétrica sob a ação de dieletroforese [91,92]. A acetofenona, porém, pode estabilizar o polímero dielétrico contra as descargas elétricas, atuando como estabilizador ("voltage stabilizer") [21].

As propriedades mecânicas das borrachas com cargas de reforço podem ser melhoradas pela incorporação de agentes de acoplamento que atuam como um elo entre a carga e a borracha. Estes compostos são usualmente silanos bifuncionais contendo um grupo alcox, acetox ou cloro que reagirá com os hidróxidos ativos da superfície da carga e terá, também, um grupo reativo (vinil, mercapto) com borracha, reagindo com este durante a vulcanização [65,76]. Alguns exemplos dessas substâncias são [65]:

viniltrietoxisilano: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

vinil tris(2-metoxietoxi)silano: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$

1.6 ESTRUTURA MACROMOLECULAR DOS ELASTOMEROS

Os elastômeros [77] adquirem as suas características intrínsecas somente após a reticulação (vulcanização) de suas cadeias macromoleculares, através de ligações químicas, formando uma estrutura matricial tridimensional. Os pontos de intersecção e de junção da rede são denominados de ligações transversais e a partir deles se ramificam quatro segmentos. O modelo mais simples, definido como retículo ideal, supõe que os segmentos sejam todos de igual comprimento e que a rede não tenha defeitos. Um retículo real difere daquele ideal pelas numerosas irregularidades na estrutura, sendo que as mais importantes são [77]:

- i) a presença de extremidades de cadeia, devido ao massa molar finita do polímero, antes da reticulação (defeito A no esquema da figura 5);
- ii) a presença de encadeamentos entre as cadeias moleculares que possam ser fixados de maneira permanente ou não (respectivamente B e C na figura 5) pelas ligações transversais covalentes, e serem considerados equivalentes a pontos de junção do retículo;
- iii) a presença de uma fração sol, isto é, espécies moleculares não ligadas ao retículo (defeito D na figura 5)

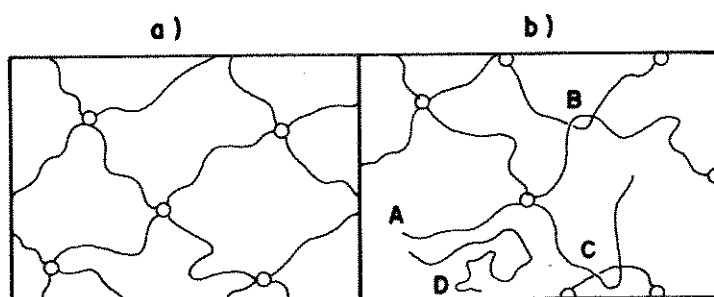


Figura 5: Desenho esquemático de um retículo ideal com nós tetrafuncionais, a); e de um retículo real com vários tipos de defeitos, b). Os círculos representam os nós de reticulação química [77].

O conceito de encadeamento entre as macromoléculas é muito importante e é, frequentemente, utilizado para explicar alguns aspectos das propriedades mecânicas [77] e das propriedades reológicas dos polímeros [58]. Um polímero em massa, no estado fundido, pode ser considerado como um emaranhado de fios muito longos; assim, o número de pontos de encadeamento depende da flexibilidade dos fios. Submetendo-se o polímero a uma distribuição de esforços, o estado de emaranhamento se opõe às deformações comportando-se como um retículo, ainda que lábil e transiente [77]. Este retículo polimérico "físico" permite explicar muitas propriedades dos polímeros, seja no estado fundido, seja no estado sólido. No estado sólido [77] é mantida a estrutura reticular precedente, ainda que, na passagem de fundido para sólido, tenham ocorrido profundas transformações (a reticulação nos elastômeros e a cristalização ou vitrificação nos plásticos). No estado fundido [58,77], as redes emaranhadas são temporárias ou flutuantes, isto é, os nós de contato entre as macromoléculas e suas associações são continuamente formados e destruídos, pelo efeito dos movimentos de agitação térmica. Essas ligações fornecem ao material fundido, líquido macromolecular, propriedades elásticas e, por outro lado, a não permanência dos mesmos enredos garante ao material a sua natureza de líquido viscoso, caracterizando-se, assim, o comportamento

viscoelástico dos sistemas macromoleculares [66,93].

As forças de interação intermoleculares tem também uma participação importante: interações entre dipolos, pontes de hidrogênio, ou simplesmente de Van der Waals, que podem ser intensas em certos pontos, mais que em outros, devido ao favorecimento das disposições espaciais recíprocas das cadeias em contato [66].

As borrachas apresentam boa resistência mecânica à ruptura, mas elevados coeficientes de atrito quando estão em escoamento, isto é, ocorrem mecanismos dissipativos viscosos que transformam em calor parte da energia gasta na deformação [77]. Este aumento da temperatura depende da capacidade térmica do sistema. A energia do sistema tende a aumentar, pois as borrachas tem condutividade térmica muito baixa, e, em certos pontos, podem ser atingidas temperaturas tão altas, que acarretam riscos de origem de um processo de degradação termooxidativa (cisão de cadeias) e ruptura catastrófica do material [77,94] (nas regiões amorfas interesferulíticas e intraesferulíticas a penetração ou difusão de oxigênio é muito superior do que na fase cristalina). A dissipação em forma de calor de qualquer tipo de energia é uma característica negativa. Para evitar ou minimizar este inconveniente podem ser preparadas misturas de diversos elastômeros e/ou a adição de cargas de diferentes tipos (negro de fumo, sílica, óleos minerais), polímeros semicristalinos ou elastômeros cristalizáveis sob alongamento [77].

Na preparação de matrizes elastoméricas de EPDM [88], com diferentes composições de dieno (etileno + 5-etileno - 2 norborneno: 58,2% + 1,1%; 64,6% + 2,7%; 78,8% + 1,9%) verificou-se que esses materiais, embora altamente elastoméricos, apresentavam alguma cristalinidade. Diversas técnicas foram utilizadas [88] para confirmar os resultados (DSC, SALS, WAXS, microscopia de luz polarizada, birefringência e coeficientes de tensão-ótica, isotermas de tensão-deformação, coeficientes de tensão-temperatura). A correlação dos vários resultados obtidos elucidou a dependência da cristalização da matriz de EPDM à composição, ao alongamento e à temperatura.

O efeito da estrutura molecular nas propriedades dielétricas de matrizes de EPM, com diversos teores de etileno (54%, 63%, 68%, 72% e 77%), revelou [5] que a rigidez dielétrica, em corrente alternada, aumenta com o teor de etileno no EPM, ou seja, com o seu grau de cristalinidade (de 5% a 25% de cristalinidade).

Em sistemas poliméricos semicristalinos os aditivos estabilizantes incorporados ao sistema (antioxidantes, antiozonantes, retardantes de chama,...) são naturalmente excluídos dos sítios cristalinos e tendem a residir nas fronteiras dos esferulitos [95]. Com os resíduos das reações de reticulação é esperado um comportamento similar [22,96]. Plastificantes e lubrificantes tendem a ser substâncias

orgânicas pesadas, compatíveis com fases poliméricas amorfas, e somente são consideráveis estruturalmente se elas aglomerarem ou segregarem após longos períodos de tempo [22]. As cargas são morfologicamente importantes para o polímero devido às suas dimensões e forma dos grãos (lamelas, romboédros,...), distribuição granulométrica e, também, às suas proporções relativa e distribuição através da matriz [22], influenciando consideravelmente a processabilidade do polímero.

Análises de borrachas a base de EPDM por microscopia eletrônica de varredura, mostraram que as partículas de caulim estão uniformemente distribuídas no polímero [97]. O uso de agentes superficialmente ativos (agentes de acoplamento, p.ex.: vinil silano) elimina problemas de descontacto entre as cargas (p. ex.: caulim) e o polímero (EPDM). Não foi obtida qualquer evidência de vazios devido à liberação de resíduos do peróxido de dicumila durante a reticulação da borracha [97].

1.7 DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE POLIOLEFINAS

A alta sensibilidade térmica das substâncias orgânicas é devida à instabilidade das ligações covalentes entre os átomos que compõem as moléculas. As energias de dissociação das ligações simples, no estado fundamental, são da ordem de 150-400 kJ/mol (25°C); alguns valores típicos [9]: O-O, 147 kJ/mol; C-H, 320-420 kJ/mol; C-C, 260-400 kJ/mol; C-O, 330 kJ/mol.

As cisões das ligações não são, geralmente, verificadas [1,6,9,] nas temperaturas máximas de uso: polietileno, 90°C, polibuteno-1, 80°C; polipropileno, 120°C [9]; EPR, 150°C [6]. Contudo, deve-se considerar que em sistemas condensados a energia vibracional é mais rapidamente dissipada entre todas as moléculas e todas as ligações. Assim, se a distribuição de energia for Maxwelliana, uma certa fração de ligações em algumas moléculas estará num estado vibracional altamente excitado, correspondendo a energia significativamente maior do que a energia média.

Estas frações aumentam com o aumento da temperatura. Ocasionalmente, pode-se "povoar" um nível de energia não ligante, rompendo-se a ligação. A $t > 400-600^\circ\text{C}$ a energia térmica pode exceder a energia de dissociação das ligações entre átomos do polímero [9]. As quebras de ligações são menos prováveis a temperaturas entre 150-300°C. Mas, uma vez iniciado o processo de degradação por outros modos, como: oxidação ou radiação, a temperatura torna-se muitas vezes um parâmetro controlador da velocidade da reação [1,9].

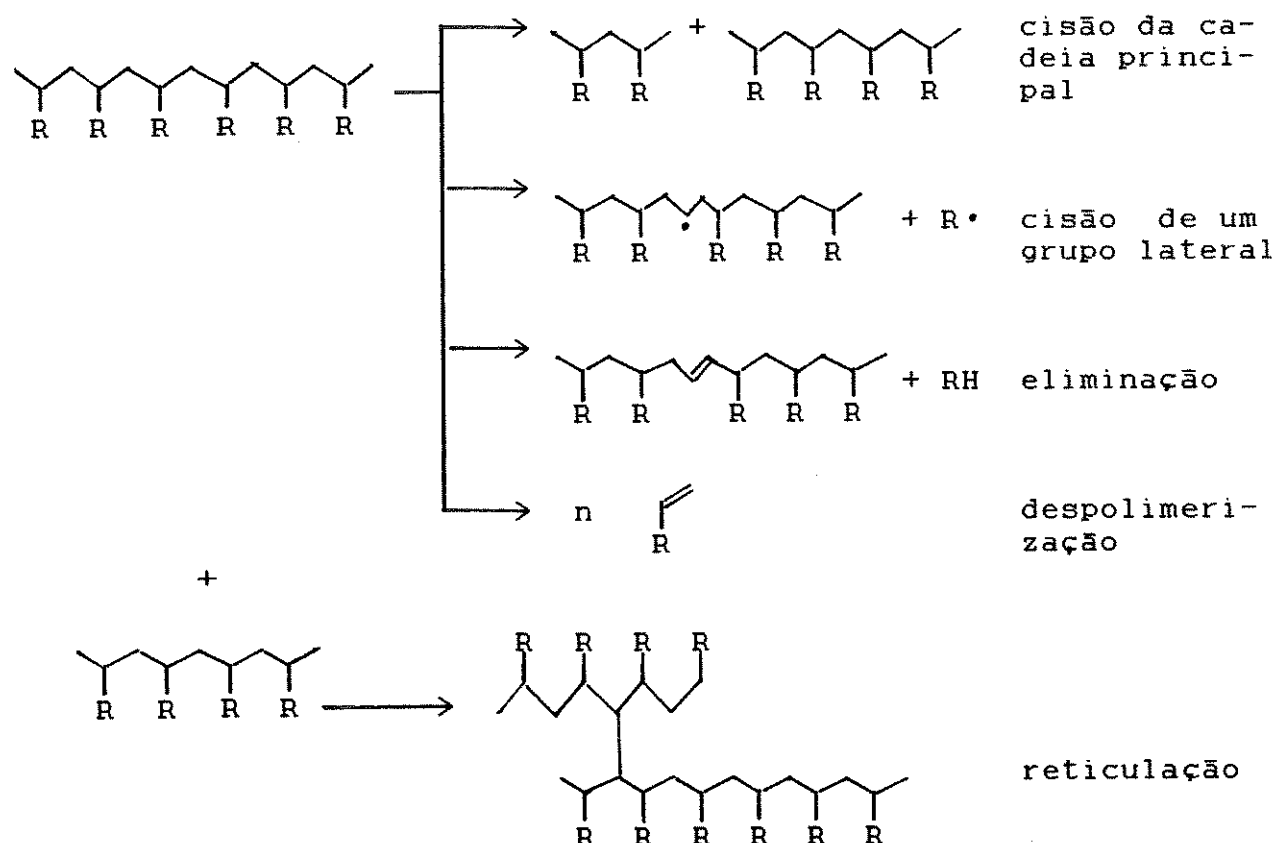
As degradações termo-oxidativas das poliolefinas podem ocorrer durante o seu processamento, quando a temperatura pode atingir 350°C [1,7].

O conhecimento do mecanismo e da cinética da degradação térmica é muito útil para entender os outros modos de degradação simultâneos ao calor [1].

As propriedades físicas das poliolefinas dependem do grau de cristalinidade, e este depende da preparação ou processo de fabricação do material, podendo variar com a temperatura. Duas características importantes são consideradas para estes polímeros semicristalinos [1]:

- i) apresentam um processo de cristalização de longa duração, denominado de cristalização secundária e que ocorre após o polímero ser resfriado a partir do fundido;
- ii) apresentam temperatura de transição vítrea (T_g) abaixo da temperatura ambiente, os polímeros são em parte cristalinos e em parte borrachosos.

Os mecanismos das reações de degradação (alterações químicas das poliolefinas são generalizados no esquema abaixo [9]:



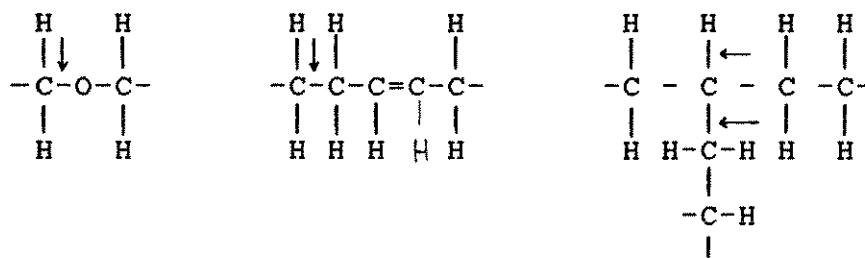
Na degradação térmica o passo mais importante no mecanismo da reação é o "processo de iniciação". Visto que as energias de dissociação entre as ligações das poliolefinas variam consideravelmente, para C-C- e C-H, dependendo de como

as ligações são feitas se com átomos de carbono primários, secundários ou terciários. Existirão, então, determinadas ligações "mais fracas", nas quais espera-se ter uma maior probabilidade de quebra do que numa ligação "mais forte" [9].

A estabilização dos polímeros contra a degradação térmica não é possível, isto é, não existem meios para proteger uma molécula num sistema a partir da energia recebida via colisões mútuas (diferindo assim, da fotodegradação, a qual pode ser prevenida). Na termólise a iniciação não pode ser prevenida, a princípio, pela ação de agentes estabilizantes. Estes, sim, poderão inibir ou retardar as etapas subsequentes do mecanismo degradativo, atuando como fatores para a terminação da propagação. Frequentemente, as consequências de uma solicitação térmica são acusadas pelos processos de oxidação, que ocorrem via radicais livres. Substâncias estabilizantes (antioxidantes) são, então, utilizadas como captadores dos radicais livres formados, ver seção 1.5.2. Os óxidos metálicos, de zinco e de chumbo, são, também, adicionados nos compostos de borracha de etileno-propileno (EPR) para atuarem como captadores de ácidos orgânicos [20,26,63], inibindo um processo de degradação termoquímica do polímero. A influência dos óxidos de zinco e chumbo, na estabilidade das propriedades físico-químicas do material em função do aumento da temperatura, é citada nessas referências [20,26,63], mas não há informação explícita que permita saber se existe sinergismo entre os óxidos de chumbo e de zinco na "estabilização térmica" dos compostos elastoméricos.

Comercialmente, as poliolefinas, como todos os polímeros, contêm pequenas quantidades de substâncias de baixo peso molecular [3,9] que podem reagir quimicamente com a macromolécula ao aumentar-se a temperatura, como: impurezas, resíduos dos catalisadores de síntese (polimerização), plastificantes, agente de processo. Também, mesmo em condições ambientais anaeróbicas, a degradação termo-oxidativa pode ocorrer no interior do polímero devido ao oxigênio dissolvido no seu interior, durante as fases de processamento. Estruturas oxigenadas, grupos carbonilas ou hidro-peróxidos, são heterogeneidades químicas que surgem nas cadeias poliméricas; às vezes, concomitantemente com a despolimerização de suas unidades monoméricas e/ou compostos-voláteis de baixa massa molar a altas temperaturas [1]: 290-360°C para o PE e 230-300°C para o PP (devido aos grupos CH₃ ramificados, mais suscetíveis à oxidação por hidroperóxidos residuais). Os produtos voláteis observados na degradação térmica do polipropileno e do polietileno levaram à proposição que as reações termodegradativas (cisão) ocorram ao acaso [1,9] (para o PE, são verificados espectros contínuos de hidrocarbonetos de C₁ a C₁₀ [1]), isto é, supondo-se polímeros como cadeias lineares, compostas de idênticas unidades repetitivas (monômeros), todas com altas energias de dissociação, deve-se esperar que as cisões sejam distribuídas estatisticamente ao longo das cadeias de todas as macromoléculas [9]. Contudo, como já foi mencionado, na prática os polímeros sintéticos são não-ideais (existem impurezas, heteroátomos, ramificações, insaturações)

não correspondendo inteiramente a sua fórmula molecular, por exemplo para o PE [9]:



As setas indicam os sitios mais fáceis para cisão da molécula. Assim, alterações no mecanismo aleatório de cisão das poliolefinas foram estabelecidas com o auxílio de técnicas analíticas modernas, como: cromatografia gasosa e espectrometria de massa aplicadas ao estudo de produtos voláteis e cromatografia por permeação de gel [1,9,10].

Um mecanismo de degradação térmica para o polietileno de baixa densidade, proposto por Holmstrom [98], é: "A iniciação é acompanhada por uma cisão de ligações C-C alílicas, a propagação segue via abstrações de hidrogênio intra e intermolecular, seguida por cisões β , a terminação ocorre por combinação e desproporcionamento. A combinação leva à formação de longas cadeias ramificadas, aumentando o massa molar".

O emprego de espectrofotometria no IV para estudo das poliolefinas termicamente degradadas data de 1959 [1]. As análises no IV de PE linear e ramificado, sob degradação termo-oxidativa, indicaram os seguintes grupos funcionais [1]:

Grupos Funcionais	Número de Onda (cm ⁻¹)
Hidroperóxidos	3555
Hidroxilas	3380
Perácidos	1785
Perésteres	1763
Aldeídos	1730
Cetonas	1715
Ácidos	1705
Esteres	1740
Cetonas insaturadas	1685
Cetonas de longa cadeia saturada	1415
Insaturações olefinicas	1640
Metileno	1355-1370

Foi verificada a presença de grupos peróxidos durante o período de indução, que são precursores de outros produtos oxigenados da degradação. Identificou-se também, ser o átomo de carbono- α o sitio de maior sensibilidade ao oxigênio, diante de uma diminuição no conteúdo de metileno e um subsequente

aumento na concentração de cetonas α , β insaturadas, enquanto nenhuma diminuição foi observada nas insaturações olefinicas [1].

A diferença na cristalinidade entre os polietilenos de cadeia linear e de ramificada implica em diferentes tempos de indução para a oxidação, devido à difusão de oxigênio ser mais lenta em material mais cristalino [99]. A detecção de γ -lactonas (1780 cm^{-1}), como um produto de oxidação, deu suporte ao mecanismo intramolecular de abstração de hidrogênio, em paralelo ao intermolecular, contribuindo para modificar a teoria da aleatoriedade nas cisões das ligações [98,100]. Uma comparação entre PP e PE, com relação ao teores dos produtos de degradação térmica e termo-oxidativa, é dada abaixo por Adams et al. [100] A formação de vinil alcenos, contudo, não é considerada no PE, sob degradação termo-oxidativa.

Grupos Funcionais	PE		PP	
	Processamento (1)	Termo-oxidativa (2)	Processamento (1)	Termo-oxidativa (3)
Acidos	52%	43%	25%	25%
Cetonas	44%	35%	21%	21%
Aldeidos	-	0	21%	21%
Ester	-	14%	-	16%
γ Lactona	4%	8%	7%	17%
Vinil Alcenos	-	-	26%	-

Obs.: (1) 1h/208°C, reometro de torque
 (2) 100h/100°C, estufa com circulação de ar forçado, filme de 508 μm
 (3) 2h/138°C, estufa com circulação de ar forçado, filme de 508 μm

Holmstron et al. [98] demonstrou que na degradação térmica pura do PE há um aumento na formação de grupos vinilalcenos. Nas condições de processamento, onde a concentração de oxigênio é baixa, os teores de vinilalceno aumentam juntamente com os de carbonila.

1.8 METODOS INSTRUMENTAIS PARA ANALISE FISICO-QUIMICA DE ELSTOMEROS:

A análise qualitativa e quantitativa de uma borracha quanto aos seus componentes inorgânicos (ZnO , Pb_3O_4 , caulim) e orgânicos de baixo peso molecular não reticulados à matriz (antioxidantes, parafina ou óleo como lubrificantes), pode ser conduzida através de ensaios realizados direta ou indiretamente sobre o material. Ensaios indiretos apresentam questões associadas à verdadeira representatividade da amostragem (etapas de extração e diluição). Em alguns casos é possível dispensar essas etapas de preparação prévia do material realizando-se ensaios diretamente no material, sem outro pré-tratamento além do adequado corte dimensional da amostra, nas dimensões desejadas [101].

A obtenção de informações extensivas sobre a distribuição dos ingredientes no interior da borracha é, portanto, viável através de técnicas de análise em amostras completas, seja por intermédio de análises não-destrutivas como destrutivas. As análises elementares não-destrutivas, de um composto de borracha, consistem em bombardear uma amostra com uma forma de energia e monitorar os efeitos específicos induzidos característicos de cada espécie atômica presente [101]. As técnicas empregadas para isso são: Microscopia eletrônica de varredura, combinada com análises de raios-X por dispersão de comprimento de onda ou por dispersão de energia, espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (conhecida também como espectroscopia eletrônica para análises químicas), espectroscopia de elétrons Auger e espectroscopia por fluorescência de raios-X [35,101,102].

As informações estruturais que envolvem cada elemento são obtidas pelas análises moleculares através da espectrofotometria no infravermelho ou no ultravioleta-visível, difração de raios-X, espectrometria Raman, espectrometria de massa, espectroscopia fotoacústica, etc. [35,101,102].

As análises classificam-se em dois grupos: as que resultam na destruição completa da amostra, (por ex.: termogravimetria) e as que permitem uma recuperação da amostra para análises subsequentes (por ex.: espectrofotometria de absorção atômica combinada com um atomizador eletrotérmico) [101].

Neste estudo as análises do composto de borracha a base de EPDM foram realizadas com o auxílio das seguintes técnicas: espectrometria por fluorescência de raios-X (FRX), espectroscopia fotoacústica (EFA), espectrometria de massa combinada com cromatografia gasosa (CG/EM) e termogravimetria (ATG).

1.8.1 ESPECTROMETRIA POR FLUORESCENCIA DE RAIOS-X

Um elemento químico quando submetido a uma apropriada excitação emite uma radiação característica. A excitação é provocada ou pelo impacto de partículas aceleradas, como os elétrons, prótons, íons e partículas α , ou pelo impacto de radiação de alta energia originadas num tubo de raios-X ou de fonte radioativa adequada. A sensibilidade e versatilidade dos clássicos tubos de raios-X, selados e de alta potência, em conjunto com cristais selecionados para dispersão dos comprimentos de onda faz com que esse sistema seja o preferido para análises quantitativas por fluorescência de raios-X (FRX) [36].

Quando um fóton de raio-X, suficientemente energético, interage com um átomo são originados diversos fenômenos. Uma das interações (ver figura 6) envolve a transferência da energia do fóton para um dos elétrons do átomo (por exemplo, um elétron do nível K) resultando na sua remoção do átomo. Como o átomo ionizado encontra-se com sua distribuição eletrônica fora do equilíbrio, então, para que ele retorne ao seu estado normal, rapidamente, ocorrem transições de elétrons dos níveis mais externos para os internos. A transferência de cada elétron, (por exemplo um elétron L vem ocupar uma lacuna deixada no nível K) resulta numa perda de energia potencial do átomo. Essa energia surge como um fóton (neste caso um fóton K_α), cuja energia é a diferença entre a energia de ligação dos dois níveis. Então, um dos dois processos é esperado:

- i) o fóton de raio-X sai do átomo, contribuindo como uma radiação característica do átomo, ou
- ii) o fóton é absorvido dentro do átomo, levando o átomo a se ionizar, emitindo um elétron dos níveis externos (por ex.: elétron de L, M ou N). Este efeito e este elétron são denominados de Auger [36].

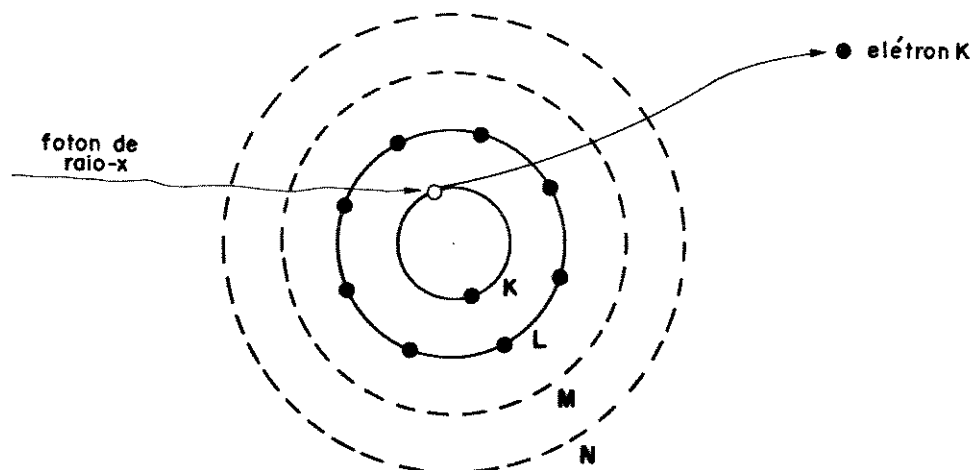


Figura 6: Ionização de um nível K por um fóton de raio-X incidente [36].

No processo de excitação ocorre a ejeção de elétrons de diferentes níveis, a emissão de raios-X de uma amostra de elemento puro consistirá numa família de linhas, incluindo as linhas K, L e M como principais membros da família. Com o aumento do número atômico dos elementos, a serem analisados, aumenta a complexidade da estrutura de níveis energéticos do átomo, acarretando mais linhas de raios-X possíveis [35,36].

A configuração convencional de um espectrômetro de FRX de dispersão de comprimento de onda, é vista na figura 7; existem, também, os do tipo por dispersão de energia [35]. A intensidade em qualquer comprimento de onda pode ser medida usando-se um cristal monocromador adequado (por ex.: fluoreto de lítio), que separa os comprimentos de onda, e com um detector, acoplado a um goniômetro, é encontrado o ângulo 2θ em relação ao feixe de radiação primária, excitante (por ex.: fonte de tungstênio). Pela equação da lei de Bragg tem-se então:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

onde λ é o comprimento de onda ($\lambda = hc/E$)
 d é a distância interplanar do cristal monocromador
 θ é o ângulo de reflexão ou difração
 n é a ordem, 1,2,3 etc, de reflexão.

Em análises quantitativas ou semi-quantitativas, geralmente, procede-se assim:

O cristal e o detector são posicionados em θ e 2θ que corresponde à reflexão da linha para um dado elemento, as intensidades medidas (p. ex.: pulsos por unidade de tempo) são convertidas na concentração do elemento nas respectivas amostras [36].

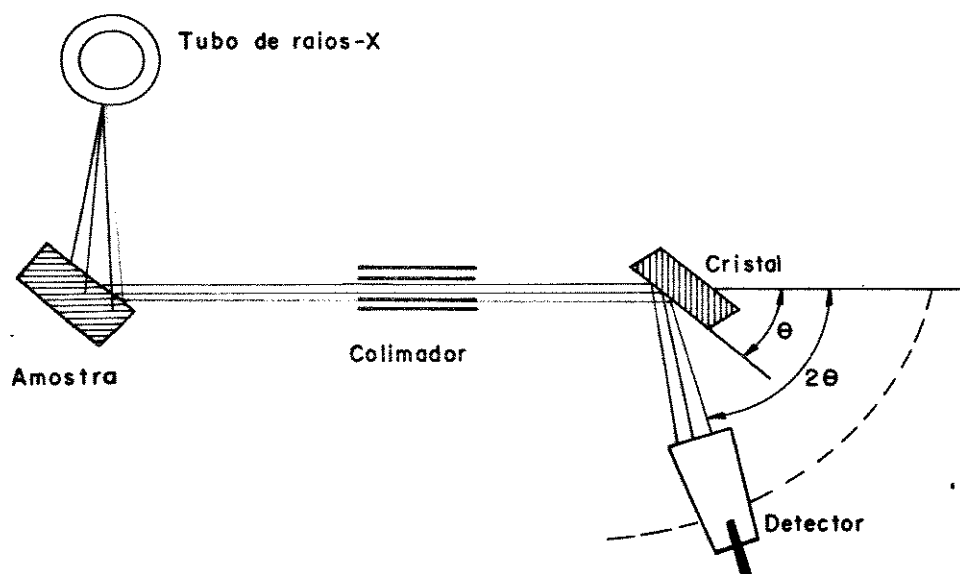


Figura 7: Configuração de um espectrômetro de emissão de raios-X, do tipo "dispersão de comprimento de onda" [35].

Alguns problemas podem influenciar as análises de raios-X. Entre os problemas ditos intrínsecos, deve-se considerar a contagem de fundo na área monitorada, o tempo morto (quando o processador de pulso está resolvendo um pulso ele deixa de contar outros até findar esta tarefa), a interferência de outros elementos.

Nos problemas ditos específicos, existe a absorção de um feixe de elétron por outras espécies além daquelas de interesse. São as fluorescências secundárias, onde a radiação característica de um elemento é adicionalmente excitada pelos raios-X de energia mais alta do que a energia crítica do elemento sob monitoração, e a absorção de raios-X emitidos, por outros elementos da matriz. Estes efeitos são coletivamente denominados de efeitos de matriz [36,101]. Enquanto vários métodos tem sido adotados para corrigi-los, e, também, os fabricantes de instrumentos forneçam "programas de correção" para os microprocessadores acoplados, há, ainda, muita carência de publicações com respeito à quantificação de cargas em elastômeros [101].

1.8.2 ESPECTROSCOPIA FOTOACUSTICA

Recentemente, uma nova técnica para investigações de materiais sólidos foi desenvolvida pelos laboratórios Bell [40]: a espectroscopia fotoacústica (EFA). Ela foi pesquisada pela primeira vez por Graham Bell, em 1880, ao estudar o efeito opto-acústico de um gás, no interior de uma câmara (célula) fechada, quando iluminado por um feixe de luz, periodicamente interrompido. Qualquer energia absorvida pelo gás é inteiramente ou parcialmente convertida em energia cinética das moléculas de gás, dando origem a flutuações de pressão no interior da câmara. Naquela época, tais flutuações eram detectadas como um som audível por meio de tubos auriculares.

Embora a técnica fotoacústica tenha sido bem desenvolvida para os gases, o efeito análogo para sólidos e líquidos, não foi estudado da mesma maneira. Somente na década passada é que foram iniciadas investigações nesse sentido. Espectros FA de amostras sólidas são obtidos colocando-se a amostra numa cela apropriada e fechada, contendo ar (ou um gás desejado) e um microfone muito sensível (10-50 mV/Pa). O sólido é iluminado com luz monocromática intermitente. A luz absorvida pelo sólido é convertida, parcial ou totalmente, em calor por processos de de-excitação não radiativos no interior do sólido. O fluxo de calor periódico, a partir do sólido, é absorvido pelo gás ao seu redor, e cria, no interior da cela, um aumento da pressão, quando a luz incide, e uma diminuição, quando a luz é interrompida. As flutuações de pressão atuam na membrana, ou diafragma, do microfone (detector). O sinal analógico do microfone é, então, registrado em função da varredura de comprimentos de onda da luz incidente, a uma determinada

frequência. O espectro fotoacústico resultante é normalizado pelo espectro de potência da lâmpada utilizada (xenônio) [40].

A magnitude do sinal acústico é proporcional à quantidade de calor que emana do sólido absorvedor. Ainda, ambos, magnitude e fase do sinal acústico são, também, dependentes das propriedades térmicas da amostra sólida e do gás na cela, na frequência da luz intermitente [40]. Na figura 8 é ilustrado um esquema típico de um sistema para espectroscopia fotoacústica.

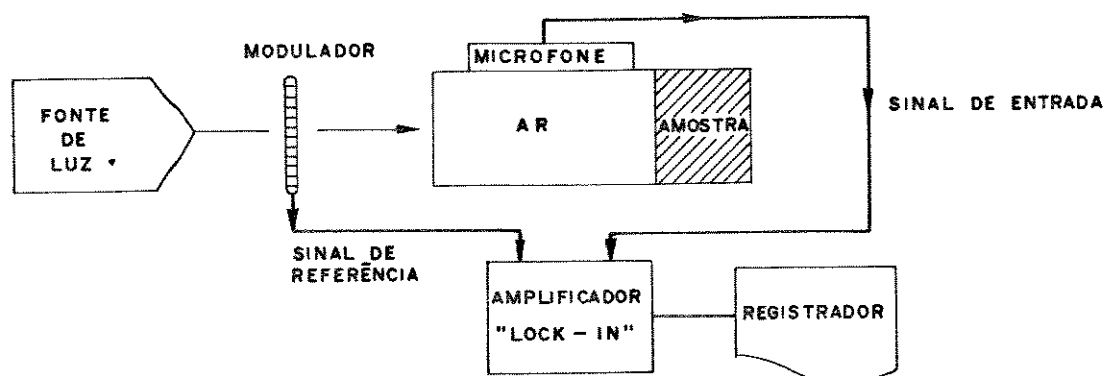


Figura 8: Esquema de um arranjo típico para experimentos fotoacústicos.

O efeito fotoacústico é na verdade um efeito calorimétrico, sendo muito mais sensível do que os métodos calorimétricos convencionais; as variações de temperatura que podem ser detectadas por EFA são da ordem de 10^{-7} K, tornando esta técnica muito útil nas determinações do "coeficiente de absorção ótica" e "difusividade térmica" de materiais. Os espectros podem ser obtidos na região do ultravioleta visível e no infra-vermelho próximo [40].

As muitas vantagens e a larga aplicabilidade da espectroscopia fotoacústica (EFA) na pesquisa de materiais, em especial poliméricos, tem sido bastante reconhecida [41-43,103-110]. Espectrômetros fotoacústicos na região do UV-visível e no infravermelho são disponíveis comercialmente (auxiliado por transformada de Fourier). O potencial aparente da EFA em relação a outros métodos espectrométricos convencionais de transmissão e reflectância ótica, permite uma larga aplicação da EFA na caracterização de superfícies poliméricas; onde a técnica ideal, para análises de superfícies, não deveria requerer nenhuma modificação ou preparação da amostra, e que o formato e a cor ou opacidade da superfície não impusesse restrição alguma, como é o caso da EFA [40,43,106,107].

A aplicação do método EFA na degradação térmica, mecânica e fotoquímica de polímeros pode auxiliar na determinação da sua cinética de decomposição [40,107,109,110].

A penetração da radiação incidente no sólido é inversamente proporcional à sua frequência, ao variar a frequência de modulação de 20 a 200 Hz, pode-se realizar via EFA uma varredura em função da profundidade da amostra sólida até $\sim 50 \mu\text{m}$ [40]. Antioxidantes de peso molecular mais elevado, oligômeros, poderiam ser analisados para verificar seu grau de mobilidade. A vantagem da técnica EFA, nessas análises, é a possibilidade de medidas diretas, sem tratamento prévio da amostra (por ex.: extrações com solvente) e usando amostras de dimensões reduzidas (13x4mm e espessura $\sim 1\text{mm}$).

O grau de reticulação ou extensão de cura em função da profundidade em filmes pigmentados ou não de acrilato foi investigada via EFA [108], como também a quantidade residual de fotoiniciadores de TiO_2 (rutilo e anastásio) nos filmes polimerizados por radiação ultravioleta.

1.8.3 ESPECTROMETRIA DE MASSA COMBINADA COM CROMATOGRAFIA GASOSA

O espectrômetro de massa [102] é um instrumento que separa e detecta íons moleculares, de acordo com suas massas. Há várias maneiras de formar íons, entre as quais, a colisão por bombardeamento de elétrons, que se movem rapidamente com as moléculas do gás a ser analisado. As colisões entre elétrons e moléculas produzem quase sempre íons positivos e não os negativos; com moléculas orgânicas a razão dos íons positivos para negativos é da ordem de 1000:1. Se a amostra a ser analisada apresenta pressão de vapor apreciável, ela é introduzida no instrumento por difusão através de um pequeno orifício. Se não for volátil, se vaporizará uma pequena porção com um arco elétrico ou faísca por aquecimento com laser, ou outros processos. A análise dos íons produzidos vai depender do intervalo e massas que se deve abranger, da resolução e da sensibilidade. Vários tipos de espectrômetros de massa são planejados para atender essas exigências, por exemplo: o espectrômetro de massa quadrupolar, que é bastante conveniente em combinação com a cromatografia gasosa. Consiste de quatro hastes metálicas, retas e paralelas, em tal posição que o feixe de íons se dirige para o centro do arranjo, ver figura 9. Os movimentos dos íons terão uma componente periódica de frequência, mas, serão também dependentes da razão carga/massa "e/m". Consegue-se a varredura variando a frequência de rádio ou os valores das voltagens de radiofrequência e da corrente contínua. O feixe de íons selecionado é recebido em uma placa anódica e amplificado. Um espectrômetro de massa quadrupolar comum cobre massas de 1 a 500 uma, mas os mais modernos podem chegar a 2000 ou 4000 uma. Uma nova geração de espectrômetros

de massa em "tandem": espectrometria de massa de espectrometria de massa (EM/EM) [111], permite realizar num só instrumento os processos de separação (no primeiro espectrômetro) e identificação dos íons moleculares (no segundo espectrômetro).

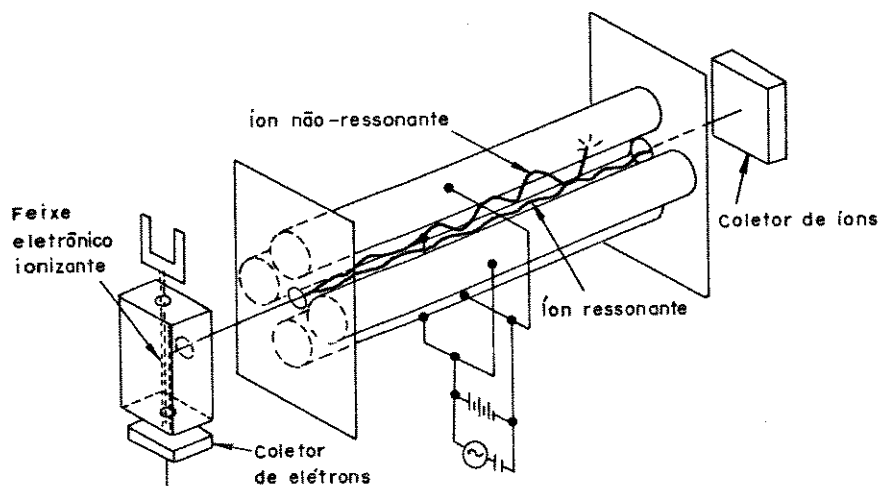


Figura 9: Esquema do espectrômetro de massa quadrupolar [102].

A capacidade para varreduras rápidas de um espectrômetro de massa quadrupolar, compatível com as altas velocidades das análises cromatográficas (gasosa ou líquida) levam à combinação dessas técnicas.

Os componentes básicos de sistemas de cromatografia gasosa (C.G.) e de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) são: injetor de amostra, colunas capilares ou empacotadas (onde processa-se a separação da amostra), forno para acondicionamento das colunas, sistema de detecção e integrador/registrator. Estas duas modalidades de cromatografia, classificadas de acordo com a fase móvel (gás ou líquido) que é transportada dentro da coluna, são, também, subclassificadas de acordo com a fase estacionária: sólida e líquida; além de fase ligada, troca iônica e exclusão para a cromatografia líquida [45,102].

O arraste da amostra no interior das colunas é feito pela fase móvel: na CG, emprega-se ou um gás inerte (detector por condutividade térmica) ou hidrogênio (detector por ionização de chama), a fase estacionária pode ser sólida ou líquida. Na cromatografia líquida de partição a fase móvel é um solvente de polaridade distinta daquela do líquido na fase estacionária (um sólido granular serve de suporte aos líquidos estacionários).

A interação da amostra com a fase estacionária é que controla o processo separativo, maior a interação, maior o intervalo de tempo para a eluição. O processo pode envolver mecanismos de absorção - desorção ou de partição, e também compromissos entre os dois. A eficiência de um sistema

cromatográfico é entendida por picos agudos no cromatograma, propiciando excelentes resoluções (capacidade de separar componentes); a sobreposição de picos agudos é mais difícil que a dos picos largos [45,102].

A combinação da espectrometria de massa e a cromatografia gasosa (C.G./E.M.), aliou o potencial que esta última tem em separar substâncias voláteis com o potencial de identificar os voláteis da espectrometria. Oportunamente assistidas por microprocessadores, amenizando as tarefas e tornando mais efetivas as análises, a CG/EM vem revolucionando os estudos de degradação de polímeros nos últimos quinze anos [1,8,10,112].

A espectrometria de massa, por ionização química [37] e por ionização por elétrons [38], foi utilizada para estabelecer um método direto na determinação de antioxidantes em polipropileno. A vaporização direta das amostras de PP no espectrômetro, através de uma sonda de vidro aquecida, permitiu que a identificação e quantificação dos aditivos fosse possível, sem a necessidade de realizar prévias separações (extrações por solventes em ebulição). Também, a caracterização de oligômeros de 2,2,4-trimetil-1,2-dihidro quinolina (antioxidante) em poliestireno de baixo peso molecular foi obtida através de cromatografia líquida combinada com espectrometria de massa [39].

O estudo da decomposição térmica de muitas poliolefinas tem sido conduzido via pirólise C.G. A transferência intramolecular de radicais foi sugerida [113] como um mecanismo da decomposição da poliolefina através dos cromatogramas obtidos na pirólise. Análises cromatográficas dos produtos voláteis (hidrocarbonetos 1 a 12) do polipropileno isotático, decomposto por pirólise entre 360°C e 400°C, e do polietileno de alta densidade (30 picos registrados entre C₁ a C₆) levou à conclusão que a transferência intramolecular de radicais livres desempenha um fator importante na formação de voláteis [114].

Polietileno (sólido) submetido a solicitações termo-elétricas foi analisado através de seus produtos gasosos [115], via CG/EM. Encontrou-se H₂ e CO₂ como produtos principais com menor concentração CO e CH₄. A evolução de H₂ foi explicada como devida à clivagem de ligações C-H por descargas parciais, enquanto CH₄ devido à clivagem de ligações C-C, nas extremidades da cadeia principal ou laterais, formando o radical CH₃. Propos-se, também, que o CO foi formado por uma reação de NORRISH - tipo I devido à radiação ultra-violeta produzida pelas descargas. Este processo indica que um número de reações podem ocorrer sob múltiplas solicitações [115].

O estudo dos produtos voláteis da degradação termo-oxidativa do PE, a 150°C - 160°C, indicou que aldeídos e cetona de cadeia linear eram os produtos principais [116]. Sua concentração na fase gasosa diminuía com o aumento da massa molar do PE. Acetaldeído estava presente em grande quantidade,

excedendo qualquer componente por uma ordem de grandeza. Quantidades consideráveis de etileno e alcoois de baixa massa molar também foram identificados. A cinética de evolução dos produtos voláteis tem sido descrita como uma curva tipo-S, similar àquela de absorção de O_2 .

Análises em ambientes de atmosfera controlada ou sistema controlado não foram muito usados nos estudos de envelhecimento térmico de materiais isolantes poliméricos [8]. Experimentos nesse sentido foram conduzidos [8], empregando ampolas de vidro lacradas contendo amostras de polietileno. Em algumas ampolas foi feito vácuo, e, em outras foi colocado um reagente, como água ou oxigênio, todas sendo submetidas ao envelhecimento térmico. Trabalhos preliminares tem mostrado que polietileno de baixa densidade, térmicamente envelhecido a 90°C em vácuo, dá surgimento a substâncias tais como metano e hidrogênio. Tais substâncias são esperadas a temperaturas muito mais altas, como na pirólise dos polímeros.

Poietileno de baixa densidade sujeito a descargas corona produziu gases que foram analisados por C.G. Amostras foram submetidas a 95°C a tensões de 5,3; 8,8 e 12,4 kV. Os gases da degradação foram similares para as tres voltagens, indicando que o mecanismo de degradação é fundamentalmente o mesmo. Hidrogênio, monóxido de carbono, metano, e dióxido de carbono foram encontrados, bem como traços de etano. Presume-se [8] que as partículas de alta energia causam a maior parte da erosão, durante o efeito corona. Segue-se uma degradação oxidativa do material danificado pelas descargas elétricas.

A evolução de hidrogênio pode indicar a ocorrência de um significativo grau de reticulação ou, a formação de uma estrutura pré-grafítica. Propos-se [8] modificações no espectrômetro de massa, isto é, na entrada de amostras, de maneira que as moléculas neutras produzidas pelo impacto dos ions com a superfície do polímero possam ser analisadas. Assim, espera-se conhecer mais sobre os processos primários que ocorrem durante a erosão corona.

1.8.4 ANALISES TERMOGRAVIMETRICAS

Nas análises térmicas são medidas as propriedades dos materiais quando aquecidos, usualmente com a temperatura programada linearmente. As tres técnicas mais empregadas no estudo de polímeros, são:

- termogravimetria (ATG), [1,8,10,45] determinação da variação de massa da amostra durante um período de tempo, enquanto se varia a temperatura;
- calorimetria de varredura diferencial (CVD), [1,8,10,45] mede a evolução ou absorção de calor devido às mudanças físicas ou

químicas que ocorrem no polímero. A amostra e o material de referência são mantidos à mesma temperatura, um em relação ao outro, pela aplicação de uma corrente de aquecimento (resistências elétricas) próximo à amostra, tal como ambos são aquecidos ou resfriados; então, a variação de calor pode ser obtida como função da temperatura ou do tempo;

- volatilização térmica (AVT), [1,10] é uma técnica de análises térmicas por evolução de gases, mas para a qual instrumentos comerciais não são disponíveis no momento. No AVT, a pressão dos produtos voláteis de degradação é medida continuamente num sistema de vácuo contínuo. Ao contrário de outros métodos térmicos, no AVT podem ser realizados, em sequência análises subsequentes identificando os produtos de degradação.

Outros métodos térmicos são também utilizados nesses estudos, tais como [8,119]:

- análise térmica diferencial (ATD), cujas informações são similares às do CVD, neste caso é medida a diferença de temperatura entre as amostras;
- análises termo-mecânicas (ATM), onde determina-se a variação do comprimento de amostra em função da temperatura. Pode ser empregado para determinar temperaturas de transição vítrea ou coeficiente de expansão de polímeros;
- análises termo-ópticas (ATO), envolve medidas microscópicas quantitativas da amostra ou da intensidade de luz transmitida, em função da temperatura.

Uma termobalança [102,119] consiste em um mecanismo de pesagem que pode ser de um ou dois pratos, um dispositivo de autopesagem eletrônico, uma balança de torsão, ou uma simples balança de mola. Vários modelos têm um forno elétrico para aquecer a amostra localizada sob a balança, com o cadinho suspenso no seu interior por um longo fio de platina. Esse sistema exige rigorosas precauções contra os efeitos de convecção interferindo com a balança. Alternativamente, o forno é colocado acima da balança, com o cadinho suportado no topo de uma haste que se estende acima do travessão da balança. As termobalanças destinadas a trabalhos de precisão possuem um registrador automático da variação da massa em função do tempo, ou diretamente em função da temperatura. Várias termobalanças comerciais são munidas com microprocessadores que permitem, também, determinar a curva da primeira derivada de um termograma (análise termogravimétrica derivada - TGD), quando é necessário localizar, com melhor definição, o "ombro" de uma curva.

A cinética de decomposição de uma substância polimérica, por aquecimento, pode ser estudada via termogravimetria, estimando-se, também, os tempos de vida do material [1,8,10,45,

117,118]. A combinação da ATG com um espectrômetro de massa permite elucidar os mecanismos das reações térmicas degradativas, através de identificação, pelo espectrômetro, da composição dos voláteis liberados pelo polímero, na termobalança [119].

Na termogravimetria é possível a determinação da quantidade de material orgânico num composto polimérico, por exemplo: cargas de reforço (caulim, negro de fumo) juntamente com outros aditivos inorgânicos (óxidos metálicos). O composto polimérico é pirolisado até a combustão total do material orgânico (600°C), quando a variação de massa não é mais significativa (caracteriza-se como um platô no termograma), na sequência pode existir um resíduo fixo, dos componentes inorgânicos, ou, no caso do negro de fumo, há, ainda uma perda de massa (sob atmosfera oxidativa) adicional até uma nova estabilização, referente aos resíduos das cinzas [8,10,44,117,119]. Embora a quantidade de material mineral ou inorgânico seja determinada com precisão, a sua identificação não é possível.

Estudos sobre a cinética de decomposição de isoalmentos elétricos, à base de borrachas EPR e polietileno reticulado, foram feitos aplicando-se as técnicas ATG, TGD (derivativas) e ATD em atmosfera inerte N₂ [44]. Estes materiais tem revelado uma decomposição em, pelo menos, tres etapas:

- i) a primeira, é postulada como devida à volatilização de materiais de baixo peso-molecular e quebra das cadeias laterais fracas;
- ii) a segunda, é provavelmente devida à destruição da cadeia principal do polímero ocasionando fragmentos voláteis e cinzas;
- iii) a etapa final é devida à destruição das cinzas de grafite.

As energias de ativação características de cada etapa são:

<40 (i), ~50 (ii) e >80 (iii) kcal/equiv.

1.9 PROPRIEDADES ELETRICAS DE POLIMEROS

O comportamento de um polímero dielétrico quando submetido aos efeitos de um campo elétrico, de corrente alternada ou contínua, é analisado através de suas propriedades particulares [11,12,34,120,121] como:

- i) polarizabilidade
- ii) condutividade elétrica
- iii) permitividade ou constante dielétrica, perdas no dielétrico e relaxação dielétrica
- iv) campo elétrico efetivo ou local
- v) rigidez dielétrica às descargas disruptivas
- vi) fotocondutividade
- vii) piezoeletricidade

A exceção das duas últimas propriedades elétricas, cujos fenômenos não são relevantes nos dielétricos para cabos de alta-tensão, as demais são definidas e discutidas a seguir.

1.9.1 POLARIZABILIDADE

Ao ser aplicada uma tensão alternada, periódica, aos terminais de um capacitor, contendo um polímero dielétrico entre suas placas metálicas, surgirão na superfície do dielétrico cargas elétricas, devido à polarização, ou sinal contrário aos das placas (ver figura 10).

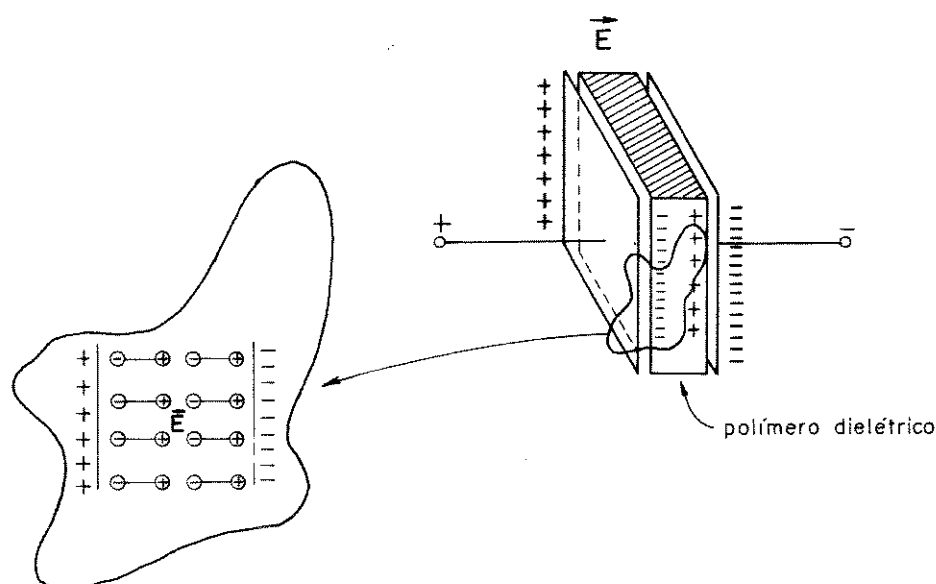


Figura 10: Esquemática de um capacitor plano sob tensão alternada, $V = V_0 e^{j\omega t}$

Como a tensão aplicada é senoidal, de frequência ω (s^{-1}), a polarização induzida é também periódica e tem a mesma frequência, originando processos de dissipação de energia. A corrente que atravessa o polímero é dada por: $I = dQ/dt = C dV/dt = C j\omega V$, onde: Q , carga [Coulomb]; C , capacitância

[Farad] e o tempo t [s]. Contudo, ainda que a corrente tenha a mesma oscilação senoidal, ela está geralmente defasada (adiantada) por um ângulo de fase $\phi < \pi/2$ com relação à tensão V , ou $\pi/2$ no vácuo [13].

Os processos elementares de polarização de um material, sujeito a um campo elétrico externo, são devidos aos movimentos microscópicos induzidos sobre as cargas elétricas das partículas constituintes do material: átomos, íons e moléculas [13]. Os componentes da polarização molecular são:

a) Polarização eletrônica: resulta do deslocamento dos elétrons de um átomo em relação ao seu núcleo positivo pelo efeito de um campo elétrico. Este deslocamento é pequeno porque, usualmente, a intensidade do campo elétrico é fraca em relação ao campo elétrico intra-atômico (elétron-núcleo) [12]. Ocorrem em tempos da ordem de 10^{-15} s, correspondentes às frequências da luz ultra violeta e é praticamente independente da temperatura [13]. A frequências muito elevadas a polarização eletrônica interage com a radiação e é responsável pela refração da luz [12].

b) Polarização atômica: resulta do deslocamento relativo dos átomos de cargas distintas, da distorção ou rearranjo dos núcleos atômicos numa molécula ou rede. O movimento dos núcleos pesados dos átomos é mais vagaroso do que os elétrons, de maneira que a polarização eletrônica, não é observada para frequências acima da região do infravermelho [12] (ocorre em tempos de 10^{-12} a 10^{-14} s, correspondente ao IV). É praticamente independente da temperatura. A constante dielétrica relativa está relacionada com o índice de refração (equação de Maxwell $\epsilon' = n^2$), para frequências altíssimas. São relevantes nas propriedades óticas do polímero [13].

Para sólidos moleculares espera-se que os modos vibracionais de deformação sejam os de maior contribuição à polarização atômica. As forças necessárias para a deformação ou torção das moléculas, alternando os ângulos entre as ligações, são geralmente muito inferiores àquelas para o estiramento axial das ligações [12].

c) Polarização dipolar [13] ou de orientação de Debye: resulta do progressivo alinhamento dos dipolos existentes no material (moléculas de dipolos permanentes) ao aplicar o campo elétrico. Se o campo for senoidal, os dipolos tendem a seguir as variações do campo elétrico, contribuindo aos processos dissipativos. Tais deslocamentos requerem tempos consideráveis, em função da natureza e do grau de liberdade dos dipolos (condicionados à estrutura e ao estado físico do material): desde 10^{-10} s a segundos, horas, dias. Por causa da dependência da mobilidade dos dipolos com temperaturas, estes processos são termicamente ativados.

Os processos de orientação dipolar são importantes não apenas pelas perdas de energia que podem ocasionar em um isolante, mas, também, devido às informações estruturais do

próprio polímero que fornecem [13,122,123]:

- natureza dos grupos presentes,
- valor e número do momento dipolar,
- ligações dos grupos funcionais com as cadeias macromoleculares,
- configurações e conformações destas ligações no caso de polímeros lineares.

Quando sob a ação de um campo elétrico os segmentos da macromolécula sofrem deslocamentos, originam processos dissipativos de energia [13]. Estes fenômenos são frequentemente correlacionados com os processos de relaxação mecano-dinâmica. São denominados de polímeros polares aqueles que possuem momentos dipolares permanentes em sua estrutura. Os polímeros ditos apolares, também podem apresentar processos de polarização bem definidos devido à presença de impurezas, dos grupos terminais das cadeias ou de grupos dipolares provenientes de várias reações químicas [13,122,123] (síntese, reticulação oxidação, degradação).

Os movimentos moleculares específicos de polímeros completamente amorfos também são verificados nas regiões amorfas dos polímeros semi-cristalinos, até 30% de cristalinidade [13]. Movimentos específicos de cristais podem ocorrer em polímeros com cristalinidade superior a 60% [13].

Quando um polímero amorfo [13] está a uma temperatura acima de sua T_g , a orientação dipolar leva a movimentos de segmentos inteiros da cadeia intermediária ou terminal. Para polímeros amorfos [13] com temperatura inferior à sua T_g existem somente limitados movimentos dipolares, sempre ocasionados por grupos estranhos ou impurezas presentes.

Quanto aos polímeros cristalinos [13] os mesmos processos elementares podem ser verificados com um vínculo maior, imposto pela maior ordem estrutural. Movimentos particulares podem ser instaurados nas zonas cristalinas: redobramento das cadeias ou, também, ao longo dos segmentos (rotação, torção, etc.)

- d) Polarização interfacial [13] é resultante do acúmulo de cargas elétricas livres (íons e/ou elétrons) nas interfaces do sistema considerado, seja de natureza microestrutural e morfológica (entre as próprias cadeias poliméricas), ou, às vezes, de natureza extrínseca [13,122]: interfaces dos eletrodos (conectores ou condutores elétricos), interfaces polímero-enchimento inorgânico (polímeros carregados, p.ex.: com caulim, ou compostos), em blendas ou misturas poliméricas,...

A polarização interfacial [13] implica no deslocamento e separação de cargas elétricas no interior do material, provocando a formação de cargas espaciais e da consequente distorção do campo elétrico aumentando a capacidade ou a constante dielétrica relativa; estes fenômenos ocorrem a tempos bastante longos ou frequências inferiores a 10^5 Hz. Indicações úteis sobre a microestrutura e morfologia dos

polímeros podem ser fornecidas pela polarização interfacial, que no caso de processos micro-estruturais recebe o nome de Maxwell-Wagner.

O comportamento polar das macromoléculas num campo elétrico alternado permite determinar suas temperaturas de transição ou relaxação: vítrea (T_g) e outras [124]. Por exemplo:

- a frequências baixas (movimentos de segmentos da cadeia), os dipolos oscilam em fase com o campo elétrico indicando que a temperatura do polímero está acima de sua T_g ;
- a frequências altas (somente movimentos de grupos), não há oscilação em fase, há aquecimento, indicando que o polímero está em temperatura abaixo de sua T_g .

1.9.2 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA DOS DIELETRICOS

Por definição [11], os materiais isolantes elétricos sob a ação de uma tensão elétrica contínua devem impedir completamente a passagem de corrente elétrica, ou seja, a resistividade dos materiais dielétricos deveria ser infinitamente grande. Qualquer dielétrico real tem uma reatância capacitiva não-nula; por essa razão, as medidas de caracterização são sempre efetuadas em tensão contínua. A magnitude que caracteriza o material é denominada de resistividade volumétrica (ohm x metro) ou condutividade volumétrica (siemens/metro). Assim, medindo-se a resistência elétrica de volume da isolação e conhecendo-se as dimensões geométricas da amostra (superfície "S" e espessura "e") é determinada a condutividade volumétrica:

$$G = \frac{l}{R} \cdot \frac{e}{S} \text{ [S/m]}$$

Nos polímeros sólidos [12], em consequência de sua natureza isolante, qualquer carga eletrostática recebida é armazenada por um longo tempo. A abrangência da faixa de variação da condutividade elétrica dos polímeros isolantes é muito grande: 10^{-18} S/m para o polietileno (da mesma ordem do quartzo fundido e seco) e 10^{-13} S/m para o nylon (no diamante é da ordem de 10^{-14} S/m). Acima de 10^{-5} S/m e até 10^4 S/m estão os materiais semicondutores; silício: 1 S/m e grafite 10^2 - 10^6 S/m. Acima de 10^4 S/m os materiais são considerados condutores, por exemplo: cobre e prata 10^6 S/m. Polímeros condutores como os poliacetilenos orientados e poliparafenileno (dopado com A_5F_5) estão na faixa de 10^3 a 10^4 S/m [12,22].

As medidas de condutividade elétrica são, usualmente, conduzidas em função do tempo, temperatura, atmosfera ambiente e tensão elétrica [34]. Frequentemente, é constatado que a condutividade elétrica varia exponencialmente com a temperatura [34,120], é também função do tempo e varia com o campo elétrico:

$$\sigma = \sigma \exp(-E_a/RT) = f(\text{tempo}) = Af(E)$$

Variações na energia de ativação (E_a) da condução de cargas são observadas nas proximidades das temperaturas de transição vítrea do material. A condutividade é considerada em termos do número e da mobilidade dos portadores de carga:

$$\sigma = q \cdot \eta \cdot \mu$$

q: carga dos portadores
 η : concentração de portadores
 μ : mobilidade dos portadores

Para que haja significado na previsão de qualquer processo de condução a dependência acima deve ser reconhecida [34].

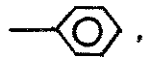
Diferentes tipos de portadores de carga podem existir: elétrons e buracos (vacância do elétron, portador equivalente a uma carga positiva) em condução eletrônica e pares de cátions e ânions em condução iônica. Teorias de condução [12] auxiliam a explicar como η e μ são determinados através da estrutura molecular e como eles dependem dos fatores temperatura e campo elétrico.

Na maioria dos materiais poliméricos [12] é muito difícil observar condução eletrônica. A condutividade, então, depende da mobilidade dos íons existentes no material. Percebe-se que melhoramento do dielétrico pode ser obtido tomando-se cuidados com a preparação e purificação dos materiais de base e de seus ingredientes. Esta possibilidade evitaria a presença de impurezas iônicas, inclusive resíduos do catalizador usado na síntese do polímero, produtos de oxidação, grupos terminais dissociáveis e subprodutos das reações de vulcanização.

A maioria dos polímeros usados como revestimento de cabos são semicristalinos, isto é, contêm material amorfo e cristalino. Podemos considerar um polímero semicristalino como uma matriz contínua de um polímero amorfo, entremeada por regiões cristalinas que atuam como sítios para reforço da matriz amorfa. A cristalinidade diminui a condutividade elétrica. O mecanismo, para isso, depende do mecanismo de condução [34]: se a condução é iônica, a mobilidade do íon através das regiões cristalinas será mais baixa; se for eletrônica, a mobilidade de portadores diminuirá com a perfeição dos cristais; a interface cristalino-amorfa pode atuar como uma região de aprisionamento, fenômeno semelhante à polarização interfacial de Maxwell-Wagner [34]

Polímeros completamente amorfos podem existir em dois estados: como materiais vítreos, quando a temperatura de transição vítrea (T_g) $>$ T ambiente e como materiais elásticos ou borrachosos quando a $T_g < T$ ambiente.

A transição entre os estados vítreo e viscoelástico decorre do aumento de mobilidade molecular natural da cadeia polimérica [34]. Em materiais amorfos, cinco tipos de movimentos são possíveis, em função do aumento da temperatura:

- a) movimentos de rotação de cadeia lateral, p.ex.: $-\text{CH}_3$, ,
- b) movimento intermediário ou de duas metades de quatro carbonos na cadeia principal (efeito manivela),
- c) movimento de metades contendo heteroátomos na cadeia polimérica,
- d) movimento de segmentos contendo 50-100 átomos na cadeia principal (correspondendo a T_g),
- e) movimento da cadeia toda como uma unidade.

Em polímeros cristalinos também existe:

- a) fusão do cristal,
- b) transição de fase cristalina,
- c) movimento das cadeias laterais nos cristalitos,
- d) interações cristalino-amorfo, inclusive atrito interfacial,
- e) interações intracristalitos.

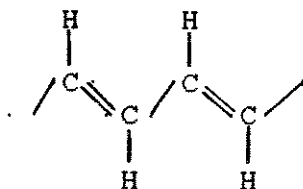
A condutividade em corrente contínua no estado estacionário (*) [120,121], caracteriza-se pela sua natureza ôhmica a baixos campos elétricos (a altos campos a resposta não é linear) e mostra uma dependência com a temperatura do tipo Arrhenius. As medidas com poliestireno revelaram duas energias de ativação diferentes para a condução: acima e abaixo de sua T_g , sendo maior a E_a acima da T_g .

Variação análoga a essa foi verificada nas curvas de volume livre versus temperatura [125], de modo que ao normalizarem-se as medidas de condutividade pelo volume livre a mudança na inclinação foi removida, obtendo-se uma única E_a . Há evidências favoráveis [125] ao mecanismo de condução iônica em tres polímeros polares: poliestireno, polimetilmetacrilato e poliéster, mas não existem razões para excluir um mecanismo eletrônico nesses sistemas.

Moléculas longas de polímeros completamente saturados não mostram condutividade eletrônica (condução eletrônica) em circunstâncias normais [12]. A situação já é diferente quando

(*) Após a aplicação de tensão a um polímero, a corrente elétrica diminui para um valor estacionário ou quase. O tempo para isso depende de temperatura, tempo, material e campo elétrico, mas intervalos de algumas horas podem ser necessários para estabelecer as condições de estado estacionário à temperatura ambiente [126].

existem insaturações na cadeia polimérica. Quando as duplas ligações entre os carbonos forem conjugadas:



o elétron disponível num orbital p_z de cada átomo de carbono sobrepõe-se com aqueles dos átomos de carbono vizinhos, formando orbitais moleculares deslocalizados de simetria π . (ver figura 11).

Se as sobreposições de orbitais- π estendem-se muito ao longo da cadeia, os conjuntos de estados eletrônicos moleculares podem surgir como bandas de valência semi-preenchidas [12], originando condução eletrônica na cadeia como ocorre nos metais.

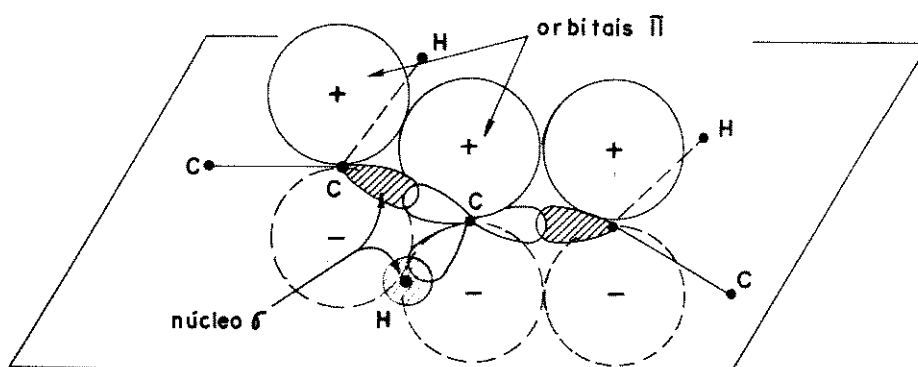


Figura 11: Representação esquemática dos orbitais eletrônicos ligantes de uma cadeia de carbonos conjugados [12].

Entre polietilenos de alta densidade e baixa densidade existe, acima da temperatura de fusão, um salto abrupto na condutividade, por um fator de 10; fato análogo ocorre com o polietileno tereftalato.

Observações empíricas [72] permitiram correlacionar a resistividade elétrica e a energia de ativação de diferentes materiais poliméricos (12 polímeros rígidos e 10 tipos de PVC plastificados), medida à temperatura constante (25°C). Quanto maior a energia de ativação maior é a resistividade, à mesma temperatura. Os materiais plastificados apresentaram resistividades inferiores àsquelas dos rígidos, à mesma energia de ativação. Estas observações são equivalente àsquelas da lei para a compensação da condutividade elétrica [120,127,128]:

$$G = G_0 \exp (\Delta E/RT)$$

Vanderschrienen e Linkenus [129] afirmam que à temperaturas abaixo da T_g o estado estacionário de condutividade não é encontrado mesmo medindo por diversas horas.

1.9.3 PERMITIVIDADE E PERDAS NO DIELETRICO

Ao aplicar-se uma diferença de potencial elétrico (V) através das placas de superfície S e espaçamento d de um capacitor plano, figura 12, é gerado um campo elétrico ($\vec{E}$) na região entre as placas (sob vácuo).

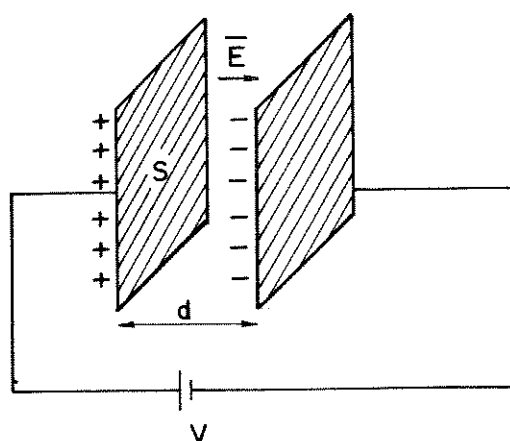


Figura 12: Capacitor plano de placas paralelas, considerando-se o vácuo entre as placas.

A capacidade do capacitor em armazenar cargas é determinada pela capacitância C do material dielétrico inserido entre as placas (C quando for o vácuo), que é diretamente proporcional à superfície das placas e inversamente à distância entre elas:

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{S}{d}, \text{ onde } \epsilon_0 = \text{permitividade no vácuo}$$

Então $C = \epsilon C_0$, com ϵ = permitividade de um material elétrico; substituindo-se tem-se: $C = \epsilon \epsilon_0 \frac{S}{d}$. Como a corrente elétrica entre as placas é dada por: $I = Cj\omega V$ (ver seção 1.9.1: (polarizabilidade molecular), determina-se que:

$$I = \epsilon \epsilon_0 \frac{S}{d} j\omega V \quad \text{ou} \quad I = \epsilon C_0 j\omega V$$

Caso, ao se aplicar uma tensão alternada, surgir uma

defasagem entre a corrente e a tensão, a permitividade ϵ será uma grandeza complexa.

Assim, $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$, onde a componente real (ϵ') é definida como a constante dielétrica e a componente imaginária (ϵ'') é o fator de perda do dielétrico [13]. Substituindo ϵ complexo na equação da corrente I , tem-se:

$$I = j\omega C (\epsilon' - j\epsilon'')V \quad \text{ou}$$

$$I = (\epsilon'' + j\epsilon')\omega C_0 V$$

O fator de perda ϵ'' é representativo da componente da corrente I em fase com a tensão V . Isto é, representa o comportamento resistivo ou dissipativo do dielétrico, logo as perdas de energia do material.

A constante dielétrica ϵ' é representativa da componente da corrente I adiantada de 90° ($\pi/2$) com relação à tensão V . Isto é, representa o comportamento capacitivo do dielétrico e a possibilidade de armazenamento de energia no material [13].

A relação existente entre ϵ'' e ϵ' é definida como a tangente do ângulo de perdas δ (ver figura 13), complementar ao ângulo de fase ϕ :

$$\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$$

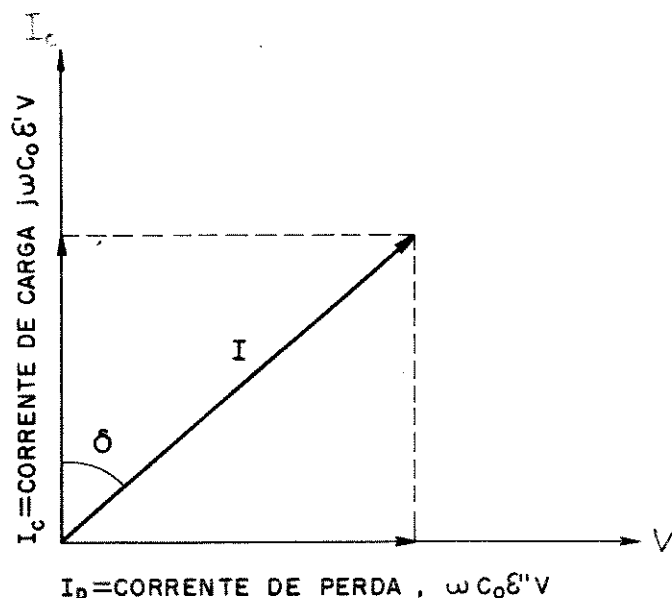


Figura 13: Diagrama de Argand da relação entre tensão-corrente complexa [12].

também denominado de fator de dissipação D do material dielétrico ($D = \tan \delta$). Evidentemente, quanto menor o valor de $\tan \delta$ ou ϵ'' , mais o material dielétrico aproxima-se da condição de isolante perfeito. A potência dissipada num

material dielétrico é proporcional ao fator de perda ϵ'' , sendo de máxima importância nos sistemas isolantes elétricos [13]. Já a energia armazenada no material é proporcional à constante dielétrica ϵ' , sendo de máxima importância nos sistemas tipo capacitores [13]. A relação existente entre a $\tan \delta$ e a condutividade dielétrica é dada por: $\tan \delta = \sigma/\omega\epsilon'$.

Em determinadas condições de campo elétrico e temperatura, os parâmetros dielétricos ϵ'' , ϵ' e $\tan \delta$ são susceptíveis a variações em função da frequência [13,122,123,124,130,131]. Os valores de ϵ'' exibem um máximo no valor de frequência ressonante, que é absorvida. Estes comportamentos podem ser descritos em termos de uma teoria fenomenológica ou em termos de uma teoria molecular [130].

1.9.4 CAMPO ELETRICO EFETIVO OU LOCAL NOS DIELETRICOS

O campo elétrico no interior de um material polimérico, devido a um campo externo, pode variar de ponto a ponto na estrutura molecular ainda que o campo elétrico médio permaneça constante sobre um volume grande em relação às dimensões moleculares. Isto é devido à interação do campo externo com os campos dos dipolos induzidos em cada molécula pelo campo aplicado. O campo atuante numa entidade individual polarizável, como um átomo ou molécula, é denominado de campo local (E_L) ou campo efetivo. Este é um conceito importante para correlacionar os comportamentos macroscópicos observáveis de um material com as propriedades de seus átomos ou moléculas constituintes [12].

O modelo simplificado de Lorentz [11,12], para o campo local, considera um material dielétrico contido entre os eletrodos de um capacitor de placas paralelas (ver figura 14) supõe uma esfera imaginária ao redor de uma molécula num ponto O.

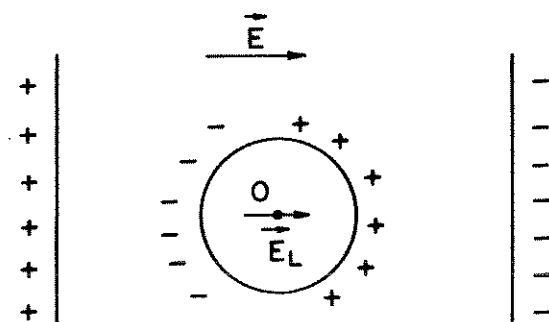


Figura 14: Modelo de Lorentz para o campo local ou efetivo [11,12].

O campo local em O é dado por: $E_L = E_c + E_p + E_M$ onde E_c é o campo devido às cargas reais nos eletrodos. E_p e E_M são as componentes dos campos de todos os dipolos moleculares das

amostras que estão externa e internamente à esfera, respectivamente. Se o raio da esfera for pequeno em comparação com as dimensões do capacitor, mas grande em comparação com as dimensões moleculares, é possível calcular E_p com base na teoria eletrostática clássica, admitindo que o material externo à esfera é um meio contínuo e de permissividade ϵ . Considerando-se uma estrutura molecular discreta é possível calcular E_M [12,130].

O campo em O devido à polarização do material externo à esfera é determinado em termos da superfície aparente de cargas que são produzidas nos seus contornos, assim $E_p = (1-\epsilon)2E/3$ [12]. O campo no interior da esfera depende do arranjo das moléculas e para certos casos especiais (p. ex.: redes cúbicas simples e arranjos aleatórios) ele é nulo $E_M = 0$. O campo devido às cargas reais sobre os eletrodos é dado por $E_c = \epsilon E$, onde E é o campo elétrico aplicado. É, então, obtida a seguinte expressão para o campo local em O:

$$E_L = \frac{(\epsilon+2)}{3} E$$

ou seja, para qualquer material dielétrico com $\epsilon > 1$ o campo local ou efetivo será sempre maior do que o campo aplicado entre os eletrodos.

Supondo-se, agora, que no meio dielétrico com permissividade ϵ_1 , no qual existe um campo elétrico uniforme de intensidade E , são introduzidas certas inclusões de outro material dielétrico com permissividade ϵ_2 [11]. Trata-se de um caso muito importante que pode ser examinado para a simulação do campo elétrico em materiais dielétricos não homogêneos, como o são os compostos poliméricos com cargas (ex.: borrachas EPR), massas plásticas, isolamentos fibrosos impregnados, etc. [11].

Ao serem introduzidas inclusões o campo se deforma, ver esquema na figura 15.

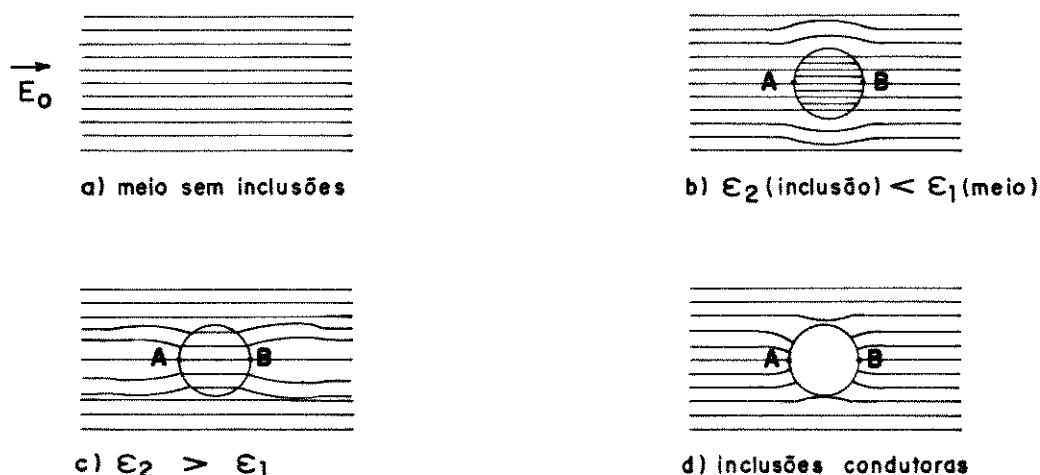


Figura 15: Distorções de um campo elétrico uniforme por inclusões cilíndricas ou esféricas [11].

A distorção das linhas de força do campo será tanto mais forte, quanto maior seja a diferença entre os valores E_1 e E_2 e quanto mais alargada e estriada seja a forma de inclusões em direção a E (no caso limite, quando a inclusão tem o aspecto de uma placa plana permanece uniforme, ainda que varia a sua intensidade). A figura 15 b) corresponde ao caso de $E_2 < E_1$; neste caso ocorre a "rarefação" das linhas de força no meio dielétrico próximo à inclusão, enquanto há uma aproximação das mesmas no interior da inclusão. Ao contrário, para $E_2 > E_1$ (figura 15 c) as linhas de força se aproximam no meio dielétrico e dentro da inclusão se "rarefazem", a máxima intensidade de campo ocorre entre os pontos A e B nas proximidades imediatas da superfície da inclusão.

Para o caso de uma inclusão cilíndrica, a intensidade do campo no ponto A ou B (figura 15) será $E_A = E \frac{2E_2}{E_1 + E_2}$. O campo dentro da inclusão cilíndrica será uniforme e sua intensidade

$$E' = E \frac{2E_1}{E_1 + E_2}$$

Considerando uma relação E_2/E_1 bastante grande, obtem-se: $E_A = 2E$. Isto é, a introdução de uma pequena inclusão dielétrica cilíndrica (pequena em relação à distância entre eletrodos) com alta permissividade pode criar a duplicação da intensidade do campo no meio dielétrico. Ao contrário, uma relação E_2/E_1 muito pequena, isto é $E' = 2E$, o valor do campo elétrico no interior da inclusão cilíndrica pequena e de baixa permissividade, pode atingir o dobro do valor de E [11].

Quanto às inclusões esféricas, tem-se:

$$E_A = E \frac{3E_2}{2E_1 + E_2} \quad \text{e} \quad E' = E \frac{3E_1}{2E_1 + E_2}$$

Assim, uma inclusão esférica, de material com alta permissividade, pode causar no meio dielétrico uma intensidade de campo tres vezes maior que a inicial: $E_A = 3E$, enquanto que dentro da esfera, com permissividade muito baixa em relação ao meio, a intensidade do campo será superior a 1,5 vezes a intensidade que havia antes da introdução da esfera: $E' = 1,5E$ [11].

Observa-se que em um material dielétrico a introdução ou existência de uma inclusão, com permissividade menor, leva a aumento da intensidade do campo nas proximidades da inclusão; o material dielétrico com alta permissividade tende a "descarregar-se" e "introduzir" a maior parte de tensão elétrica sobre o material com menor permissividade, em série com o primeiro [11]. Condições muito desfavoráveis, para a operação de todo um sistema dielétrico, surgem na presença de inclusões

de ar ou outros gases ($\epsilon_r \approx 1$); nessas microcavidades de baixa permissividade podem surgir descargas elétricas parciais, uma vez que a rigidez dielétrica dos gases é inferior à de muitos polímeros [11].

1.9.5 RIGIDEZ DIELETRICA AS DESCARGAS DISRUPTIVAS

A aplicação de um campo elétrico intenso em material dielétrico pode resultar em [14]:

- i) movimento livre de portadores de carga no dielétrico,
- ii) injeção de carga dos eletrodos no dielétrico,
- iii) multiplicação de cargas,
- iv) formação de carga espacial, e
- v) dissipação de energia no material

Aumentando-se a tensão elétrica aplicada ao material dielétrico, verifica-se, a um determinado nível de tensão, a ocorrência de descargas com a consequente perfuração do dielétrico (descarga elétrica disruptiva). O valor do campo elétrico em que a descarga é verificada é definido como sendo a rigidez dielétrica (kV/mm ou V/m) e representa a máxima tensão admissível pelo material, por unidade de espessura e por um tempo ilimitado.

A rigidez dielétrica depende tanto dos fatores internos (natureza e estrutura do polímero) como dos fatores externos (condições de medida, velocidade de incremento do campo elétrico, geometria dos eletrodos, a própria espessura dos campos de provas, etc.) [13].

A rigidez dielétrica de um material é um parâmetro que só tem significado se forem relatadas as condições nas quais ela for determinada [14,15]. Por exemplo, na avaliação [56,57] da rigidez dielétrica de um composto de borracha EPDM em duas condições distintas de laboratório e de processo industrial: o composto EPDM processado em laboratório e ensaiado com corpos de provas em escala reduzida (modelos com 100 μ m de espessura e eletrodos de borracha EPR semicondutora) apresentam valores de perfuração dielétrica = 150 kV/mm (tensão alternada e velocidade de subida de 1 kV/s) [57]. Após processamento industrial de um cabo para alta-tensão (138 kV, 8 kV/mm em operação, com isolamento em EPDM de semelhante formulação, obteve-se 48 kV/mm para a perfuração do dielétrico (corpos de prova em escala real, 100 m de comprimento) [56]. Assim, na maioria das aplicações industriais, as eventuais falhas elétricas serão determinadas por fatores como: reologia do composto, durante a extrusão e moldagem; impurezas e imperfeições; geometria do isolamento; ambiente e tensão aplicada, que embora não estejam diretamente relacionados com o material, acabam, em algumas circunstâncias, por mascarar os efeitos da própria natureza do material [14].

Os principais mecanismos que conduzem às falhas elétricas disruptivas em polímeros sólidos são [12-15,132]:

- i) Descargas intrínsecas: são aquelas devidas à natureza do material, isto é, ocorrem na ausência de qualquer defeito: portanto, não são observadas experimentalmente; podem ser apreciadas através de ensaios de descargas a baixa temperatura sob altas tensões contínuas para tempos muito breves, por exemplo [13]: polietileno, 650 kV/mm (ambiente e 700 kV/mm ($\sim 200^{\circ}\text{C}$) e PVC, 650 kV/mm (ambiente) e 1100 kV/mm ($\sim 200^{\circ}\text{C}$).

O gradiente de rigidez dielétrica intrínseca varia conforme o polímero, mas deve ser considerado, em geral, superior a 10 kV/mm [13]. O mecanismo de descarga é essencialmente eletrônico. As fontes de elétrons podem ser [14]:

- i) ionização devido às colisões dos elétrons de condução (banda de condução),
- ii) emissões Poole-Frenkel de centros de impurezas internos, ou
- iii) emissão de Schottky ou do campo dos eletrodos.

O mecanismo de descarga comporta-se como uma avalanche: portadores de carga são injetados, acelerados na banda de condução pelo alto campo elétrico aplicado; ao colidirem com os átomos do polímero provocam a sua ionização, produzindo-se mais portadores de carga que realimentarão positivamente o processo. As impurezas e os defeitos, evidentemente, introduzem níveis energéticos intermediários, entre as bandas de valência e de condução (ver figura 16), facilitando o desencadeamento do processo de descarga e reduzindo os valores da rigidez intrínseca àqueles, menores, que são observados experimentalmente.

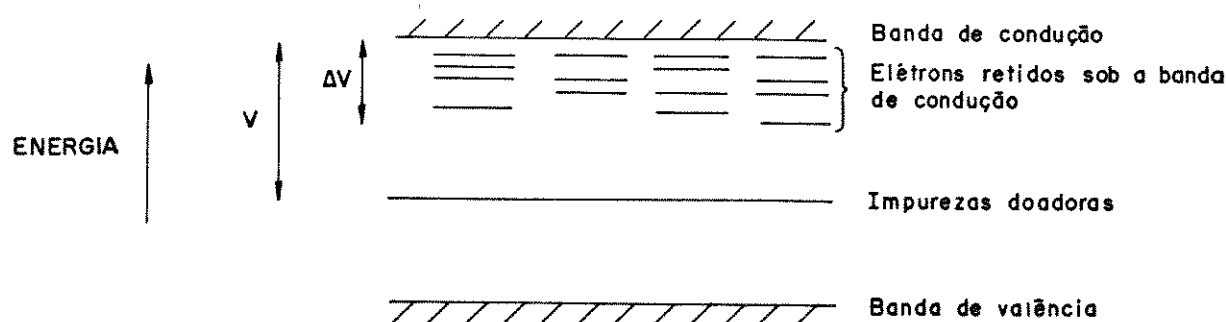


Figura 16: Esquema de Frolich, um modelo de níveis de energia para um polímero, onde $V \gg \Delta V \gg kT$ [12].

- ii) Descargas térmicas: sendo os polímeros pouco condutores de calor, a passagem de corrente é acompanhada de um considerável aumento na temperatura (efeito Joule e outras perdas no dielétrico) que não pode ser transferido para o

meio circundante; o aquecimento por perdas é especialmente importante quando o dielétrico é sujeito a frequências muito elevadas. Devido ao desbalanceamento térmico produzem-se sobreaquecimentos localizados, que causam a degradação do polímero, levando ao aumento da corrente local, até que ocorre a descarga.

A figura 17 [12,15] representa, esquematicamente, a variação da temperatura em função do tempo, em uma barra espessa de material dielétrico mantido entre dois eletrodos planos, sob vários níveis de tensão elétrica. Para campos de baixa rigidez, devido às baixas taxas de geração de calor ao lado de bons contatos térmicos com o meio, uma situação de equilíbrio pode ser atingida, na qual $T_{final} < T_g$; nessas condições não ocorrem descargas disruptivas térmicas.

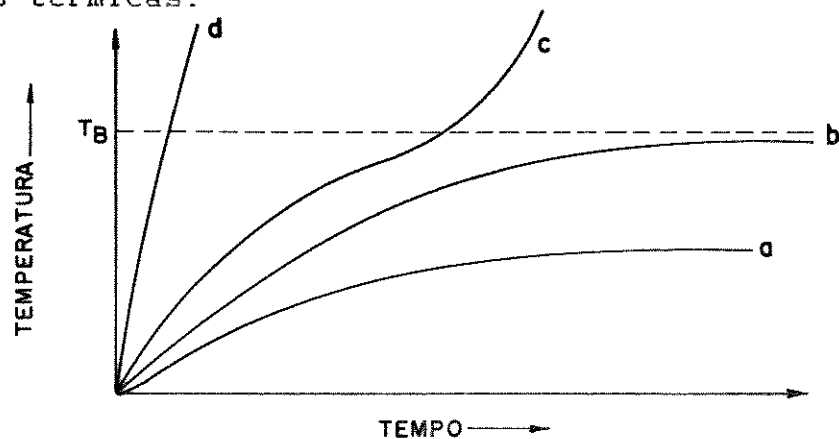


Figura 17: Condições de estabilidade e instabilidade para perfurações térmicas: a) sem perfuração, b) perfuração a $t \rightarrow \infty$, c) perfuração a tempos "finitos", d) perfuração devido a impulsos [12,15].

- iii) Descargas parciais: são descargas localizadas ao nível dos vazios, ou microcavidades, dos defeitos, dos poros e de outras heterogeneidades geralmente presentes nos polímeros; nesses pontos, conforme já foi discutido na seção 1.9.4 pode ocorrer descarga ainda que o campo médio a que está sujeito o dielétrico seja inferior ao limite de rigidez. Isto pode provocar a oxidação e carbonização das paredes e das interfaces dos defeitos, poros, etc. e, como consequência, o deterioramento progressivo global do polímero ao aumentar o campo elétrico. Talvez seja essa a causa mais geral de perfuração por descargas dos polímeros e é o mecanismo mais estudado, atualmente, em pesquisa aplicada sobre isolantes elétricos poliméricos. Este mecanismo impede que medidas de rigidez dielétrica sejam usadas na avaliação das propriedades intrínsecas de descargas do material.

As descargas disruptivas iniciadas numa microcavidade (podendo ou não conter impurezas gasosas ou líquidas) de um material polimérico desenvolve-se de forma semelhante ao crescimento de uma árvore. Por isso esse fenômeno é

denominado de arborescência ("treeing"); a erosão do isolante gera canais dendríticos que se estendem desde os vazios até os eletrodos [12,14].

- iv) Descargas eletromecânicas: o campo elétrico pode provocar o efeito mecânico inverso ao efeito piezoelétrico. Pode resultar a contração do isolante com redução das espessuras e, conseqüentemente, um aumento localizado do campo elétrico, até a descarga. Este mecanismo é particularmente atuante nos materiais de resistência mecânica inferior e em condições de fragilidade ou em polímeros no estado fundido [13,132].

As características disruptivas de muitos materiais poliméricos são dependentes do seu estado mecânico ou de sua história mecânica. Nestes materiais ambas as respostas, mecânica e elétrica, estão estritamente vinculadas ao movimento molecular, dependendo portanto da temperatura e frequência do campo elétrico [14].

- v) Descargas superficiais: são descargas localizadas na superfície de um material devido a impurezas existentes ou material degradado, também denominadas de trilhamento elétrico ("tracking"). São produzidos caminhos condutores de corrente, através da carbonização da superfície [13].

- vi) Movimento molecular e morfologia [14,132]: a temperatura de transição vítrea (T_g), na qual um material amorfo sofre uma transição de um estado altamente elástico para um estado vítreo, ou quebradiço, é acompanhada por uma mudança drástica nas propriedades físicas do material (volume específico, calor específico, módulo de elasticidade e permissividade dielétrica). Estas transições podem ser influenciadas por vários parâmetros moleculares, tais como: densidade de energia coesiva (que caracteriza a energia requerida para separar a estrutura molecular compacta em moléculas infinitamente separadas), a flexibilidade da cadeia principal, e a dimensão e simetria dos grupos substituintes laterais. A densidade de energia coesiva (CED)

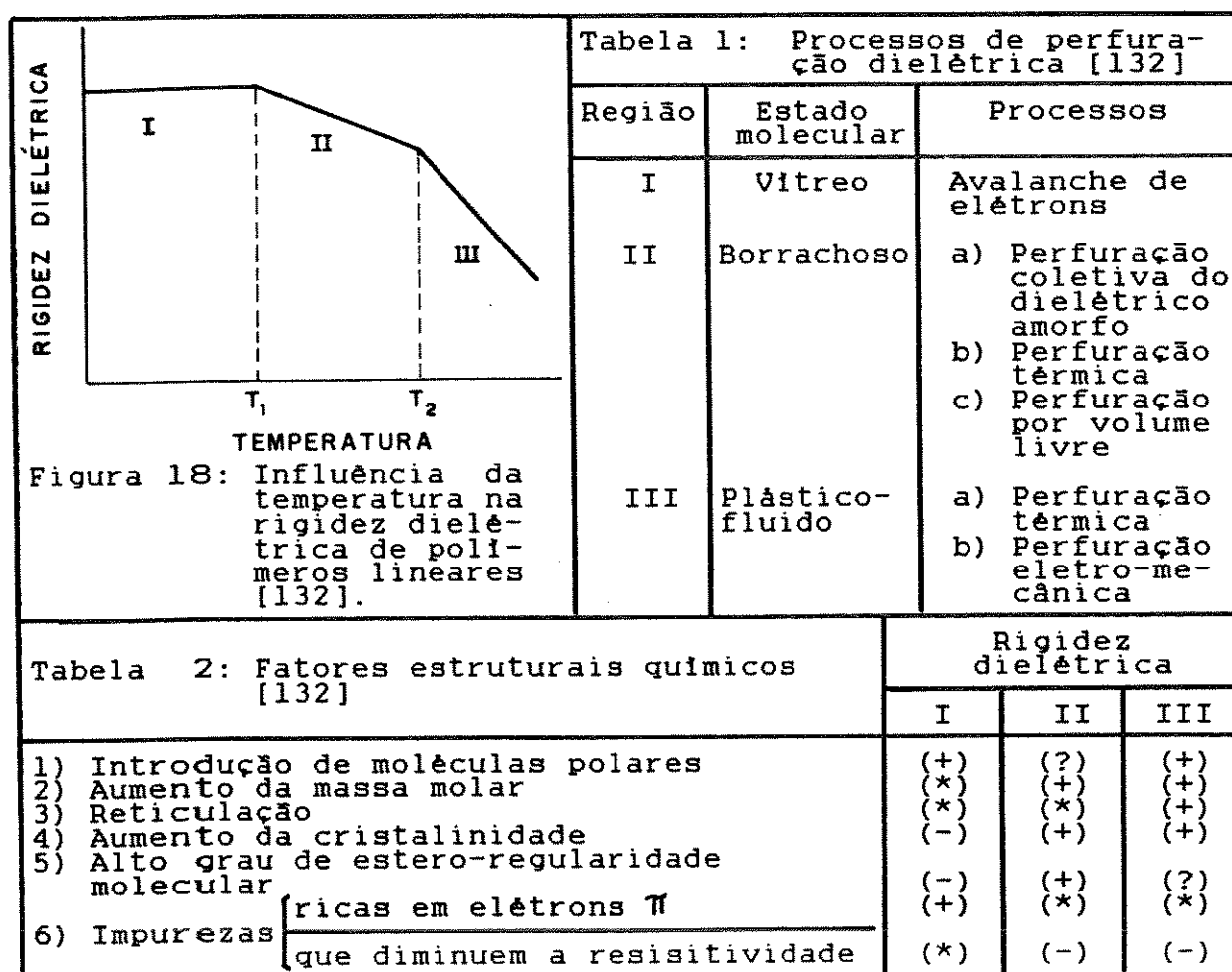
$$CED = \xi^2 = W_{vap} / v_m$$

onde ξ : é o parâmetro de solubilidade, W_{vap} é a energia de vaporização, e v_m é o volume molar; pode ser empregada para medir o grau de ligações secundárias (forças de dispersão, dipolo, dipolo-induzido e pontes de hidrogênio) entre as moléculas. Verifica-se que materiais polares tendo alta CED atingem os mais altos valores de rigidez dielétrica (p.ex.: PVA, com $CED=370\text{J/cm}^3$, tem $E(-195^\circ\text{C})=12,2 \times 10^2 \text{ kV/mm}$ e PE, com $CED=261 \text{ J/cm}^3$, tem $E(-195^\circ\text{C})=6,8 \times 10^2 \text{ kV/mm}$). Ainda mais, os materiais polares também, tem sido identificados pela sua mudança na rigidez, que decresce continuamente em função da temperatura, devido ao rompimento das interações dipolo-dipolo. Isto contrasta com os materiais não polares que

apresentam rigidez invariante com a temperatura no estado vítreo [14],

As transições na rigidez dielétrica que caracterizam a maioria dos polímeros ocorrem a temperaturas quase indistinguíveis de T_g , sugerindo que a microestrutura e morfologia do polímero são de considerável significado na determinação de sua rigidez dielétrica [14].

A correlação entre a dependência da rigidez dielétrica e a temperatura, para a maioria dos polímeros lineares (500 a 1000 kV/mm, a temperaturas muito baixas) é esquematizada na Fig. 18 [132]. Os processos de perfuração dielétrica correspondentes aos estados moleculares, nas três regiões de temperatura da figura 18, são resumidos nas tabelas I e II, bem como os vários fatores de natureza química que afetam positivamente ou negativamente a rigidez dielétrica [132].



(+): aumenta

(-): diminui

(*): não é significativo

(?): desconhecido ou complexo

O efeito do movimento molecular na rigidez dielétrica do polietileno foi determinado numa faixa de temperatura entre -50° e $+50^{\circ}\text{C}$ [133]. A avalanche de elétrons é o mecanismo de perfuração dielétrica dos polímeros que se encontram no estado

vítreo (polietileno < -50°C) e pode explicar o efeito de cristalinidade na rigidez [132,133]. Isto é, um elétron para deslocar-se da fase cristalina para a fase amorfa deve vencer uma barreira de potencial. Os portadores de carga podem ser retidos na fronteira cristalina-amorfa [134], reduzindo o campo elétrico. Então, a redução na rigidez dielétrica [14], à temperatura de transição vítrea do material, deve estar relacionada com a não retenção dessas cargas nas interfaces dos sítios cristalino-amorfo.

A rigidez dielétrica de polietileno de alta densidade e polipropileno é dependente das regiões interesferulíticas [135]. Os testes que revelaram esse efeito foram conduzidos com impulsos elétricos de 1,5/40 μ s em amostras nas quais as dimensões dos esferulitos foram variadas de 5 a 145 μ m, por tratamento térmico. Os resultados, obtidos em campos de geometria quase-uniforme (sistema de eletrodos: esfera (6 mm)-plano), indicaram que a rigidez é reduzida com o aumento das dimensões dos esferulitos, estabilizando-se quando os esferulitos atinjam as dimensões da amostra, em espessura. Os canais disruptivos ocorrem principalmente no espaço interesferulítico do material [135]. Isto é corroborado analisando-se a rigidez de esferulitos e das partes interesferulíticas do polipropileno, independentemente. Assessando e examinando as áreas relevantes por microscopia em luz polarizada, conclui-se que a rigidez dielétrica dos esferulitos, livres de imperfeições, é independente das suas dimensões. O efeito das dimensões dos esferulitos é portanto indireto, já que estas determinam a densidade e estrutura das regiões interesferulíticas.

Esta situação é esperada, desde que as impurezas são segregadas nas regiões interesferulíticas e nas regiões amorfas entre lamelas cristalinas. Além disso, com o aumento do esferulito, a densidade do polímero dentro dos espaços interesferulíticos diminui, resultando na observada redução da rigidez dielétrica e outras propriedades. Agentes nucleantes, como ceresina [135], foram efetivos em reduzir as dimensões dos esferulitos, aumentando a rigidez dielétrica do polietileno. A não uniformidade na distribuição dos esferulitos pode ser verificada em cabos elétricos isolados com polietileno, uma vez que a cristalização, a partir do fundido, depende das condições de resfriamento: as partes mais externas de um cabo de isolamento espessa, serão resfriadas mais rapidamente e assim tendem a possuir esferulitos de pequenas dimensões. Alterações na morfologia e densidade devido ao sobreaquecimento de cabos, durante o uso, podem ter algum impacto na subsequente rigidez dielétrica [136].

A influência das ligações moleculares na rigidez dielétrica dos materiais poliméricos, à temperatura ambiente (p. ex.: 20°C) depende de o material estar abaixo, ou acima da sua T_g. Para avaliar ou obter indicações reais da influência da estrutura molecular, nas medidas de rigidez dielétrica, são preferidas baixas temperaturas de modo a garantir que nenhum processo de relaxamento possa ocorrer [14].

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

O elastômero de EPR em estudo é um composto a base do terpolímero de etileno-propileno-1,4-hexadieno (EPDM) e mais oito componentes (orgânicos e inorgânicos) com funções específicas, a saber:

i) os inorgânicos:

- caulim calcinado e silanizado, como carga mineral para reforço mecânico [20,25,28],
- óxido de chumbo, Pb_3O_4 , como retardante à difusão de umidade [26,28,29],
- óxido de zinco, melhoria das propriedades térmicas [20,26,63].

Os óxidos metálicos podem, também, atuar como captadores de ácidos orgânicos [20,26], formados durante o processamento do composto ou aplicações do produto;

ii) os orgânicos:

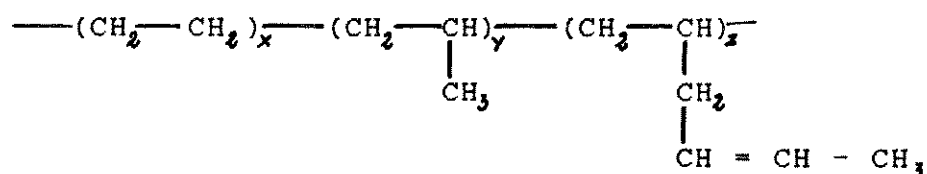
- derivado de quinolina, como anti-oxidante [25,26,28,30,31],
- parafina, como agente de processo, lubrificante ou modificador reológico [20,26,28],
- polietileno, também agente de processo [26,28,32],
- peróxido orgânico, agente reticulante [20,26,28,33],
- vinil silano, agente de acoplamento de cargas [20,26].

O terpolímero de EPDM e os componentes utilizados na preparação dos compostos de borracha são produtos de grau técnico, rotineiramente utilizados na produção industrial de material de isolamento para cabos elétricos de alta-tensão.

As características de catálogo comercial desses ingredientes são as seguintes:

a) Terpolímero de etileno propileno-dieno (EPDM):

- Fabricante: E.I. du Pont de Nemour & Co. - Elastomer Division - catálogo: EE-300.1 (E-42094)
- Marca de EPDM: Nordel 2722, polímero semi cristalino (não é especificado o grau.
- Tipo do monômero dieno: 1,4-hexadieno (3,7% em peso (*))
- Fórmula estrutural do EPDM:



- Percentagem de etileno: 70% em peso. (*)

(*) Commercial Ethylene-Propylene Elastomers, March/1975, B.F. Goodrich Chemical Co, Cleveland.

- Densidade: 0,88 g/cm³
- Viscosidade Mooney (ML(1+4), 121°C): 25

b) Agentes de processo:

i) Polietileno de baixa densidade (PEBD):

- Fabricante: Union Carbide
- Marca de PEBD: DFDZ 2005
- Fórmula estrutural: $\text{---}(\text{CH}_2\text{---CH}_2)_n\text{---}$
- Densidade: 0,918 $\pm$ 0,002 g/cm³
- Índice de fluidez: 1,2 g/10 min.

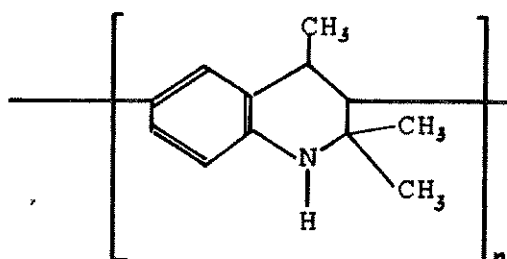
ii) Parafina

- Fabricante: Petrobrás S/A (RLAM)
- Marca: parafina comercial 140/145 (tipo 2)
- Fórmula estrutural: C_nH_{2n+2} (não é especificado n)
- Densidade: 0,81-0,82 g/cm³
- Ponto de fusão: 60-63°C
- Viscosidade cinemática: 4,60-4,70 Cs (98,8°C)

c) Agentes estabilizantes:

i) Antioxidante derivado de quinolina:

- Fabricante: Bayer
- Marca: Vulkanox HS
- Substância química: 2,2,4-trimetil - 1,2-dihidro-quinolina (oligômero, peso molecular da ordem de 500 u)
- Fórmula estrutural



- Densidade: 1,02 a 1,1 g/cm³
- Ponto de fusão: 70-90°C

ii) Dispersão de 90% de Pb₃O₄ em EPDM:

- Fabricante: Wyrourg & Loser Inc.
- Marca: ERD 90
- Composição: polidispersão de 90% de Pb₃O₄ em matriz de EPDM, nome comum: minio, zarcão. Fórmula molecular: PbO₂ · 2PbO
- Densidade: 4,57 g/cm³
- Granulometria (Pb₃O₄): resíduos na peneira de 325 Mesh $\leq$ 0,05

iii) Óxido de zinco (ZnO):

- Fabricante: Uniroyal
- Marca: Royalox EG
- Zinco metálico máximo: ≤ 5 ppm
- Granulometria: resíduo na peneira 325 mesh $\leq 0,02\%$
- Densidade: $\sim 5,6$ g/cm³
- Superfície específica (BET) $\geq 3,0$ m²/g

d) Caulim:

- Fabricante: Freeport Kaolin Co.
- Marca: Translink 37
- Composição: Caulim calcinado e pré-tratado (superfície silanizada) - Fórmula molecular: $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$
- Granulometria: 70% $< 2\mu m$ (resíduo na peneira 325 mesh $\leq 0,50\%$)
- Análise química (teores típicos):

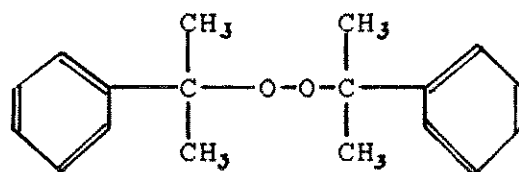
Al_2O_3	= 44,8%
SiO_2	= 52,8%
H_2O	= 0,5%
- Densidade: 2,63 g/cm³
- Perda de massa a 105°C $\leq 0,50\%$ e a 800°C $\leq 0,62\%$

e) Agente de acoplamento "carga-polímero":

- Fabricante: Dynamit Nobel
- Marca: Dynasylan VTMO EO
- Substância química: Vinil tris(B-metoxi etoxi) silano (massa molar = 280)
- Fórmula molecular: $CH_2 = CH-Si(OCH_2-CH_2-O-CH_3)_3$
- Ponto de fusão: 108°C (2 torr)
- Densidade: 1,035-1,045 g/cm³

f) Peróxido orgânico como agente de reticulação:

- Fabricante: Hercules Inc.
- Marca: DICUP 40KE
- Composição: fornecido como 39,5-41,5% de peróxido de dicumila ativo. (M.M.=270) suportado em caulim calcinado (KE) e utilizado como um preparado disperso (50%) em matriz de EPDM.
- Temperatura de processamento: até 123°C.
- Temperatura de cura: $> 149^\circ C$.
- Fórmula estrutural:



- Densidade: 1,607 g/cm³ (DICUP 40 KE)

A preparação e homogeneização do composto foi feita, seja em condições de fábrica, por "mastigação" em misturador interno tipo Banbury (FARRELL), de escala industrial, na produção dos cabos. Ou, em laboratório, realizada em Banbury de escala piloto (FARREL - série 78/051) para volumes de 1,2 l ou, ainda, em misturador de cilindros, para volumes de material

inferiores a 1,2 l. A ordem de adição para mistura dos componentes foi a seguinte:

- terpolímero + lubrificante + antioxidante + cargas; após uma pré-mistura é adicionado, por último, o agente de vulcanização.

A temperatura, durante a homogeneização do composto, foi mantida abaixo de 120°C para evitar a pré-reticulação do material.

O material preparado em laboratório foi empregado na padronização dos métodos adotados neste trabalho. Os corpos de provas foram moldados por compressão (sob aquecimento), evitando-se, assim, que o polímero fundido apresentasse comportamento reológico similar ao obtido no processo de moldagem por extrusão (utilizado na fabricação contínua de cabos), fenômeno cujas consequências são, aqui, objeto de estudo.

2.1.1 AMOSTRAS RETIRADAS DO CABO PARA ANÁLISE

Dois tipos de cabos elétricos acabados serviram para a retirada de amostras, um para classes de tensão de 138 kV e outro para 15 kV. O critério de amostragem utilizou, como orientação, o referencial na saída do cabo da máquina extrusora (filetes indicando a parte superior da matriz).

Na extrusão, o polímero fundido é extrudado sobre o condutor elétrico (de cobre ou alumínio), por duas vias de entrada ortogonais, ao eixo do cabo, uma a 180° da outra como mostra a figura 19. Estas duas regiões são denominadas de regiões de extrusão superior (RES) e inferior (REI). A partir dessas regiões o polímero flui, contornando o condutor elétrico e com o encontro dos fluxos, outras duas regiões são caracterizadas: as regiões de junção ou costura externa (RCE) e a interna (RCI), com relação à máquina extrusora.

O quadrante contido entre as regiões RES e RCE (0° a 90°) foi o setor do cabo escolhido para as análises, figura 19. Considerando-se este setor, as regiões de análise foram definidas em coordenadas cilíndricas, sendo três distâncias radiais e quatro angulares:

r1 = camada mais externa do dielétrico, próximo à blindagem externa (semicondutora)

r2 = camada central do dielétrico, equidistante de r1 e r3

r3 = camada mais interna do dielétrico, próximo à blindagem interna (semicondutora) sobre o condutor

θ1 = ângulo a 0° da região de extrusão RES

θ2 = ângulo a 30° da região de extrusão RES

θ3 = ângulo a 60° da região de extrusão RES

θ4 = ângulo a 90° da região de extrusão RES

O procedimento para obtenção de amostras para análise é ilustrado na sequência b-d da figura 19. O cabo para 138 kV (espessura do isolamento = 17 mm) foi cortado (máquina KLEIN) em fatias no sentido longitudinal ao seu eixo, com a espessura variando de 1 mm para espectroscopia fotoacústica, cromatografia gasosa combinada com espectrometria de massa e análise termogravimétrica; a 2 mm, para espectrometria de fluorescência de raios-X.

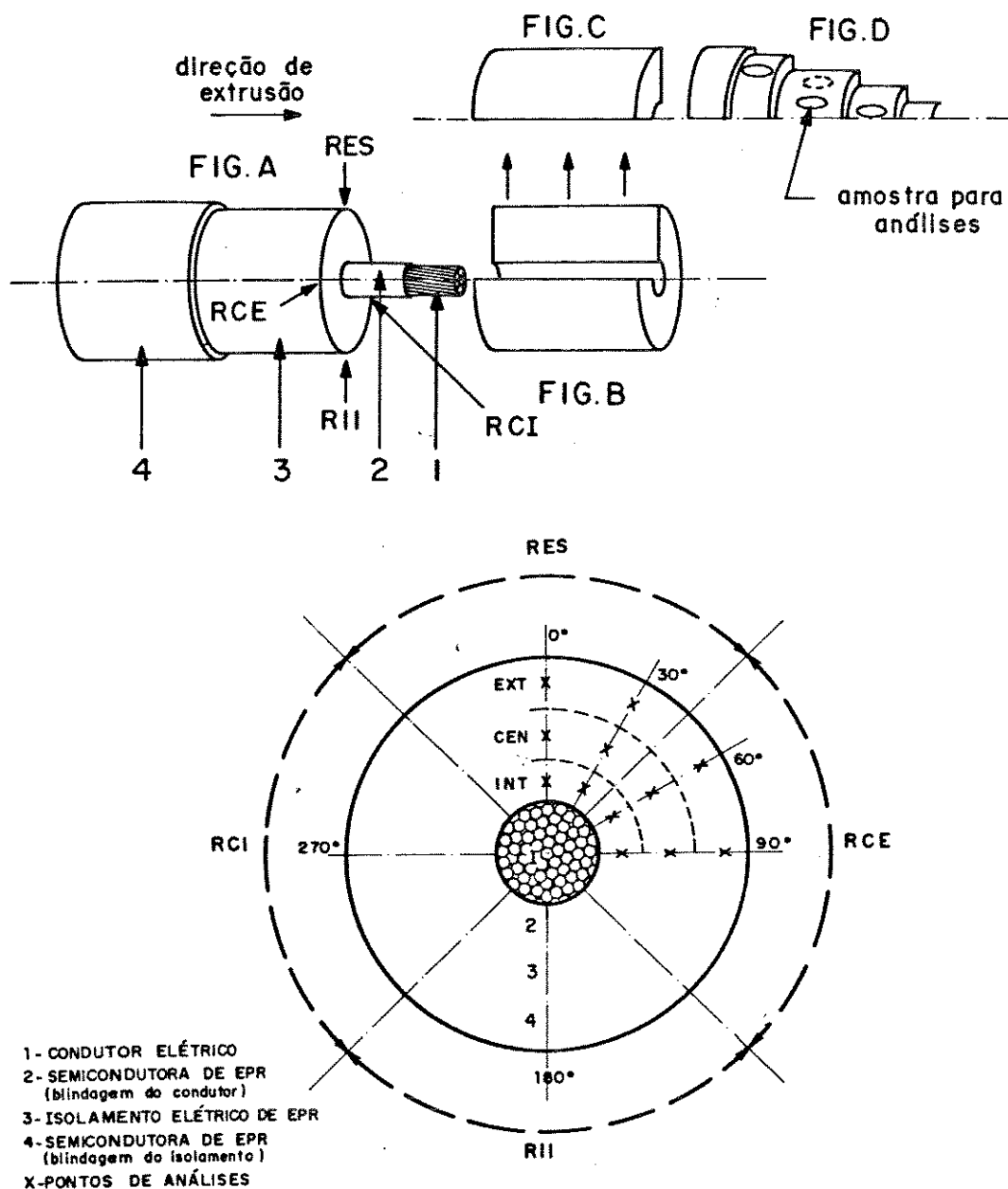


Figura 19: Vista explodida de um cabo para alta-tensão (A). São ilustrados o procedimento para obtenção das amostras (B, C, D) e as regiões analisadas (E).

2.2 ESTABELECIMENTO DE MÉTODOS DE CALIBRAÇÃO

As técnicas de análise para monitoramento dos ingredientes nos compostos EPR, foram estabelecidas após a definição dos métodos e da calibração através de amostras de composto EPR padronizado (preparadas em laboratório, evitando artefatos atribuíveis à reologia de extrusão). Detalhes de cada aplicação e das calibrações serão descritos na próxima seção (resultados e discussão).

O mapeamento topológico da seção de um cabo, quanto à distribuição dos componentes, foi efetuado monitorando-se o próprio componente (por ex.: Pb_3O_4), ou um dos seus elementos constituintes da substância ingrediente (por ex.: Pb em Pb_3O_4).

As técnicas utilizadas e as condições de medida foram:

a) Espectrometria por fluorescência de raios-X (FRX):

i) Para chumbo e zinco:

Espectrômetro Philips, modelo Pm 9901, do Instituto de Química da USP. Condições de ensaios: amostra sob vácuo (~ 1 mmHg), tensão da fonte = 25 kV e corrente = 7 mA, fonte de tungstênio utilizando-se cristal monocromador de fluoreto de lítio (LiF) e contagem acumulada em 10 segundos. Ângulos de detecção, para o chumbo: $33,92^\circ$ ($L\alpha 1$) e contagem de fundo (linha de base) em $35,0^\circ$, para zinco: $41,74^\circ K\alpha 1$ e fundo em $40,24^\circ$.

ii) Para silício e alumínio:

Espectrômetro Rigaku, do Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT).

Condições: 50 kV e 20 mA, fonte de cromo ($\varnothing 25$ mm) contagem acumulada em 20 segundos, monocromador DTED (d-tartarato de etilenodiamina). Ângulos utilizados: silício = $108,16^\circ$ e alumínio = $142,77^\circ$.

b) Espectrometria de massa:

Espectrômetro Varian - MAT, modelo 311-A, do Instituto de Química da UNICAMP. Inserção direta da amostra, por sonda, e volatilização a 200°C , sob vácuo, da parafina contida nas amostras do composto de EPDM.

c) Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG/EM):

Equipamento HP-5995-, do Departamento de Química da UFSCar. Amostras de parafina extraídas do composto por destilação (6 h/ 180°C , vácuo 2×10^{-4} mm Hg) e solubilizadas com cloroformio foram injetadas (1 μl) na coluna capilar (OV1)

do CG/EM à temperatura de 150°C e com taxa de aquecimento de 10°C/min. O detector de ionização por chama, do cromatógrafo, permite simultânea detecção dos efluentes pelo espectrômetro de massa.

d) Espectroscopia fotoacústica (EFA):

Espectrômetro EDT - modelo OAS-400, do Instituto de Física - UNICAMP, varrendo a região de 260 a 800 nm (U.V. - visível). Frequência de modulação utilizada: 20 Hz, lâmpada de xenônio (300 W), microfone detector de alta sensibilidade, velocidade de registro: 50 nm/min, abertura da fenda 8 nm, sensibilidade: 10 mV e constante de tempo: 1 s. As amostras são analisadas à temperatura e atmosfera ambiente, os componentes que apresentam espectros de absorção na região acima são os óxidos de chumbo e zinco e o antioxidante.

e) Termogravimetria (ATG):

Equipamento para análise termogravimétrica da Dupont, modelo 1090, (Pirelli S/A, Laboratórios da Divisão Pneus). Condições do ensaio: elevou-se a temperatura ambiente (30°C) até 800°C, nas velocidades 30°C/min até 450°C e 15°C/min de 450°C até 800°C, fluxo de N₂: 100 ml/min. A amostra polimérica é, assim, pirolizada e apenas o material inorgânico permanece no cadinho de platina da balança. A limpeza do cadinho foi efetuada com ácido fluorídrico, removendo-se os resíduos de caulim a ele aderidos.

2.3 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS

Os resultados obtidos no mapeamento topológico são tratados estatisticamente com um grau de confiança de 95%, para verificar se existem ou não diferenças significativas, entre as regiões analisadas do dielétrico.

A comparação de várias médias populacionais: intensidade de sinal relativo às concentrações dos componentes nas diferentes regiões, é feita pelo método da análise de variância [137], a duas ou três classificações, com repetições. A condição para que as populações tenham a mesma variância é verificada por testes de Bartlett e Cochran [137].

Análises correlacionando as médias entre si e o menor valor médio, normalizadas pelo intervalo de valores máximos e mínimos, são realizadas de acordo com o método da distribuição Beta (caso de quatro parâmetros) [138], conforme procedimento generalizado, abaixo:

$$X = \frac{I - I_{\min}}{I_{\max} - I_{\min}}$$

X = variável reduzida com relação a I, variando de 0 até 1.
I = variável Beta, toma valores no intervalo ($I_{mín}$, $I_{máx}$)
 $I_{mín}$ = primeiro valor de "corte" do parâmetro de localização, mínimo valor medido.
 $I_{máx}$ = segundo valor de "corte", máximo valor medido.

Assim, X é a variação da intensidade da medida para uma dada amostra (região do cabo analisada). Ela é calculada como a relação entre $I - I_{mín}$ (onde I é a intensidade de medida numa dada região e $I_{mín}$ é a intensidade mínima no conjunto de medidas em exame) e $I_{máx} - I_{mín}$ (um parâmetro de escala, onde $I_{máx}$ é a intensidade máxima no mesmo conjunto).

A variável X pode compreender valores entre 0 e 1, indicando se a amostra específica está mais ou menos próxima do valor mínimo ou máximo encontrado.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ESPECTROMETRIA POR FLUORESCENCIA DE RAIOS-X (FRX)

3.1.1 CURVAS DE CALIBRAÇÃO

As figuras 20 e 21 mostram que as intensidades de emissão de fluorescência de raios-X, do zinco e do chumbo, variam linearmente com as suas concentrações no composto a base de EPDM. A faixa analisada foi de $C_f \times 0,5$ a $C_f \times 1,1$, onde C_f é a concentração de formulação. Esta determinação seguiu o critério de padronização interna, um dos métodos de compensação para análises comparativas ou parciais [36]. A razão de intensidade entre o elemento fluorescente e o padrão interno é independente da matriz e é proporcional à concentração do elemento fluorescente [36]. Assim, na análise quantitativa de zinco, o chumbo foi utilizado como padrão interno e vice-versa, ou seja, em todos os corpos de prova contendo zinco ou chumbo em diversas concentrações, manteve, respectivamente, as concentrações de chumbo e zinco invariantes (ver Tabela 3).

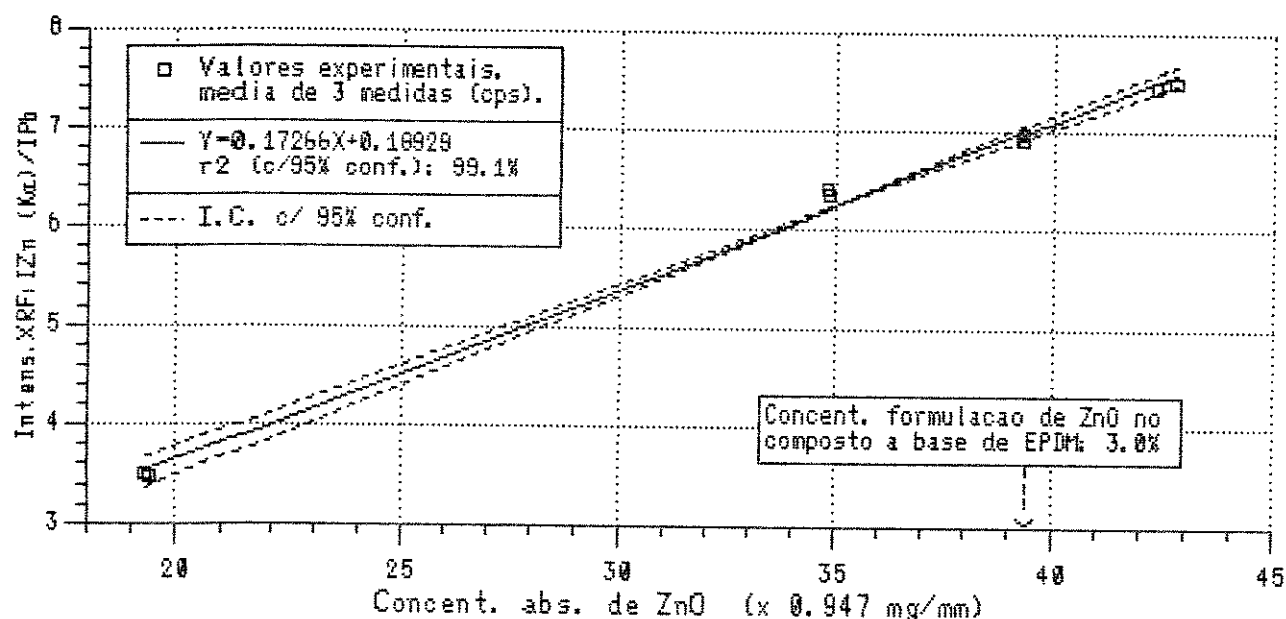


Figura 20: Intensidade do sinal de FLUOR, R-X do elemento ZINCO, em função de sua concentração no composto polimérico a base de EPDM.

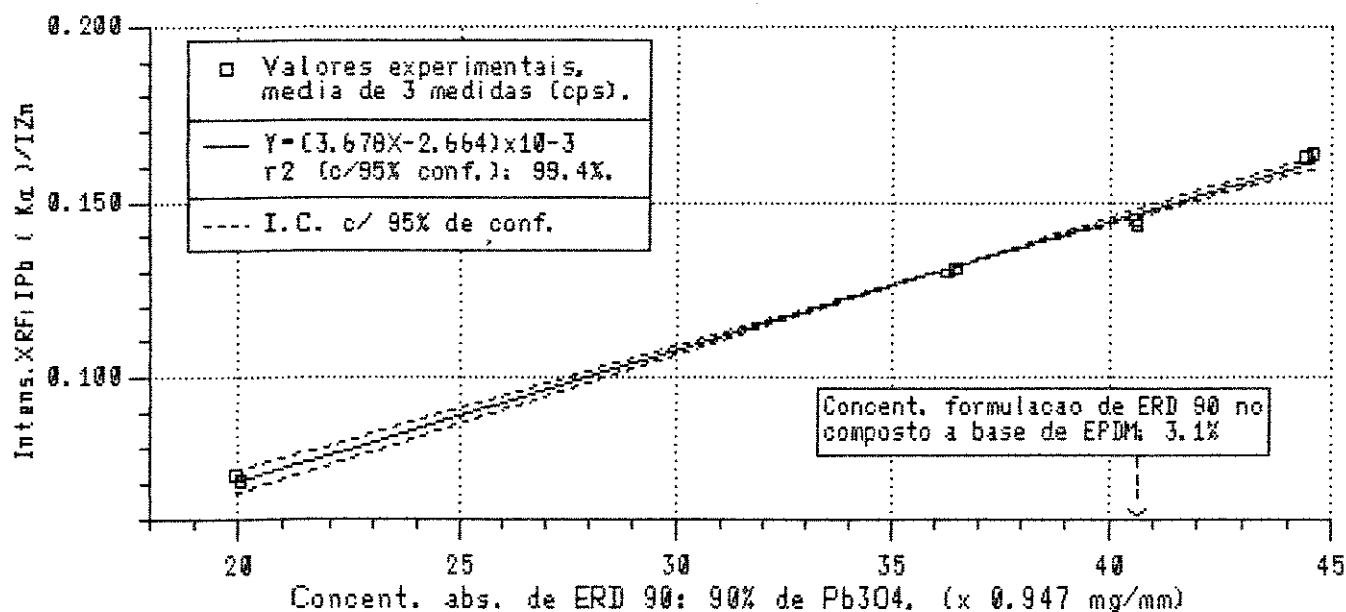


Figura 21: Intensidade do sinal de FRX do elemento CHUMBO em função de sua concentração no composto polimérico a base de EPDM.

Tabela 3: Misturas ternárias do composto EPR (EPDM+Pb₃O₄+ZnO) a diversas concentrações de Pb₃O₄ e ZnO, para obtenção das curvas-padrão de FRX.

AMOSTRA	I	II	III	IV	V	VI	VII
Zn no composto EPR C/C _f	0,5	0,9	1,1	1,0	1,0	1,0	1,0
Pb ₃ O ₄ no composto EPR (*) C/C _f	1,0	1,0	1,0	1,0	0,5	0,9	1,1

(*) O minio é adicionado na mistura como uma polidispersão denominada ERD-90.

Para cada composto da tabela 3 (I a VII), foram preparados dois corpos de prova (A e B), em forma de disco. Os 14 corpos de prova apresentavam as seguintes dimensões:

- diâmetro total : 38 mm
- diâmetro efetivo : 24,5 mm (diâmetro da face exposta no porta amostras)
- superfície exposta aos raios-X : 471,4 mm²
- espessura - mínima : 0,492 ± 0,001 mm (V-B)
máxima : 0,588 ± 0,002 mm (III-A)
- massa - mínima : 0,6374 g (V-B)
máxima : 0,7549 g (III-A)

As intensidades de emissão de FRX foram também normalizadas pela densidade linear (g/mm) de cada corpo de prova, a superfície exposta foi constante em todos eles. A utilização do padrão interno obedeceu as regras de aplicação definidas em [36]:

- não deve estar presente nenhum elemento principal, com comprimento de onda de excitação crítica ("absorption edge") entre os comprimentos de onda das duas linhas de emissão em comparação;
- não deve estar presente nenhum elemento, com uma forte linha de emissão entre as excitações críticas de dois elementos em comparação.

A princípio, também, a espessura dos corpos de prova retirados dos cabos era de ~0,5 mm, por essa razão a verificação da linearidade entre intensidade de FRX e concentração de Zn ou Pb no EPR (figuras 20 e 21) foi conduzida com amostras dessa espessura. Nessas análises, a varredura na intensidade FRX entre 0,5 e 1,1 C_f (tabela 3) apresentou coeficientes de dispersão em relação às médias de 2 a 3%, aceitáveis nessa

faixa de concentração (coeficientes de correlação de 99% nas regressões lineares, figuras 20 e 21). Contudo, ao serem analisadas as amostras do cabo, observou-se uma forte influência da espessura na dispersão das medidas, devido às pequenas variações de concentrações de Zn e Pb detectadas nas amostras. Mais adiante (seção 3.1.2) será visto que as flutuações de concentração para o Zn e Pb são de 3,0 a 3,5%, isto é, da ordem das dispersões acima. O procedimento empregado, então, para minimizar essa influência da espessura é descrito a seguir.

A determinação da espessura adequada para os corpos de prova utilizados nas análises de FRX, leva em conta a razão entre a intensidade de emissão a uma certa espessura (I_h) e a uma espessura infinita (I_{∞}). De acordo com [36], a relação:

$$\frac{I_h}{I_{\infty}} = 1 - e^{-K}, \text{ define-se uma amostra espessa quando } K = 6,91$$

ou $I_h/I_{\infty} > 0,999$, valor mínimo para estabelecer o que constitui a espessura crítica. É recomendado [36], que na maioria das análises quantitativas a espessura da amostra seja infinita em princípio, evitando-se a mínima influência desse parâmetro nas medidas. A figura 22 apresenta a relação I_h/I_{∞} em função da espessura (h), tanto para o zinco como para o chumbo; observa-se a saturação do sinal para $h \geq 1,2$ mm, onde $I_h/I_{\infty} > 0,999$. Este experimento foi realizado confeccionando-se os discos em três diferentes espessuras, com duplicata:

- $0,511 \pm 0,001$ mm
- $1,232 \pm 0,003$ mm
- $3,077 \pm 0,003$ mm

sendo que a composição de Pb_3O_4 e ZnO na mistura polimérica foi mantida constante e igual aos valores indicados na formulação do composto. Adotou-se, portanto, uma espessura padrão de 2 mm para os corpos de prova retirados dos cabos a serem analisados por FRX.

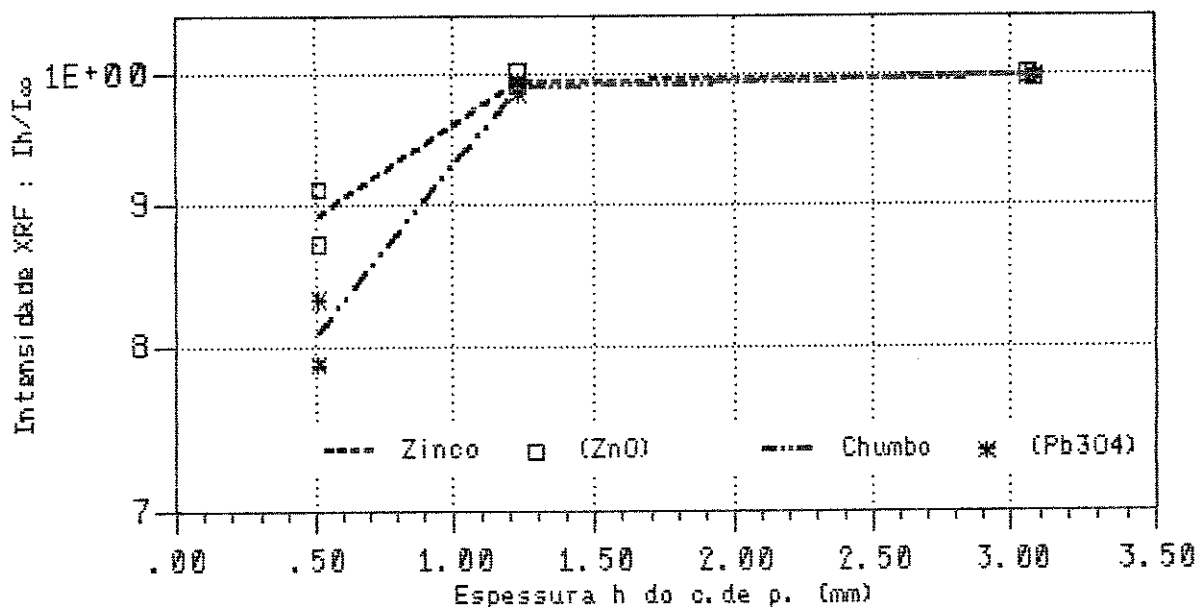


Figura 22: Intensidade de fluorescência de raios-X em função da espessura do corpo de prova.

3.1.2 ANALISE EM AMOSTRAS DE CABOS

Um trecho do isolamento em EPR de um cabo para alta-tensão (138 kV) foi cortado em fatias longitudinais, na espessura de 2 mm. Corpos de prova, discos de 38 mm de diâmetro, foram removidos dessas fatias nas regiões caracterizadas por RES (0°C) e RCE (90°C), a três distâncias radiais (como já foi definido em 2.1.1) e duas distâncias ao longo do eixo do cabo. Procedeu-se, então, as análises via FRX das concentrações de chumbo, zinco, alumínio e silício (caulim), no composto EPR; os resultados obtidos(*) são apresentados na figura 23, discutidos a seguir.

As intensidades de fluorescência de chumbo e zinco, apresentam pequenas variações em suas concentrações (figuras 23 a 26), nas regiões analisadas. Os valores menores são encontrados nas regiões radiais internas do dielétrico, a 0° e 90°. Para o zinco, as variações são mais acentuadas em RCE.

(*) As intensidades do sinal de FRX, dos elementos analisados, foram medidas em contagem acumulada de 10 segundos (subtraindo-se a contagem de fundo) e normalizadas pela superfície da amostra exposta aos raios-X.

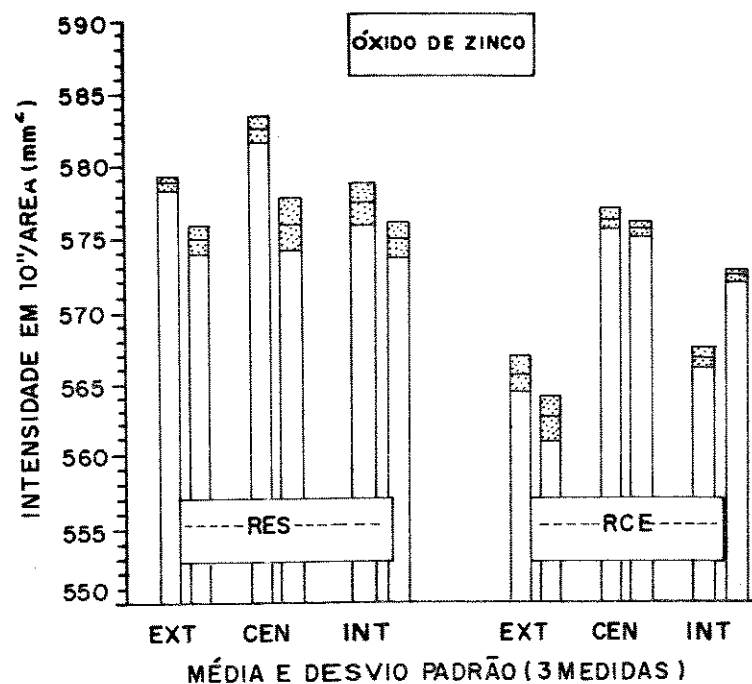


Figura 23: Intensidade do sinal FRX para o zinco em função da posição em um cabo EPR (138 kV) .

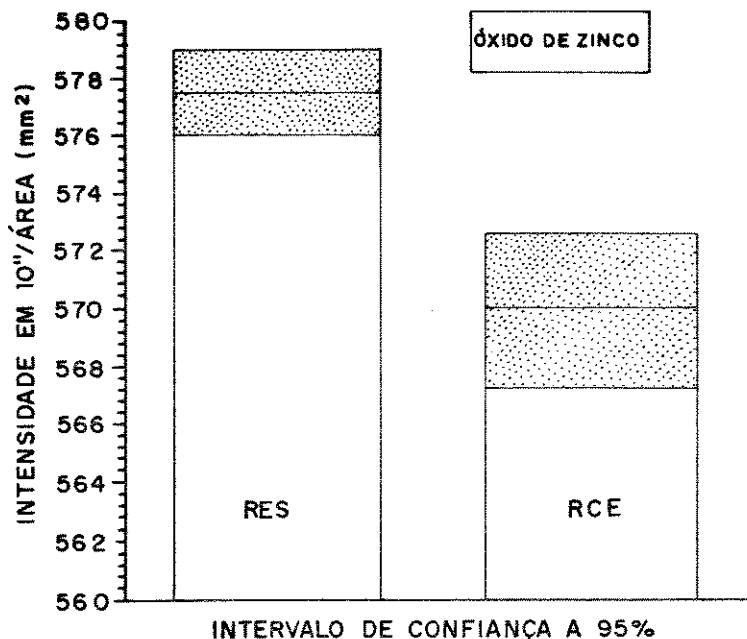


Figura 24: Intensidade do sinal FRX para o zinco, média de todas as médias RES e RCE da figura 23.

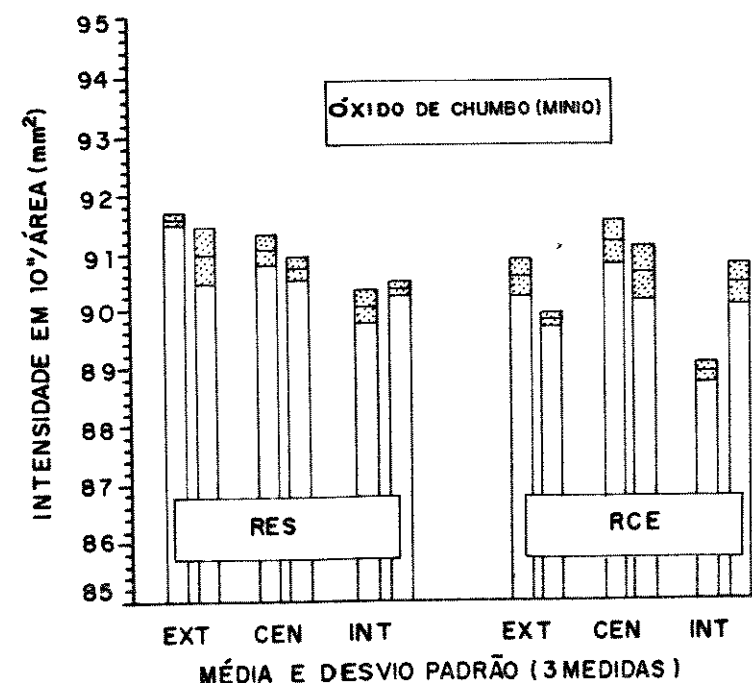


Figura 25: Intensidade do sinal FRX para o chumbo em função da posição em um cabo EPR (138 kV) .

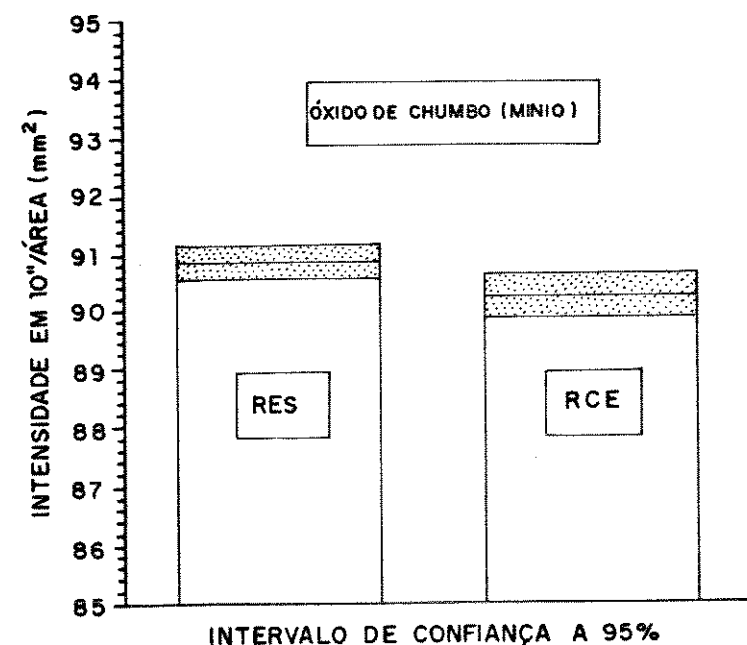


Figura 26: Intensidade do sinal FRX para o chumbo, média de todas as amostras RES e RCE da figura 25.

A análise estatística dos resultados por "Análise de Variância a três classificações com repetições" [137] (ver tabelas 4 e 5), acusa, com 95% de confiança, forte influência dos fatores angulares e radiais (ver comparação dos valores de F tabelados e calculados). Contudo, existem interações duplas e triplas entre todos os fatores, não permitindo que seja determinada alguma regra ou definida alguma tendência na distribuição da concentração tanto do minio como do zinco. A informação possível de se obter é que existem diferenças estatisticamente significativas nas medidas de intensidade de FRX e, portanto, nas concentrações. Ainda que estatisticamente significativas, as diferenças entre os valores mínimos e máximos, correspondem a uma variação relativa não maior que 3,1% para o Pb_3O_4 e 3,6% para o ZnO .

Tabela 4: Análise de variância-três níveis com repetição [139]
(F com 95% confiança)
Zinco (ZnO): Os valores referem-se a intensidades FRX em $10''/mm^2$.

A1 (RES-0°)						A2 (RCE-90°)					
B1 (ext.)		B2 (cen.)		B3 (int.)		B1 (ext.)		B2 (cen.)		B3 (int.)	
C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2
578,99	574,04	583,05	573,97	578,59	573,94	576,01	564,38	576,09	575,04	566,61	572,08
579,38	574,72	583,14	576,27	575,27	576,28	565,39	562,00	577,25	575,90	567,62	572,84
578,35	576,02	581,57	577,62	577,75	574,31	564,49	561,37	575,71	575,83	566,24	572,17
(*)											
578,91 ± 0,52	574,93 ± 1,0	582,59 ± 0,88	575,95 ± 1,85	577,32 ± 1,53	574,84 ± 1,26	565,63 ± 1,28	562,58 ± 1,59	576,58 ± 0,80	575,59 ± 0,48	566,83 ± 0,71	572,36 ± 0,42

(*) Média ± desvio padrão

- Regiões angulares: A1 e A2

- Direção radial : B1, B2 e B3

- Direção axial : C1 e C2

FATORES OU FONTE DE VARIACÃO	SOMA DE QUADRADOS DOS FATORES	GRAUS DE LIBERDADE	QUADRADO MÉDIO OU ESTIMATIVA DA VARIÂNCIA	F CALC. (*)	F TAB. (**)
A	515,00	1	515,00	353,14	4,26
B	319,00	2	159,50	109,37	3,40
C	36,00	1	36,00	24,69	4,26
AC	142,00	2	71,00	48,69	3,4
BC	57,00	1	57,00	39,09	4,26
A+B	56,00	2	28,00	19,20	3,4
A+C	976,00	5			
B+C	608,00	3			
ABC	411,00	5			
A+B+C	0,00	2	0,00	0,00	3,40
Residual	1125,00	11			
Total	35,00	24	1,46		
	1160,00	35			

Nota: (*) Quociente entre a estimativa da variância de um fator e a estimativa da variância do residual (F, distribuição F de Snedecor).

(**) Distribuição F de Snedecor, valores tabelados para 95% de confiança e respectivos graus de liberdade dos fatores e do residual. Se F calculado > F tabelado, rejeita-se a hipótese que as médias populacionais não sejam diferentes.

A definição dos demais termos e o procedimento de cálculo são encontrados nas referências [137,139].

Tabela 5: Análise de variância-três níveis, com repetição [139]
(F com 95% confiança)
Chumbo (Pb_3O_4): Os valores referem-se a intensidades
FRX em $10''/mm^2$.

A1 (RES-0°)						A2 (RDE-90°)					
B1 (ext.)		B2 (cen.)		B3 (int.)		B1 (ext.)		B2 (cen.)		B3 (int.)	
C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2
92,60	90,50	90,75	90,63	90,14	90,29	90,37	89,88	91,53	91,05	88,78	90,05
90,52	91,49	91,28	90,27	90,34	90,25	90,90	89,67	90,82	90,13	88,81	90,77
91,70	90,93	91,19	90,57	90,34	90,44	90,32	89,82	91,17	90,65	89,08	90,49
(*)											
91,61 ± 0,10	90,97 ± 0,50	91,07 ± 0,28	90,72 ± 0,22	90,03 ± 0,31	90,33 ± 0,10	90,53 ± 0,32	89,79 ± 0,11	91,17 ± 0,86	90,61 ± 0,46	88,89 ± 0,17	90,44 ± 0,37

(*) Média ± desvio padrão

- Regiões angulares: A1 e A2

- Direção radial : B1, B2 e B3

- Direção axial : C1 e C2

FATORES OU FONTE DE VARIACÃO	SOMA DE QUADRADOS DOS FATORES	GRAUS DE LIBERDADE	QUADRADO MÉDIO OU ESTIMATIVA DA VARIÂNCIA	F CALC. (*)	F TAB. (**)
A	3,00	1	3,00	19,20	4,26
B	5,63	2	2,81	18,00	3,40
C	0,06	1	0,06	0,40	4,26
AB	1,94	2	0,97	6,20	3,40
AC	0,19	1	0,19	1,20	4,26
BC	3,88	2	1,94	12,40	3,40
A+B	10,56	5			
A+C	3,25	3			
B+C	9,56	5			
ABC	1,63	2	0,81	5,20	3,40
A+B+C	16,31	11			
Residual	3,75	24	0,		
Total	20,06	35			

Nota: (*) Quociente entre a estimativa da variância de um fator e a estimativa da variância do residual (F, distribuição F de Snedecor).

(**) Distribuição F de Snedecor, valores tabelados para 95% de confiança e respectivos graus de liberdade dos fatores e do residual. Se F calculado > F tabelado, rejeita-se a hipótese que as médias populacionais não sejam diferentes.

A definição dos demais termos e o procedimento de cálculo são encontrados nas referências [137,139].

A distribuição Beta, definida em 2.3, é determinada para as intensidades médias FRX do chumbo e do zinco, ver tabelas 4 e 5. A sua representação gráfica na figura 27, acentua as flutuações intensidade FRX (normalizada, ou "variável reduzida", ver seção 23) e, portanto, da variação do teor de Pb e Zn da borracha, em diversas regiões do cabo.

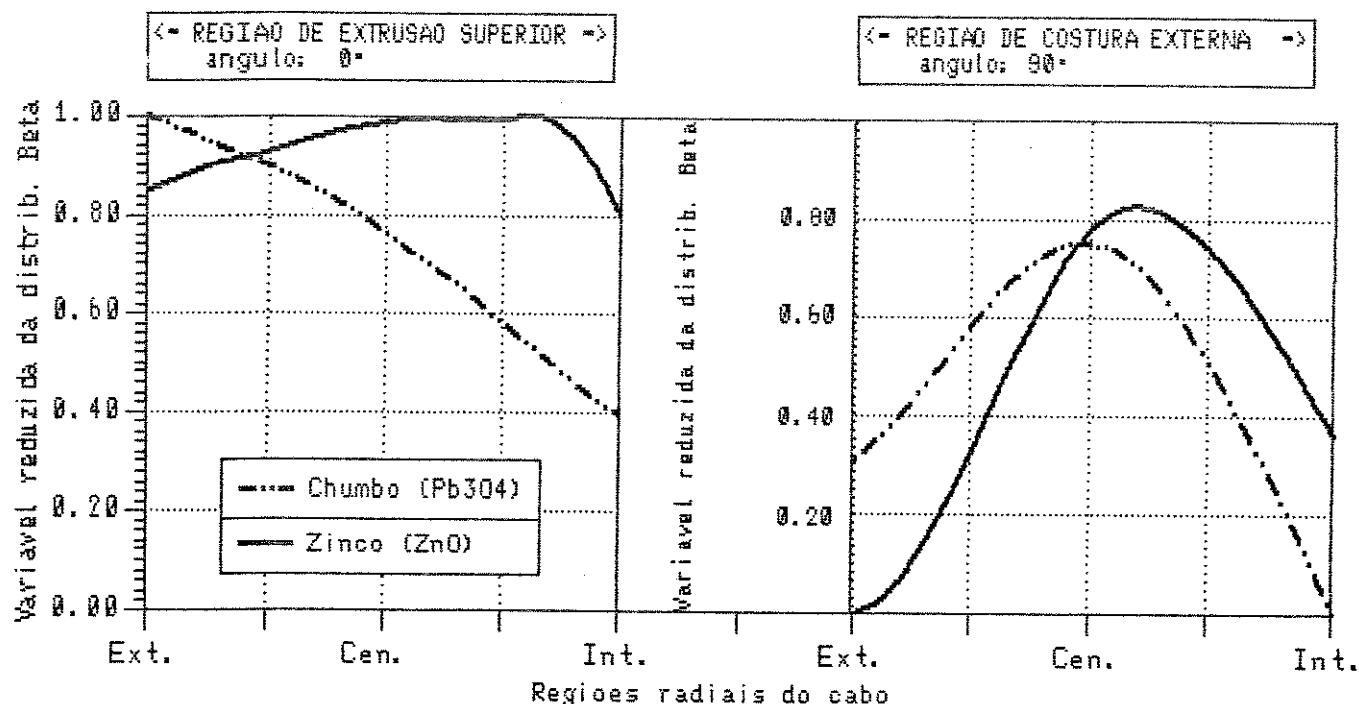


Figura 27: Variação do teor de chumbo e zinco, distribuição Beta, no dielétrico do cabo EPR (138 kV), regiões analisadas: RES e RCE.

Das amostras, axiais, em duplicata, foi obtida a média. Confrontando-se as oscilações nas intensidades normalizadas do chumbo e do zinco, observa-se que as intensidades (ou concentrações) mínimas, ocorrem na região de costura externa e interna, ou junção dos fluxos poliméricos do dielétrico. Os valores máximos são distinguidos nas regiões centrais, ou intermédias, do dielétrico. O minio e o óxido de zinco apresentam variação semelhante na região de costura (RCE), não ocorrendo o mesmo em RES.

Notar, também que na região de extrusão não há correlação entre os sinais de Zn e Pb. Isto indica que há variações que podem ser associadas à mistura. Na RCE há correlação entre as variações dos dois; uma evidência de efeito da reologia (na conformação do cabo) sobre a distribuição dos constituintes da borracha.

Quanto ao caulim ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) calcinado e silanizado, este foi monitorado através do silício e do alumínio em outro equipamento de fluorescência de raios-X (IPT), munido de

monocromador DTED (d-tartarato de etilenodiamina). O monocromador e o detector do instrumento da USP, utilizados para o zinco e chumbo, não são aplicáveis para elementos de número atômico inferior ao do cálcio, $Z = 20$ [35].

O rendimento de fluorescência de raios-X (w) [36], para elementos leves, de número atômico $Z < 20$, diminui consideravelmente. Estes são detectáveis com alguma dificuldade [35]. Por exemplo:

$$\begin{array}{ll} wK(\text{zinco}) = 0,48 & wK(\text{silício}) = 0,047 \\ wK(\text{chumbo}) = 0,40 & wK(\text{alumínio}) = 0,036 \end{array}$$

Onde: $w = nf/n$, [36]:

n = é o número de ftons primários que induziram a ionização em um dado nível, ou número de ftons secundários que são subsequentemente emitidos;

nf = é o número de ftons secundários que efetivamente deixam o átomo;

$(n-nf)$ = número de ftons secundários que são absorvidos no interior do átomo, ao saírem (efeito Auger).

Assim, para o zinco e o chumbo w chega a ser dez vezes maior do que no silício e alumínio. Já o rendimento do silício é 30% maior do que o alumínio. Por isso, os resultados para o caulim devem ser analisados com cautela.

Nas figuras 28 a 31, os valores médios de intensidade FRX para o silício e alumínio, com suas dispersões, indicam a existência de variações nas suas concentrações. A análise de variância também foi aplicada, ver tabelas 6 e 7, e seus resultados foram os mesmos do chumbo e do zinco: existem diferenças significativas, com 95% de confiança, nas regiões radiais e angulares. Existem, também, interações entre os fatores (raio, ângulo, comprimento), o que impede determinar ou estabelecer uma distribuição específica. As maiores diferenças de intensidade verificadas nessas regiões são:

- para o silício ($5,7 \pm 0,8\%$) e para o alumínio ($4,9 \pm 1,5\%$). Estatisticamente ("t" de Student a 95% de confiança) estas diferenças, entre Si e Al, não são significativas, como deveria ser esperado, pois a variação da concentração de caulim, na borracha, deve ser a mesma, seja monitorando o alumínio ou o silício.

Além do caulim na borracha EPR, presente com 33% (em massa), um outro componente contendo silício é adicionado: o vinil silano, agente de acoplamento caulim-polímero. Entretanto, devido à sua reduzida concentração $\sim 0,5\%$ (em massa) sua contribuição é marginal no teor total de silício.

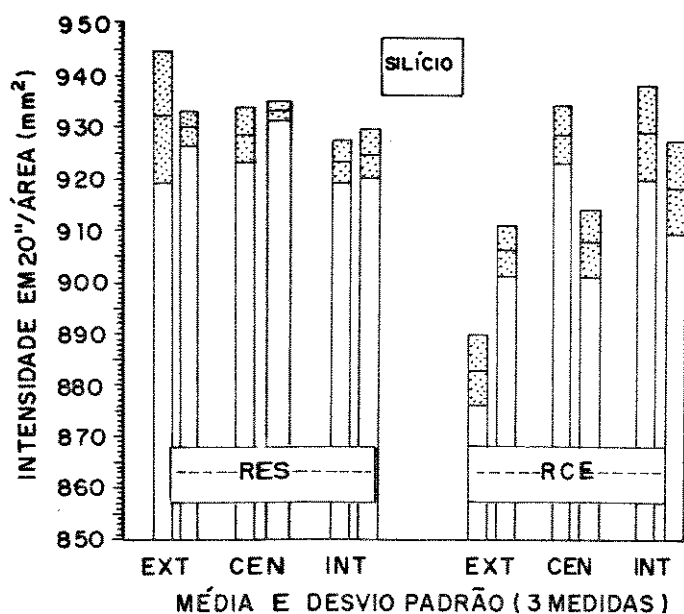


Figura 28: Intensidade do sinal FRX para o silício em função da posição em um cabo EPR (138 kV).

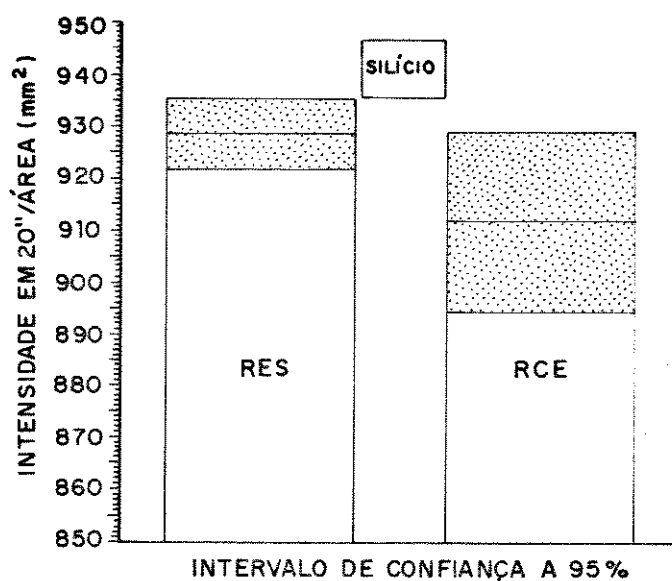


Figura 29: Intensidade do sinal FRX para o silício, média de todas as amostras RES e RCE da figura 28.

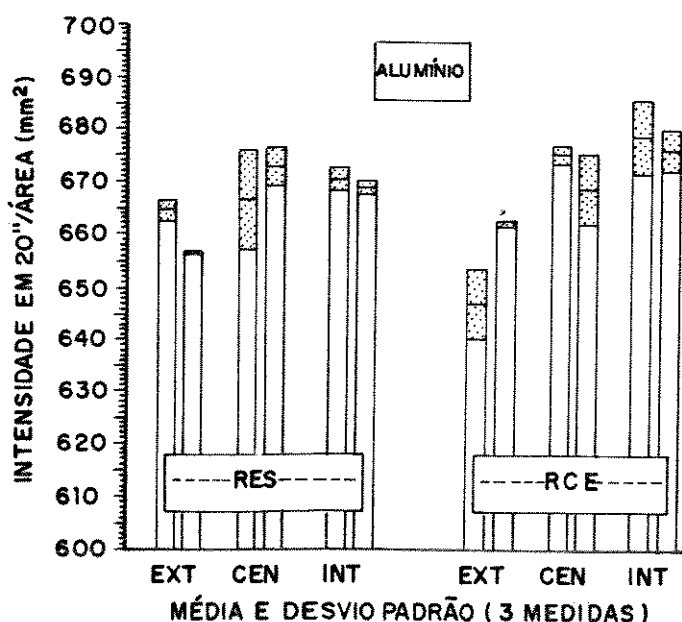


Figura 30: Intensidade do sinal FRX para o alumínio em função da posição em um cabo EPR (138 kV).

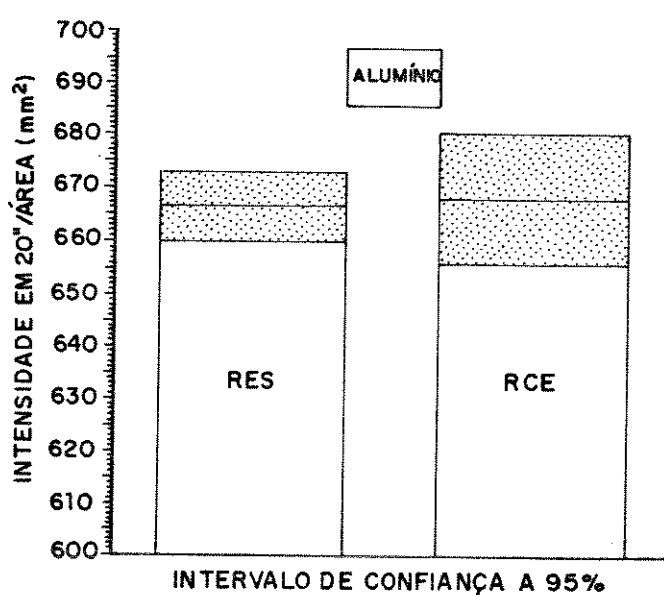


Figura 31: Intensidade do sinal FRX para o alumínio, média de todas as amostras RES e RCE da figura 30.

Tabela 6: Análise de variância-três níveis, com repetição [139]
(F com 95% confiança)
Alumínio: Os valores referem-se a intensidades FRX em 20"/mm².

A1 (RES-0°)						A2 (RDE-90°)					
B1 (ext.)		B2 (cen.)		B3 (int.)		B1 (ext.)		B2 (cen.)		B3 (int.)	
C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2
665,9	657,2	656,2	670,7	669,6	668,4	641,6	661,5	676,2	674,4	670,5	674,5
662,3	656,6	674,3	670,3	668,4	667,8	654,3	662,4	680,5	670,0	683,7	672,9
665,2	656,7	666,3	672,6	670,1	668,6	644,8	662,7	673,8	661,3	681,0	680,1
(*)											
664,5 ± 1,9	656,8 ± 0,3	666,3 ± 9,2	672,6 ± 3,6	670,1 ± 2,1	668,6 ± 1,0	646,9 ± 6,6	662,2 ± 0,6	675,0 ± 1,7	668,5 ± 6,6	678,4 ± 0,7	675,8 ± 3,8

(*) Média ± desvio padrão

- Regiões angulares: A1 e A2
- Direção radial : B1, B2 e B3
- Direção axial : C1 e C2

FATORES OU FONTE DE VARIACÃO	SOMA DE QUADRADOS DOS FATORES	GRAUS DE LIBERDADE	QUADRADO MÉDIO OU ESTIMATIVA DA VARIÂNCIA	F CALC. (*)	F TAB. (**)
A	29,00	1	29,00	1,26	4,26
B	1746,00	2	873,00	38,03	3,40
C	0,00	1	0,00	0,00	4,26
AB	299,00	2	149,50	6,51	3,40
AC	23,00	1	23,00	1,00	4,26
BC	64,00	2	32,00	1,39	3,40
A+B	2074,00	5			
A+C	52,00	3			
B+C	1810,00	5			
ABC	513,00	2	256,50	11,17	3,40
A+B+C	2674,00	11			
Residual	551,00	24	23		
Total	3225,00	35			

Nota: (*) Quociente entre a estimativa da variância de um fator e a estimativa da variância do residual (F, distribuição F de Snedecor).

(**) Distribuição F de Snedecor, valores tabelados para 95% de confiança e respectivos graus de liberdade dos fatores e do residual. Se F calculado > F tabelado, rejeita-se a hipótese que as médias populacionais não sejam diferentes.

A definição dos demais termos e o procedimento de cálculo são encontrados nas referências [137,139].

Tabela 7: Análise de variância-três níveis, com repetição [139]
(F com 95% confiança)
Silício: Os valores referem-se a intensidades FRX em 20 "/mm².

A1 (RES-0°)						A2 (RCE-90°)					
B1 (ext.)		B2 (cen.)		B3 (int.)		B1 (ext.)		B2 (cen.)		B3 (int.)	
C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2	C1	C2
929,4	934,4	932,1	935,0	924,3	924,3	876,0	900,6	920,0	897,5	915,9	916,9
918,3	929,0	931,5	931,7	916,9	920,3	892,0	907,5	929,5	910,5	927,3	919,2
948,8	926,6	920,2	931,3	923,5	923,2	882,8	903,4	931,6	910,5	935,5	928,8
930,4	928,5	929,2	934,2	926,81	929,4	879,9	912,0	931,3	910,9	935,3	906,6
(*)											
931,7	929,6	928,3	933,0	922,9	924,3	882,7	905,9	928,1	907,4	928,5	917,9
±12,6	±	± 5,5	± 1,8	±42	± 4,7	± 6,8	± 5,0	± 5,5	± 6,6	± 9,2	± 3,8

(*) Média ± desvio padrão

- Regiões angulares: A1 e A2

- Direção radial : B1, B2 e B3

- Direção axial : C1 e C2

FATORES OU FONTE DE VARIACÃO	SOMA DE QUADRADOS DOS FATORES	GRAUS DE LIBERDADE	QUADRADO MÉDIO OU ESTIMATIVA DA VARIÂNCIA	F CALC. (*)	F TAB. (**)
A	3280,00	1	3280,00	82,00	4,08
B	1360,00	2	680,00	17,00	3,32
C	0,00	1	0,00	0,00	4,17
AB	2656,00	2	1328,00	33,20	3,32
AC	48,00	1	48,00	1,20	4,17
BC	752,00	2	376,00	9,40	3,32
A+B	7296,00	5			
A+C	3328,00	3			
B+C	2112,00	5			
ABC	1456,00	2	728,00	18,20	3,32
A+B+C	9552,00	11			
Residual	1440,00	36	40		
Total	10992,00	47			

Nota: (*) Quociente entre a estimativa da variância de um fator e a estimativa da variância do residual (F, distribuição F de Snedecor).

(**) Distribuição F de Snedecor, valores tabelados para 95% de confiança e respectivos graus de liberdade dos fatores e do residual. Se F calculado > F tabelado, rejeita-se a hipótese que as médias populacionais não sejam diferentes.

A definição dos demais termos e o procedimento de cálculo são encontrados nas referências [137,139].

A figura 32 apresenta as variações na distribuição Beta, calculadas nas distintas regiões em questão para o alumínio e silício. As oscilações demonstram valores máximos, para o silício e o alumínio, nas seções internas do cabo. Valores de intensidades relativas entre 0,8 e 1,0 são encontrados para o silício, em toda a extensão radial da região de extrusão do polímero (RES). Os valores mínimos para o silício e alumínio, são concordantes e localizam-se na região de costura, de raio mais externo. Observam-se valores discrepantes entre o silício e o alumínio na região de extrusão superior, setor radial externo. A exceção dessa medida, a correlação entre silício e alumínio é muito boa, como deveria ser.

Algumas possíveis causas desta discrepância seriam:

- uma heterogeneidade das partículas de caulim quanto à relação Si/Al;
- um efeito de matriz, mais acentuado sobre um elemento que sobre o outro;
- variação na eficiência de detecção do espectrômetro.

Essas hipóteses não foram verificadas.

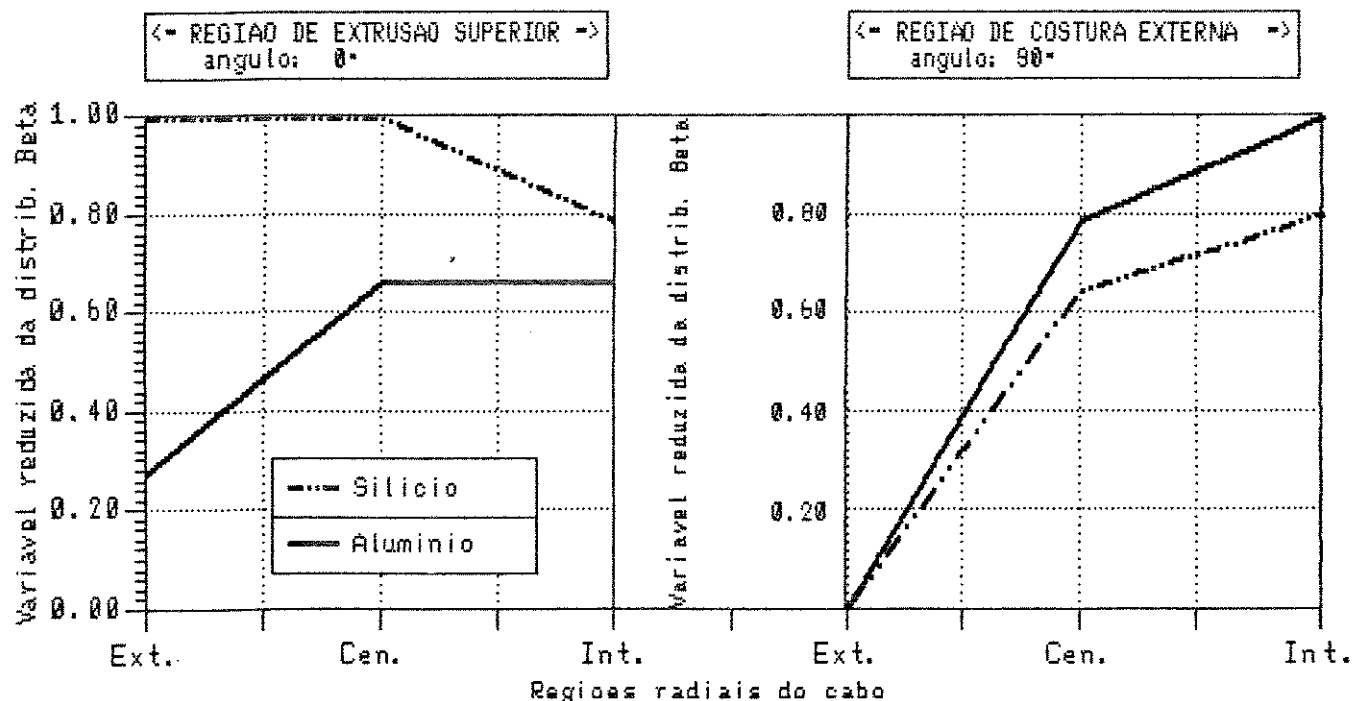


Figura 32: Variação do teor de caulim ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), distribuição Beta no dielétrico do cabo EPR (138 kV) nas regiões RES e RCE.

3.2 ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA (EFA)

A exploração da espectroscopia fotoacústica em polímeros é relativamente nova e muito útil na obtenção de espectros de absorção de materiais opacos. A análise de materiais que absorvem energia em determinados comprimentos de onda, na região espectral: U.V. - visível, pode ser conduzida via EFA, quantitativamente. Tal é o caso de alguns dos componentes do composto de borracha EPR: Pb_3O_4 , ZnO e antioxidante (derivado de quinolina).

Misturas binárias do terpolímero (EPDM) com antioxidante ou com minio (Pb_3O_4), foram empregadas na obtenção de curvas de calibração de espectroscopia fotoacústica. Na tabela 8 são apresentadas as diversas concentrações destas amostras. Os corpos de provas tinham as seguintes dimensões:

- espessura : 1,0 mm
- largura : 4,0 mm
- comprimento : 13,0 mm

Tabela 8: Concentração do Pb_3O_4 ou antioxidante nas misturas binárias a base de EPDM.

AMOSTRA	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
Terpolímero + Pb_3O_4 (%)	1,2	2,4	3,4	4,8	5,2	7,0	9,1	-	-	-	-	-
Terpolímero + Antioxi- dante (%)	0	0,2	0,4	0,6	0,8	0,9	1,0	1,1	1,3	1,5	1,7	2,0

Os espectros fotoacústicos das misturas binárias são mostrados nas figuras 33 e 34, para as diferentes concentrações especificadas de Pb_3O_4 em EPDM e de antioxidante em EPDM, respectivamente.

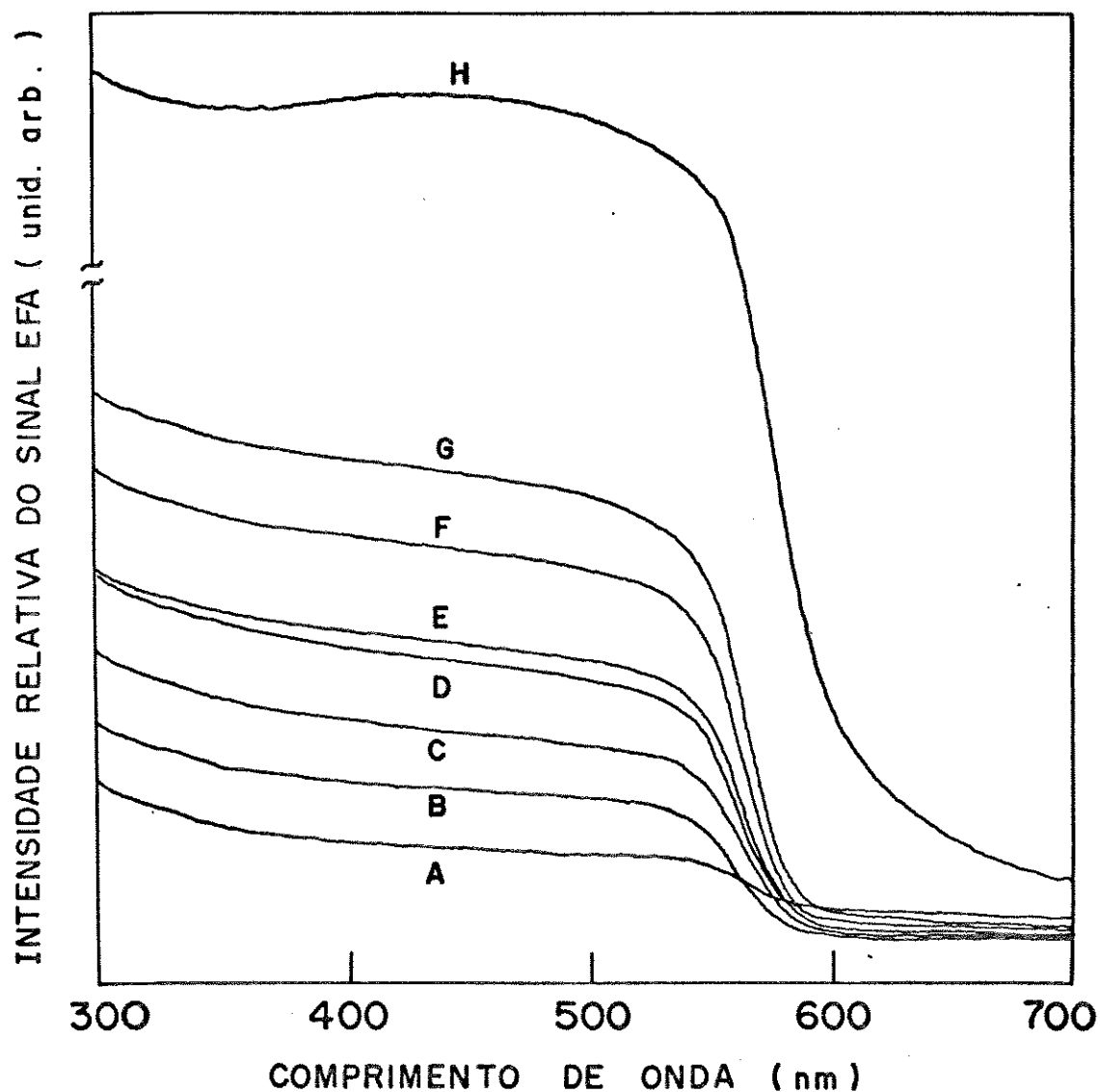


Figura 33: Espectro fotoacústico de Pb_3O_4 em EPDM. 1,2% (A), 2,4% (B), 3,4% (C), 4,8% (D), 5,2% (E), 7,0% (F), 9,1% (G). Na parte superior é também mostrado o espectro fotoacústico do Pb_3O_4 (H).

Na parte superior da figura 33 (espectro H) é mostrado também o espectro fotoacústico de uma polidispersão de 90% de Pb_3O_4 em matriz de EPDM. A absorção do Pb_3O_4 ocorre na faixa de comprimento de onda de 540 a 550 nm.

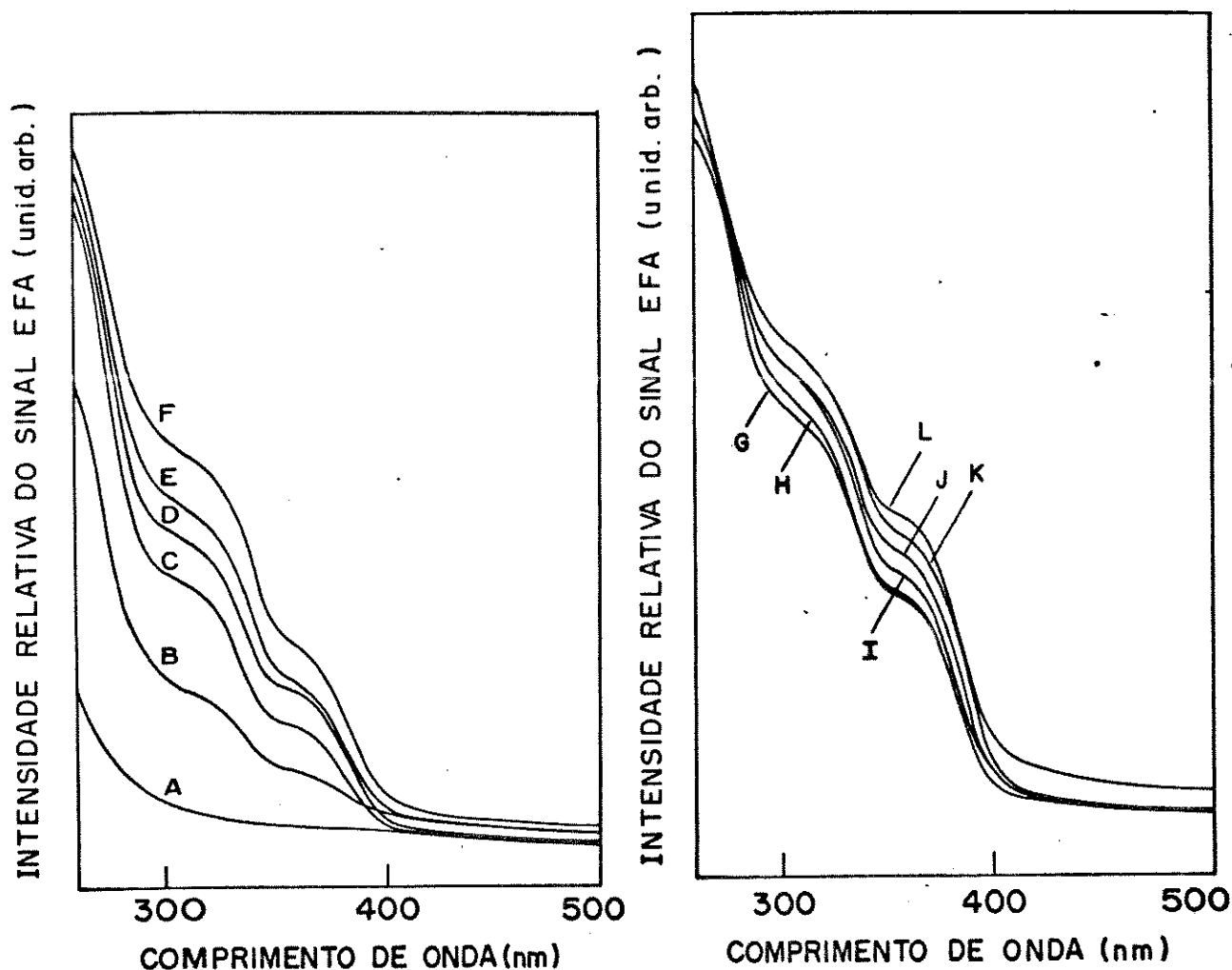


Figura 34: Espectro fotoacústico para concentrações (% m/m) de antioxidante no EPDM; a): 0% (A), 0,2% (B), 0,4% (C), 0,6 (D), 0,8% (E), 0,9% (F); b): 1,0% (G), 1,1% (H), 1,3 (I), 1,5% (J), 1,7% (K), 2,0% (L).

Nos espectros das misturas binárias de antioxidante + EPDM, figura 34, verifica-se uma forte absorção abaixo do comprimento de onda de 260 nm e dois "ombros" de absorção, bem definidos, entre 300 e 310 nm e entre 350 e 360 nm. A intensidade do sinal foi medida nesses dois comprimentos de onda a 303 nm e 355 nm, medindo-se a altura a partir das linhas de base de cada espectro.

A curva de calibração para as misturas binárias de Pb_3O_4 , ver figura 35, é linear. Já na curva do antioxidante, figura 36, isto foi verificado até 1,5%. Acima dessa concentração (1,5% a 3%), o antioxidante apresenta um desvio na linearidade do sinal de absorção, diminuindo em função de concentração. Como não foram verificadas alterações espectrais, nessa faixa de concentração, as intensidades máximas entre 1,0 e 2,0% não podem ser atribuídas, exclusivamente, a efeitos de

saturação. Sugere-se que a solubilidade do antioxidante na matriz tenha um máximo por volta de 1,0%, à temperatura ambiente. A intensidade do sinal decrescente seria um resultado de separação de fase (p. ex.: afloramento) e à interação das moléculas do soluto (antioxidante oligomérico) entre si ou com o solvente (terpolímero), resultando num desvio acentuado da lei de Beer [35].

A faixa de conteúdo de antioxidante entre 0,5 e 1,5% é normalmente utilizada nos compostos de EPDM, para isolação de cabos de alta-tensão [47,48,50,54].

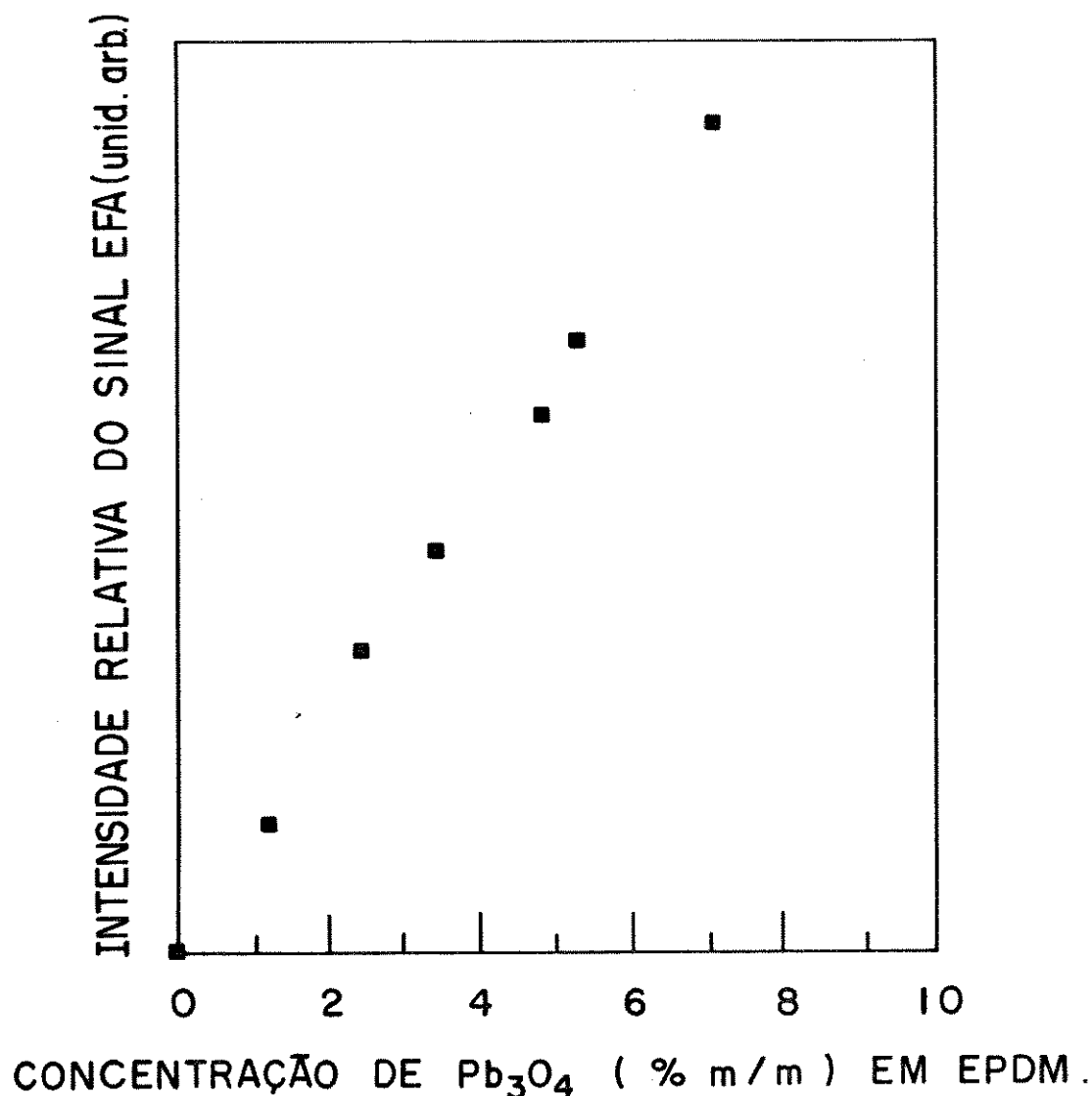


Figura 35: Intensidade do sinal versus concentração de Pb_3O_4 em EPDM (% m/m).

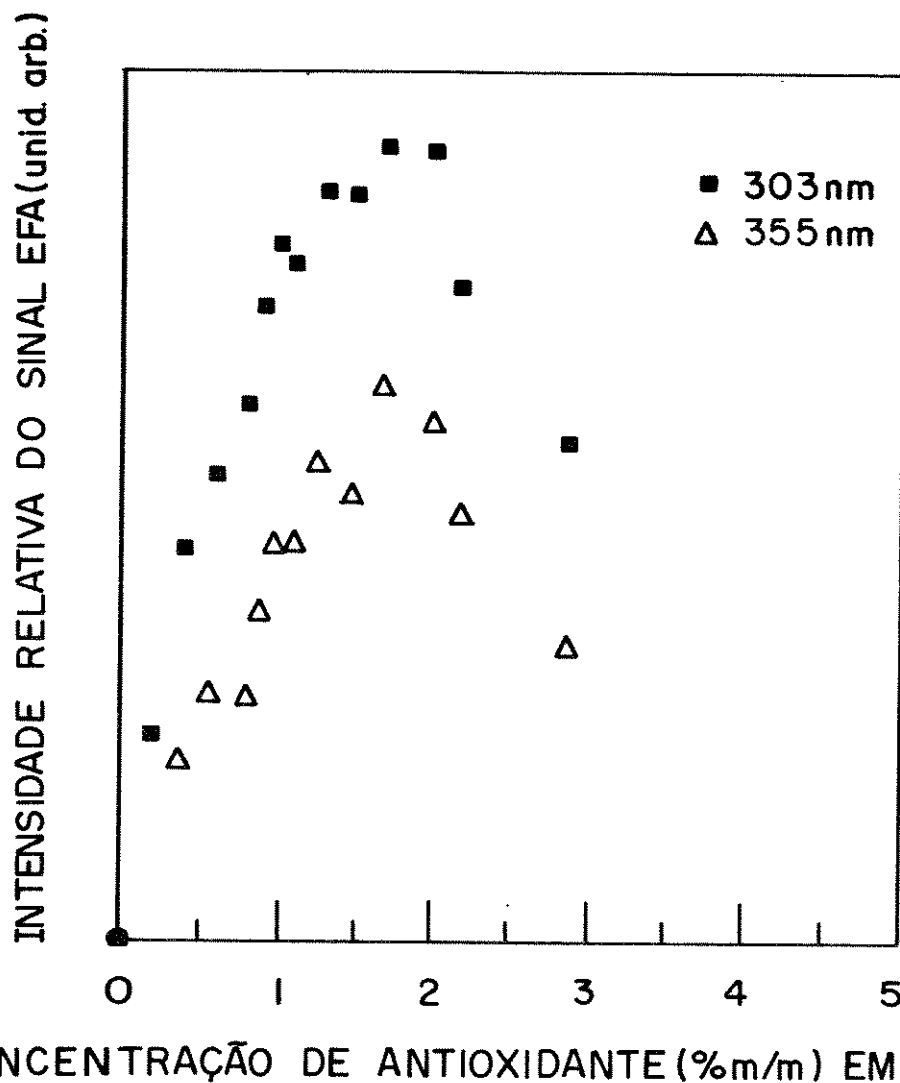


Figura 36: Intensidade do sinal versus concentração de antioxidante em EPDM (% m/m).

3.2.1 ANÁLISES TOPOLÓGICAS DOS ADITIVOS NUM CABO PRONTO

Os espectros fotoacústicos foram obtidos em aliquotas, de borracha EPR (formulação completa), colhidas em 12 áreas selecionadas no interior do dielétrico de um cabo já acabado (138 kV), como é mostrado na figura 19 da seção 2.1.1. Os três espectros da região angular de 0° , compreendendo as áreas externa, central e interna do cabo, são mostrados na figura 37, os outros nove espectros possuem características semelhantes. Observam-se dois "joelhos": um entre 540-550 nm, associado à presença de Pb_3O_4 ; o outro, entre 380-390 nm, corresponde à absorção de ZnO , como pode ser visto, na inserção da mesma figura, pelo espectro do ZnO em forma de pó. Os "ombros" de absorção assinalados ao antioxidante, que deveriam ocorrer entre 300-310 nm e 350-360 nm, não são claramente distinguíveis.

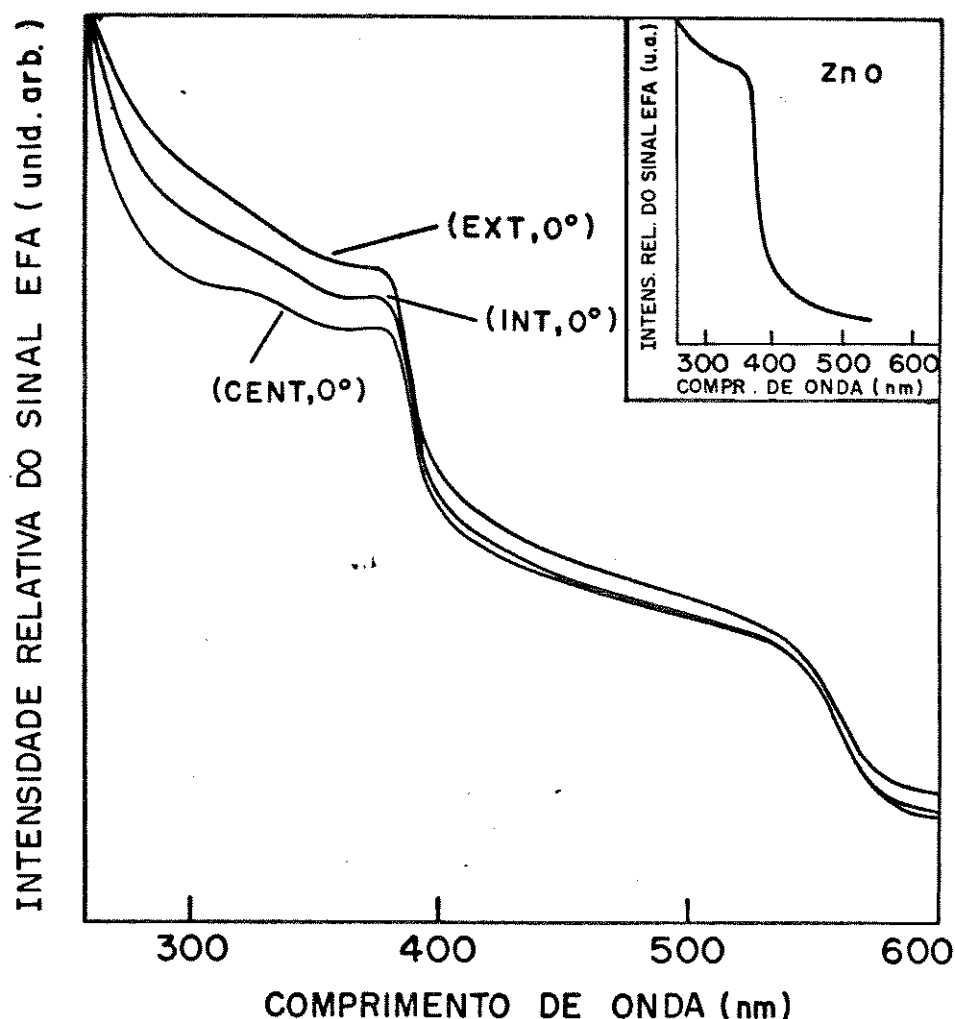


Figura 37: Espectro fotoacústico de diferentes áreas no dielétrico do cabo. Os espectros (CEN, 0°), (INT, 0°), (EXT, 0°) representam os pontos de análise no setor angular a 0°. No inserto é mostrado o espectro do ZnO (em pó) a 380 nm.

Os espectros das doze áreas distintas mostram pequenas, mas definidas, diferenças de intensidade. Estas diferenças de intensidade foram analisadas, em cada espectro, com o mesmo critério da calibração, isto é, em $\lambda = 303$ nm e $\lambda = 355$ nm, determinaram-se as intensidades a partir das alturas dos espectros (nesses λ), às respectivas linhas de base. Em $\lambda = 380$ nm e $\lambda = 543$ nm, os "joelhos" foram medidos usando-se a intersecção das linhas tangentes extrapoladas. As intensidades de sinal das várias amostras foram, então, utilizadas para calcular seus respectivos valores de x , definido como a variável reduzida da distribuição Beta, ver seção 2.3; as tabelas 9 e 10 apresentam os valores x encontrados para todas as amostras analisadas.

Tabela 9: Valores de x em 303 e 355 nm, nas 12 áreas diferentes amostradas.

	$\lambda_1 = 303 \text{ nm}$			$\lambda_2 = 355 \text{ nm}$		
	EXT	CEN	INT	EXT	CEN	INT
0°	0,64	0,0	0,44	0,53	0,0	0,35
30°	0,60	0,76	1,00	0,59	0,71	1,00
60°	0,92	0,60	0,76	0,82	0,47	0,77
90°	0,44	0,68	0,04	0,29	0,53	0,0

Tabela 10: Valores de x para Pb_3O_4 e ZnO , nas doze diferentes áreas amostradas.

	Pb_3O_4 ($\lambda = 540 \text{ nm}$)			ZnO ($\lambda = 380 \text{ nm}$)		
	EXT	CEN	INT	EXT	CEN	INT
0°	0,0	0,25	0,0	1,00	0,87	0,0
30°	0,0	0,25	0,75	0,37	0,63	0,87
60°	0,0	0,0	1,00	1,00	0,50	0,75
90°	0,0	0,25	0,0	0,50	0,75	0,13

As figuras 38 e 39 dão uma descrição visual das variações nas intensidades medidas. Nessas figuras, cada círculo do gráfico esquematiza uma das camadas do dielétrico do cabo: a externa, a central e a interna; e sobre os raios de cada círculo são representadas as variações de x (0 a 100%), para cada setor angular (de 0° a 90°). As medidas a 380 nm e 540-550 nm são dependentes da concentração de ZnO e Pb_3O_4 , respectivamente. As leituras feitas a 303 e 355 nm são associadas com outros componentes, incluindo qualquer contribuição do antioxidante e/ou influências do ZnO , devido à largura e intensidade de sua banda de absorção [30].

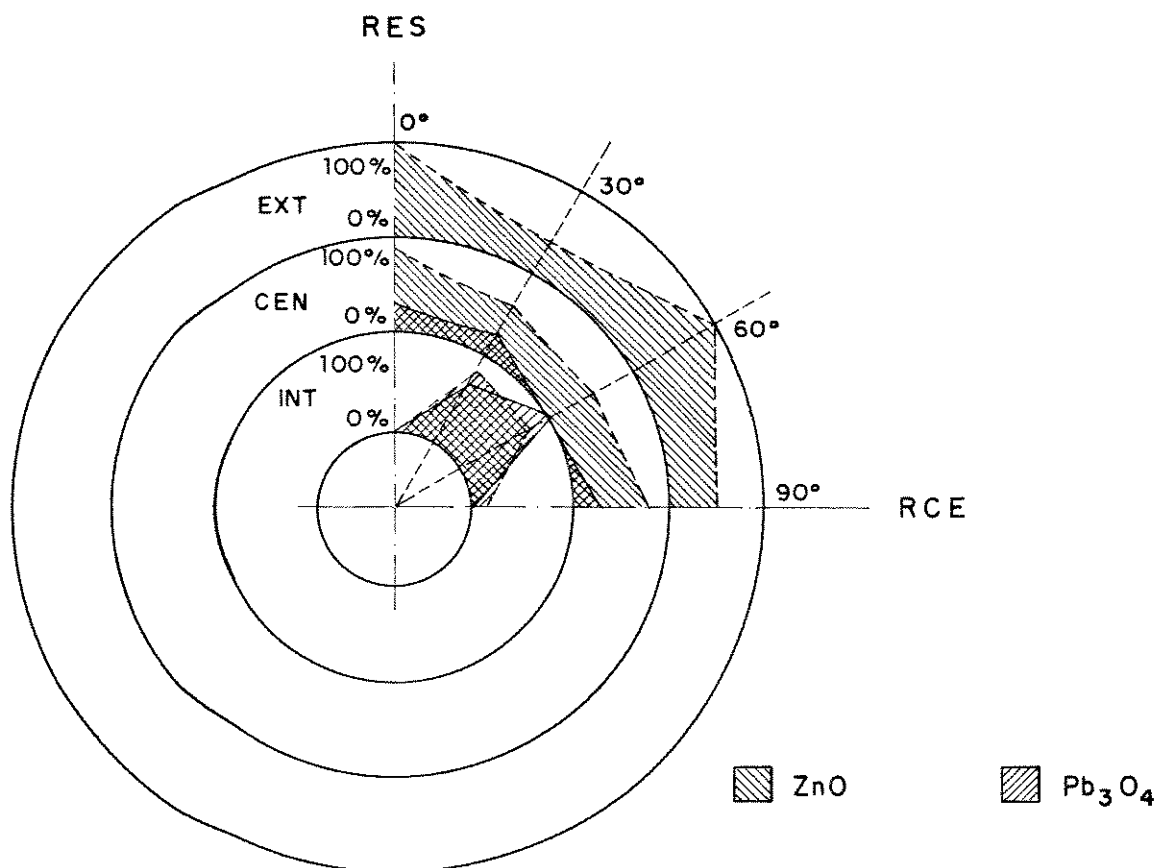


Figura 38: Variação da intensidade dos λ do Pb_3O_4 e do ZnO nas camadas externas, centrais e internas, quadrante de 0-90°, de um cabo acabado (138 kV).

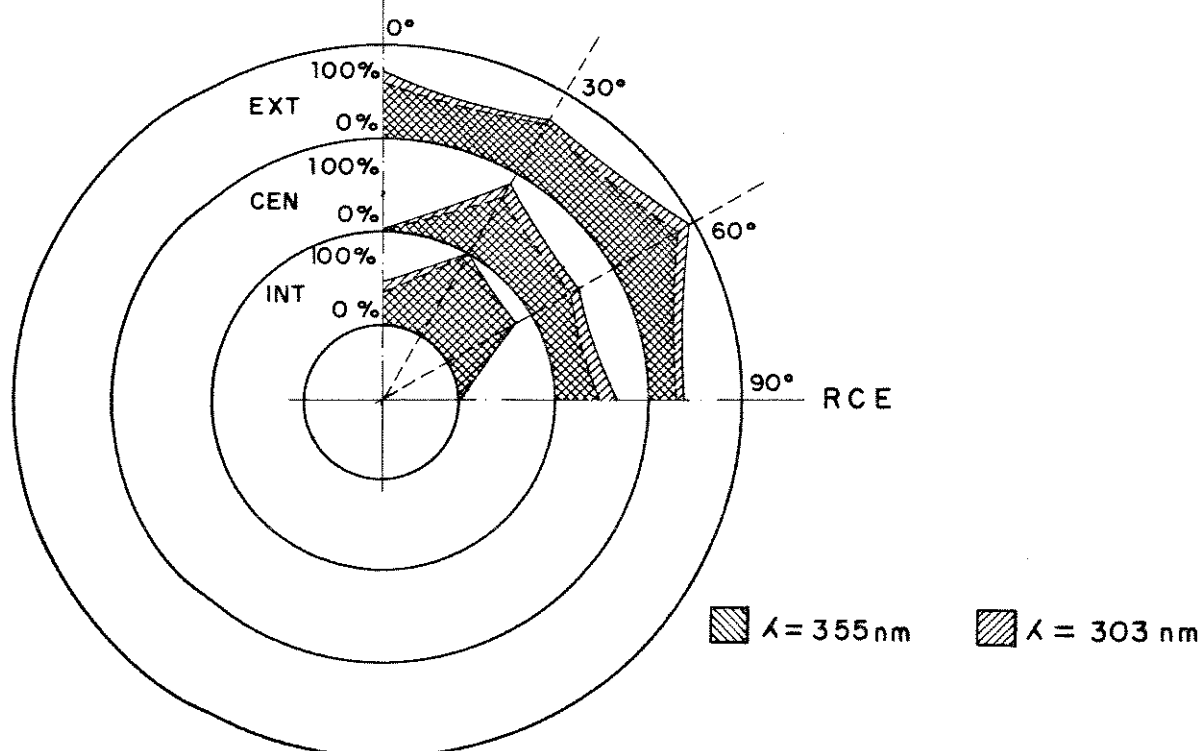


Figura 39: Variação de intensidade a 303 e 355 nm nas camadas externas, centrais e internas, quadrante de 0-90°, de um cabo acabado (138kV).

As variações de x , nos diferentes λ , não seguem um comportamento simples e definido. Contudo, existem algumas regularidades. As áreas sombreadas no gráfico circular se superpõem muito bem para 303 nm e 355 nm. Existe, também, apreciável sobreposição entre as quatro linhas das amostras internas e as tres linhas (303, 355 e 380 nm) correspondentes às amostras externas. Por último, há uma sobreposição na região central.

As variações percentuais, entre as intensidades mínimas e máximas do sinal EFA medido, chegaram a ser de 20%. Isto é, de 15% a 20% nos comprimentos de onda de 300-310 nm e 350-360 nm. E, para os óxidos metálicos, foi de 8,7% em 380 nm (ZnO) e de 13,8% em 540-550 nm (Pb_3O_4).

A absorção de radiação UV-visível pela borracha EPR, na região espectral de 300 a 400 nm, foi analisada, qualitativamente, em função da presença ou ausência de alguns dos seus componentes (ver tabela 11): ZnO, Pb_3O_4 e peróxido orgânico (agente reticulante). E, também, quanto à influência das etapas de processamento (homogeneização e vulcanização) no antioxidante, presente no composto em todas as combinações da tabela 11. Isto é, observar os espectros EFA variando a absorvidade, através das substâncias ingredientes, ou da absorbância, através do composto de borracha.

Tabela 11: Demonstrativo das variações dos óxidos metálicos e peróxido orgânico (adição e subtração) no composto EPR em diversas etapas de processamento. As letras A a F identificam os espectros fotoacústicos obtidos e apresentados nas figuras 40 e 41.

		C O M P O S T O E P R*			
		sem ZnO	sem Pb_3O_4	sem ZnO e sem Pb_3O_4	sem peróxido orgânico
Condições de Processo**	(1)			A	
	(1)+(2)	D	E	B	F
	(1)+(2)+(3)			C	

* EPR, formulação invariante: EPDM + polietileno + parafina + vinilsilano + antioxidante + caulim.

** Processamento:

(1) Homogeneização no "Banbury" ($T < 120^\circ C$).

(2) Prensagem do material em placas a $120^\circ C$.

(3) Vulcanização do material em placas a $180^\circ C$ (20 minutos).

Verifica-se na figura 40 (espectros A, B e C), a diminuição do sinal atribuível ao antioxidante durante as etapas de processamento, e, também, a sobreposição dos espectros do ZnO e do antioxidante na figura 41 (espectros D, E, B, e F).

Assim, devem ser consideradas com cautela as variações de concentração para o antioxidante, em função das variações na concentração de ZnO. O caulim (ver a figura 41) também apresenta absorção na faixa entre 300 e 400 nm.

A atenuação do sinal de antioxidante pode estar relacionada com diversos fatores: consumo ou atividade na estabilização do polímero, migração ou mobilidade por difusão, perdas por volatilização, reações de combinação com produtos de decomposição do agente peróxido reticulante.

Foram verificadas [81] diminuições no teor de antioxidante em polietileno reticulado, usado como dielétrico de cabos para 20-30 kV, com mais de 4 anos de fabricação e não solicitado elétrica e termicamente. As análises foram feitas por microfotografia na faixa do ultra-violeta, com alta resolução (material não opaco). O perfil de variação do aditivo revelou baixa concentração nas proximidades das camadas de polietileno carregado com negro de fumo (blindagem semicondutora elétrica) que revestem o condutor e a superfície externa do cabo. Nos experimentos de laboratório (90°C, 64 h) reproduziu-se o mesmo fenômeno, revelando que as perdas ocorrem, essencialmente, por difusão do antioxidante devido à sua adsorção pelo negro de fumo, o qual, como se sabe, tem grande atividade superficial.

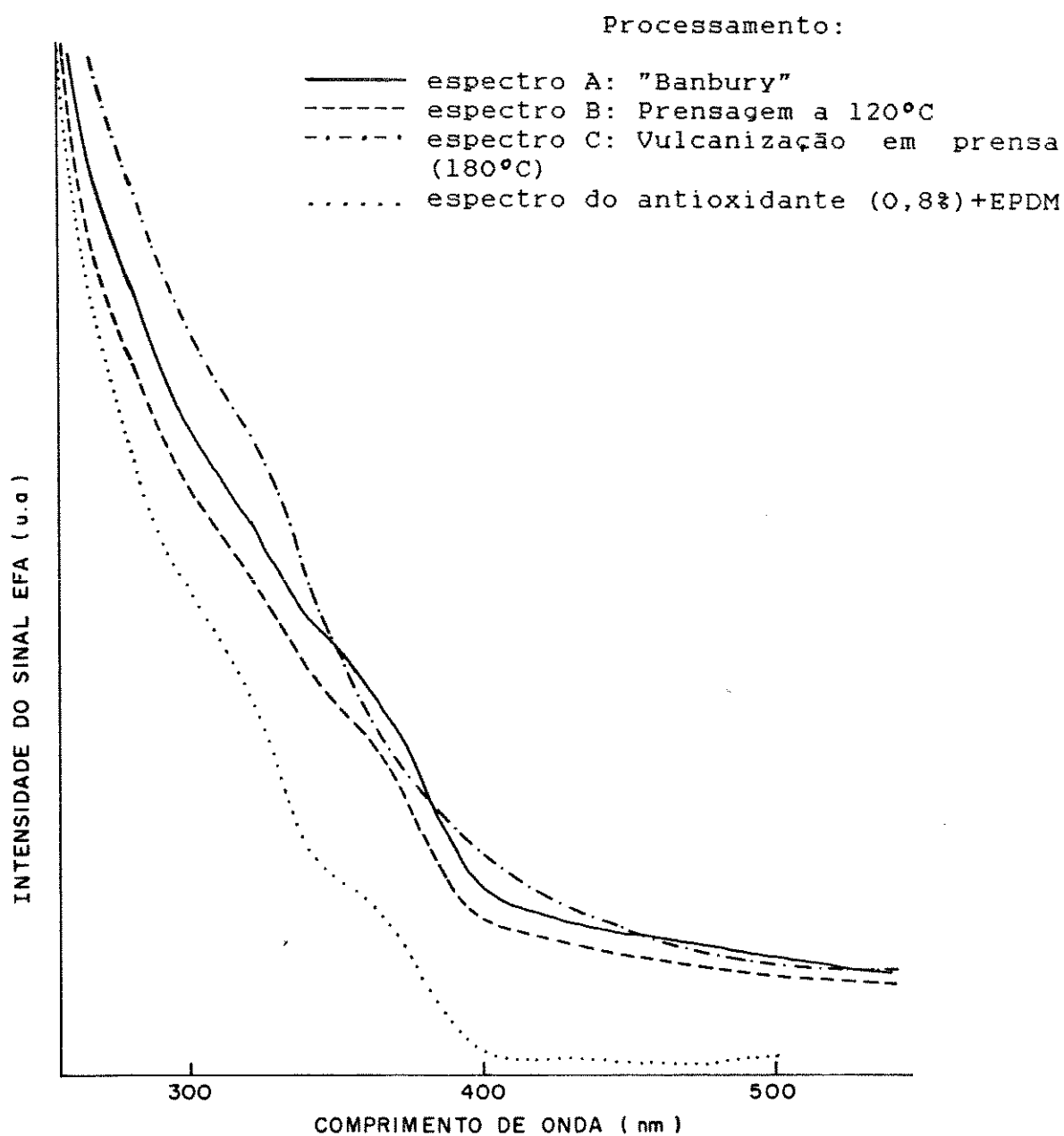


Figura 40: Espectros fotoacústicos de compostos EPR (sem ZnO e Pb_3O_4), sujeitos a diferentes estágios de processamento, conforme tabela 11.

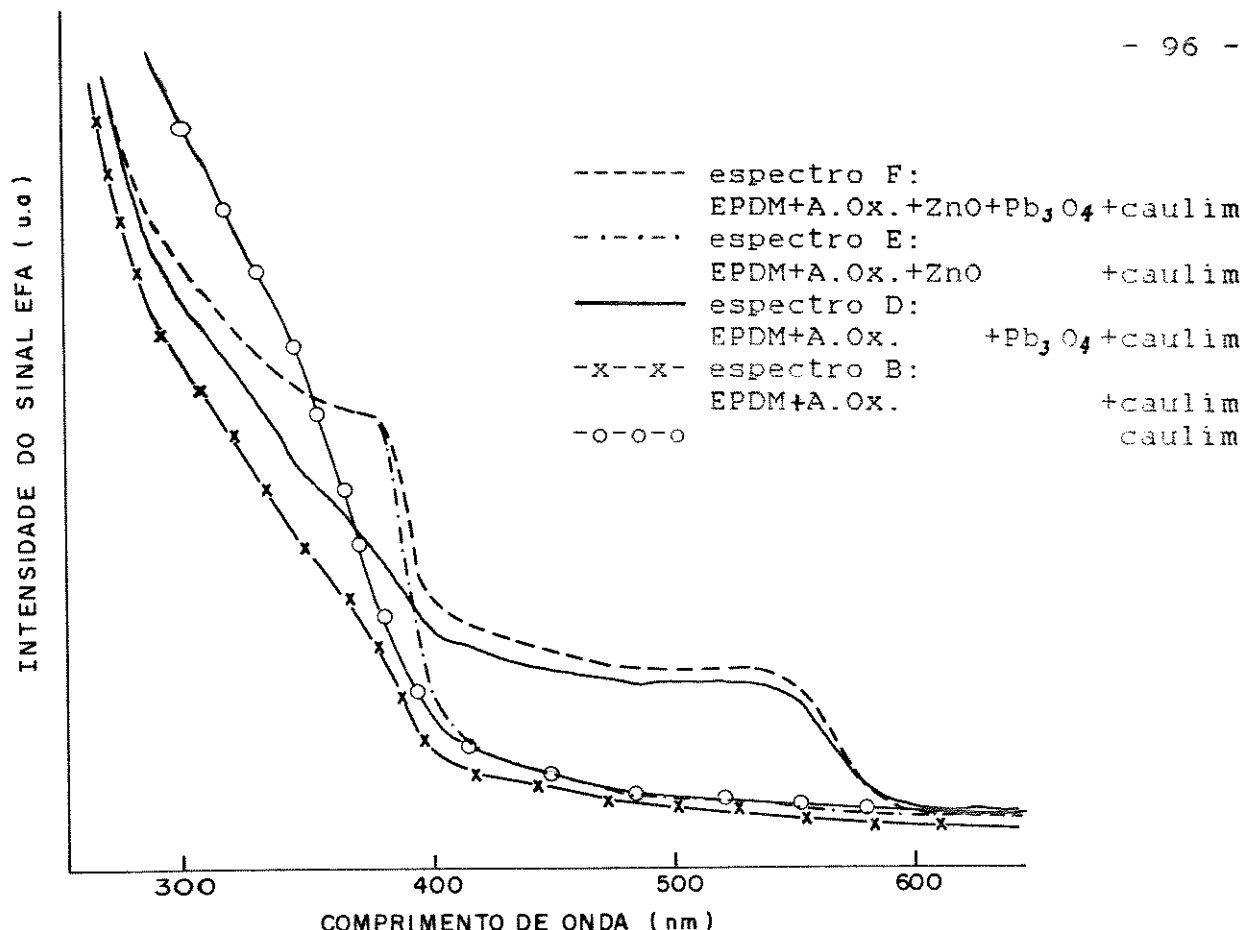


Figura 41: Espectros fotoacústicos de compostos EPR contendo cargas e aditivos, conforme tabela 11. Para o espectro do caulim a sensibilidade foi de 30 mV, os demais com 10 mV.

3.3 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS (ATG)

Análises termogravimétricas são usualmente empregadas para determinar o teor de material inorgânico de borracha [46]. É uma técnica direta para análises quantitativas, permitindo medir variações em massa da ordem de 0,001 miligrama. Contudo, não é qualitativa, consequentemente, numa mistura com mais de um componente inorgânico não é possível identificar, diretamente, a qual substância inorgânica pertencem os resíduos do polímero pirolisado.

Aliquotas de 10 mg de borracha EPR foram removidas das mesmas amostras utilizadas nas análises de EFA, nas 12 regiões de interesse: de 0° a 90° e setores radiais (externo, central e interno), ver figura 19. Um cadinho de platina foi utilizado como suporte das amostras na termobalança; após o uso ele foi lavado com ácido fluorídrico, para remoção dos resíduos. A velocidade de aquecimento foi de 30°C/min. da ambiente (30°C) até 450°C e de 15°C/min. de 450°C até 800°C, em atmosfera inerte de N₂ (fluxo 100 ml/min).

O termograma da região "0° - central" é apresentado na figura 42-a. Observa-se que a partir de aproximadamente 450°C,

o material se decompõe e sofre pirólise, perdendo 60% de sua massa inicial. De 520°C a 700°C a diminuição da massa é da ordem de 1%, ver figura 42-b em escala expandida. Termogramas de características semelhantes foram encontrados para as demais regiões.

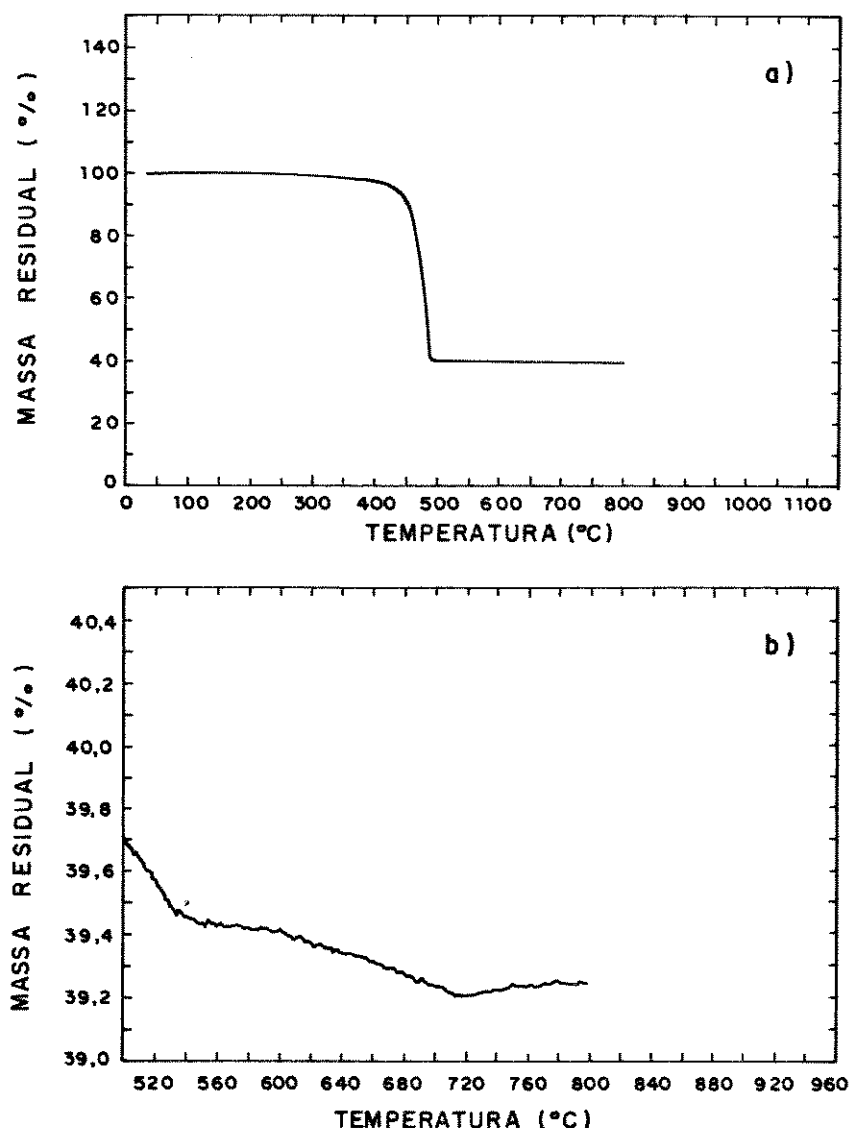


Figura 42: Termogramas da borracha EPR, aliquota removida da região 0°-central do cabo acabado.
a) Da temperatura ambiente até 800°C.
b) Escala expandida de 520 a 800°C.

A avaliação de resíduos (caulim, Pb_3O_4 e ZnO), foi realizada em cada termograma, de escala expandida, na faixa de temperatura entre 740°C-800°C, onde a oscilação da massa era de $\pm 0,5\%$. Foram escolhidas, aleatoriamente, 5 temperaturas no intervalo acima, com divisões de 5°C, e a partir de seus pares coordenados obtiveram-se os respectivos valores de massa residual. Destes 5 dados, determinou-se a massa residual média

como valor representativo de cada amostra, ver resultados na tabela 12 abaixo.

Tabela 12: Teor de residuo fixo em aliquotas de cabo EPR - 138 kV. Média de 5 leituras entre 740 e 800°C.

Angular Radial	0°	30°	60°	90°
externo	37,68 ± 0,01	37,95 ± 0,01	38,81 ± 0,07	38,72 ± 0,02
central	39,24 ± 0,01	38,92 ± 0,01	38,48 ± 0,05	38,19 ± 0,05
interno	39,25 ± 0,01	38,50 ± 0,17	38,96 ± 0,10	39,78 ± 0,01

O tratamento estatístico dos resultados da tabela 12, comparação de várias médias, foi feito pelo teste da Análise de Variância a duas classificações ou fatores, com 95% de confiança, ver quadro fatorial na tabela 13.

Tabela 13: Análise de variância a duas classificações com repetição. Resultados das análises ATG da tabela 12.

DADOS DE ENTRADA

	INTERNA		CENTRAL		EXTERNA	
0°	39,25 ±0,01	0,39230E+02	39,24 ±0,01	0,39240E+02	37,68 ±0,01	0,37680E+02
		0,39250E+02		0,39240E+02		0,37680E+02
		0,39250E+02		0,39250E+02		0,37660E+02
		0,39240E+02		0,39240E+02		0,37680E+02
		0,39260E+02		0,39240E+02		0,37680E+02
30°	38,50 ±0,17	0,38570E+02	38,92 ±0,01	0,38920E+02	37,95 ±0,01	0,37960E+02
		0,38650E+02		0,38910E+02		0,37950E+02
		0,38310E+02		0,38930E+02		0,37960E+02
		0,38640E+02		0,38920E+02		0,37940E+02
		0,38310E+02		0,38910E+02		0,37960E+02
60°	38,96 ±0,10	0,38910E+02	38,48 ±0,05	0,38390E+02	38,81 ±0,07	0,38860E+02
		0,38890E+02		0,38500E+02		0,38720E+02
		0,39140E+02		0,38380E+02		0,38850E+02
		0,38940E+02		0,38520E+02		0,38860E+02
		0,38940E+02		0,38500E+02		0,38740E+02
90°	39,78 ±0,01	0,39790E+02	38,19 ±0,05	0,38230E+02	38,72 ±0,02	0,38710E+02
		0,39790E+02		0,38100E+02		0,38730E+02
		0,39780E+02		0,38230E+02		0,38730E+02
		0,39790E+02		0,38280E+02		0,38740E+02
		0,39780E+02		0,38210E+02		0,38690E+02

QUADRO DA ANALISE DE VARIANCIA

Fonte var.	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado medio	FC	FT
Entre linhas	1,6250	3	0,5417	2,721	2,800
Entre colunas	6,9375	2	3,4688	17,424	3,190
Residual	10,7500	54	0,1991		
Total	19,3125	59			

O teste F indica que existem diferenças significativas (com 95% de confiança) entre os elementos radiais, isto é, entre as regiões externa, central e interna do cabo. Para saber quais regiões são distintas é aplicado o teste de Scheffé:

COMPARAÇÃO DAS MEDIAS DAS COLUNAS

Elementos	Dif. médias	Var. teste	Observações
EXT.-CEN.	0,4165E+00	0,7969E+00	Não existem diferenças
EXT.-INT.	0,8340E+00	0,7969E+00	Existem diferenças
CEN.-INT.	0,4175E+00	0,7969E+00	Não existem diferenças

Verifica-se, assim, que existem diferenças significativas, a 95% de confiança, entre as regiões externas e internas do dielétrico do cabo quanto à concentração de material inorgânico.

E, também, analisando-se os valores da tabela 12, por distribuição Beta (seção 2.3), obtém-se a variação dos resíduos inorgânicos das distintas regiões, normalizadas pelos valores máximos e mínimos, conforme figura 43. Observa-se uma maior concentração de material inorgânico nas regiões internas. Entre a variável mínima, em 0° - externa, à qual atribui-se o índice 0 (zero) e a máxima, em 90° - interna, com índice de 1 (um), existe uma diferença absoluta, em massa, de 2,1% nos resíduos inorgânicos (caulim, Pb_3O_4 e ZnO), ou 5,6% relativamente ao valor mínimo. É importante notar que diferenças dessa mesma ordem foram encontradas pelas análises via fluorescência de raios-X, 5,7% para o silício e 4,9% para o alumínio. Isto é, para os elementos de maior concentração no composto EPR (o caulim representa 86% dos materiais inorgânicos).

O teor mínimo de inorgânicos: 37,68%, ver tabela 12, coincide aproximadamente com o valor original de formulação, para esse composto EPR: 37,16%. Isto revela que existe uma concentração levemente maior de inorgânicos na amostra analisada, cerca de +3% entre os valores medidos (38,79% e o esperado a partir da composição conhecida.

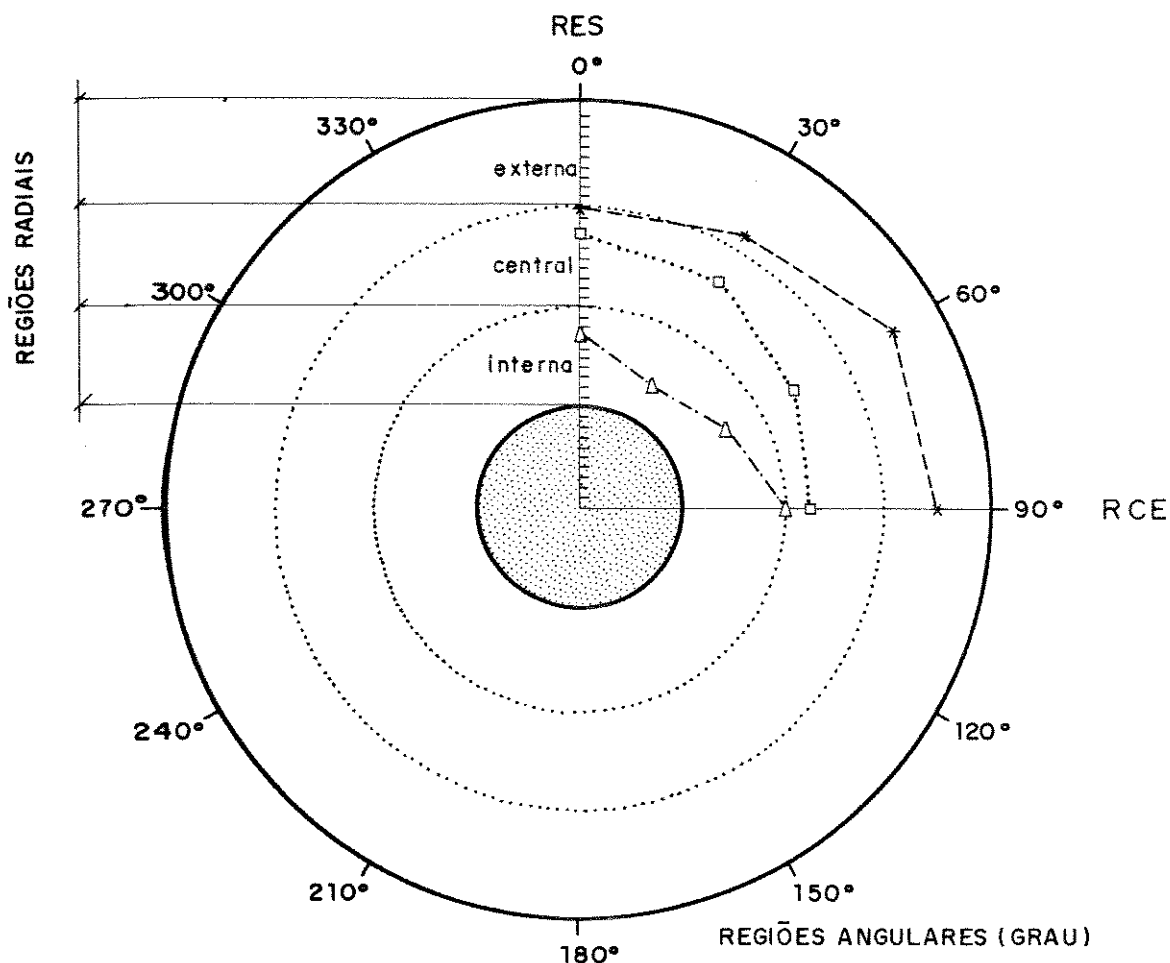


Figura 43: Distribuição Beta dos resíduos inorgânicos: caulim, Pb_3O_4 e ZnO no composto EPR do cabo 138 kV, análise via ATG.

3.4 CONSIDERAÇÕES SOBRE A INHOMOGENEIDADE DOS ADITIVOS INORGÂNICOS NA BORRACHA EXTRUDADA:

A dispersão observada nos parâmetros Beta para as diferentes substâncias inorgânicas (Pb_3O_4 , ZnO e caulim) presentes na borracha EPR, revela a existência de flutuações na composição química da borracha extrudada. As razões dessas flutuações, que podem advir da preparação da mistura e/ou nas etapas de processamento, são [68]:

- i) imperfeição na dispersão dos componentes, devido a fatores geométricos (forma e dimensões), densidade, anisotropia da borracha, interações específicas (químicas ou físicas) com o polímero;
- ii) variações nas orientações e níveis de esforços nos fluxos poliméricos e na temperatura, alterando as forças nas interfaces polímero-componente inorgânico;

- iii) o grau e a direção de orientação de componentes não esféricos e o ângulo de orientação em relação ao eixo dos esforços de cisalhamento;
- iv) o fracionamento dos componentes, durante as etapas de mistura e processamento do polímero (construção dos fluxos, fraturas do fundido, fluxos na saída do molde).

A inhomogeneidade na distribuição dos componentes inorgânicos foi indicada pelas três técnicas analíticas empregadas: FRX (para ZnO , Pb_3O_4 e caulim), EFA (para ZnO e Pb_3O_4) e ATG (para o total de inorgânicos: $ZnO + Pb_3O_4 +$ caulim). A tabela 14, apresenta um confronto entre as três técnicas, onde ele é possível, isto é: as regiões de análise de 0° a 90° são comuns a todas elas, FRX e EFA são comparadas através de ZnO e Pb_3O_4 e, indiretamente, a FRX (silício e alumínio) junto à ATG. Embora, a ATG não seja específica para cada componente, ela pode ser considerada, por aproximação, como representativa do teor do caulim na borracha.

A fonte de amostras para todas as análises foi um único pedaço de cabo 138 kV, com 30 cm; tendo cada técnica o seu próprio conjunto de amostras.

Tabela 14: Flutuações de composição de Pb_3O_4 , ZnO e caulim na borracha EPR de um cabo 138 kV (seção transversal), medidas via FRX, EFA e ATG e referidas por variável Beta das suas intensidades de sinal.

COMPONENTES INORGÂNICOS DA BORRACHA EPR													V a r i á v e l β (%)
R e a d e i c a a e i b s s o	Pb ₃ O ₄				ZnO				Caulim (*)				
	REGIÕES ANGULARES DO CABO												
	0°		90°		0°		90°		0°		90°		
	TÉCNICAS ANALÍTICAS												
	EFA	FRX	EFA	FRX	EFA	FRX	EFA	FRX	ATG	FRX	ATG	FRX	
E X T.													100 ↕ 0
C E N.													100 ↕ 0
I N T.													100 ↕ 0

(*) ATG = caulim + ZnO + Pb_3O_4
FRX = silício + alumínio

Da tabela 14, percebe-se que há pouca semelhança, cerca de 1/3, entre os resultados de ZnO e Pb₃O₄ (variações do parâmetro Beta) obtidos pelas técnicas EFA e FRX. Para o caulim a correlação entre ATG e FRX é melhor, cerca de 2/3. Estas discrepâncias são atribuídas ao fato de não haver sido utilizado um único conjunto e tamanho de amostras em todas as técnicas. Isto impede o cronfronto direto entre elas. A espectrometria por fluorescência de raios-X é um método mais absoluto do que a espectroscopia fotoacústica. A melhor correlação entre FRX e ATG é, também, observada nas variações relativas dos constituintes do caulim, entre os teores mínimos e máximos no interior do dielétrico, determinando-se via FRX: 5,7% para o silício e 4,9% para o alumínio. As análises termogravimétricas forneceram variações semelhantes. O caulim é um componente que representa cerca de 1/3 da massa do composto de borracha EPR; enquanto, os óxidos de zinco e de chumbo constituem, cada um, apenas 3% do composto. É provável que essa maior concentração de caulim, de uma ordem de grandeza, tenha contribuído para melhorar a correlação entre duas técnicas distintas (FRX e ATG).

3.5 ESPECTROMETRIA DE MASSA (E.M.)

Os componentes de baixa massa molar do composto de borracha EPR, parafina e antioxidante, não participam da reticulação e são, assim, considerados componentes dissolvidos ou dispersos na matriz polimérica. A parafina (agente de processo), pode ser volatilizada do interior do composto por aquecimento, permitindo a determinação da sua distribuição nas regiões RES e RCE do dielétrico.

Utilizando-se a espectrometria de massa, amostras de borracha retiradas de 6 regiões distintas do cabo, caracterizadas por suas coordenadas cilíndricas (r, θ), foram analisadas submetendo-as à volatilização (200°C). Os espectros registrados evidenciaram picos de intensidade variada nas regiões em questão.

Espectros de massa da parafina, (espectro 1 na figura 44), confirmaram que os fragmentos voláteis observados são devidos a este componente e não a uma pirólise do polímero.

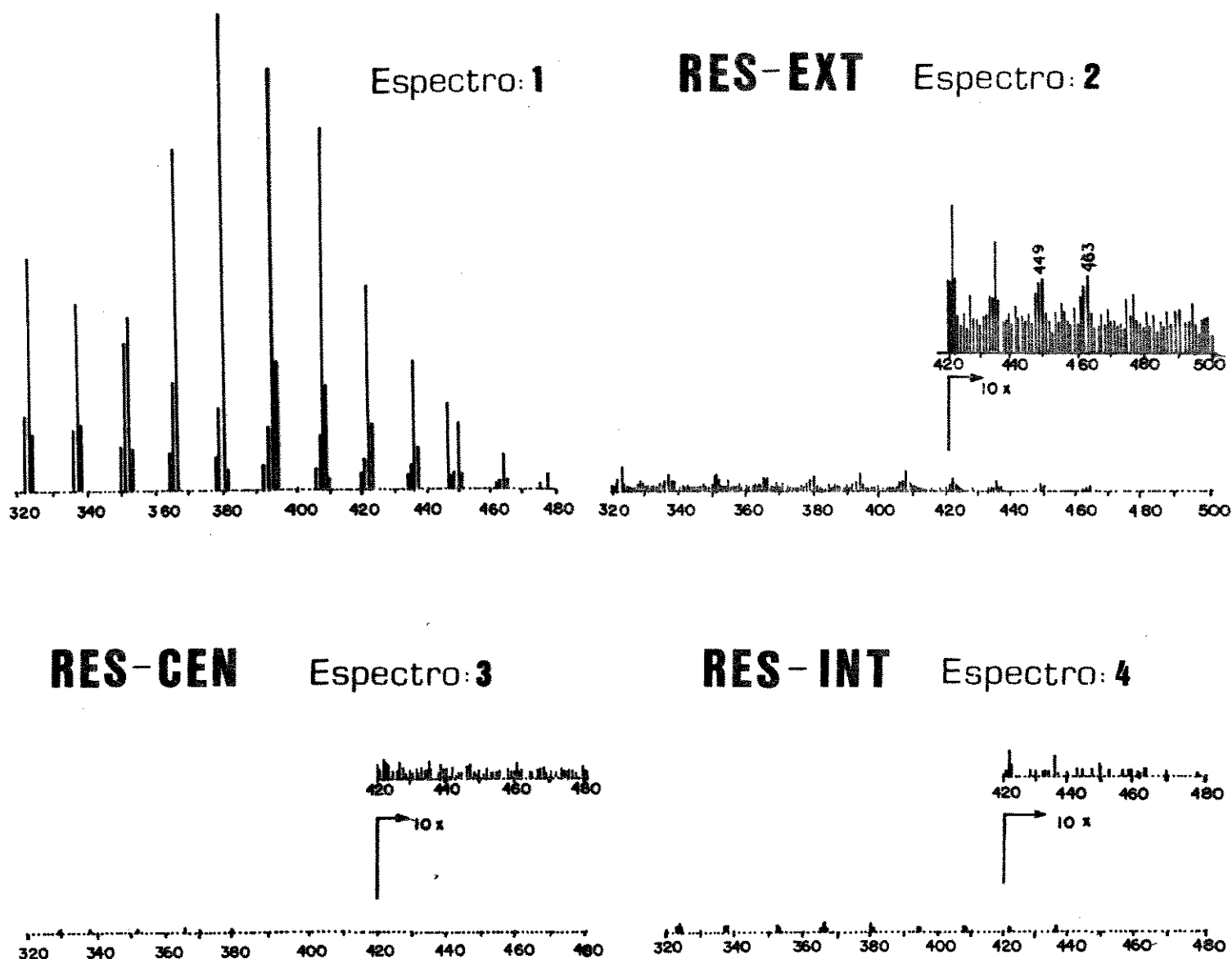


Figura 44: Espectros de massa dos voláteis obtidos por aquecimento da borracha EPR, (cabo (15 kV), nas regiões de extrusão . Acima de 420 u.m.a. os espectros também são vistos em escala maior (x10). O espectro 1 refere-se à parafina, o 2 à região RES-EXT, o 3 à RES-CEN e o 4 à RES-INT.

Dos espectros, observa-se que a região de junção ou costura externa (RCE-EXT) apresenta fragmentos de parafina, volatilizada de borracha, com maior abundância para massas abaixo de 420 u.m.a. em relação às massas acima de 420 u.m.a, ver espectro 5 na figura 45.

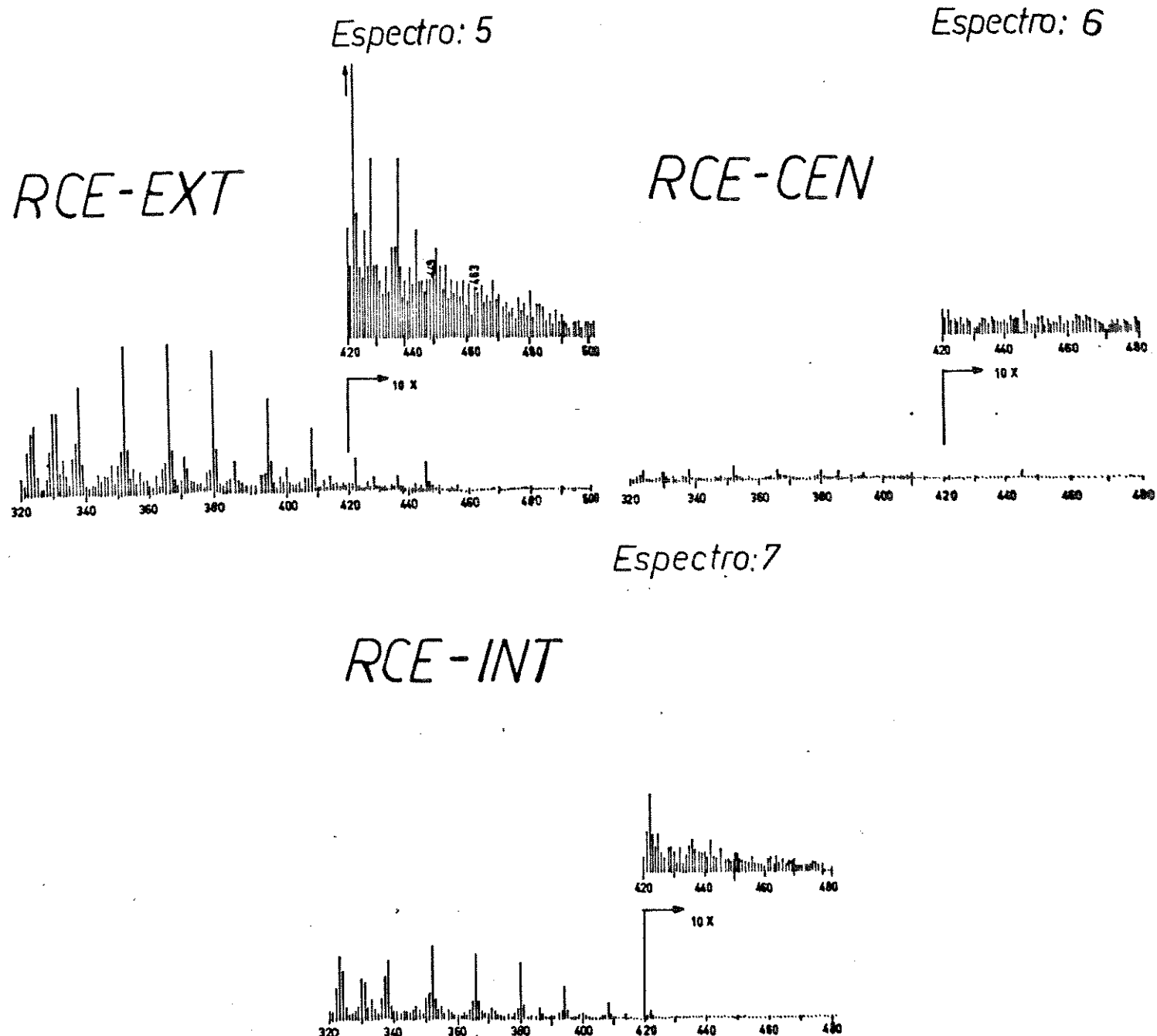


Figura 45: Espectros de massa dos voláteis obtidos por aquecimento da borracha EPR (cabo 15 kV), nas regiões RCE-EXT, espectro 5; CEN, espectro 6; e INT, espectro 7. Acima de 420 u.m.a, os espectros também são vistos em escala maior (x10).

Observa-se, também, que os fragmentos de parafina de massa >420 u.m.a., visíveis somente nos espectros em escala expandida (espectros de 2 a 7), são relativamente mais intensos nas camadas mais externas do cabo (RES-EXT e RCE-EXT) do que no seu interior, figuras 44 e 45.

As indicações obtidas nessas análises verificaram a existência de uma variação da concentração de parafina nas seções do cabo EPR observadas. Análises gravimétricas, também foram conduzidas em conjunto com a determinação da distribuição do número de átomos de carbono, nas cadeias moleculares de parafina, via cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa.

3.5.1 ANALISES GRAVIMETRICAS

A extração de parafina do interior do composto EPR, foi realizada por destilação a 180°C sob vácuo de 2×10^{-4} mmHg, durante 6 horas. Estes experimentos foram realizados no Depto. de Química da UFSCar.

O destilado de parafina era condensado em um balão de vidro, mantido a baixa temperatura com gelo seco, ver esquema na figura 46 abaixo.

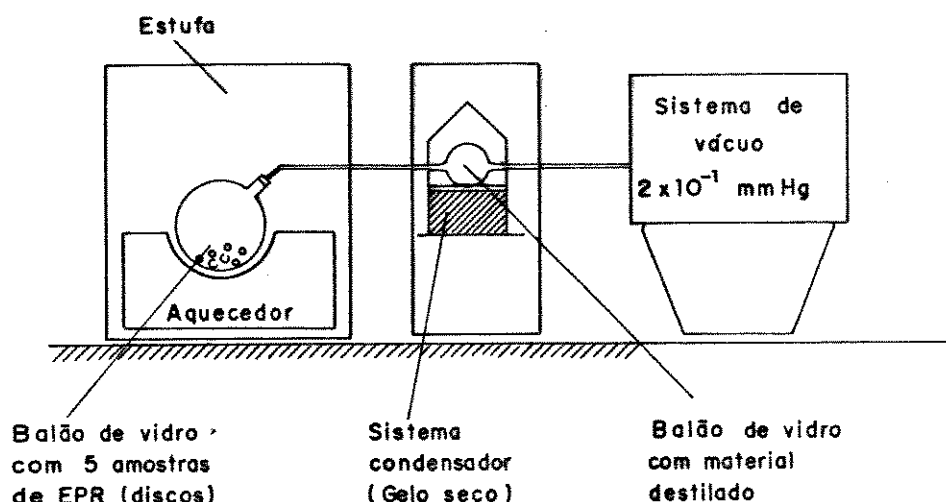


Figura 46: Esquema do sistema de destilação da parafina na borracha EPR.

Para estabelecer o método e verificar o erro experimental, foram analisadas, preliminarmente, amostras-piloto de borracha EPR preparada em condições de laboratório (placas prensadas e vulcanizadas a 180°C por 20 minutos). As amostras para cada análise gravimétrica eram 5 pequenos discos de composto EPR, com diâmetro de 3,0 mm e espessura de 1,0 mm, com massa aproximada de 20 mg.

A massa de cada conjunto de 5 discos de EPR foi medida 10 vezes em balança analítica, com sensibilidade de 0,01 mg (marca "Mettler"), antes e depois da destilação (6 h / 180°C sob vácuo de 2×10^{-4} mm Hg).

A repetibilidade do método, após 5 destilações-piloto (com 5 discos de EPR cada), mostrou ser significativa: $(2,270 \pm 0,068\%)$, com coeficiente de variação da média = $\pm 3,0\%$. Com esta amostragem inicial de destilações ($n' = 5$) determinou-se o tamanho de uma nova amostra [37], considerando tolerável um desvio de $\pm 5\%$. Assim, com 95% de confiança, reduziu-se para $n = 3$ o número de repetições das destilações, nas análises no cabo 138 kV, ver determinação abaixo:

$$n = [(t_{n'-1, \alpha/2} \times S) / D]^2$$

onde,

$n' = 5$ (amostra-piloto)

$\alpha = 5\%$ de significância

$t_{n'-1, \alpha/2} = t_{4; 2,5\%} = 2,776$ (tabela de "t" Student [137])

$s =$ desvio-padrão da amostra-piloto = 0,068

$D =$ desvio a partir da média = 0,1135 (5% de desvio relativo)

$$n = (2,776 \times 0,068 / 0,1135)^2 = 2,77$$

$$\therefore n = 3$$

Nos ensaios preliminares, a quantidade de parafina extraída das várias amostras-piloto (com formulação original de 2,7% de parafina em massa), foi de aproximadamente 80%.

As análises gravimétricas e, também, CG/EM foram, então, conduzidas no dielétrico de um cabo 138 kV, em 12 pontos de análise compreendidos no setor de 0° a 90°C, ver figura 19 (o dobro de pontos de análise com relação ao cabo de 15 kV, das análises E.M., seção 3.5). Os resultados gravimétricos estão na figura 47 (médias de 3 medidas); verifica-se um gradiente de concentração de parafina entre 0° e 90°, do interior para a superfície do dielétrico (cabo).

Todas as concentrações de parafina são inferiores com relação à concentração original de formulação (2,7%). As diferenças de massa podem ser devidas à volatilização ou migração e exsudação da parafina durante o processamento. Considerando-se que o procedimento experimental, comum a todas as análises, teve um erro estimado em $\leq 5\%$, essa afirmação é significativa.

A maior diferença de massa encontrada foi de -40% com relação à concentração de formulação da mistura (2,7% de parafina), na região 30°-interna, ver tabela 15-a. A menor diferença foi de -20% na região 0°-externa

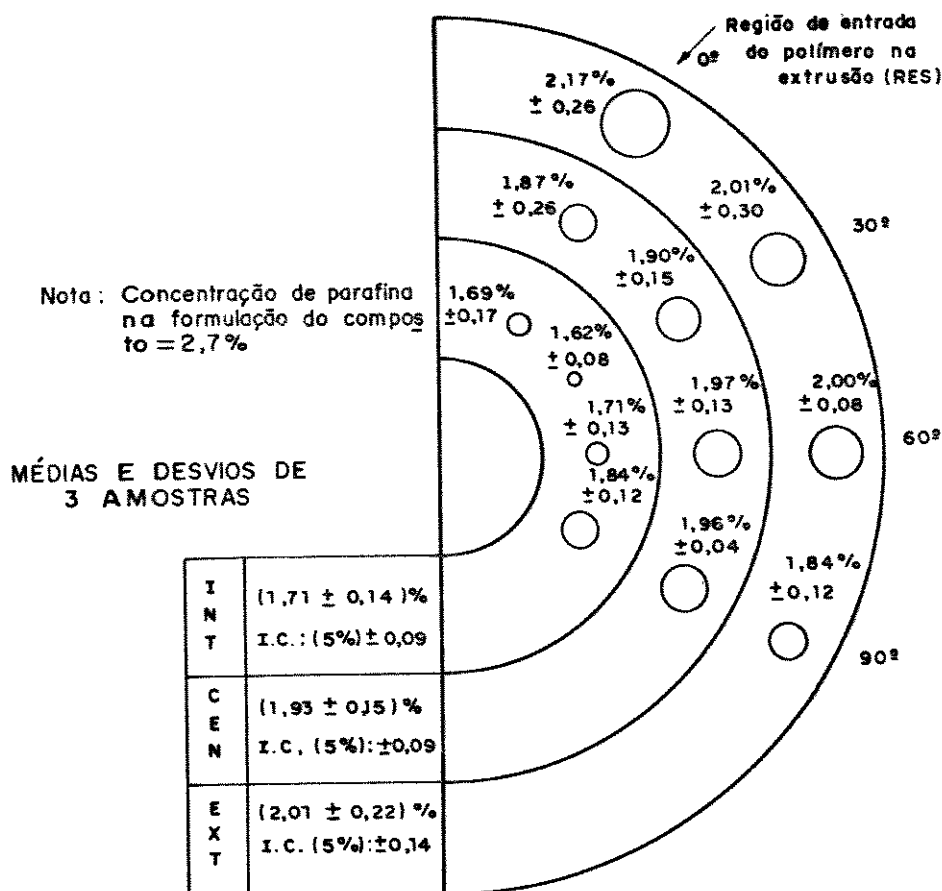


Figura 47: Concentração residual de parafina destilada da borracha EPR, de um cabo 138 kV, quadrante de 0° a 90°. Determinada por gravimetria (pesagem do material, após destilação).

Tratando estatisticamente os dados, ver tabela 15-b, por análise de variância com 2 classificações e 3 repetições (a 90% de confiança), observa-se que existem diferenças significativas entre as regiões radiais (externa, central e interna), mas, não é possível afirmar que existam diferenças significativas entre as regiões angulares (0°, 30°, 60° e 90°). Com 90% de confiança, constatou-se que as diferenças radiais são significativas entre os extremos, raios mais externo e interno do dielétrico, ver tabela 15-c.

Tabela 15: a) Concentração (% massa) de parafina no interior do cabo EPR 138 kV; b) Quadro da análise de variância com 90% de confiança; c) Teste de Scheffé, comparação de várias médias.

a) CONCENTRAÇÃO DE PARAFINA NO INTERIOR DO CABO EPR 138kV

	RAIO EXTERNO	RAIO CENTRAL	RAIO INTERNO	
1	0,15300E+01 0,16700E+01 0,18600E+01	0,21600E+01 0,16700E+01 0,17700E+01	0,19400E+01 0,24500E+01 0,21300E+01	Angulo 0°
2	0,15500E+01 0,17000E+01 0,16000E+01	0,17400E+01 0,19300E+01 0,20400E+01	0,22900E+01 0,20400E+01 0,16900E+01	Angulo 30°
3	0,15600E+01 0,18100E+01 0,17600E+01	0,20300E+01 0,20600E+01 0,18200E+01	0,19100E+01 0,20700E+01 0,20200E+01	Angulo 60°
4	0,18600E+01 0,17200E+01 0,19500E+01	0,20100E+01 0,19400E+01 0,19300E+01	0,17100E+01 0,19500E+01 0,18600E+01	Angulo 90°

b) QUADRO DA ANALISE DE VARIANCIA

Fonte var.	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	FC	FT
Entre linhas	0,0222	3	0,0074	0,233	2,280
Entre colunas	0,5417	2	0,2709	8,545	2,490
Residual	0,9510	30	0,0317		
Total	1,5149	35			

c) COMPARAÇÃO DAS MEDIAS DAS COLUNAS (ELEMENTOS RADIAIS)

Elementos	Dif. médias	Var. teste	Observações
1 - 2 (EXT-CEN)	0,2108E+00	0,2809E+00	Não existem diferenças
1 - 3 (EXT-INT)	0,2908E+00	0,2809E+00	Existem diferenças
2 - 3 (CEN-INT)	0,8000E-01	0,2809E+00	Não exixtem diferenças

A figura 48 apresenta a distribuição Beta da variação da parafina no dielétrico. Através dessa distribuição, as regiões externas do cabo destacam-se pela maior concentração de parafina; é evidente, também, o gradiente de concentração da parafina do interior para a superfície do dielétrico.

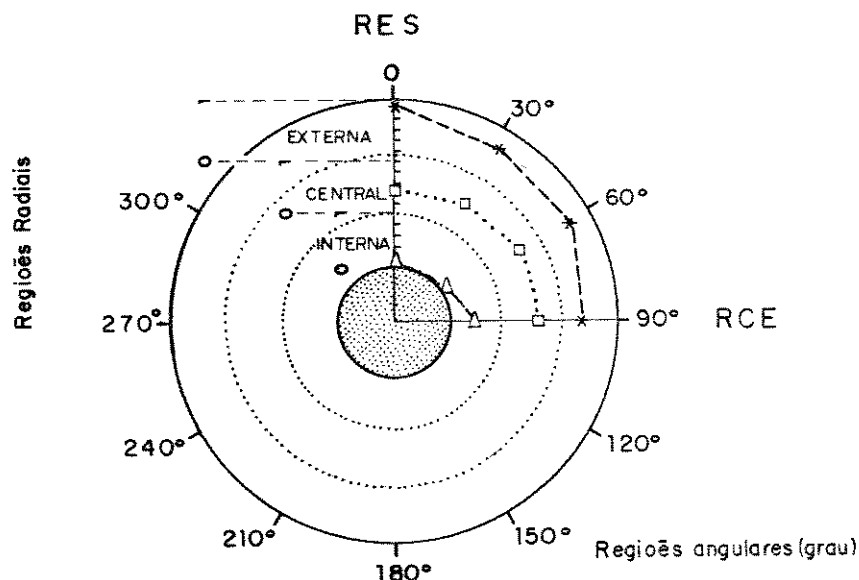


Figura 48: Concentração de parafina da borracha EPR (distrib. Beta da fig 46) no interior do cabo 138 kV, análises gravimétricas.

3.5.2 ESPECTROMETRIA DE MASSA COMBINADA A CROMATOGRAFIA GASOSA (CG/EM):

Após as análises por gravimetria, os extratos de parafina obtidos da borracha (recolhidos por condensação) foram solubilizados em clorofórmio. Aliquotas de 1 ul da parafina diluída (12 amostras) foram injetadas no CG/EM. Medindo-se a corrente iônica do ion mais abundante, acompanhou-se a distribuição da massa molar da parafina nas 12 diferentes regiões do cabo.

A figura 49 apresenta o espectro de massa da parafina, destilada da borracha, na região de injeção-interna (0°-INT). Nesse mesmo espectro, na parte superior, são registrados os valores de corrente iônica, medida em relação ao ion de fragmento mais abundante: $C_4H_9^+$, com 57 u.m.a. Os espectros de massa das demais regiões (onze) apresentam características semelhantes.

Corrente iônica do P.A.	180	343	676	1884	2768	3635	3776	2992	1992	1238	564	154
Pico abundante (P.A.)	57.2	57.2	57.2	57.2	57.3	57.0	57.2	57.3	57.2	57.2	57.2	57.2
Tempo de retenção	7.00	7.86	8.74	9.58	10.40	11.22	12.02	12.74	13.48	14.32	15.32	16.50

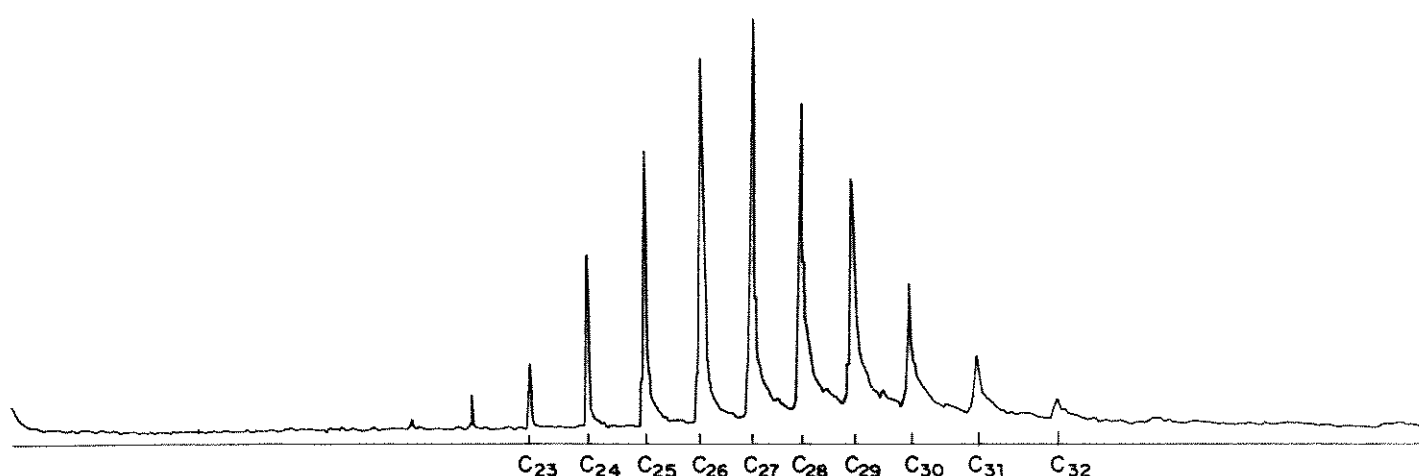


Figura 49: Espectro de massa e valores da corrente iônica (pico de 57 u.m.a.) da parafina destilada da borracha (cabo 138 kV) da região de O⁰-INTERNA.

A partir das medidas de corrente iônica, do ion de fragmento mais abundante (57 u.m.a.), foram calculadas as razões C_{27}/C_x e apresentadas na tabela 16. Isto é determinou-se a relação quantitativa existente entre as cadeias de parafina com distintos números de átomos de carbono, desde $C_{23}H_{48}$ a $C_{30}H_{62}$. C_x define uma parafina de qualquer dimensão, onde x assume valores entre 23 a 30, exceto 27, e C_{27} é a cadeia com massa molar de maior frequência (corrente iônica mais intensa), ver figura 49.

Essa relação entre a cadeia de parafina com 27 átomos de carbono (valor médio da distribuição de massa molar de parafinas indo de C_{23} a C_{32}) e as demais cadeias, que compõem a distribuição normal, ver figura 48, permite uma análise direta dos espectros das diferentes regiões do cabo, sem requerer uma pré-calibração. A repetibilidade das relações C_{27}/C_x , em cada região do cabo, seria uma prova da homogeneidade na distribuição da parafina na borracha EPR.

Tabela 16: Razões C_{27}/C_x das cadeias de parafina no interior do dielétrico EPR de um cabo 138 kV.

	Regiões Radiais	Regiões angulares			
		0°	30°	60°	90°
C_{27}/C_{23}	Externa	3,74	3,22	5,30	3,26
	Central	3,52	3,24	3,32	3,22
	Interna	5,58	3,49	4,50	3,23
C_{27}/C_{24}	Externa	0,76	1,52	3,09	1,74
	Central	2,08	1,39	1,36	1,88
	Interna	2,00	1,71	1,60	1,42
C_{27}/C_{25}	Externa	0,97	1,05	1,05	0,76
	Central	1,11	1,02	1,01	0,96
	Interna	1,36	1,03	0,95	0,94
C_{27}/C_{26}	Externa	0,78	0,97	1,00	0,77
	Central	0,89	0,88	1,04	1,01
	Interna	1,05	0,85	0,83	0,83
C_{27}/C_{28}	Externa	1,08	1,39	1,43	1,33
	Central	1,44	1,43	1,46	1,19
	Interna	1,26	1,41	1,45	1,43
C_{27}/C_{29}	Externa	2,46	2,07	2,16	2,18
	Central	2,28	2,29	2,19	2,17
	Interna	1,90	2,13	0,75	2,03
C_{27}/C_{30}	Externa	6,58	4,05	4,13	4,34
	Central	5,20	5,17	4,50	4,07
	Interna	3,05	4,30	4,89	4,89

Com os resultados da tabela 16, razões C_{27}/C_{23} a C_{27}/C_{30} , foram determinadas as respectivas distribuições Beta.

Na figura 50 são esquematizadas individualmente as variações do parâmetro Beta ou variável reduzida para C_{27}/C_{23} (a), C_{27}/C_{24} (b), C_{27}/C_{25} (c) e C_{27}/C_{26} (d); na figura 51 para C_{27}/C_{28} (a), C_{27}/C_{29} (b) e C_{27}/C_{30} (c) e na figura 52 todas as razões são confrontadas.

As razões entre C_{27}/C_{23} e C_{27}/C_{26} apresentam uma tendência comum para parâmetros Beta de maior valor (próximo ao máximo) nas regiões de 0°-INTERNA e 60°-EXTERNA, em relação às demais regiões do cabo, ver figura 50 (exceto C_{27}/C_{25} a 60°). Isto é, a corrente iônica é menos intensa para parafinas com número de carbonos <27, indicando que nessas regiões existe menos parafina com menor massa molar do que nas outras regiões. A figura 52, abrangendo todos os resultados, revela também este comportamento.

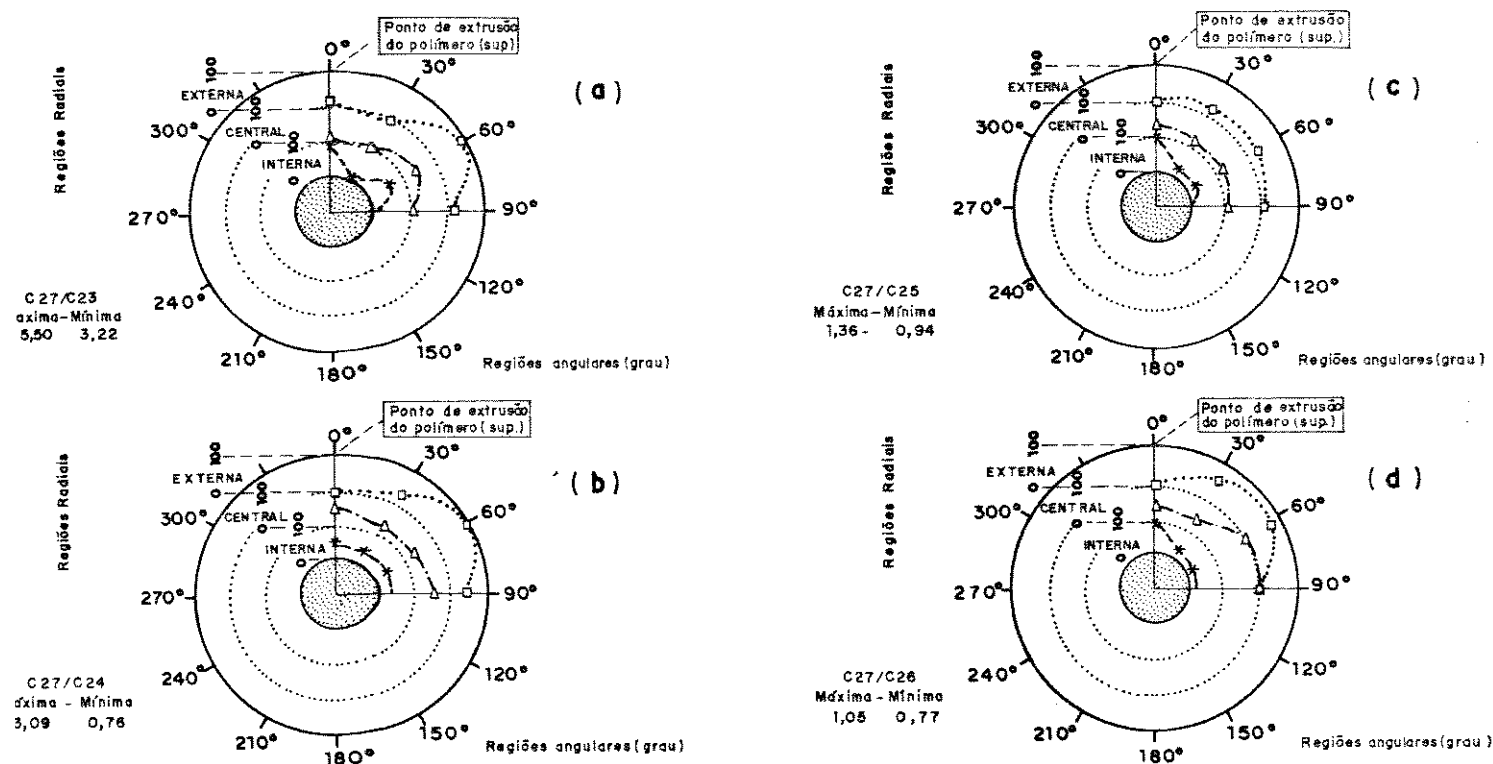


Figura 50: Variação das razões C_{27}/C_{23} a C_{27}/C_{26} (distribuição Beta) da parafina na mistura EPR, cabo 138 kV.

Ainda, considerando as razões C_{27}/C_{23} a C_{27}/C_{28} , são encontrados pequenos valores para os parâmetros Beta em: 0°-EXTERNA, para C_{27}/C_{24} a C_{27}/C_{28} ; a 30°-EXTERNA, apenas para C_{27}/C_{23} ; 90°-EXTERNA, para C_{27}/C_{25} e C_{27}/C_{28} ; e 90°-CENTRAL e INTERNA, para C_{27}/C_{23} e C_{27}/C_{25} , ver figuras 50 e 51.

Um valor pequeno de Beta próximo a zero significa que a razão, por exemplo C_{27}/C_{23} (30° -EXT e 90° -CEN) se aproxima muito da razão de valor mínimo, podendo até ser a própria. Assim, nesse caso, as regiões 30° -EXT e 90° -CEN são as que apresentam menor diferença de corrente iônica entre C_{27} e C_{23} ; logo, essas regiões têm mais parafinas com 23 carbonos do que as demais, e assim por diante.

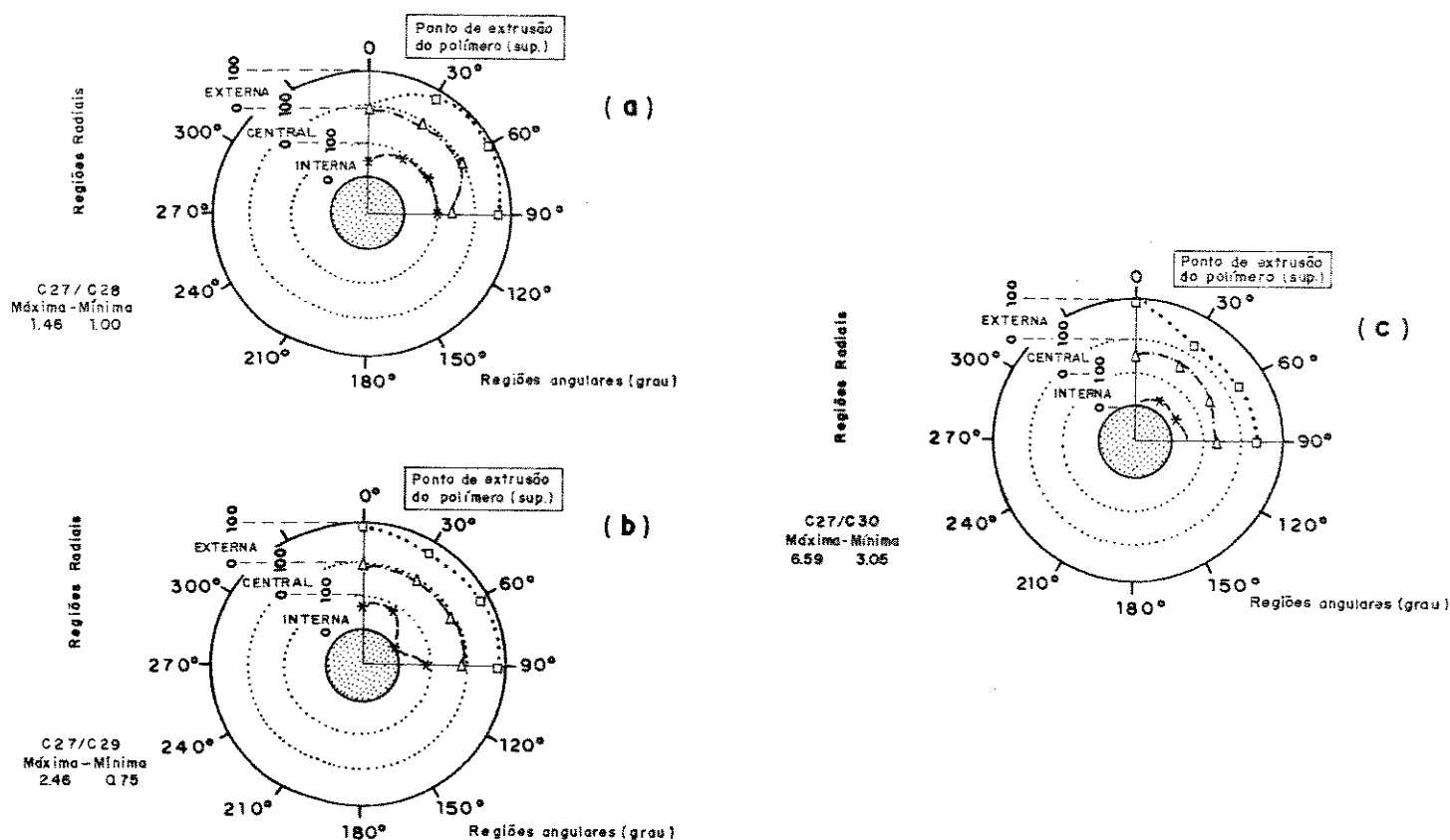


Figura 51: Variação das razões C_{27}/C_{28} a C_{27}/C_{30} (distribuição Beta) da parafina na mistura EPR, cabo 138 kV.

Portanto, observando a figura 51, e considerando que as razões C_{27}/C_{29} e C_{27}/C_{30} apresentam um parâmetro Beta alto e menos variante, ao menos nas regiões CENTRAIS e EXTERNAS (ver também figura 52), é possível identificar duas regiões no cabo com maior teor de parafina de massa molecular <408 (correspondente a C_{29}): a de 0° -EXTERNA e a de 90° -EXTERNA. No visual da figura 52 tais regiões, de maior teor de massa <408 , destacam-se pela menor densidade de "blocos altos".

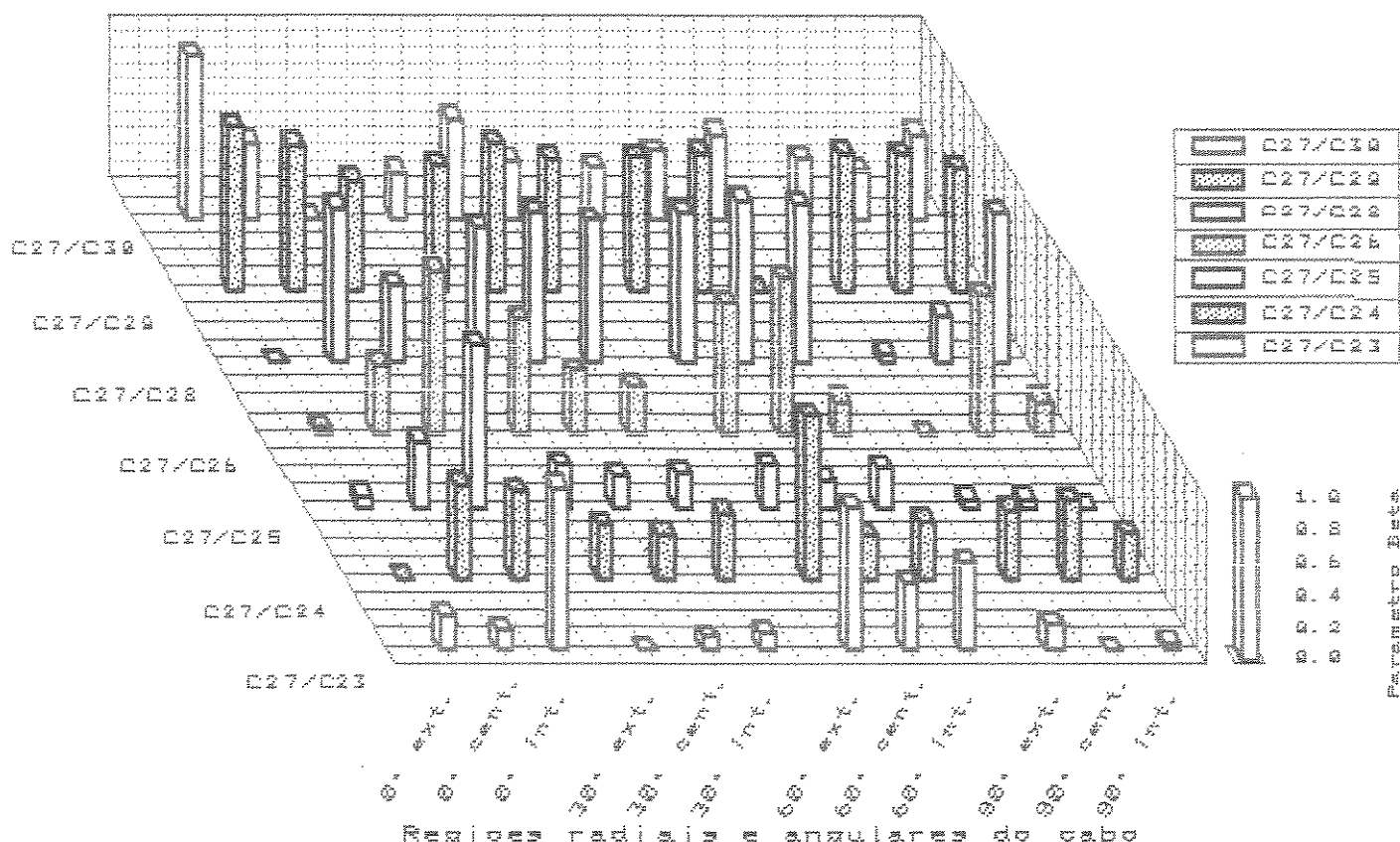


Figura 52: Variação do parâmetro Beta das razões C_{27}/C_x da parafina (figuras 50 e 51), medido via CG/EM.

A constatação que nas regiões externas a 0° e 90°, no dielétrico do cabo 138 kV, existe mais parafina de menor massa (<408 u.m.a.) do que nas demais regiões, coincide com os resultados obtidos para um cabo 15 kV (ver início desta seção), onde verificou-se que na região 90°-EXT havia mais parafina de menor massa (<420 u.m.a.).

3.6 CONSIDERAÇÕES SOBRE A INHOMOGENEIDADE DA PARAFINA NA BORRACHA EPR EXTRUDADA

O fato de se encontrar um teor de parafina significativamente maior na região mais externa do dielétrico de borracha, em relação às outras (centrais e internas), pode estar vinculado às condições de processamento do material: extrusão e vulcanização. Durante a extrusão, como já foi descrito em 2.1.1, o polímero no seu estado fundido sofre taxas e tensões de cisalhamento mais intensas nas regiões de extrusão propriamente dita do que nas de junção. Como os fluxos poliméricos não são

newtonianos (*), a razão entre tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento não é constante, isto é, a viscosidade aparente do meio difere entre as regiões de extrusão e junção [58]; como a viscosidade do meio é variável, então, o coeficiente de difusão de massa, para a difusão de parafina, também é variável.

As taxas de cisalhamento durante o processamento podem, também, ocasionar a fragmentação das cadeias parafínicas, imputada pela maior incidência de parafinas com menor massa molar que foi verificada experimentalmente.

Assim, é possível que a distribuição da massa molar das parafinas extraídas apresente alguma variação na dispersão da sua curva normal; provavelmente, um achatamento da curva à direita e/ou um alargamento à esquerda, em comparação com a curva da parafina original. A diminuição da massa molar da parafina ou do agente lubrificante leva a um aumento do seu coeficiente de difusão, e, conseqüentemente, também à sua migração [71].

Outro fator que pode influenciar a difusão, além dos fenômenos reológicos, é o grau de reticulação da borracha. Como no sistema de vulcanização se fornece calor, para o cabo, de fora para dentro, é possível que as regiões próximas à superfície do polímero (200°C) estejam a um nível de reticulação maior do que aquelas internas (próximas ao condutor elétrico). Neste caso, a difusividade da parafina na matriz polimérica, deverá ser menor nas camadas mais externas do dielétrico.

Ainda, ao sair da câmara de vulcanização, o cabo é submetido a um resfriamento (em água), invertendo o transitório de temperatura no interior do dielétrico (a temperatura nas camadas mais internas aproxima-se de 200°C). O gradiente de concentração verificado nas regiões em questão pode ser devido a esse gradiente térmico, ao fim do processamento. Taxas de cisalhamento e gradientes térmicos elevados podem afetar a morfologia local do material [124,140], e por sua vez esta influi na difusividade.

O coeficiente de solubilidade da parafina, por sua vez, depende do sistema "penetrante-polímero", em questão: parafina-composto EPR, e da temperatura. Variações na solubilidade da parafina podem ser verificadas durante o processamento do cabo, quando o material está sujeito a temperaturas entre 200°C e a ambiente. A solubilidade da parafina no composto de borracha

(*) A altas taxas e tensões de cisalhamento, as macromoléculas não tem velocidade significativa, no referencial definido pelas suas vizinhas. Elas retêm a capacidade de somente sofrer rápidas mudanças conformacionais. Sob tais condições, um polímero linear se comporta como um sistema quase curado, cuja deformação é limitada. Como resultado, a altas tensões, a continuidade é rompida e o fluxo é substituído pelo deslizamento de um polímero em relação às paredes sólidas, com as quais ele faz contato. O fluxo laminar e a adesão do sistema polimérico às paredes em relação às quais ele se move, são assim perturbados (transcrito da ref. [58]).

EPR pode, também, ser alterada pelas flutuações verificadas nos demais componentes inorgânicos da borracha (ZnO , Pb_3O_4 e caulim) ou pela presença, maior ou menor, de grupos polares (produtos de oxidação do polímero; produtos da decomposição do peróxido de dicumila na reticulação) ou de grupos que dão origem a pontes de hidrogênio [140].

3.7 A RELAÇÃO ENTRE A INHOMOGENEIDADE DA BORRACHA EPR E A RIGIDEZ DIELETRICA

Na seção 1.9 da Introdução, discorreu-se sobre as propriedades dielétricas dos polímeros e alguns dos fatores que influenciam no seu comportamento. As teorias sobre os processos que conduzem à perfuração do dielétrico são resumidas abaixo, essencialmente para materiais borrachosos ($T_g < T_{amb}$) [132]:

- i) a perfuração do dielétrico é devida à mais alta tensão elétrica que um material, de particular natureza, pode resistir na ausência de qualquer outro efeito (itens ii) a iv)); não depende da espessura do material, mas diminui com o aumento da temperatura;
- ii) a perfuração do dielétrico é devida a processos térmicos, a rigidez dielétrica diminui com o aumento da temperatura;
- iii) a perfuração ocorre por influência do volume livre do polímero (processo eletrônico), também, dependente da temperatura;
- iv) a perfuração ocorre por processos de características mecânicas ou eletromecânicas nos casos em que o polímero está próximo do amolecimento, também, dependente da temperatura.

As ionizações podem ocorrer devido às colisões dos elétrons da banda de condução, emissões de elétrons de centros de impureza internos ou emissões de elétrons dos eletródos [14]. O mecanismo de descarga comporta-se como uma avalanche de portadores de carga. As impurezas e os defeitos, bem como a não homogeneidade do polímero introduzem níveis energéticos intermediários, entre as bandas de valência e de condução, possibilitando o desencadeamento do processo de descarga [12,14,132].

Os polímeros, em geral, são pouco condutores de calor. A passagem de corrente elétrica ocorre com um considerável aumento da temperatura. O calor, não sendo facilmente dissipado pelo polímero ao meio circundante, ocasiona um desbalanceamento térmico [12,15]. Devido à não homogeneidade na dispersão das cargas minerais, verificada na borracha EPR, existirão no polímero sobreaquecimentos localizados (as

condutividades térmicas do ZnO e do caulim são, respectivamente, 5 e 3 vezes as das borrachas [30]), que causam a sua degradação, levando a um aumento da corrente local até que ocorra a descarga elétrica.

As perfurações elétricas podem ser influenciadas pelo movimento dos portadores de carga através do polímero [14,132]. A redução da rigidez dielétrica de um polímero à sua T_g ou acima da T_g , pode ser entendida como um abrandamento de sua estrutura molecular, ocasionando um aumento e redistribuição do seu volume livre.

A inhomogeneidade verificada numa borracha EPR extrudada, quanto aos seus componentes inorgânicos e orgânicos de baixo peso molecular, pode influir localizadamente nas características estruturais, físicas ou químicas, do material e, conseqüentemente, nas suas propriedades dielétricas.

Os aditivos usualmente misturados às borrachas, têm diversas funções como: melhorar as condições de processamento (p. ex.: (parafina); inibir a oxidação (antioxidante); retardar a permeação de umidade (Pb_3O_4); melhorar a condutividade térmica (ZnO); reforçar mecanicamente e enchimento da borracha (caulim silanizado). Contudo, esses aditivos podem, também, piorar as propriedades elétricas do material, diminuindo a sua resistividade elétrica [132].

Em determinados sítios da matriz EPR pode haver uma maior ou menor incidência de partículas devido às flutuações nos teores das substâncias inorgânicas (ZnO, Pb_3O_4 , caulim). Como as suas permitividades dielétricas (ZnO: $\epsilon_r \sim 10$; Pb_3O_4 : $\epsilon_r \sim 20$; caulim: $\epsilon_r \sim 5$) são superiores ao do polímero ($\epsilon_r \sim 2,5$), elas podem alterar a intensidade do campo elétrico efetivo no sítio, aumentando-o (1,3 a 2,5 vezes) em relação ao campo elétrico médio [11,12,130].

A correlação entre a perda de massa de parafina e um possível aumento da porosidade (micro cavidades) ou diminuição da densidade aparente do material, também, implica na criação de sítios vazios de permitividade dielétrica ($\epsilon_r \sim 1,0$) diferente do meio (EPR: $\epsilon_r \sim 2,5$). O campo elétrico efetivo (1,3 E_0 sítios esféricos, a 1,5 E_0 sítios cilíndricos, onde E_0 é o campo elétrico total) pode causar descargas elétricas parciais, no interior das microcavidades e iniciar o mecanismo disruptivo [12,24]. A perda de massa da parafina, determinada experimentalmente através da parafina residual extraída da borracha EPR, é mais acentuada nas regiões internas do cabo (próximo ao condutor), onde o gradiente elétrico é mais intenso.

As inclusões condutoras em um dielétrico podem ter um grande efeito na sua resposta elétrica. Efeitos de ressonância ocorrerão se as dimensões das inclusões são da mesma ordem do comprimento de onda de um campo elétrico de corrente alternada (C.A.). Se ao contrário, o comprimento de onda do campo

elétrico (CA) é grande comparado com as dimensões das inclusões e se a condutividade das inclusões for ôhmica, a resposta do dielétrico heterogêneo é governada por equações de relaxação, isto é, equações diferenciais lineares de primeira ordem. Os tempos de relaxação (defasagem entre a carga e a tensão elétrica) e polarizabilidade podem ser calculados se forem conhecidas, por exemplo, a condutividade elétrica σ_1 e σ_2 dos dois meios, a permitividade ϵ_1 e ϵ_2 e a forma geométrica. A magnitude das perdas no dielétrico e a permitividade, independentemente da condutividade da fase condutora, não é proporcional à quantidade de fase condutora mas, também, aumenta com o alongamento das partículas na direção do campo elétrico, aumentando, também, o tempo de relaxação [141].

Portanto a distorção do campo elétrico local, devido às flutuações de composição na borracha EPR, será tanto mais forte quanto maior for a diferença entre os valores ϵ_1 (meio, p. ex.: EPR = 2,5) e ϵ_2 (inclusão, p. ex.: vazios=1; caulim=5; ZnO=10 ou Pb_3O_4 =20) e quanto mais alargada e estirada for a forma das inclusões na direção do campo elétrico.

Os efeitos de desordem, como as inhomogeneidades do material, podem ser tratados com um modelo fractal para a rigidez dielétrica [142,143]. O modelo é capaz de gerar múltiplas estruturas ramificadas de descargas comportando-se como um fractal, isto é, espalhando-se com estrutura similar em todas as escalas (periodicidade desde microns até metros). É útil, também, para reproduzir fenômenos de arborescência. Quando uma alta tensão elétrica é aplicada no material uma pequena região é danificada, criando-se um canal de condução elétrica. Externamente ao canal há um campo elétrico; a rigidez do campo é dada pela variação da tensão em vários pontos no material. Assumiu-se que o crescimento do canal provavelmente ocorre onde o campo elétrico é mais intenso, produzindo uma ponta aguda de descarga, que cresce e prolifera como uma figura de Lichtenberg [143].

3.8 SUGESTOES DECORRENTES DO TRABALHO

As evidências de heterogeneidade na dispersão dos componentes de borracha EPR (ZnO, Pb_3O_4 , caulim, antioxidante e parafina) validam a hipótese inicial. O objetivo deste trabalho foi, portanto, atingido. Deve, ainda, ser verificado se esta heterogeneidade é aleatória ou se segue um padrão definido. Para essa verificação, pode-se ensaiar um número significativo de amostras tomadas ao longo do cabo. Seria, também, desejável, sempre que possível, proceder às análises físico-químicas diretamente nas amostras do cabo já perfuradas eletricamente.

Os ingredientes do composto dielétrico seriam, então, monitorados entre dois setores angulares (com 90° cada) e contíguos à região carbonizada do dielétrico, originada pela

descarga disruptiva. Uma amostragem significativa permitiria identificar alguma regra na distribuição dos ingredientes e correlacioná-la com as descargas elétricas, podendo explicar a anomalia existente nessas regiões do dielétrico. O grau de cristalinidade do EPR, ainda que seja um polímero pouco cristalino, pode, também, ser determinado nas diferentes regiões do cabo (por exemplo: via difração de raios-X).

Outra alternativa é trabalhar com amostras de cabo ainda não vulcanizado. Assim, poder-se-ia determinar a distribuição da massa molar da borracha EPR ao longo do cabo extrudado, o que não foi feito no presente trabalho.

A determinação da variação da densidade da borracha EPR, na seção transversal e ao longo do cabo, pode revelar, indiretamente, a distribuição das microcavidades, ou porosidade do material.

As flutuações de densidade do EPR e das concentrações de seus componentes serão mais evidentes trabalhando-se com amostras de dimensões reduzidas, removidas da seção transversal do cabo para um maior número de regiões angulares e radiais de análise. As flutuações de composição dos ingredientes de permitividade dielétrica diferentes daquelas do polímero, fazem, também, flutuar a permitividade local da borracha, influenciado no campo elétrico local. As distorções do campo elétrico radial do cabo, devido às flutuações de permitividade (ϵ), podem ser estudadas através de cálculos numéricos (método de Monte Carlo) simulando inclusões no meio dielétrico com $\epsilon \neq \epsilon_{\text{meio}}$, como p. ex.: microcavidades. O intervalo de variação da permitividade é definido pelas flutuações e, também, pela forma geométrica das inclusões, variando da esférica à elipsoide.

4 CONCLUSOES

- 1) As flutuações nos valores das intensidades de sinal medidas pelas diferentes técnicas empregadas (FRX, EFA, ATG, CG/EM) indica a não homogeneidade na distribuição dos componentes (ZnO , Pb_3O_4 , caulim, parafina e antioxidante) da borracha a base de EPDM, utilizada como material dielétrico de um cabo 138 kV. Esta pode ser devida à imperfeição da dispersão dos ingredientes e, também, às alterações na composição do composto e nas suas propriedades físicas (térmicas, de difusão,...), durante as etapas de preparação da mistura, processamento e reticulação.
- 2) As análises gravimétricas de parafina (destilada da borracha), revelam a existência de gradientes de concentração das zonas internas para as externas do dielétrico. São verificados teores inferiores aos da

formulação original variando entre -20% e -40%. As diferenças de massa da parafina são maiores nas regiões internas do cabo (próximo ao condutor) e nas regiões onde ocorrem as junções dos fluxos de polímero fundido (durante a extrusão), que haviam sido identificadas como as de maior frequência em descargas disruptivas. A espectrometria de massa dos destilados revela que a massa molar da parafina varia nas diferentes regiões do dielétrico, onde nas regiões externas a 0° e 90° há maior incidência de parafinas com menor massa (<408 u.m.a.).

- 3) A difusão do antioxidante no interior do dielétrico é inferida dos espectros fotoacústicos entre 300 e 360 nm, mas as leituras nessa faixa de comprimento de onda sofrem influência de outros componentes. As variações de sinal fotoacústico entre as distintas regiões do cabo chegam até 20%. A intensidade no sinal fotoacústico atribuível ao antioxidante diminui após várias etapas de processamento do composto.
- 4) O caulim, componente que representa cerca de um terço da massa do composto da borracha, foi monitorado via FRX através dos seus elementos constituintes silício e alumínio. Apresentou variações relativas de 5,7% (Si) e 4,9% (Al), entre os teores mínimos e máximos no interior do dielétrico. Análises termogravimétricas, com pirólise do composto, forneceram variações da mesma ordem de grandeza (5,6%).
- 5) As variações relativas dos sinais fotoacústicos atribuídas aos óxidos metálicos (ZnO, Pb₃O₄) no composto de borracha do cabo, foram de 13,8% e 8,7%, respectivamente. Por espectroscopia de emissão de raios-X (FRX), as análises elementares de Zn e Pb demonstram variações relativas de 3,6% e 3,1%, respectivamente. Estas discrepâncias são atribuídas ao fato de não ter utilizado o mesmo conjunto e tamanho de amostras. Ainda, FRX é um método mais absoluto do que EFA. As grandes diferenças observadas com EFA podem ainda ser atribuídas a variações nas propriedades térmicas do material, inclusive a matriz polimérica. Propriedades térmicas da matriz afetam o sinal de EFA mas não o de FRX. As amostras de borracha usadas em EFA tinham um décimo da superfície daquelas usadas em FRX; isto é, ao reduzir-se a superfície da amostra as heterogeneidades do material tornam-se mais evidentes.
- 6) As técnicas empregadas para identificar e monitorar os componentes de uma borracha após sua extrusão, revelaram um adequado conjunto metodológico. O desenvolvimento destas metodologias permite que sejam aplicadas em problemas similares, no estudo de outras misturas poliméricas complexas.

5 REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] BANDYOPADHYAY, P. K., et al. Detection and analysis of ageing and degradation of polyolefins: a review of methodologies. Polym. Plast. Technol. Eng., 24(2-3): 187-241, 1985.
- [2] MANO, E. B. Introdução a polímeros, S. Paulo, Ed. Edgard Blucher, 1985, p. 110.
- [3] MAZZEI, A. & PRIOLA, A. Elastomeri sintetici di uso generale. In: CIARDELLI, F. Macromolecole scienze e tecnologia. Pisa, Assoc. Ital. Sci. Tecn, delle Macromolecole - A.I.M., 1982, v.1, p. 557-63.
- [4] CESCO, S. The chemistry of unsaturated ethylene-propylene based terpolymers. J. Polymer Sci., Macromolecular reviews, v. 10, p. 1-230, 1975.
- [5] HATTORI, R. S., et al. Effect of molecular structure on dielectric properties of EPR. Pittsburgh, IEEE-1987 CEIDP Annual report, Oct. 1987.
- [6] OCCHINI, E. et al. Thermal, mechanical and electrical properties of EPR insulations in power cables. IEEE Trans. Power Appl. Sys., PAS 102(7): 1942-52, July 1983.
- [7] BARTOLI, J. R. et al. Degradação térmica de polímeros dielétricos. Anais do Zol. CBECIMAT. USEC, Florianópolis, p. 97-100, Dez. 1986.
- [8] TANAKA, J. Insulation ageing studies by chemical characterization. IEEE Trans. on Electr. Insulation, EI-15(3): 201-05, June 1980.
- [9] SCHNABEL, W., Polymer degradation. principles and practical application, Munchen, Hanser Inst., 1981, p. 25-63, 186-195.
- [10] GRASSIE, N., The application of some modern analytical techniques to thermal degradation studies. British polymer journal, v. 16: 244-52, Dec. 1984.
- [11] TAREIEV, M. B. Física de los materiales dieléctricos, Moscow, editorial MIR, 1978, p. 474.
- [12] BLYTHE, A. R. Electrical properties of polymers, Oxford, Cambridge Univ. Press, 1979, p. 185.
- [13] SANDROLINI, F. Proprietà elettriche dei polimeri. In: CIARDELLI, F. Macromolecole scienza e tecnologia. Pisa, A.I.M., 1982, v.2, p. 362-97.

- [14] NELSON, J. K. Breakdown strength of solids. In: BARTNIKAS, R. & EICHHORN, R. M. Electrical properties of solid insulating materials: molecular structure and electrical behavior. Philadelphia, ASTM Tech. Publ. 783, 1983, v.2 (part A), p. 445-520.
- [15] FISCHER, P. Dielectric breakdown phenomena in polymers. In: Seamor, D.A. Electrical properties of polymers, New York, Academic press, 1982, p. 319-64.
- [16] ALMEIDA, G. R. de et al. Topological mapping of disruptive discharges in extruded dielectric - Part I: Mapping of the discharge path. IEEE - 1987 CEIDP. Annual report, Pittsburgh, Oct. 1987.
- [17] ALMEIDA, G. R. de et al. Estatística de Gauss aplicada no mapeamento de descargas disruptivas. In: Seminário sobre modelos estatísticos em ciência dos materiais, S. Paulo, Pirelli S/A - USP (Poli e IME), p. 167-79, Nov. 1985.
- [18] AUGOOD, D. R. A "new" crosslinking process for extruded dielectric cable. IEEE Trans. Power App. Systems, PAS-101(3): 509-18, Mars 1982.
- [19] SEYMOUR, D. C. & KRICK, D. Power cable vulcanization without steam. Elastomerics, p. 32-37, Mars 1979.
- [20] POLLARD, D. Cables. In: BLOW M. C. & HEPBURN, C. Rubber technology and manufacture. London, Butterworth Sci., 2nd. ed., 1982, p. 485-504.
- [21] TANAKA, T. & GREENWOOD, A. Advanced power cable technology, present and future. Boca Raton (Florida), CRC press Inc., 1983, v.2, p. 1-53.
- [22] BARTNIKAS, R. & EICHHORN, R. M. Elec. prop. solid insul. mat.: molec. struc. and electr. behavior. Philadelphia, ASTM Tech. Publ. 783, 1983, v.2 (part A), p. 716.
- [23] PHILLIPS, P. J. Morphology and molecular structure of polymers and their dielectric behaviour. In: BARTNIKAS, R. & EICHHORN, R. M. Elec. prop. solid insul. mat.: molec. struct. and elec. behavior, Philadelphia, ASTM Tech. Publ. 783, 1983, v. 2 (part A), p. 119-238.
- [24] OLABISI, O. et al. Polymer-polymer miscibility, New York, Academic Press, 1979, p. 19-20.
- [25] FRISSELL, J. W., Fillers. In: H. F. Mark, Encyclopedia of polymer science and technology, New York, W.S. Interscience, 1966, v. 6, p. 740-58.
- [26] SMITH, R. D. Blue book 1985 - materials, compounding ingredient and machinery for rubber, Akron, Lippincot & Peto Inc., 1985.

- [27] KATZ S. H. & MILEWSKI. Handbook of fillers and reinforcements for plastics, New York, Van Nostrand Reinhold Co., 1978.
- [28] BABBIT, O. R. The Vanderbilt rubber handbook, New York, R.T. Vanderbilt Co. Inc., 1978, p. 525-533.
- [29] WHITLOCK, H. K. Un nuovo polimero EPDM per l'isolamento di cavi a media/alta tensione. L'industria della gomma, 25(2): 31-2, Feb. 1981.
- [30] BROWN, E. H., Zinc oxide, properties and applications, New York, Int. lead zinc research organiz., 1976, p. 215.
- [31] MAASSEN, C.G. et al. Antioxidants. In: H. F. Mark. Encyclopedia of polymer science and tech., New York, Interscience Pub. (J. W. & S.) 1967, v. 2, p. 171.
- [32] RAFF V. A. R. Ethylene Polymers. In: H. F. Mark. Encyclopedia of Polym. Sci. & Tech., New York, Interscience Pub. (J. W. & S.), v. 6, p. 275-385.
- [33] MAGELI L. O. & KOLCZYNSKI R. J. Peroxy Compounds. In: H. F. Mark. Encyclopedia of Polym. Science & Technology, New York, Intersc. Pub. (J. W. & S.) 1967, v. 9, p. 814-836.
- [34] SEANOR, D. A. Electrical conduction in polymers. In: _____. Electrical properties of polymers. New York, Academic press, 1982, p. 1-58.
- [35] EWING W. G. Métodos instrumentais de análise química, [Instrumental methods of chemical analysis]. S. Paulo, Ed. Edgard Blucher, 1985, v. 1, p. 295.
- [36] TERTIAN R. & CLAISSE F. Principles of quantitative X-ray fluorescence analysis, London, Heyden & Son Ltd., 1982, p. 382.
- [37] RUDENWICZ P. & MUNSON B. Determination of additives in polypropylene by selective chemical ionization mass spectrometry, Analytical Chemistry, 58(2): 358-361, Feb. 1986.
- [38] YOSHIKAWA T. et al. The rapid identification method of additives in polypropylene by mass spectrometry, Journal of Applied Polymer Science, 15: 2065-2072, 1971.
- [39] LATTIMER, R. P. et al. Characterization of low molecular weight polymers by liquid chromatography and field description mass spectrometry. Anal. Chem., 51(8): 1293-96, July 1979.
- [40] ROSENCWAIG A. Photoacoustics and photoacoustic spectroscopy. New York, John Wiley & Sons, 1980, p. 307.

- [41] ABU-ZEID, M. E. et al. Thermal degradation of butadiene-styrene based rubber, J. Appl. Polym. Sci., 31: 1575-1583, 1986.
- [42] BARTOLI, J. R. et al. Monitoramento de ingredientes em compostos poliméricos utilizando a espectroscopia fotoacústica, Brasília, Anais da 39a. Reunião anual da SBPC, Jul. 1987.
- [43] VIDRINE, D. W. & LOWRY, S. R. Photoacoustic fourier transform IR spectroscopy and its application to polymer analysis. In: CRAVER, D. C. Polymer characterization spectroscopic, chromatographic, and physical instrumental methods. Adv. in chem. series 203, ACS, Washington (DC), 1983, p. 595-613.
- [44] ABOU-SHABAN R. A. et al. Thermal analysis of dielectric insulation, EPR and XLPE decomposed in a Nitrogen atmosphere. Polymer engineering and science, 16(8): 544-551 Aug. 1976.
- [45] CRAVER, D. C., Polymer characterization: spectroscopic, chromatographic and physical instrumental methods. Washington (DC). Adv. in chem. series 203, Am. Chem. Soc., 1983, p. 773.
- [46] WENDLANDT Wm. W. Thermal methods of analysis, New York, John Wiley & Sons, 1974, 2nd. ed., p. 6-129.
- [47] MARCHESINI G. & GAZZANA-PRIAROGGIA P. Ethylene-propylene copolymers for insulating and sheathing electric cables. In: 4th Rubber Technology Conference, London, 1962, p. 1-10.
- [48] VAIDYA, U.I. Flame retardated EPDM integral insulation jacket compositions with excellent heat resistance and electrical stability. J. of Elastomers and Plastics, 11: 37-57, Jan. 1979.
- [49] SPENADEL, L. & MURPHY, J. J. Molded electrical connectors made of EPDM. Rubber Age, 106(8): 26-23, Aug. 1974.
- [50] BLODGETT, R. B. Ethylene propylene rubber and crosslinked polyethylene as insulations for 90°C rated medium voltage cables. Rubber chemistry and technology, 52: 410-23, May/June 1979.
- [51] KING, S. Y. & HALFTER, N. A. Underground power cables. New York, Longman Inc., 1982, p. 1-176.
- [52] BROWN, M. Performance of ethylene-propylene rubber insulation in medium and high voltage power cable. S. Francisco, IEEE Power Engineering Soc. 1982 - Summer Meeting, 82 M375-4, 1982.

- [53] EICHHORN M. R. A critical comparison of XLPE and EPR for use as electrical insulation on underground power cables, IEEE-Trans. Electr. Ins., EI-16(6): 469-482, Dec. 1981.
- [54] SMITH W. C. & NEWMAN N. F. EPM & EPDM for wire & cable. Rubber world, 79-89, Jan. 1966.
- [55] OCCHINI, E. et al. Self-contained oil filled cable systems for 750 and 1.100 kV design and tests. Paris, paper 21-22 CIGRE, 1974.
- [56] LIMA, A. J. O et al. Cabo EPR 138 kV - CELESC. Sto. André. Rel. interno Pirelli (RT 357/249), Nov. 1987.
- [57] HATTORI, S. R. & ALMEIDA, G. R. de. Rigidez dielétrica de materiais poliméricos em modelos planos. Florianópolis, In: Zo. CBECIMAT, USFC, p. 93-96, Dez. 1986.
- [58] TAGER A. Physical Chemistry of Polymers, Moscou. MIR publ., 2nd. ed., 1978, p. 642.
- [59] HENKEL, H. J. et al. Relationship between the chemical structure and the effectiveness of additives in inhibiting water-trees. IEEE Trans. Elec. Ins., EI-22(2): 157-61, Apr. 1987.
- [60] MEYRICK, T. J. & ASHWORTH, B. T. Antioxidants and antiozonants. In: BLOW, C. M. & HEPBURN, C. Rubber tech. and manuf. London, Butterworth Sci, 2nd. ed., 1982, p. 243-50.
- [61] DEL MONTE, E. & VENOSTA, C. Materie termoplastiche. In: CIARDELLI, F. Macromolecole scienza e tecnologia. Pisa, A.I.M., 1982, v. 1, p. 686-709.
- [62] CAMINO, G. Reazioni di degradazione. In: CIARDELLI, F. Macro. Sci. e Tecn. Pisa, A.I.M., v. 1, 1982, p. 441-55.
- [63] MORRELL, S. H. The chemistry and technology of vulcanization. In: BLOW, C. M. & HEPBURN, C. Rubber tech. and manuf. London, Butterworth Sci., 2nd. ed., 1982, p. 171-201.
- [64] BLASS, A. Processamento de polimeros. Florianópolis, Ed. da UFSC, 1985, p. 192-220.
- [65] MEYRICK, T. J. & ASHWORTH, B. T. Special purpose additives (coupling agents). In: BLOW, C.N. & HEPBURN, C. Rubber tech. and manuf. London, Butterworth Sci., 2nd. ed., 1982, p. 254.
- [66] MARUCCI, G. Reologia (modelli). In: CIARDELLI, F. Macromolecole scienza e tecnologia. Pisa, A.I.M., 1982, v. 2, p. 503-10.

- [67] PEZZIN, G. & MARUCCI, G. Reologia (fenomenologia). In: CIARDELLI, F. Macromolecole scienza e tecnologia. Pisa, A.I.M., 1982, v.2, p. 511-16.
- [68] LENK, R. S. Polymer rheology. London, App. Sci. Publ., 1978, p. 87-112.
- [69] SCHOLTENS, B. J. R. Linear thermoviscoelasticity and characterization of noncrystalline EPDM rubber networks. J. of Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed., 22: 317-344, 1984.
- [70] VAN DER BIE, G. J. et al. Ethylene-propylene rubbers - EPM and EPDM. In: BLOW, C. M. & HEPBURN, C. Rubber tech. and manuf. London, Butterworth Sci., 2nd. ed., 1982, p. 108-113.
- [71] ELIAS, H. G. Macromolecules, synthesis, materials and technology. New York, Plenum press, 2nd. ed., 1984, v. 2, p. 1123-239.
- [72] GALLI, P. et al. New trends in the field of propylene based polymers. Polym. Journ., 17(1): 35-55, 1985.
- [73] JACQUES, J. E. Principles of compounding. In: BLOW, C. M. & HEPBURN, C. Rubber tech. and manuf. London, Butterworth Sci., 2nd. ed., 1982, p. 367-403.
- [74] SCHEFFE, H. The simplex _-centroid design for experiments with mixtures. J. Royal Statistical Soc., series B, 25: 235-263, 1965.
- [75] SIMMONS, D. N. & HEPBURN, C. Non-black fillers and colouring material. In: BLOW, C. M. & HEPBURN, C. Rubber tech. and manuf. London, Butterworth Sci., 2nd. ed., 1982, p. 218-27.
- [76] WASHABAUGH, F. J. Performance of surface modified kaolins in EPDM rubbers. Rubber World, v. 197: 27-32, Oct. 1987.
- [77] GIULIANI, G. P. Comportamento reale degli elastomeri. In: CIARDELLI, F. Macromolecole scienza e tecnologia. Pisa, A.I.M., 1982, v. 2, p. 473-89.
- [78] HORN, J. B. Carbon blacks. In: BLOW, C. M. & HEPBURN, C. Rubber tech. and manuf. London, Butterworth Sci., 2nd. ed., 1982, p. 202-218.
- [79] MISTRALI, F. & ARCOZZI, A. Trasformazione e vulcanizzazione degli elastomeri: aspetti chimici e tecnologici. CIARDELLI, F. Macromolecole scienza e tecnologia. Pisa, A.I.M., 1982, v. 1, p. 721-52.
- [80] HAN, J. K. et al. Loss of 2-tertiary-butyl-4-methoxy phenol (BHA) from high-density polyethylene film. Polymer Engineering and Science, 127(13): 934-38, July 1987.

- [81] ANDREB', B. et al. Diffusion losses of additives in polymeric cable insulations. Montreal IEEE Int. Symp. Electr. Insul., p. 56-67, June 1984.
- [82] SCHOENBECK, M. A. Compounding sulfur-curable EPR with fillers and plasticizers. Rubber Age, 92(1); 75-79, Oct. 1962.
- [83] LACOSTE, J. et al. Moolielization of photocatalized oxidation of polyolefins. II. ZnO and TiO_2 photocat. decomp. of tert-Butyl Hydroperoxide and atactic PP Hydroperoxides. J. Polym. Sci. - Polym. Chem. Ed., 22: 3885-893, 1984.
- [84] HERTZ, D.L. Curing rubber. Chem. tech., p. 444-47, July 1986.
- [85] GHASSEMI MAHIDASHT et al. Effect of trace fillers on radiation crosslinking of polyethylene. Radiat. Phys. Chem., 25(1-3): 349-357, 1985.
- [86] GHASSEMI MAHIDASHT et al. Enhanced formation of free radicals in irradiated LDPE containing ZnO. Radiat. Phys. Chem., 29(1): 45-49, 1987.
- [87] PICKUP, B. & HOLT, B. Plasticizers, softners and extenders. In: BLOW, C. M. & HEPBURN, C. Rubber tech. and manuf. London, Butterworth Sci, 2nd. ed., 1982, p. 231-234.
- [88] SCHOLTENS, B. J. R. et al. Crystallization in stretched and unstretched EPDM elastomers. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 22: 1223-38, 1984.
- [89] LEM, K-W. & HAN, C. D. Rheological properties of polyethylenes' modified with dicumyl peroxide. J. Appl. Polym. Sci., 27(4): 1367-83, 1982.
- [90] MUCIGROSSO, J. J. & PHILLIPS, P. T. Coating and Plastics Preprints, 38: 424, 1978, apud ref. [22], p. 205-6.
- [91] EICHHORN, R. M. Treeing in solid organic dielectric materials. In: BARTNIKAS, R. & EICHHORN, R. M. Elec. prop. solid insul. mat.: molec. struct. and elec. behavior, Philadelphia, ASTM Tech. Publ. 783, 1983, v. 2 (part A), p. 355-435.
- [92] WAGNER, H. 7 WARTUSCH, J. IEEE Trans. on Elec. Insul., EI-12: 395-401, 1977, apud ref. [22], p. 359.
- [93] PEZZIN, G. Viscoelasticità. In: CIARDELLI, F. Macromolecole scienza e tecnologia. Pisa, A.I.M., 1982, v. 2, p. 490-502.

- [94] MUCHA, M. Effect of morphology on thermooxidation process of semicrystalline polymers. Morphology of polymers, Berlin, Walter de Gruyter & Co., p. 563-9, 1986.
- [95] BILLINGHAM, N. C. et al. Polymer Preprints, 18: 476-79, 1977 apud ref. [22], p. 165-66.
- [96] MUCIGROSSO, J. & PHILLIPS, P. J. The morphology of cross-linked polyethylene insulation. IEEE Trans. Electr. Insul., EI-13(3): 172-78, June 1978.
- [97] PHILLIPS, P.J. Morphological studies of XLPE cable insulation. EPRI Symp. on solid dielec. appl. to electr. power ind., Monterrey, 1979, apud ref. [22], p. 226.
- [98] HOLMSTRON, A. & SORVIC, E. M. J. Appl. Polym. Sci., 18: 3153, 1974, apud ref. [1], p. 227.
- [99] BEACHELL, H. C. & TARBET, G. W. J. Polym. Sci., 45: 451, 1960, apud ref. [1], p. 215.
- [100] ADAMS, J. H. J. Polym. Sci. Part A-1, 8: 1077, 1970, apud ref. [1], p. 215-16.
- [101] WAKE, W. C. et al. Analysis of rubber and rubber-like polymers. Essex (Engl.), Applied science publ., 3rd. ed., 1983, p. 202-20.
- [102] EWING, G. W. Métodos instrumentais de análise química [Instrumental methods of chemical analysis]. S. Paulo, Ed. Edgard Blucher, 3a. reimp, 1985, v. 2, p. 295.
- [103] ROSENCWAING, A. A new tool for investigation of solids. Anal. Chem., 47(6): 592A-602A, May 1975.
- [104] CESAR, C. L., et al. Optical absorption measurements in a new composite material by combined PAS and beam transmission techniques. J. Appl. Phys. 57(9): 4431-4436, May 1985.
- [105] TORRES-FILHO, A et al. Photoacoustic monitoring of adhesive curing. J. Appl. Polym. Sci., 35(01): 103-114, Jan. 1988.
- [106] VARGAS, H. et al. On the use of PAS for investigating adulterated or altered powdered coffee samples. J. Agric. and Food Chem., 32(6): 1355-8, 1984.
- [107] URBAN, M. W. PAS-FTIR: A new method for characterization of coatings, J. Coatings Technology, 59(745): 29-34, Feb. 1987.
- [108] SALIM, M. S. et al. Applications of PAS to UV curable systems. Polym. Print Colour Journal, 176(4171): 528-34, July 1986.

- [109] ABU-ZEID, M. E. et al. Mechanical degradation of PVC films monitored by PAS. *J. Appl. Polym. Sci.*, 30: 3791-3800, 1985.
- [110] ABU-ZEID, M. E. et al. Photoacoustic study of thermal degradation of polyurethane. *J. Appl. Polym. Sci.*, 28: 2317-24, 1983.
- [111] SILVERSTEIN, R. M. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos [organic compounds spectrometric identifications]. Rio de Janeiro, Ed. Guanabara 2, 3a ed., 1979, p. 5-33.
- [112] ADAMS, R. E. Positive and negative chem. ioniz. pyrolysis mass spectrom. of polymers. *Anal. Chem.* 55(2): 414-16, Feb. 1983.
- [113] MOISEEV, V.D. *Sov. Plast.*, 12: 6, 1974, apud ref. [1], p. 218.
- [114] TSUCHIYA, Y. & SUMI, K. *J. Polym. Sci., Part A-1*, 7:1599, 1969, apud ref. [1], p. 218.
- [115] WOLTER, K. D. et al. *Org. Coat. Plat. Chem. Prepr.*, 42: 606, 1980, apud ref. [1], p. 218.
- [116] IRING, M. et al. *J. Polym. Sci., Polym Symp.*, 57: 55, 1976, apud ref. [1], p. 219.
- [117] TURI, E. A. Thermal characterization of polymeric materials. New York, Academic Press, Inc., 1981, p. 845-909.
- [118] PETROVIC, Z. S. Reliability of methods for determination of kinetic parameters from TGA and DSC measurements. *J. Appl. Polym. Sci.*, 32: 4353-67, 1986.
- [119] SZEKELY, T. et al. Description of the thermal degradation of polymers and copolymers by the use of complex thermal analysis. *J. Polym. Sci.: Polym Symp.* 67, p.115-131, 1980.
- [120] HARTMANN, B. & WARFIELD, R. W. Electrical resistivity correlations in rigid and plasticized polymers. *J. Polym. Sci.: Part B, Polym Phys.* 24: 877-883, 1986.
- [121] WINTLE, H. J. Conduction processes in polymers. In: BARTNIKAS, R. & EICHHORN, R. M. Elec. prop. solid insul. mat.: molec. struct. and elec. behavior, Philadelphia, ASTM Tech. Publ. 783, 1983, v. 2 (part A), p. 239-354.
- [122] IEDA, M. Electrical conduction and carrier traps in polymeric materials. *IEEE Trans. on Electr. Insul.* EI-19(3): 162-77, June 1984.

- [123] IEDA, M. et al. Electrical conduction and chemical structure of insulating polymers. IEEE Trans. Electr. Insul. EI-21(3): 301-6, June 1986.
- [124] ELIAS, H. G. Macromolecules, structure and properties. New York, Plenum Press, 2nd. ed., v. 1, 1984, p. 479-492.
- [125] MIYAMOTO, T. & SHIBAYANA, K. J. Appl. Physics, 44: 5372-76, 1973, apud ref. [22], p. 309.
- [126] BAIRD, M. E. Reviews of modern physics, 40: 219-27, 1968, apud ref. [22], p. 308.
- [127] SAZHIN, B. I. & PODOSENOVA, N.G. Soviet Physics-Solid State, 6: 1755-57, 1965, apud ref. [22], p. 310.
- [128] SAWA, G. Electronics letters, 10: 50-51, 1974, apud ref. [22], p. 310.
- [129] VANDERSCHUEREN, J. & LINKENS, A. J. Appl. Physics, 49: 4195-4205, 1978, apud ref. [22], p. 340.
- [130] BARTNIKAS, R. Dielectric loss in solids. In: BARTNIKAS, R. & EICHORN, R. M. Elec. prop. solid insul. mat.: molec. struct. and elec. behavior, Philadelphia, ASTM Tech. Publ. 783, 1983, v. 2 (part A), p. 8-34.
- [131] JANG, Y.T. & PHILLIPS, P.J. Dielectric loss behavior of cross-linked polyethylene and analog materials. J. Appl. Polym Sci., 28: 1137-47, 1983.
- [132] IEDA, M. Dielectric breakdown process of polymers. IEEE Trans. Electr. Insul. EI-15(3): 206-24, June 1980.
- [133] IEDA, M. et al. Procc. Int. Symp. High Voltage Eng. Zurich, 1975, apud ref. [22], p. 497.
- [134] YAHAGI, K. IEEE Trans. Electr. Insul. EI-15: 241-249, 1980, apud ref. [22], p. 498.
- [135] INUIISHI, Y. IEEE Trans. Electr. Insul. EI-15: 139-151, 1980, apud ref. [22], p. 498.
- [136] NITTA, Y. & FUKAGAWA, H. IEEE Trans. Electr. Insul. EI-13: 62-63, 1978, apud ref. [22], p. 500.
- [137] COSTA NETO, P. L. de O. Estatistica. S. Paulo, Ed. Edgard Blucher, 2a. reimp., 1981, p. 263.
- [138] BURY, V. K. Statistical models in applied science, New York, John Wiley & Sons, 1975.

- [139] OWEN, L. D. The design and analysis of industrial experiments. New York, Longman, 2nd. ed., 1979, p. 247-365.
- [140] DRIOLI, E. Diffusione nei polimeri. In: CIARDELLI, F. Macromolecole scienza e tecnologia. Pisa, A.I.M., 1982, v.2, p. 398-411.
- [141] DANIEL, V. V. Dielectric relaxation. London, Academic Press, 1967, p.203-208.
- [142] ZELLER, H. R. Breakdown and prebreakdown phenomena in solid dielectrics. IEEE Trans. Electr. Insul., EI-22(2): 115-122, April 1987.
- [143] NIEMEYER, L. et al. Fractal dimension of dielectric breakdown. Phys. Rev. Lett., 52: 1033-1036, 1984.