

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MATERIAIS PARA
ENGENHARIA

Síntese sustentável, caracterização físico-química e estudo das propriedades mecânica e elétrica de polímeros de óleo de soja e suas formulações com a borracha de silicone.

Tessa Martins de Carvalho Carneiro

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MATERIAIS PARA
ENGENHARIA

Tessa Martins de Carvalho Carneiro

Síntese sustentável, caracterização físico-química e estudo das propriedades mecânica e elétrica de polímeros de óleo de soja e suas formulações com a borracha de silicone.

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em materiais para engenharia como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Materiais para Engenharia

Área de Concentração: Não metais

Orientador: Prof. Dr. Alvaro Antonio Alencar de Queiroz

Março de 2018

Itajubá-MG

Á minha querida mãe, Mônica.

Agradecimentos

Agradeço inicialmente à minha querida avó, Dona Titi, que sempre zelou por todos nós e insistentemente pediu a Deus que me desse forças e sabedoria para atingir meus objetivos na vida acadêmica, à Deus, que ouviu cada pedido e que me permitiu chegar a este momento. À minha mãe Mônica por acreditar na minha caminhada e escutar atentamente com o que eu estava trabalhando e demonstrar um orgulho imenso, mesmo não entendendo quase nada do que ouvia.

Ao Zeus por estar ao meu lado todo esse tempo, por me ajudar com cada gráfico, cada formatação e cada momento de ansiedade. Por me ajudar a manter o foco e me descontraír sempre que necessário. Obrigada por tornar a caminhada mais leve e divertida, meu amor!

Ao Thiago, pela companhia durante o trabalho, pela ajuda com os milhares de planilhas que facilitaram imensamente o caminho durante o tratamento dos dados. À Francine, por estar sempre presente e ser sempre tão solícita quando se tratava de burocracia. Aos dois agradeço principalmente pela presença constante e amizade conquistada durante estes anos! Agradeço também a Letícia, Priscila e Rochelly, pelos cafés e momentos de descontração.

Ao LAT-EFEI pelo apoio durante o trabalho, por disponibilizar os equipamentos e apoio financeiro necessário para a realização desse trabalho.

À professora Dra. Jayne Barbosa, do departamento de química da USP Lorena pelas análises via RMN.

À professora Dra. Márcia Gomes de Oliveira, do Instituto nacional de tecnologia pelo auxílio na confecção dos corpos de prova de silicone.

À HVEX pelas medidas elétricas.

À capes pelo auxílio financeiro concedido.

Por fim e o mais importante, agradeço ao meu orientador professor Dr. Alvaro Antonio Alencar de Queiroz, pelos ensinamentos ao longo do caminho, pela paciência com cada dúvida e por acreditar tanto em mim.

Resumo

O crescente aumento da utilização da energia elétrica no último século demanda a crescente utilização de isoladores poliméricos (IP) para o isolamento das partes da linha de transmissão com diferença de potencial elétrico em relação à terra ou outro condutor além de se evitar que correntes elétricas circulem entre as partes isoladas. Devido ao fato dos IP diminuírem os custos em projetos de linhas de transmissão espera-se que sua utilização aumente significativamente nas próximas décadas. Atualmente o desenvolvimento de novos materiais está fortemente dirigido para a busca do desenvolvimento sustentável, caracterizado por suprir as necessidades tecnológicas da geração de energia atual sem comprometer a capacidade de atender às gerações futuras. Nesse contexto, a utilização de matérias-primas renováveis torna-se uma vertente importante no desenvolvimento de IP para a elétrica de potência. Visando atender essas demandas do mundo moderno, este trabalho teve o objetivo de sintetizar e caracterizar formulações de borracha de silicone (SiR) ecologicamente corretas para a IP. O óleo de soja foi escolhido para a síntese do polímero verde acrilado com HEMA (PVH), já que o Brasil é o segundo maior produtor deste óleo de fonte renovável no mundo. Através de técnicas de caracterização físico-química como teor de gel, espectrofotometria no infravermelho, análises térmicas e ressonância magnética nuclear, o PVH contendo 35% de HEMA em sua formulação e utilizando 50kGy de raios gama (PVH 3550) se mostrou mais estável e foi escolhido como a formulação mais adequada para a adição às borrachas de silicone (SiR) comerciais W (SiRW) e B (SiRB). A mistura do PVH às SiR resultou em misturas poliméricas mais hidrofóbicas, e mais resistentes mecanicamente e ao calor do que as SiR's comerciais. Quanto às caracterizações elétricas, o PVH 3550 apresentou alta rigidez dielétrica e resistência ao trilhamento elétrico. Os resultados obtidos nesse trabalho permitem concluir que as formulações desenvolvidas a partir do PVH possuem potencial para ser utilizado na fabricação de isoladores poliméricos para a utilização em redes de alta tensão.

Palavras chave: Polímero Vegetal, Isoladores Poliméricos, Polímero de óleo Soja, Trilhamento Elétrico, Arborescência.

Abstract

The increasing use of electric energy in the last century demands the increasing use of polymeric insulators (IPs) in order to isolate parts of the transmission line with difference of electric potential in relation to the earth or other conductor in addition to avoiding that electrical currents circulate between the isolated parts. Due to the fact that IPs reduce costs in transmission line projects, it is expected that their use will increase significantly in the coming decades. Currently the development of new materials is strongly directed towards the pursuit of sustainable development, characterized by meeting the technological needs of the current power generation without compromising the ability to serve future generations. This way, the use of renewable raw materials becomes an important aspect in the development of IP's for the electric power. In order to meet the demands of the modern world, this work had the objective of synthesizing and characterizing ecologically correct silicone rubber (SiR) formulations for IP. Soybean oil was chosen for the synthesis of green polymer acrylated with HEMA (PVH), since Brazil is the second largest producer of this renewable source oil in the world. By using physicochemical characterization techniques such as gel content, infrared spectrophotometry, thermal analysis and nuclear magnetic resonance, the PVH containing 35% HEMA in its formulation and using 50kGy of gamma rays (PVH 3550) was shown to be more stable and was chosen as the most suitable formulation for the addition to commercial silicone rubbers (SiR) W (SiRW) and B (SiRB). The mixture of PVH in SiR's resulted in more hydrophobic polymer mixtures, and more mechanically and heat resistant than commercial SiR's. Regarding the electrical characterization, the PVH 3550 showed high dielectric strength and resistance to electrical treeing. The results obtained in this work allow to conclude that the formulations developed from PVH have good potential to be used in the manufacture of polymeric insulators for power electric.

Keywords: Green Polymer, Polymeric Insulators, Soybean Oil Polymer, Electrical Treeing, Arborescence.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A _A	Área da banda amorfa
A _{Cr}	Área da banda cristalina
B2	Borracha de silicone da marca B contendo 2% de PVH
B10	Borracha de silicone da marca B contendo 10% de PVH
B20	Borracha de silicone da marca B contendo 20% de PVH
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
E	Módulo de elasticidade
E _a	Energia de ativação
FTIR	Infravermelho via transformada de Fourier
HEMA	Metacrilato de 2-hidroxietila
HDPE	Polietileno de alta densidade
IC%	Índice de cristalinidade
Pd	Polimerização direta
PDMS	Polidimetilsiloxano
PV	Polímero verde
PVH	Polímero de óleo de soja contendo metacrilato de 2-hidroxietila
PVH 1050	Polímero de óleo de soja contendo 10% de metacrilato de 2-hidroxietila e sintetizado usando 50kGy de radiação
PVH 10100	Polímero de óleo de soja contendo 10% de metacrilato de 2-hidroxietila e sintetizado usando 100kGy de radiação
PVH 3550	Polímero de óleo de soja contendo 35% de metacrilato de 2-hidroxietila e sintetizado usando 50kGy de radiação
PVH 35100	Polímero de óleo de soja contendo 35% de metacrilato de 2-hidroxietila e sintetizado usando 100kGy de radiação

OS	Óleo de soja
OSE	Óleo de soja epoxidado
RMN	Ressonância magnética nuclear
SiR	Borracha de silicone
SiRB	Borracha de silicone da marca B
SiRW	Borracha de silicone da marca W
SiR/PVH	Borracha de silicone contendo o polímero verde
SiRB/PVH	Borracha de silicone B contendo o polímero verde
SiRW/PVH	Borracha de silicone W contendo o polímero verde
tg	Transição vítrea
TGA	Termogravimetria
Tm	Temperatura de máxima degradação
Tx	Taxa de aquecimento
W10	Borracha de silicone da marca W contendo 10% de PVH
W20	Borracha de silicone da marca W contendo 20% de PVH
γ_c	Energia de superfície
γ_L	Tensão superficial
ε	Alongamento máximo
σ	Tensão de ruptura

Sumário

1.1 RELEVÂNCIA DO TEMA	1
1.2 OBJETIVOS.....	3
1.2.1 OBJETIVOS GERAIS	3
1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO.....	4
2.1 APLICAÇÃO DOS POLÍMEROS NO SETOR ELÉTRICO.....	5
2.2 COBERTURA ELÉTRICA.....	7
2.2.1 BORRACHAS DE SILICONE (SiR).....	8
2.3 ENVELHECIMENTO E DEGRADAÇÃO	9
2.3.1 TRILHAMENTO ELÉTRICO	9
2.3.2 ARBORESCÊNCIA ELÉTRICA.....	10
2.4 A QUÍMICA DO DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL (GREEN CHEMISTRY)	13
2.5 ÓLEOS VEGETAIS: PROCESSOS DE EXTRAÇÃO, REFINO E COMPOSIÇÃO QUÍMICA.....	16
2.5.1 EXTRAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS.....	16
2.5.2 REFINO DE ÓLEOS VEGETAIS.....	17
2.5.3 COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS ÓLEOS VEGETAIS	18
2.6 PRODUÇÃO DE POLÍMEROS VERDES A PARTIR DE ÓLEOS VEGETAIS.....	20
2.6.1 PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS	22
2.6.1.1 Polimerização direta	23
2.6.1.2 Modificação química e polimerização.....	24
2.7 POLÍMEROS ANFIFÍLICOS.....	26
3.1 SÍNTESE DO POLÍMERO VEGETAL.....	28
3.1.1 REAÇÃO DE EPOXIDAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA	28
3.1.2 REAÇÃO DE ACRILAÇÃO DO OSE COM METACRILATO DE 2-HIDROXIETILA (HEMA)	30
3.1.3 PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO DE OSE-HEMA UTILIZANDO O PROCESSO RADICALAR VIA RADIAÇÃO IONIZANTE (RAIOS GAMA).....	31
3.2 OBTENÇÃO DA MISTURA POLIMÉRICA SiR/PVH.....	34
3.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS FORMULAÇÕES OBTIDAS.....	36
3.3.3. ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA INTENSIDADE DA RADIAÇÃO IONIZANTE E DA CONCENTRAÇÃO DE HEMA NA CRYSTALINIDADE DO POLÍMERO VERDE.	38
3.3.4. ANÁLISE ESTRUTURAL DOS POLÍMEROS PVH NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	39
4.3.4. ANÁLISE ESTRUTURAL DO SiR/PVH ATRAVÉS DA ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO ...	40

4.3.5.	ANÁLISE ESTRUTURAL DO PVH ATRAVÉS DA RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	40
4.3.6.	ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DO PVH E SiR/PVH.....	41
4.3.7.	ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA DA MISTURA SiR/PVH	42
4.4.	AVALIAÇÃO CINÉTICA DAS TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO DE FASE DOS POLÍMEROS PVH, SiR E SiR/PVH ..	42
4.5.	ANÁLISE DA MOLHABILIDADE DE PVH E SiR/PVH	44
3.6.	ANÁLISE DA VARIAÇÃO MÓDULO DE ELASTICIDADE DO SiR/PVH RELATIVAMENTE AO SiR	45
3.7.	ANÁLISE DA RESISTIVIDADE DE SiR E SiR/PVH	45
3.8.	ANÁLISE DE RESISTÊNCIA AO TRILHAMENTO ELÉTRICO	46
4.1.	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO PVH.....	47
4.1.1.	ANÁLISE ESTRUTURAL DOS POLÍMEROS PVH ATRAVÉS DA TÉCNICA DE FTIR.....	56
4.1.2.	ANÁLISE ESTRUTURAL DOS POLÍMEROS PVH ATRAVÉS DA TÉCNICA DE RMN.....	59
4.1.3.	AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO TÉRMICA DO PVH.....	64
4.2.	ANÁLISES FÍSICO QUÍMICAS DA SiR/PVH	73
4.2.1.	ANÁLISE ESTRUTURAL DA MISTURA SiR/PVH NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	73
4.2.2.	COMPARAÇÃO DA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DO SiR E SiR/PVH	76
4.2.3.	ANÁLISE DA TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA DO SiR/PVH.....	86
4.2.4.	ANÁLISE DA MOLHABILIDADE DE SiR/PVH	89
4.3.	ANÁLISE DA VARIAÇÃO MÓDULO DE ELASTICIDADE DO SiR/PVH QUANDO COMPARADO À SiR.....	92
4.4.	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA SiR/PVH	99
4.4.1.	MEDIDAS DE RESISTIVIDADE DO SiR/PVH.....	99
4.4.2.	ANÁLISE DE RESISTÊNCIA AO TRILHAMENTO ELÉTRICO	100
5.1.	CONCLUSÕES.....	107
5.2.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	109

1 Introdução

1.1 Relevância do tema

Em grande parte do mundo a energia elétrica é gerada em lugares afastados da civilização e deve ser transmitida para o consumidor. Desde os anos 50, a distribuição de energia também é feita através de redes compactas. Essas redes se caracterizam pela utilização de cabos cobertos por uma isolamento que permite que se situem a uma distância menor entre si do que os cabos em uma rede convencional. Estes cabos são separados por espaçadores poliméricos sustentados por um cabo de aço, que serve também de neutro e blindagem para o sistema.

Há mais de quatro décadas os materiais poliméricos começaram a substituir os materiais cerâmicos na confecção de isoladores de alta tensão. Esta escolha se deu principalmente por sua densidade muito menor do que a da porcelana, que leva à confecção de peças mais leves, acarretando em uma de instalação mais barata. Além disso, vantagens como a maior resistência à poluição e a facilidade de processamento também foram levadas em consideração.

Atualmente os polímeros utilizados para a confecção de isoladores são a borracha de silicone, borracha de etileno propileno, borracha de etileno propileno dieno e as blendas de silicone propileno dieno-silicone. Estes materiais, apesar das inúmeras vantagens, ainda apresentam falhas, devido ao seu

Introdução

Relevância do tema.

Estrutura do trabalho.

envelhecimento.

Quando se fala de envelhecimento, deve-se considerar a mudança de comportamento do material de acordo com o tempo, que pode levar a sua falha. Tais mudanças podem ocorrer devido a fatores externos ou internos como condições climáticas e condições ambientais ou internos, como a presença de contaminantes ou vazios no interior do material isolante. Esses contaminantes ou vazios presentes na isolação podem causar uma diferença de potencial entre dois ou mais pontos do material, levando ao início do trilhamento elétrico e da arborescência, que são importantes problemas a serem considerados.

O trilhamento se caracteriza pelo aparecimento de trilhas carbonizadas que se formam na superfície do isolamento, causando a erosão no cabo e conseqüentemente prejudicando o isolamento do sistema elétrico, já que os caminhos formados podem conduzir a corrente elétrica. Tal defeito pode ser visto na figura 1.1, que mostra a imagem gerada pela microscopia eletrônica na região onde ocorreu o trilhamento elétrico em um isolador de polietileno.

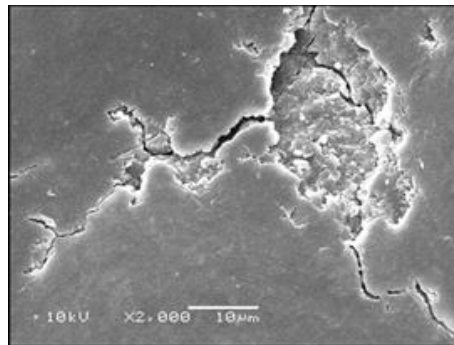


Figura 1.1. Imagem gerada pela microscopia eletrônica do polietileno após sofrer trilhamento (TELECO, 2014).

A arborescência é um fenômeno de pré-ruptura, que ocorre no interior da isolação e seu crescimento se dá na forma dos galhos de uma árvore (Figura 1.2) e o processo relativamente rápido pode levar entre alguns minutos ou poucas horas. Em materiais dielétricos este defeito ocorre devido às descargas internas capazes de gerar sobretensões no material. Estas descargas podem ocorrer devido a diferentes problemas na estrutura do material isolante, tais como a presença de contaminantes, ar, ou água capazes de mudar o comportamento dielétrico da região. Outras causas para a arborescência podem ser a decomposição térmica e a trinca por fadiga.



Figura 1.2. Arborescência elétrica (Adico, 2013).

Para evitar esses tipos de falha, hoje são utilizados aditivos que oferecem resistência ao trilhamento, tais como alumina e sílica. Há entretanto a necessidade de novos materiais que evitem o trilhamento de maneira mais eficaz e de forma ambientalmente correta.

Os polímeros verdes estão cada vez mais ganhando espaço entre as alternativas aos derivados de petróleo, isso porque normalmente são biodegradáveis, provenientes de fontes renováveis e têm a cadeia de produção limpa. Dessa maneira, o polímero de óleo de soja tem ganhado espaço no ambiente nacional devido à abundância e ao baixo custo da matéria prima. Apesar de ainda não existirem pesquisas mostrando a aplicação deste polímero no setor elétrico, espera-se, com este trabalho mostrar a síntese e caracterização de um novo polímero derivado do óleo de soja para a substituição de parte do silicone em isoladores de alta tensão.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivos Gerais

Com a finalidade de substituir parte da borracha silicone em isoladores poliméricos, este trabalho visa a confecção e caracterização de um novo polímero derivado do óleo de soja obtido a partir do óleo de soja acrilado com metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA). Utilizando uma fonte renovável para a produção de isoladores poliméricos, pretende-se contribuir com a preservação do meio ambiente. Após a síntese do polímero vegetal serão confeccionados corpos de prova da mistura do polímero com a borracha de silicone (SiR) para caracterização físico-química, mecânica e elétrica. Dessa maneira os seguintes objetivos específicos foram definidos:

1.2.2 Objetivos Específicos

- a) Sintetizar o PVH utilizando a radiação ionizante.
- b) Investigar a microestrutura PVH utilizando as seguintes técnicas físico-químicas de análise estrutural: cromatografia de permeação em gel (GPC), espectroscopia no infravermelho (FTIR), espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) de prótons (^1H) e carbono (^{13}C), difração de raios X (DRX) e análises térmicas (TGA e DSC).
- c) Preparar misturas poliméricas de SiR e PVH e verificar sua compatibilidade.
- d) Analisar as propriedades mecânicas e elétricas de formulações de SiR/PVH

1.3 Estrutura do trabalho

Este trabalho está estruturado em oito capítulos, descritos a seguir.

- Capítulo 1 – neste capítulo está descrita a relevância do tema, bem como a estrutura do trabalho e a metodologia utilizada para alcançar os objetivos propostos.
- Capítulo 2 – capítulo que traz a revisão bibliográfica do trabalho, com um histórico da utilização dos polímeros no setor de alta tensão, bem como da necessidade da ativação de polímeros para utilização na área, além da utilização de materiais ambientalmente corretos.
- Capítulo 3 – este capítulo traz os objetivos principais da tese.
- Capítulo 4 – neste capítulo é descrita a metodologia utilizada para a síntese e a caracterização do polímero vegetal e de SiR/PVH
- Capítulo 5 – São apresentados os resultados obtidos das análises feitas para SiR/PVH
- Capítulo 6 – são apresentadas as conclusões obtidas deste trabalho de doutorado, bem como as sugestões para a continuidade dos ensaios com o SiR/PVH.

2 Revisão da Literatura

2.1 Aplicação dos polímeros no setor elétrico

No último século a necessidade por energia elétrica tem se mostrado crescente, acarretando a necessidade de uma rede de distribuição eficiente da subestação para locais onde a energia será utilizada. Dessa maneira, uma alternativa de distribuição que tem se mostrado bastante eficiente e segura são as redes compactas, que são redes de transmissão com componentes isolados por materiais não condutores de eletricidade, tais como polímeros e cerâmicas (Saha, 2017). Inicialmente, as redes de transmissão utilizavam apenas vidros e cerâmica como isoladores, (Figura 2.1.) entretanto, devido à superfície hidrofílica da cerâmica e de seu baixo desempenho quando expostos à poluição (Holtzhousen, 2011) fez-se necessária a busca por novos materiais isolantes que apresentassem um melhor desempenho. Assim, a partir dos anos 50 os polímeros passaram a substituir parte dos materiais cerâmicos nos isoladores em redes de alta, média e baixa tensão (Mackevich, 1997).

Além dos problemas apresentados pelos vidros e cerâmicas, a escolha dos materiais poliméricos em vista dos cerâmicos se deu principalmente por sua densidade muito menor do que a da porcelana, levando à confecção de peças mais leves, acarretando em uma maior facilidade de instalação e manutenção mais barata. Além disso, vantagens como a geometria, a maior resistência à poluição e a facilidade de processamento também foram levadas em consideração (Mackevich, 1997).

Revisão da literatura

Aplicação dos polímeros no setor elétrico.

Cobertura elétrica.

Envelhecimento e degradação.

A química do desenvolvimento sustentável.

Óleos vegetais: Extração, refino e composição química.

Uma nova realidade mundial: a produção de polímeros a partir de óleos vegetais.



Figura 2.1. Exemplo de isoladores polimérico (A) e cerâmico, (B) utilizados para a isolamento e sustentação de cabos em redes de alta e média tensão (Foto da autora).

Apesar das inúmeras vantagens da utilização dos polímeros como isolantes elétricos, desde o início houve uma grande preocupação com a vida útil dos materiais e a sua exposição em ambientes externos. Devido ao pouco conhecimento sobre materiais poliméricos, nos primeiros anos, os invólucros poliméricos falhavam em cerca de 2 anos expostos à poluição, principalmente devido ao trilhamento e a erosão (Thornley, 1994). Assim deu-se início às novas buscas por materiais mais resistentes que levaram aos testes de diferentes tipos de polímeros como isolantes, bem como à utilização dos aditivos, materiais que quando misturados ao polímero, eram capazes de melhorar suas propriedades (Thornley, 1994). As propriedades desejadas para então, além das já citadas neste texto, eram hidrofobicidade, resistência a erosão, resistência frente aos raios UV e baixo custo (Simmons, 1997). A busca por tais propriedades fez com que a borracha de silicone, contendo diferentes aditivos, fosse o principal material de escolha (Shah, 1997).

Os polímeros são utilizados como isolantes em redes de alta e média tensão há cerca de 50 anos, durante esse tempo o aumento dessa utilização cresceu consideravelmente sendo atualmente a principal escolha para a utilização em ambientes externos. Acompanhando essa tendência do mercado, a demanda por materiais que tenham cada vez maior resistência e durabilidade tem levado a ciência buscar cada vez mais, novos polímeros, aditivos e tratamentos que levem a um novo material (Tornely,1994; Mackevich, 1997; Algueilani,2017). No gráfico mostrado na Figura 2.2 fica claro o crescente aumento, nos últimos 10 anos, de novas publicações sobre a utilização de polímeros na área de alta tensão. O levantamento do número de publicações por ano para o gráfico (Figura 2.2) foi feito através da busca avançada, buscando pelas palavras “polymer”, “high voltage” e “electrical insulation”

nos buscadores SCOPUS, SCIENCE DIRECT e IEEE Xplore, para o período entre janeiro de 2007 e dezembro de 2017.

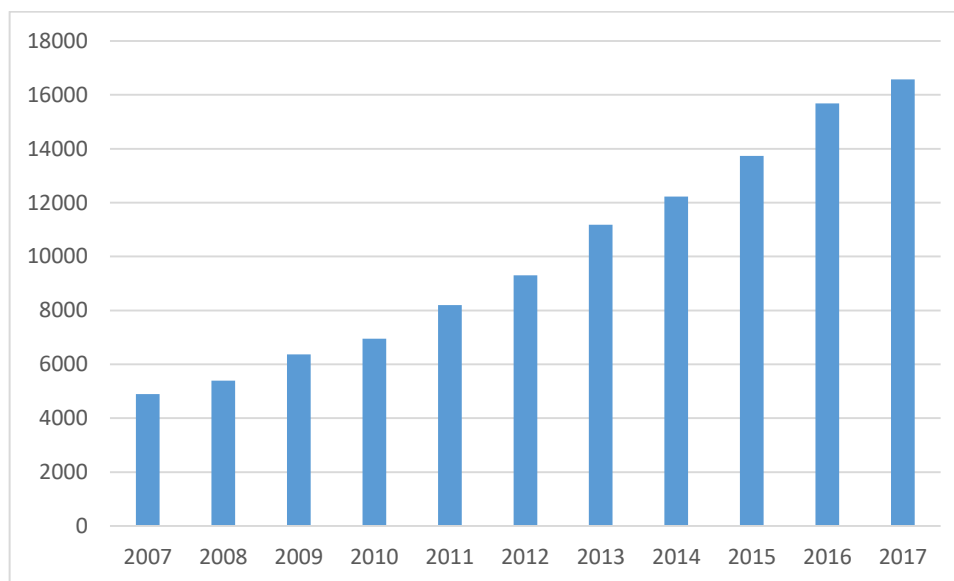


Figura 2.2. Relação do número de trabalhos publicados sobre a utilização de polímeros no setor de alta tensão entre os anos de 2007 e 2017.

2.2 Cobertura elétrica

A rede compacta é composta por cabos cobertos, espaçadores e isoladores. Os cabos protegidos por material isolante são apoiados em espaçadores ou isoladores elétricos. Além do suporte mecânico, os isoladores elétricos garantem o isolamento evitando a passagem de corrente elétrica entre pontos adjacentes (Saraiva, 1988). Dessa maneira o material utilizado para a fabricação de isoladores elétricos deve apresentar altas resistividade e rigidez dielétrica, bem como propriedades físico químicas e mecânicas que suportem a exposição ao ambiente externo, suportando assim à exposição aos raios solares, à poluição, mudanças climáticas e de temperatura (Saraiva, 1988; Bruel, 1997) .

Os principais polímeros utilizados na fabricação de isoladores elétricos são a borracha de silicone (SIR), o polietileno de alta densidade (HDPE), as resinas epóxi e a borracha de etileno propileno, (HACKAM, R,1999; ANDERSSON J. 2007) que possuem baixo custo de fabricação, instalação e manutenção, quando comparados aos isolantes de cerâmica e vidro.

Atualmente a borracha de silicone é um dos polímeros mais utilizados em isoladores elétricos devido as suas características mecânicas e físico-químicas. Ainda há, entretanto, a

preocupação com as falhas devido ao envelhecimento e degradação, devido à utilização em ambiente externo. Dessa maneira, se faz necessário o estudo de novos aditivos que melhorem as propriedades deste polímero, evitando ou retardando sua degradação.

2.2.1 Borrachas de silicone (SiR)

O silicone ou polidimetilsiloxano (PDMS), é um polímero organossilado derivado de clorossilanos alquil ou aril substituídos e caracteriza-se pela repetição do monômero $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O-}$ (Figura 2.3). As borrachas de silicone possuem cadeias com cerca de 6 mil a 600 mil unidades de silício e são compostas pelo PDMS com diferentes cargas, normalmente de sílica ou alumina. A reticulação da cadeia do polímero é normalmente feita através do calor e na presença de um catalisador (Madsen, 2013; Costa, 2011). Os catalisadores orgânicos são frequentemente utilizados para este processo, dentre eles peróxidos orgânicos, (Madsen, 2013), nitróxidos (Mani,2009) e anidridos (Yoon, 2003).

A presença dos grupos metílicos na cadeia do silicone, confere ao material uma alta hidrofobicidade, o que faz dele um ótimo isolante para a utilização em ambientes externos, pois assim, não há o acúmulo de água na superfície do isolador. Em materiais onde há tal acúmulo de água na superfície do isolador, pode haver uma diferença de potencial entre dois ou mais pontos na superfície do material que pode causar descargas elétricas e conseqüentemente a degradação e falha do isolador. Outras propriedades interessantes para a utilização do SiR em ambientes externos são, maior resistência ao calor quando comparados a polímeros orgânicos, serem inertes, alta resistência elétrica além de propriedades antiaderentes, evitando a aderência de partículas sob a superfície do material dielétrico (Hillborg, 2001).

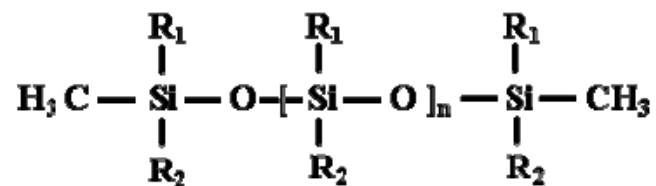


Figura 2.3. Estrutura da cadeia polimérica do silicone (Retirado de Canevarolo Jr, 2002).

Quando se trata da utilização do material como isolante elétrico, a explicação para a vantagem da utilização do silicone em vista de outros isolantes que possuem a cadeia polimérica constituída estritamente por átomos de carbono é que a ligação Si-O possui uma energia de ligação de 451 kJ/mol, enquanto a ligação C-C possui energia igual a 347 kJ/mol o que dá ao SiR uma maior estabilidade térmica, fazendo dele um material mais resistente quando exposto fontes de energia além de maior estabilidade química (Callister, 2002).

2.3 Envelhecimento e Degradação

Apesar das vantagens apresentadas pelas borrachas de silicone e demais polímeros, ainda há uma grande preocupação com sua vida útil, devido à presença de defeitos causados pela degradação natural do material, que ocorre com o tempo e a exposição a condições estressantes.

As falhas devido ao envelhecimento e à degradação do isolamento podem ser divididas em falhas plenas, onde a descarga elétrica é tal que há o rompimento da isolação, levando a tensão entre condutores e aterramento a um valor muito próximo de zero, durante os ensaios de envelhecimento; e as falhas parciais que não são disruptivas, onde há apenas uma descarga parcial no isolamento, não zerando a tensão entre os pontos. Como exemplos de falhas parciais, pode-se citar o trilhamento elétrico e a arborescência (Norma ABNT 10296).

2.3.1 Trilhamento elétrico

Descargas parciais, são descargas elétricas que normalmente ocorrem partindo do eletrodo e seguem para a superfície do isolante. Essas descargas ocorrem normalmente devido a imperfeições nos materiais ou às impurezas que se depositam na sua superfície (Mason, 1995). Essas impurezas podem ser devido à poluição, ao molhamento da superfície, excesso de umidade presente no ar. Com a união de poluição e umidade, pode haver a formação de uma película sobre a superfície do isolador, que possui uma resistividade menor, gerando uma alta corrente nessa superfície no momento da descarga e conseqüentemente elevando a temperatura no local. Quando o calor gerado é suficiente para que haja a ruptura do material isolante, inicia-se o trilhamento elétrico (LUCAS, 2001).

O trilhamento elétrico (Figura 2.4) é um fenômeno que ocorre na superfície do material, com a formação de trilhas que desgastam o isolante gradativamente, podendo levá-lo à falha. Tais trilhas ocorrem devido a descargas elétricas na região próxima ou na superfície do material isolante. Com o passar do tempo e a reincidência das descargas sob a mesma trilha pode-se iniciar o processo de erosão do material, levando-o a falha (Mason,1996).

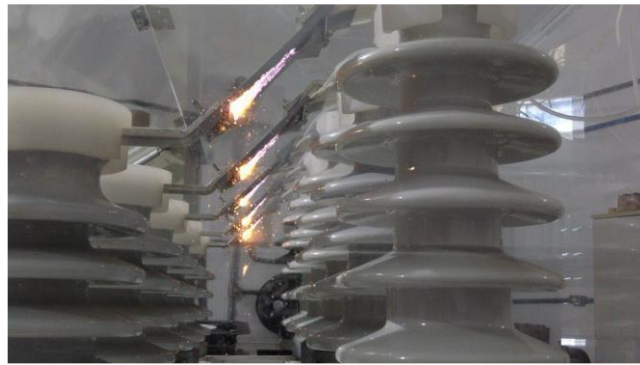


Figura 2.4. Momento em que se dá o trilhamento elétrico na superfície de um isolante (Imagem capturada durante os ensaios de trilhamento elétrico para o presente trabalho).

2.3.2 Arborescência elétrica

A arborescência elétrica ocorre no interior do material isolante e aos poucos vai criando inúmeras trilhas que se estendem pelo isolador de maneira semelhante a copa de uma árvore, como ilustrado na Figura 2.5, onde se vê o efeito da arborescência em um bloco de acrílico (Quora, 2014). Em materiais poliméricos a arborescência elétrica é um fenômeno bastante importante, devido a um maior número de impurezas, gotículas de água e bolhas de ar que ficam aprisionados no material durante a injeção da peça. Tais impurezas causam um aumento das descargas parciais no isolador, acelerando a formação das trilhas, que quebram as ligações intramoleculares no material, formando uma trilha permanente no isolador. Por este motivo, a arborescência é considerada um defeito que antecede a falha do isolador (Lucas,2001; Parpal, 1997).

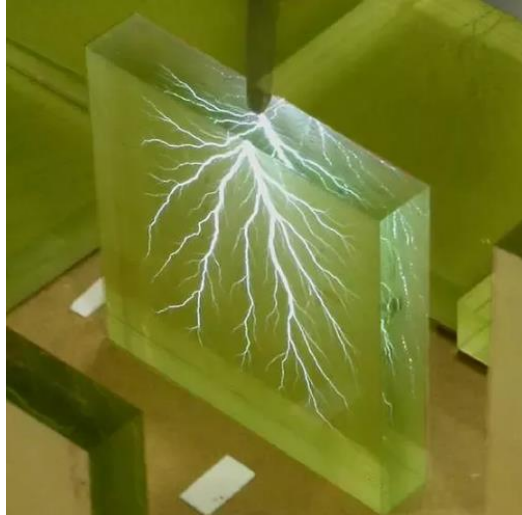


Figura 2.5. Ilustração da arborescência elétrica em um bloco de acrílico (Fonte: Quora, 2014)

A presença dessas cavidades e impurezas no interior do material isolante tem a capacidade de causar diferenças de potencial na isolação do material e dessa maneira, em condições de estresse quando há uma descarga elétrica, a tensão na cavidade pode ser alta o suficiente para que ocorra e falha do material. Isso acontece devido à menor rigidez dielétrica do material que preenche o interior da cavidade, normalmente água ou ar. Uma melhor explicação para este defeito pode ser feita através de um circuito equivalente para o isolante de espessura d com uma cavidade de espessura t (Figura 2.6) (Lucas 2001; Bertini, 2006).

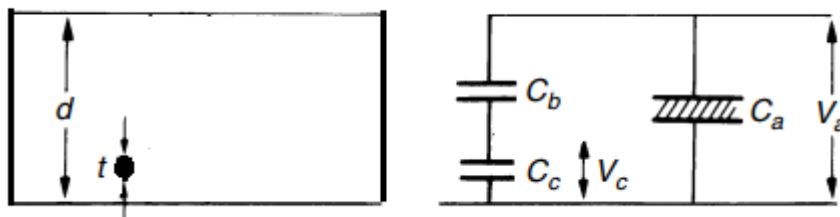


Figura 2.6. Representação de um isolador com uma cavidade e seu circuito equivalente. (Adaptado de Lucas, 2001)

Analisando-se o circuito análogo, C_c é a capacitância da cavidade, C_b a capacitância do dielétrico que circula a cavidade (em série com C_c) e C_a é a capacitância do restante do dielétrico. Normalmente, a cavidade no interior do isolador é consideravelmente menor do que a espessura do isolante, assim pode-se considerar $t \ll d$ e utilizar-se a equação 2.1 para descrever o campo no interior da cavidade (E_c) em função do campo elétrico no restante do dielétrico (E_t).

$$E_c = \epsilon_r \cdot E_t \quad (\text{Equação 2.1})$$

Sendo ϵ_r a permissividade do material isolante.

Percebe-se, portanto, que o campo elétrico no interior da cavidade é superior ao campo no restante do isolante. Dessa maneira, quando ocorre uma descarga elétrica no material há um superaquecimento da região, levando à quebra das ligações na molécula do material isolante e a sua posterior ruptura, devido a propagação da cavidade (Lucas 2001; Bertini 2006; Parpal, 1997).

2.3.3.1. Arborescência em água

Quando o material isolante é moldado para a confecção das peças, tal como o isolador, algumas gotículas de água podem ficar presas em seu interior. Essas gotículas são capazes de causar a diferença de potencial citada na seção 3.3.2, de maneira que há o aquecimento da região onde se encontra o defeito. Como consequência do aquecimento, a água aprisionada passa à fase de vapor, acelerando o trilhamento, que acontece de forma mais rápida e intensa (Ross, 1998).

Esse defeito recebe o nome de arborescência em água, que se dá devido ao movimento do vapor de água aprisionado no interior do isolador. A arborescência em água se forma através de caminhos filamentosos, paralelos ao campo elétrico, pelos quais a umidade penetra sob a ação de um gradiente elétrico. Após o movimento inicial do vapor de água ou da gotícula, a trilha formada é permanente e as cavidades agem de maneira semelhante à explicada na seção 2.3.2. A maior diferença entre a arborescência elétrica e a arborescência em água é a velocidade com que estas levam o material à falha, já que diferentemente da arborescência elétrica, a arborescência em água se dá de maneira lenta e gradual (Dissado, 1992; Dissado 2002).

Observando-se tais problemas e as inúmeras vantagens oferecidas pelos polímeros como isolantes elétricos, faz-se necessária a busca por novos aditivos capazes de diminuir falhas como o trilhamento e a arborescência. Para a arborescência em água, uma maneira interessante de retardar ou até mesmo evitar o aparecimento da falha é o aprisionamento das gotículas de água no interior do material, evitando o movimento do vapor e consequentemente a formação da trilha.

Tendo em vista a necessidade da busca por materiais de fontes renováveis e menos poluentes e da atual utilização de óleos naturais como precursores de polímeros, tais aditivos

podem ser criados de maneira limpa e renovável, através da utilização desses óleos de maneira sustentável (Narine, 2005).

2.4 A química do desenvolvimento sustentável (Green Chemistry)

A química verde pode ser definida como a química de produtos que reduzem ou eliminam o uso ou geração de substâncias nocivas ao ambiente. Ela é aplicada através de todo o ciclo de vida do produto, incluindo seu projeto, manufatura, uso e descarte. É também conhecida como química sustentável e pode ser aplicada à todas as áreas da química (Sanghi,2011). Pode atuar na prevenção da poluição em nível molecular, na solução de problemas ambientais e redução do impacto gerado por produtos químicos nocivos, tanto para o meio ambiente quanto para a saúde humana.

Estas melhorias podem ser feitas com a mudança do produto de partida, nos processos de fabricação ou tratamento de resíduos durante a fabricação dos materiais já existentes ou com a descoberta de novos materiais que possuam rotas de fabricação menos poluentes.

Pode-se dizer dessa maneira que para a síntese de novos materiais que esteja de acordo com a química verde, é um desafio para a ciência, que visa chegar a uma molécula alvo com uma rota sintética que agrida o mínimo possível o meio ambiente. O desenvolvimento sustentável, por sua vez, trata além da redução do impacto para o meio ambiente, visa além das consequências da relação economia/meio ambiente, o impacto na qualidade de vida da sociedade presente e futura (Clark, 2006).

Nos últimos anos, o desenvolvimento sustentável e consequentemente a química verde tem se mostrado importantes assuntos em debates entre chefes de estado, que tem tratado temas como a emissão de gases do efeito estufa e o controle da degradação de reservas ambientais de produtos não renováveis tais como os minerais.

Tendo em vista tais preocupações a filosofia da química verde baseia-se em 12 tópicos, (Anastas, 2010) que têm sido amplamente discutidos por alguns autores (Lenardão, 2003). Sendo eles:

- 1. Prevenção - Acredita-se que evitar a produção de resíduos e produtos secundários poluentes é mais eficaz do que tratá-los.*

2. *Economia de átomos - Busca de rotas sintéticas onde todo (ou a maior parte) o material de partida é incorporado ao produto final, evitando produtos secundários e desperdício do material de partida.*
3. *Síntese de produtos menos perigosos - Sempre que possível a rota sintética e deve conter reagentes que possuam pouca ou nenhuma toxicidade ao ser humano e ao meio ambiente.*
4. *Desenho de produtos seguros - Os produtos devem ser desenhados de modo que tenham o efeito esperado sem apresentar toxicidade.*
5. *Solventes e auxiliares mais seguros - O uso de substâncias auxiliares como solventes, secantes e agentes de separação deve ser evitado, sempre que possível sem danos à reação e ao rendimento da mesma.*
6. *Eficiência energética - Deve-se visar uma alta eficiência sem que haja grandes gastos energético, favorecendo o meio ambiente. Um exemplo de reações de baixo gasto energético são as reações que podem ser conduzidas à temperatura e pressão ambientes.*
7. *Uso de fontes renováveis de matéria prima - Sempre que viável técnica e economicamente a matéria prima renovável deve ter preferência frente à de fonte não renovável.*
8. *Evitar formação de derivados - O uso de derivados intermediários na rota sintética deve ser evitado, dispensando o uso de agentes bloqueadores ou de proteção, por exemplo.*
9. *Uso de catálise - Reagentes catalíticos são preferidos aos estequiométricos, devido à um menor consumo de tempo e reagentes.*
10. *Desenho para a degradação - Ao final da utilização os produtos devem se degradar de maneira atóxica e não persistirem no ambiente.*
11. *Análise em tempo real para a prevenção da poluição - Desenvolvimento de técnicas analíticas que permitam monitorar a formação de poluentes antes que os mesmos sejam gerados.*
12. *Química segura e prevenção de acidentes - Tanto as substâncias usadas como seu manuseio devem ser selecionadas para evitar possíveis acidentes.*

À primeira vista este parece um pacote de regras simples, porém quando seguidas são de grande importância para a preservação do ser humano e do meio ambiente.

Hoje, após pouco mais de 10 anos do surgimento da química verde, a indústria química já exhibe algumas áreas de pesquisa neste sentido em ramos como biorrefinarias, alcoolquímica, oleoquímica e fitoquímica, tendo como objetivo a produção de combustível, (Leite, 2007) fármacos, gases, energia limpa e materiais que possuam a rota sintética mais limpa e de menor impacto ao meio ambiente.

Uma das grandes preocupações deste século provém da eminência do esgotamento das reservas naturais de petróleo, fazendo necessária a busca por materiais de fonte renovável para utilização em todas as áreas do conhecimento humano (Gonzales, 2017). Dessa maneira, tratando-se da indústria química, a oleoquímica tem ganhado espaço no cenário mundial, utilizando-se como matéria prima óleos vegetais que são altamente abundantes na natureza, tais como o óleo de mamona, algodão, girassol e soja. Estes são bastantes versáteis, sendo que para sua melhor manipulação, dependendo da utilidade final do material, podem sofrer reações. O óleo de soja, por exemplo, pode ser epoxidado, dimerificado, transesterificado ou sulfonado (GUSTONE, 1930; Gonzalez, 2017).

2.5 Óleos vegetais: Processos de extração, refino e composição química.

Óleos vegetais têm se mostrado bastante importantes para a química verde, já que são abundantemente disponíveis na natureza e possuem fontes renováveis sendo, portanto, fortes candidatos à substituição dos óleos do petróleo. Para que tal substituição seja viável, seguindo os parâmetros da química verde, é necessário que se possam ser criados novos materiais “verdes” que possuam as mesmas funções do que os materiais derivados de fontes não renováveis, de forma economicamente viável. Dessa forma é necessário que, antes da utilização estudem-se os processos de extração e refino e a composição química do óleo a ser utilizado (Schuchardt, 2001).

2.5.1 Extração de óleos vegetais

A extração de óleos vegetais pode ser feita de forma química através da extração por solvente ou mecânica, com o auxílio de prensas hidráulicas. Para ambos os casos existe um pré-tratamento de moagem do grão, visando um maior rendimento da obtenção do óleo (Ramalho 2013).

A extração mecânica é feita utilizando-se prensas. Na primeira etapa o grão é colocado em uma prensa hidráulica ou contínua, com a finalidade de esmagar os grãos ou sementes e retirar o óleo de forma mecânica. Após esta prensagem tem-se o óleo vegetal, que pode conter algumas partes sólidas provenientes da prensagem, e a torta, que consiste nos grãos esmagados. O óleo é então filtrado e enviado para o refino e a torta pode ser descartada ou enviada para que se faça a extração por solvente, com a finalidade de aumentar o rendimento da extração (Wiesenborn, 2002).

A extração química ou por solvente, pode ser usada separada ou em adição à extração mecânica e é amplamente utilizada para obtenção do óleo vegetal de grão, sementes ou frutas secas. Seu princípio de funcionamento consiste na existência de uma fase sólida que será o soluto e uma fase líquida que será o solvente, que deve ser escolhido de maneira que seja capaz de solubilizar majoritariamente os componentes desejados (Ramalho, 2013).

A extração de óleos vegetais tem como principal solvente o hexano, que possui temperatura de ebulição de 68,9°C e é miscível com o óleo, mas não a água.

Para a obtenção do óleo, puro ao final da extração, em ambos os casos o óleo obtido deve passar por um processo de purificação, chamado de refino.

2.5.2 Refino de óleos vegetais

O processo de refino desses óleos é mais complexo do que a extração e envolve sete etapas: degomagem; neutralização ou refino alcalino, clarificação, winterização, hidrogenação, desodorização e interesterificação (MORETTO, 1998).

A primeira etapa do refino é a degomagem, que pode ser realizada via processo físico ou químico. Este é um processo importante para os óleos de soja e canola, mas dispensável para o algodão.

O processo físico e mais simples consiste na adição de água quente ao óleo bruto obtido da extração, juntamente com um ácido ou base fracos. Este processo tem a finalidade de hidratar o fosfatídeos e obter sua precipitação de maneira que possam ser separados do óleo através da decantação. A degomagem permite também a separação de algumas substâncias emulsificantes, tais como a lecitina, que ficam solubilizadas na água.

Já o processo químico é feito com a finalidade de remover os fosfatídeos não hidratáveis. Um ácido fraco (comumente fosfórico ou cítrico) é adicionado ao óleo quente (cerca de 80°C) e posteriormente adiciona-se água à solução, de maneira que os fosfatídeos se aglomeram e podem precipitar através da centrifugação, permitindo a separação das fases. Este deve ser utilizado em óleos que apresentam baixo teor de fosfatídeos tal como o óleo de coco (Ramalho, 2013).

O segundo processo do refino é a neutralização, onde uma substância com PH básico (comumente utiliza-se o hidróxido de sódio) é adicionada ao óleo já degomado. Este passo tem a finalidade de remover os ácidos graxos livres no meio. Esta remoção ocorre devido à saponificação desses ácidos, que ocorre na presença da hidroxila (Prado, 2014).

O óleo degomado é então tratado em meio alcalino (geralmente soda cáustica ou barrilha) para remover os ácidos graxos livres, glicerol, carboidratos, resinas e metais. Em meio alcalino os óleos formam sabões (chamados comumente de borras) que são removidas por centrifugação dos ácidos graxos que são recuperados. Os sabões residuais são removidos com água quente (Vieira, 2009).

A Figura 2.7 mostra os passos da extração e refino do óleo de soja, que é comumente usado como precursor da síntese de polímeros verdes e biodiesel.

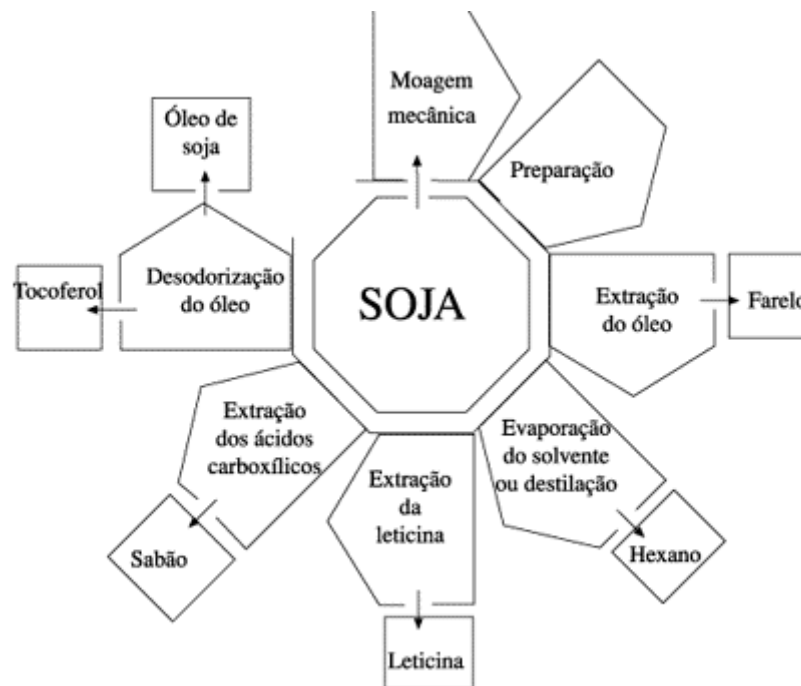


Figura 2.7. Fluxograma das etapas da extração e refino do óleo de soja (Adaptado de Gunstone, 2005).

Outro processo de refino conhecido e comumente utilizado para a obtenção do óleo de algodão é refino por micelas. Esse processo permite que o óleo seja refinado no estado de micela, na planta de extração por solvente, antes da remoção do solvente. Esse método possibilita maior rendimento e, segundo alguns especialistas, resulta em um óleo de cor mais clara (Ramalho, 2012).

2.5.3 Composição química dos óleos vegetais

Os óleos vegetais, conhecidos como gorduras ou lipídeos, são compostos basicamente por triésteres de glicerol com ácidos graxos e comumente chamados de trigliceróis. Em suas cadeias os ésteres têm geralmente entre 4 e 24 átomos de carbono, com diferentes graus de insaturação e substituintes. A Figura 2.8 mostra a estrutura básica de um triacilglicerol, onde R1, R2 e R3 representam as cadeias carbônicas dos diferentes ácidos graxos encontrados na natureza (Mcmurry, 2005).

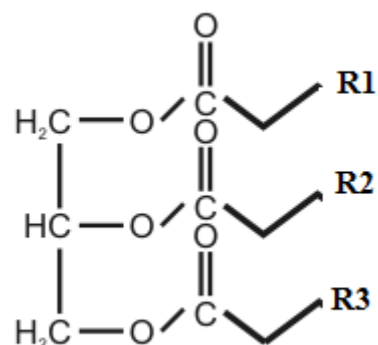


Figura 2.8. Estrutura básica dos triacilgliceróis, onde R1, R2 e R3 representam diferentes ramificações da cadeia presentes na cadeia carbônica dos ácidos graxos (Retirado de Triglicerides, acessado em fevereiro de 2017).

Os principais ácidos graxos encontrados nos óleos vegetais de maior disponibilidade no Brasil são o ácido palmítico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido esteárico e o ácido linolênico cujas estruturas são mostradas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Principais ácidos graxos presentes nos óleos de origem vegetal (Modificado de Verhé, 2004).

Ácido graxo	Fórmula	Estrutura
Caprílico	$C_8H_{16}O_2$	
Capríco	$C_{10}H_{20}O_2$	
Laurico	$C_{12}H_{24}O_2$	
Mirítico	$C_{14}H_{28}O_2$	
Palmitico	$C_{16}H_{32}O_2$	
Palmitoleico	$C_{16}H_{30}O_2$	
Estearico	$C_{18}H_{36}O_2$	
Oleico	$C_{18}H_{34}O_2$	
Linoleico	$C_{18}H_{32}O_2$	
Linolênico	$C_{18}H_{30}O_2$	
α -Estearico	$C_{18}H_{30}O_2$	

Para a utilização de óleos vegetais visando a obtenção de polímeros verdes é necessário estudar a viabilidade da utilização de cada oleaginosa, levando em consideração o teor em óleos vegetais, a produtividade por unidade de área, o equilíbrio agrônomico, o ciclo de vida da planta e sua adaptação territorial (que deve ser o mais amplo possível) (Ramos, 2003). As principais oleaginosas conhecidas atualmente que atendem todos os quesitos agrônomicos e de composição (Tabela 2.1) são a soja, o girassol, o algodão e o amendoim,

que possuem um ciclo de vida relativamente curto, alta produtividade e ampla adaptação territorial.

Tendo em vista a utilização destes óleos vegetais como precursores da síntese de polímeros verdes e a obtenção de um alto rendimento do polímero final quando comparado à quantidade de matéria prima utilizada, é necessário conhecer, além da composição do óleo bruto de cada oleaginosa (Tabela 2.2), a composição dos ácidos graxos presentes na fração oleaginosa de cada extrato (Tabela 2.3).

Tabela 2.2. Composição centesimal dos óleos vegetais de maior disponibilidade no Brasil (Soja, girassol, algodão e amendoim) (Gustone, 2005).

Componente %	Soja	Girassol	Algodão	Amendoim
Água	8 - 10	6,9 - 10,3	7 - 11	4 - 13
Óleo (Ácidos graxos)	17 - 20	27 - 30	17 - 23	36 - 54
Proteínas	38 - 40	9-15	15 - 21	21 - 36
Fibras	6 - 7	1,2 - 3,6	-----	1,2 - 4,3
Carboidratos	26 - 29	13,2 - 40,5	22 - 32	6 - 25

Tabela 2.3. Composição da fração oleica dos óleos vegetais de maior disponibilidade no Brasil.

Ácido graxo	Soja	Girassol	Algodão	Amendoim
Palmítico	11,0%	6,0%	23,4%	8,4%
Estearico	2,0%	2,0%	-----	6,0%
Oleico	20,0%	44,0%	31,6%	51,6%
Linoleico	64,0%	48,0%	45,0%	26,0%
Linolênico	3,0%	-----	-----	-----

2.6 Produção de polímeros verdes a partir de óleos vegetais.

A busca por materiais ecologicamente corretos tem incentivado a utilização de óleos vegetais, já que além desses óleos serem provenientes de fontes renováveis, atualmente a ciência tem a capacidade de desenvolver novos produtos sustentáveis a partir desses óleos vegetais (Lu, 2009; Xia 2010). Dentre tais produtos pode-se citar lubrificantes, plásticos, borrachas, combustíveis, tintas, embalagens e materiais isolantes, dentre outras inúmeras aplicabilidades (Ramalho, 2013; Alam, 2014).

As vantagens dos óleos vegetais devem-se ao fato que em sua maioria são produtos não tóxicos, de fontes renováveis e abundantes, têm baixo custo de obtenção e são biodegradáveis. Tais vantagens atraem tanto a atenção da indústria como a do consumidor, que se mostram cada vez mais conscientes da necessidade de preservação do meio ambiente (Alam, 2014).

Acompanhando essa tendência, houve um significativo crescimento na síntese de polímeros derivados dos óleos vegetais, como pode ser observado no gráfico mostrado na figura 2.10, que mostra o número de publicações sobre a síntese e caracterização de polímeros vegetais nos últimos 10 anos. A busca foi realizada no dia 21 de junho de 2017, utilizando as plataformas Science Direct e Scopus, com a utilização das palavras chave “plant polymer” e “green polymer”.

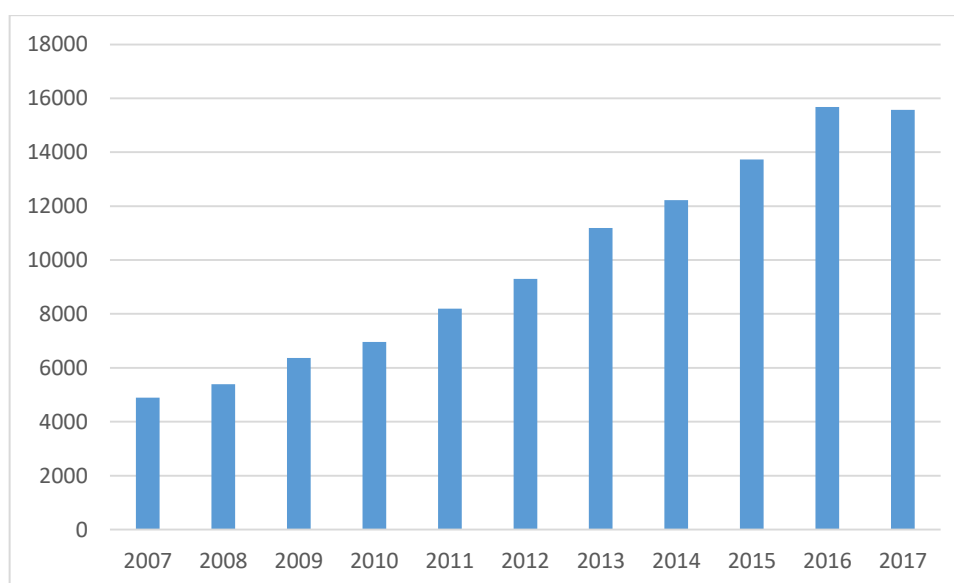


Figura 2.10. Relação do número de trabalhos publicados sobre polímeros derivados de óleos vegetais entre os anos de 2007 e 2017.

Devido à presença dos grupos reativos citados na seção 2.5.3, são inúmeros os óleos vegetais conhecidos como precursores de polímeros, dentre eles, o óleo de soja, (Lui, 2015; Miranda, 2017; Alam, 2014) de óleo de palma, (Boyacá, 2007) óleo de mamona (Costa, 2000) e óleo de linhaça (Alarcon, 2016). Dentre estes, o óleo de soja (OS) tem tido uma grande atenção, visto que é um óleo amplamente utilizado e, portanto, com as rotas de extração e refino já conhecidas. O OS são utilizados atualmente para a produção de lubrificantes, (Lui, 2015) biodiesel (Miranda, 2017), dispersantes (Xia, 2010), aditivos para plásticos e revestimento (Alam, 2014). As diferentes rotas químicas para a cada óleo, que levam a uma grande gama de polímeros com diferentes propriedades, tanto físico-químicas quanto mecânicas, resultando em uma grande variedade de polímeros a serem explorados.

2.6.1 Processos de polimerização de óleos vegetais

A maioria dos ácidos graxos derivados de óleos vegetais possui insaturações em sua cadeia principal. Essas insaturações trazem grande versatilidade para que ocorra a polimerização. A formação dos polímeros pode se dar de maneira direta, sem a modificação do monômero formando um intermediário, ou por modificação do monômero e posterior polimerização (Xia, 2010). O esquema na figura 2.11 mostra as principais rotas de polimerização dos óleos vegetais.

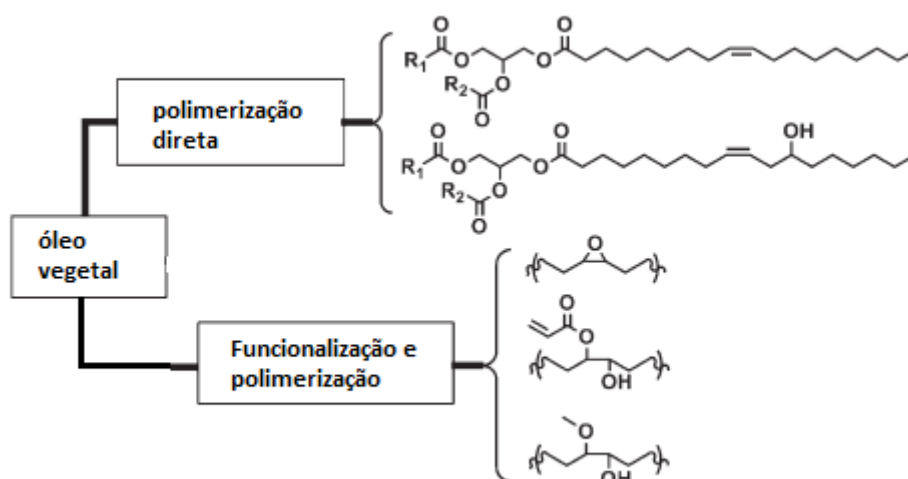


Figura 2.11. Principais rotas de polimerização de óleos vegetais.

2.6.1.1 Polimerização direta

A polimerização direta (PD) é aquela que ocorre sem a prévia modificação do monômero, assim, em triglicerídeos provenientes de óleos vegetais, a PD ocorre mais comumente nas insaturações, através da formação de um radical livre ou de um mecanismo catiônico. A reação através do radical livre é a mais simples e ocorre através da quebra de uma ligação, que pode ocorrer através do aquecimento, radiação ou da adição de um grupamento iniciador na instauração (Ronda, 2011). Tal técnica é pouco utilizada e explorada devido à geração de ressonância ou formação de corrente em ácidos graxos com um alto número de insaturações (Galiá, 2010). Entretanto, em trigliceróis com poucas insaturações, a reação radicalar pode ser utilizada de maneira simples e apresentando um baixo custo (Fortuni, 2004). A técnica mais comum utilizada atualmente é a polimerização radicalar controlada (Figura 2.12) que permite que haja um controle da massa molecular do polímero a ser gerado (Fortuni, 2004). Quando a polimerização é feita quimicamente, através de um iniciante, (Figura 2.12 A) para que haja o controle da reação pode-se utilizar uma reação com um finalizador reversível (Figura 2.12 C) ou apenas controlar a estequiometria, fazendo com que a reação termine quando todo o monômero for consumido (Florenzano, 2008).

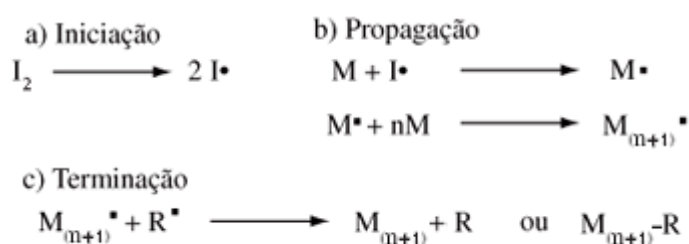


Figura 2.12. Representação da reação radicalar controlada (Fonte: Florenzano, 2008).

No caso de uma reação iniciada através da quebra da ligação do monômero com a utilização da radiação ionizante, a polimerização ocorre de maneira semelhante à polimerização pelo método químico. O iniciador da reação radicalar, entretanto, é gerado através da quebra da dupla ligação pela radiação ionizante. Esse tipo de radiação tem a capacidade de interagir com a matéria quebrando ligações químicas ou retirando elétrons da molécula. Uma das vantagens de se utilizar a radiação como iniciadora da polimerização é

justamente a pureza do produto final, já que não há a necessidade de adição de moléculas diferentes do monômero (Chapiro, 1995).

O mecanismo de polimerização via radiação ionizante se dá em três etapas. Na primeira, a radiação é incidida pelo monômero, gerando o radical iniciador da reação. Há então a propagação da geração do radical, como exposto na figura 2.12. Na terceira etapa, a reação é finalizada quando dois radicais se encontram e se unem, formando uma nova molécula sem radicais livres (Wilson, 1974).

A reação através do mecanismo catiônico ocorre com a ligação de um grupamento iniciador (A) na posição da dupla ligação com a formação intermediária de um carbocátion, como mostrado na figura 2.13. Há então a ligação do carbocátion formado pelo primeiro monômero com a dupla ligação do próximo monômero a entrar na cadeia, formando um novo carbocátion que se ligará ao próximo monômero e criando um mecanismo em cadeia, até que a reação seja encerrada (Raghavachar, 2000).

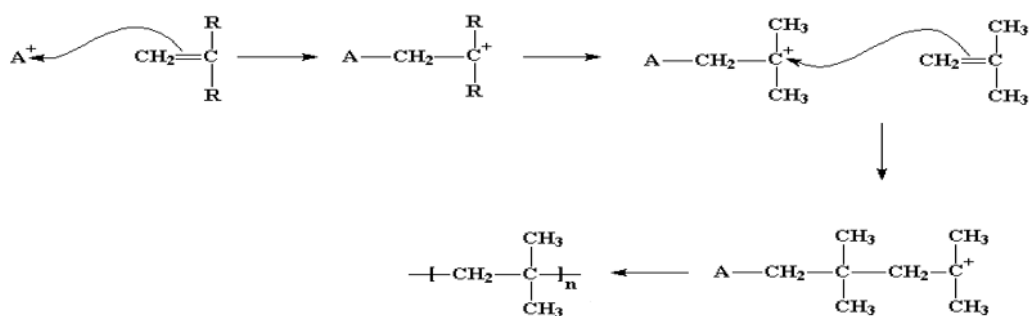


Figura 2.13. Representação do mecanismo de polimerização catiônica.

2.6.1.2 Modificação química e polimerização

Além da PD, pode-se utilizar a modificação prévia do monômero, antes da polimerização. Neste tipo de técnica há uma reação inicial utilizando o monômero, com a formação de um intermediário, de maneira que sua reatividade seja aumentada em sítios específicos da molécula, direcionando como ocorrerá a reação de polimerização. Algumas das reações de funcionalização do monômero, que ocorrem mais comumente nas insaturações dos ácidos graxos, são a reação de epoxidação e metátese (Amass, 1989; Xia, 2010; Salimon 2012).

A reação de polimerização de óleos vegetais pela epoxidação do monômero ocorre através da formação de epóxidos nas insaturações da cadeia dos ácidos graxos (Xia, 2010). Os epóxidos, ésteres cíclicos compostos por um anel de três membros denominado oxirano, (Figura 2.14) são bastante versáteis e, portanto, conhecidos como intermediários na síntese orgânica por se comportarem de maneira diferente dos éteres de cadeia linear. Devido à formação do anel de apenas três membros, existe uma maior tensão em sua cadeia, implicando uma maior reatividade que se mostra muito útil no mecanismo de polimerização (MCmurry, 2005).

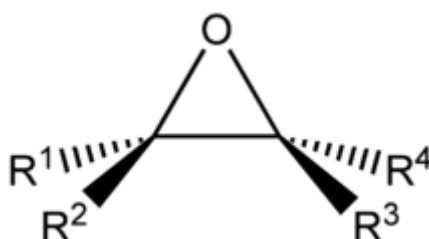


Figura 2.14. Anel oxirânico característico dos epóxidos (Retirado de MCmurry, 2005).

A reação de epoxidação de olefinas é mais comumente feita através da adição de um peroxiácido (RCOO_3H) à um alceno, de maneira que o peroxiácido transfere um oxigênio para a cadeia do aceno por um mecanismo de etapa única, que apresenta um estado de transição, como demonstrado no esquema na figura 2.15.

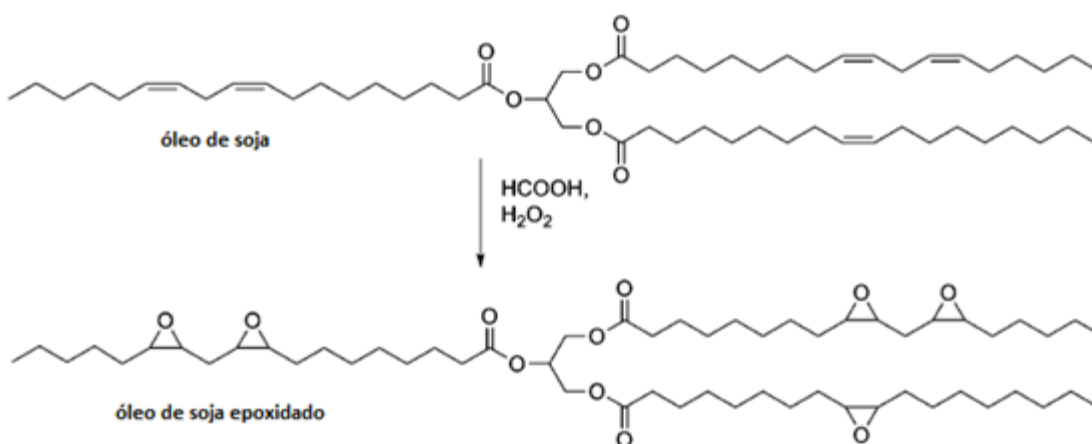


Figura 2.15. Reação de epoxidação do óleo de soja (modificado de Salimon, 2012)

A reação de metátese acontece através da utilização de catalisadores que auxiliam na quebra da dupla ligação, levando a formação de novos compostos olefínicos, pela recombinação dos fragmentos, ocorrendo por exemplo a troca dos substituintes dos compostos ou a polimerização da olefina (Figura 2.16) (Amass, 1989).

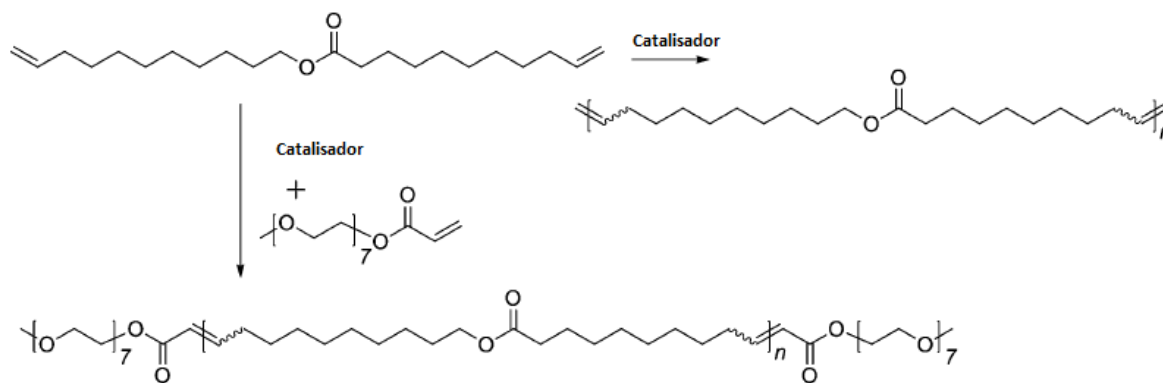


Figura 2.16. Exemplo de reação de polimerização pela modificação do monômero por metátese (Modificado de Xia, 2010).

2.7 Polímeros anfifílicos

Um polímero anfifílico é aquele que possui parte hidrofílica e parte hidrofóbica, de maneira que pode interagir tanto com materiais hidrofílicos quanto com materiais hidrofóbicos. A formação de tais substâncias permite, por exemplo, que materiais altamente hidrofílicos, quando recebem uma cobertura hidrofílica, passem a exibir uma maior interação com a água (Lindman, 2000).

Uma das principais e mais interessantes propriedades de um polímero anfifílico é a sua capacidade de interagir com diferentes ambientes através de uma polarização de sua estrutura, formando micelas. Em outras palavras, quando há um ambiente hidrofílico, a molécula é capaz de se reorganizar, de maneira que a parte hidrofílica interaja com aquele ambiente e a porção hidrofóbica fique isolada (Lindman, 2000).

Algumas das aplicações de polímeros anfifílicos são para o carregamento de fármacos (Yu, 2007), em reologia, para o controle da velocidade de transporte de fluidos (Dreiss, 2007; Lindman, 2000) e formação de interface entre meios com polaridades opostas (Shoroen, 1995).

Uma das moléculas bastante visadas para a produção de macromoléculas anfifílicas na atualidade é o 2-hidroxietilmetacrilato (HEMA) (Figura 2.17), que é um material hidrofílico, (Hou, 2002) altamente utilizado para a produção de copolímeros biocompatíveis, (Chirila,1993) bem como na formulação de hidrogéis com diferentes utilidades, tais como a formação de resinas adesivas e formação de nanoclusters podendo aprisionar ou isolar pequenas moléculas em seu interior quando em ambiente apropriado (Scherble,2001).

Um exemplo da capacidade de formação de sistemas anfifílicos do HEMA é a sua interação com o PDMS, com o qual pode ser polimerizado através da foto indução, sem que haja modificações nas propriedades mecânicas do material (Hou, 2002).

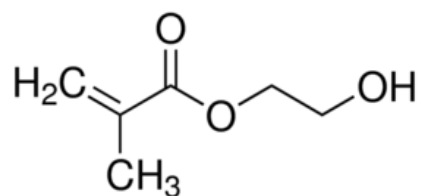


Figura 2.17. Monômero HEMA (imagem criada com o auxílio do programa Chemskeith)

3 Experimental

3.1 Síntese do polímero vegetal

3.1.1 Reação de epoxidação do óleo de soja

Neste trabalho, foi utilizado o óleo de soja (OS) refinado da marca lisa, obtido no comércio local. O OS foi epoxidado utilizando ácido fórmico e peróxido de hidrogênio de forma a se produzir ácido perfórmico *in situ* no meio reacional. O óleo de soja epoxidado (OSE) apresenta grupos epóxidos ou oxiranos que são versáteis intermediários dos polímeros vegetais. Devido à polaridade e tensionamento do anel, os epóxidos são suscetíveis a reações com grande número de nucleófilos, eletrófilos, ácidos, bases, agentes oxidantes e redutores. A utilização do OSE para a obtenção de polímeros apresenta-se como uma importante alternativa por se tratar de produtos obtidos a partir de fontes renováveis.

A reação de epoxidação do OS foi efetuada em um reator semi-industrial (Figura 4.1). Em um processo típico de epoxidação foi adicionado 50 g de OS seguido da adição de ácido fórmico e peróxido de hidrogênio (10 vol.%) com o auxílio de uma bomba peristáltica. A razão molar de peróxido de hidrogênio/ ácido fórmico/instauração do óleo vegetal foi mantida na proporção 20/2/1. Um catalisador heterogêneo baseado no $K_2CO_3.LiOH$ na sua forma ácida e sintetizado em trabalhos anteriores (Silva, 2015) foi adicionado ao meio reacional na proporção de 15% (m/m). A Figura 4.2 ilustra a microestrutura do catalisador utilizado.

Experimental

Síntese do PVH

Obtenção de
SiR/PVH

Caracterização
Físico-Qímica de PVH,
SiR e SiR/PVH

Elasticidade de
SiR e SiR/PVH

Análise Físico-
Química de SiR/PVH



Figura 4.1. Reator semi-industrial utilizado para a reação de epoxidação do óleo de soja. Fonte: LAT-EFEI (FAPEMIG).

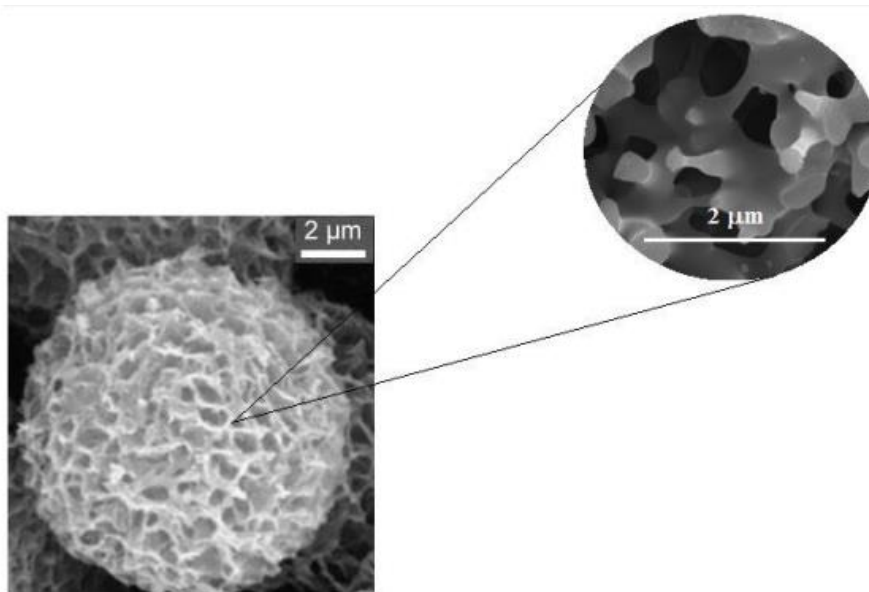


Figura 4.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da microestrutura do catalisador $K_2CO_3:LiOH:H_3PO_4$ utilizado nesse trabalho para a reação de epoxidação do OS (Fonte: Silva, 2015).

Em seguida, a mistura reacional foi aquecida a 60 °C com agitação e refluxo constantes por 2 horas. Ao término da reação, o reator foi resfriado até temperatura ambiente (25 °C) e a

fase orgânica foi lavada com água destilada para remoção do ácido peracético residual até o pH próximo da neutralidade (pH= 6-7). A remoção da água do OSE foi feita adicionando-se 20 g de sulfato de sódio anidro ao óleo epoxidado e mantido agitação à temperatura ambiente (25 °C) por 1 hora seguido de filtração sob vácuo.

3.1.2 Reação de acrilção do OSE com metacrilato de 2-hidroxietila (HEMA)

Inicialmente o óleo de soja epoxidado foi misturado ao monômero HEMA em um reator tribulado utilizando-se banho de silicone como fluido de transferência térmica e placa de aquecimento com agitação constante (Figura 4.3). A reação de acoplamento do HEMA com OSE foi catalisada por trifetilfosfina (PPh_3 , 0,9 mM) e 2-metilimidazol (MI) (143 mM).



Figura 4.3. Reator utilizado no acoplamento do monômero HEMA com OSE. O equipamento encontra-se no LAT-EFEI.

3.1.3 Processo de polimerização de OSE-HEMA utilizando o processo radicalar via radiação ionizante (raios gama).

A síntese de polímeros utilizando a radiação ionizante apresenta algumas vantagens em relação às metodologias convencionais, uma vez que elimina a necessidade da utilização de temperaturas elevadas e catalisadores. Ao mesmo tempo, deve ser observado que a polimerização induzida por radiação permite a conversão total de monômero em polímero.

A obtenção de materiais utilizando a radiação ionizante tornou-se alvo de grandes investimentos pelos países desenvolvidos em função do grande potencial envolvido na utilização dessa técnica em escala industrial, uma vez que a economia de energia é significativa e promove a sustentabilidade (Makuuchi, 2011).

Para o processo de polimerização com raios gama, foi adotado o processo de irradiação simultânea (direto). Assim, o precursor OSE-HEMA foi colocado em uma ampola de vidro pyrex provida de uma válvula removível. A ampola foi conectada a uma linha de alto vácuo e em seguida foi degaseificada pela técnica do congelamento e descongelamento com nitrogênio líquido até atingir-se um vácuo da ordem de 10^{-6} mmHg. Em seguida a ampola contendo o OSE-HEMA foi submetida à radiação ionizante para a obtenção do PVH. A Figura 4.4 mostra a fotografia do aparato experimental para a obtenção do PVH.

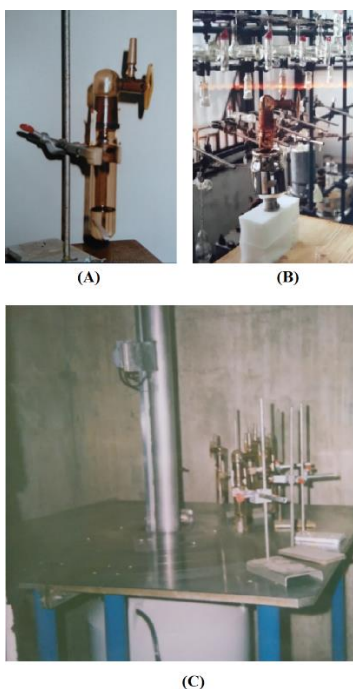


Figura 4.4- Fotografia ilustrando a ampola de vidro pyrex com válvula removível (A) conectada a uma linha de alto vácuo (B) e o aspecto interno da disposição das ampolas na câmara de irradiação (C).

A ampola contendo o OSE-HEMA foi submetida à irradiação com raios gama em uma fonte de cobalto 60, de uma fonte irradiadora tipo GAMMACELL ou um reator multipropósito (RMB) (Figura 4.5). O reator multipropósito brasileiro (RMB) é um reator nuclear do tipo piscina aberta com uma potência máxima de 30 MW. A energia depositada no material (OSE-HEMA) ou, dose absorvida pelo material (D) para a reação de polimerização foram de 50 kGy e 100 kGy. Verificou-se que doses de radiação gama superiores a 100 kGy degradam o OSE-HEMA. O gray (Gy) é definido pela equação 4.1 (ICRU 60, 2011).

$$D = \frac{\overline{d\varepsilon}}{dm} = J.kg^{-1} = gray \quad (\text{Equação 4.1})$$

Sendo $\overline{d\varepsilon}$ a energia média depositada pela radiação, num meio de massa dm.

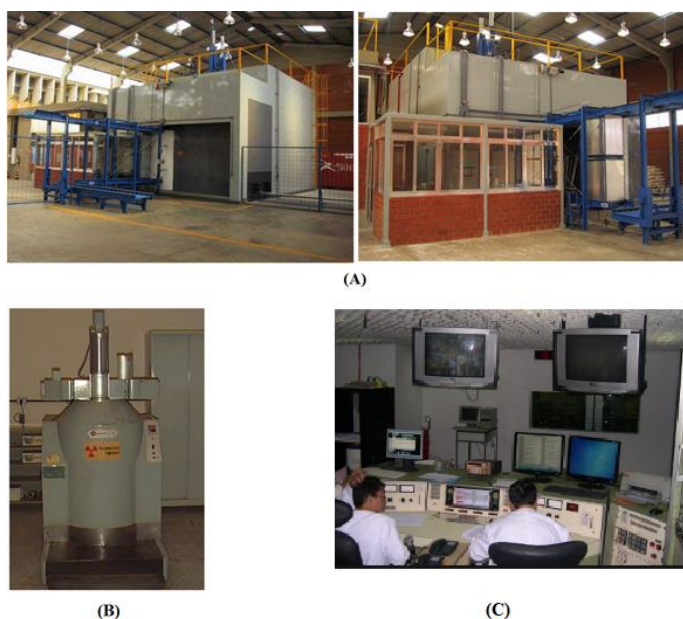


Figura 4.5. Fontes de radiação gama (^{60}Co): irradiador gama multipropósito para grandes volumes de material (A) e irradiador tipo GAMMACELL para pequenos volumes (B), utilizados nesse trabalho para obter o polímero de PVH. Em (C) é mostrada a sala de controle. Fonte: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares da Universidade de São Paulo (IPEN/USP).

Os polímeros obtidos foram purificados em extrator Soxhlet, utilizando água destilada e deionizada para extração dos resíduos químicos (HEMA) e hexano para extração do óleo epoxidado não reagido. Os polímeros obtidos foram secos sob vácuo até peso constante a

temperatura ambiente (25 °C). A Figura 4.6 ilustra a série de reações utilizadas nesse trabalho para a obtenção do PVH.

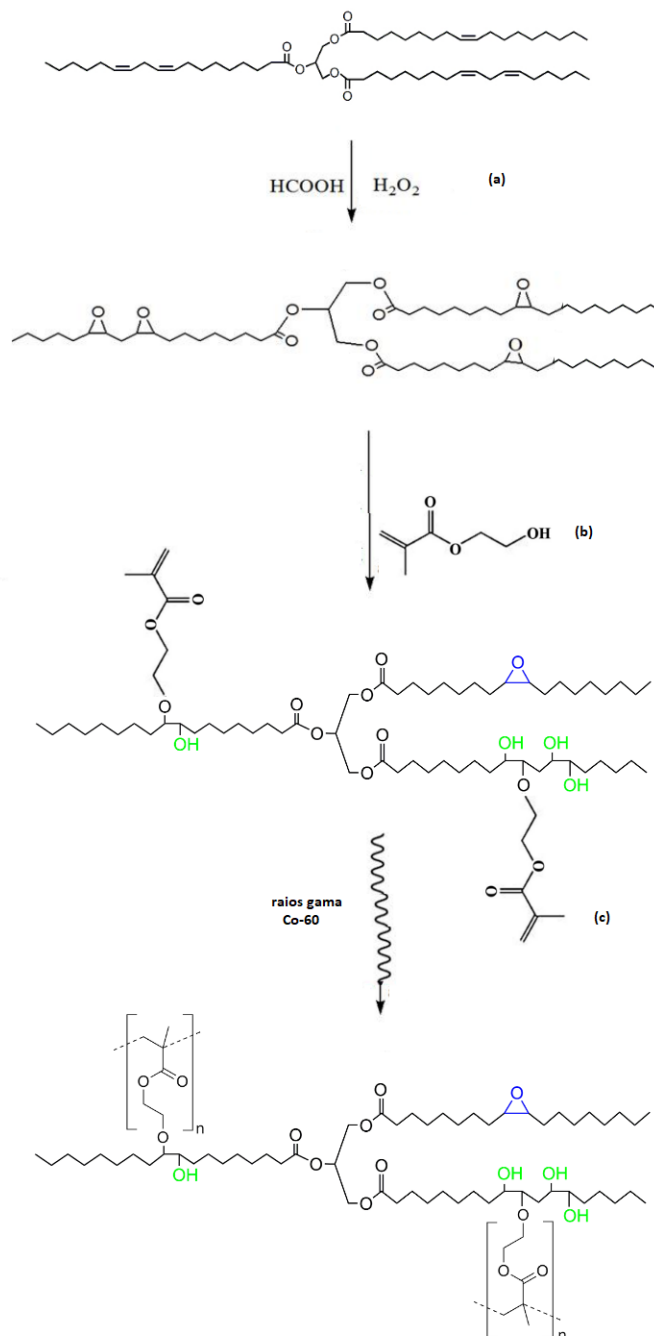


Figura 4.6. Ilustração das etapas reacionais para obtenção do PVH: epoxidação do óleo de soja (a), acrilação do óleo de soja epoxidado com HEMA (b) e polimerização do OSE-HEMA através dos raios gama de uma fonte de Co-60.

As distribuições de massas molares do PVH foram obtidas por cromatografia de permeação em gel usando um cromatógrafo Shimadzu (detector RID) e três colunas

ShimPack-GPC 800 Series (GPC 801, GPC 804 e GPC 807). O tetrahidrofurano (THF) foi utilizado como eluente (vazão de 1 mL/min à 40 °C) e a calibração do equipamento foi realizada com padrões de poliestireno. As soluções com concentração de 10 mg/mL foram injetadas com volume de 150 µL e fluxo de solvente de 1 mL/min.



Figura 4.7. Cromatógrafo de permeação em gel (GPC) Shimadzu com um detector de índice de refração RID10A (RI), um detector de dispersão de luz estática de ângulo de Wyatt Heleos 8 e um ensaio de fotodiodo SPD-M20A (UV-vis PDA). Fonte: Shimadzu do Brasil.

3.2 Obtenção da mistura polimérica SiR/PVH

A Mistura da borracha de silicone (SiR) com o polímero vegetal de óleo de soja (SiR/PVH) foi feita no Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia (INCT), sob supervisão da professora Dra. Márcia Gomes.

Foram utilizadas as SiR de duas marcas comerciais chamadas neste trabalho de B (SiRB) e W, (SiRW) com a finalidade de comparação das borrachas de silicone puras e misturados ao PVH. Foram obtidas formulações utilizando 10 e 20% (m/m) de PVH com cada um dos silicones, além de 1% de anidrido maleico. Para o polímero B, foi preparada também de uma formulação usando 2% (m/m) de PVH.

Para a mistura, inicialmente adicionou-se o SiR na prensa de rolo (Figura 4.8) por cerca de 15 min para que houvesse a quebra das bandas poliméricas. Após este tempo, adicionou-se o PVH aquecido à 50 °C. A mistura polimérica permaneceu no rolo até que homogeneidade da mistura polimérica fosse obtida. As misturas foram então deixadas em estufa em temperatura ambiente (25 °C) por 24 horas. Após este período foi feita a cura dos

materiais por prensagem. Para tal, utilizou-se prensa hidráulica com 9 toneladas de força e temperatura de 180 °C para a cura dos materiais. A pós-cura dos materiais foi feita em estufa também a 180 °C e os tempos de cura e pós cura de cada formulação estão na Tabela 4.1.



Figura 4.8. Prensa de rolo utilizada para a homogeneização do SiR/PVH. Fonte: INCT.

Tabela 4.1. Tempos de cura e pós-cura das formulações de SiR das marcas W e B com PVH.

Formulação	Cura (min)	Pós Cura (h)
SiR	5	2
SiR 2% PVH	5	2
SiR 10% PVH	12	2
SiR 20% PVH	30	4

A partir da mistura, foram obtidos corpos de prova (Figura 4.9) para ensaio de trilhamento com medidas 50 mm por 150 mm e espessura 3 mm, segundo a norma NBR 10296 da ABNT (NBR 10296, 2014).

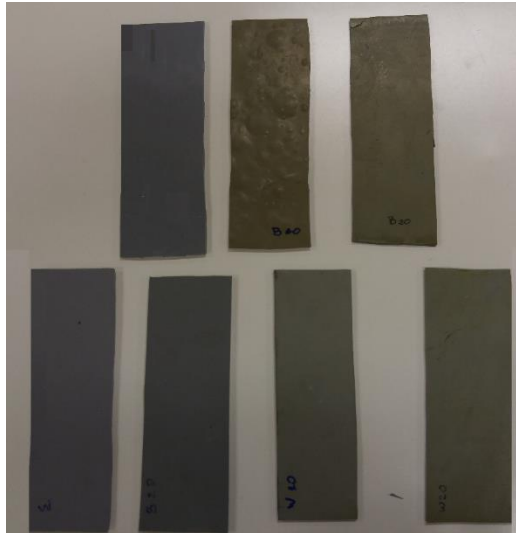


Figura 4.9. Corpos de prova de SiR e SiR/PVH, segundo a norma NBR 10296 da ABNT, obtidos através utilização da prensa de rolo para ensaio de trilhamento.

Foram obtidos também corpos de prova no formato de gravatas (Figura 4.10) para ensaio de tração, segundo a norma DIN 53504. Tais corpos se enquadram no modelo S3 da norma.



Figura 4.10. Corpo de prova de SiR e SiR/PVH, segundo a norma DIN 53504, obtidos através utilização da prensa de rolo para ensaio de tração. Fonte: A autora.

3.3 Caracterização físico-química das formulações obtidas

3.3.1. Determinação do Teor de Gel

O ensaio para a determinação da fração de Sol-Gel no PVH tem por objetivo a estimativa da densidade de reticulação do polímero verde. Após sua síntese cerca de 4,0g de PVH foi mantida em repouso por cerca de 24 h em água destilada e deionizada à temperatura ambiente (25 °C) até o equilíbrio do intumescimento. Em seguida, o PVH foi transferido para

um cartucho de extração de celulose e transferido para um extrator Soxhlet por aproximadamente 24 horas (Figura 4.11). O solvente utilizado foi água destilada e deionizada.



Figura 4.11 – Equipamento de Soxhlet para a determinação do teor de gel. Fonte: IPEN-USP.

Após o processo Soxhlet de extração, o PVH foi seco sob vácuo até massa constante (cerca de 48 horas) à 60°C. Em seguida o PVH foi pesado e o teor de gel (TG(%)), foi calculado de acordo com a Equação 4.1(ASTM D 2765-01).

$$TG(\%) = \left[1 - \left(\frac{P_g - P_o}{P_g} \right) \right] \cdot 100 \quad (\text{Equação 4.1})$$

Sendo P_g peso do PVH após o processo de extração da fração solúvel e P_o peso do PVH inicial.

3.3.2. Análise da Viscosidade de POS-HEMA

O comportamento viscosimétrico resultante do processo de radiopolimerização foi determinado a partir das análises de viscosidade aparente e relativa, utilizando Viscosímetro Rotacional da marca Brookfield, modelo LV-DVIII, por meio de spindle SC4- 18, que permite medir eletronicamente a força de torção já convertida em viscosidade. Foram coletados dados de força de cisalhamento e taxa de cisalhamento em intervalo de 10 a 100 rpm, para a caracterização viscosimétrica das soluções poliméricas. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente (25 °C).



Figura 4.12. Detalhe do viscosímetro Brookfield, modelo LV-DVIII, spindle SC4- 18, com um adaptador para pequenas amostras (8 mL).

3.3.3. Análise da influência da intensidade da radiação ionizante e da concentração de HEMA na cristalinidade do polímero verde.

Para o estudo da cristalinidade dos polímeros da série PVH os materiais foram analisados via difração de raios X, em um difratômetro da marca PANalytica, modelo X'PERT (Figura 4.13). Os materiais, na forma de pó, foram analisados em temperatura ambiente com varredura de 10 à 90° com o passo variando de 0,02° e um tempo de 2 s entre as variações. Os resultados obtidos foram analisados com auxílio do programa PeakFinder®, que

possibilita o cálculo da área dos picos, auxiliando portanto, na utilização da Equação 4.2 para o cálculo dos índices de cristalinidade (IC).



Figura 4.13 Difratômetro de raios X da marca PANalytica, modelo X' PERT. Fonte: Laboratório de Química Analítica da UNIFEI.

Para o cálculo do IC, a Equação 4.1 relaciona a área da banda cristalina (ACr) com a área da banda amorfa (AA) geradas pela difração dos raios x no através do material (Sing, 1998):

$$IC\% = \frac{ACr}{ACr+AA} \cdot 100 \quad (\text{Equação 4.2})$$

3.3.4. Análise estrutural dos polímeros PVH na região do infravermelho

A espectrofotometria na região do infravermelho dos polímeros foi feita em um espectrofotômetro modelo IRtracer 100, da marca Shimadzu (Figura 4.14). As amostras foram adicionadas diretamente no cristal de ZnSe do acessório de reflectância total atenuada. A atribuição das bandas de absorção no IR foi efetuada através da utilização do software Spectrum, em um computador acoplado ao espectrofotômetro com resolução de 2 cm^{-1} . As análises foram feitas à temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). Além dos polímeros PVH, foram analisados o óleo de soja epoxidado (OSE) e o HEMA, com a finalidade de comparar os espectros gerados, certificando a presença dos componentes dos polímeros PV e HEMA e

ausência de grupamentos presentes apenas no OSE antes da polimerização iniciada pela radiação ionizante.



Figura 4.14. Espectrofotômetro utilizado na análise na região do infravermelho.

4.3.4. Análise estrutural do SiR/PVH através da espectrofotometria na região do infravermelho

Visando analisar possíveis modificações estruturais quando há a formação do SiR/PVH, o SiR puro e com diferentes concentrações de polímero verde foram analisados através da espectrofotometria na região do infravermelho. As análises foram feitas sob as mesmas condições que os polímeros PVH, descritas na sessão 4.3.2.

4.3.5. Análise estrutural do PVH através da ressonância magnética nuclear.

Para que haja a confirmação da síntese do polímero é necessário se utilizar mais de uma técnica de análise, assim aliada ao FTIR a ressonância magnética nuclear permite uma melhor análise estrutural dos polímeros PVH.

Cerca de 30 mg de amostra foram dissolvidos em 0,5 mL de CDCl_3 e os espectros foram registrados em um espectrômetro VARIAN GEMINI 300 MHz (Figura 4.15) do Instituto de Engenharia Química de Lorena (USP) /Prof. Dr^a. Jayne Carlos de Souza Barbosa.

Espectros de RMN-¹H foram obtidos utilizando-se pulsos de 90° (largura do pulso: 10,5 s), tempo de aquisição de 2,7 s e um total de 16 varreduras. Os espectros de RMN-1H foram coletados em frequência de 75,462 MHz e foram usados um total de 16000 varreduras e pulsos de 16 ms. O sinal do CDCl₃ foi usado como referência interna em todas as análises. As mesmas condições foram usadas para obtenção dos espectros de RMN-13C.



Figura 4.15. Espectrômetro de ressonância magnética nuclear Varian 300 MHz do Instituto de Engenharia Química de Lorena (USP) /Prof. Dra. Jayne Carlos de Souza Barbosa.

4.3.6. Estudo da estabilidade térmica do PVH e SiR/PVH

Para o estudo da cinética de degradação dos materiais obtidos foram feitas análises termogravimétricas com a utilização de um termoanalisador da marca Shimadzu, modelo TGA-50 (Figura 4.16). Para tal, utilizaram-se as razões de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, 15 °C.min⁻¹, 25 °C.min⁻¹ e 30 °C.min⁻¹ em atmosfera dinâmica de nitrogênio de 25 mL.min⁻¹ e cadinho de α -alumina. A temperatura inicial do aquecimento foi de 25 °C e a temperatura final foi de 1000 °C. As massas utilizadas no experimento situaram-se entre 5 e 10 mg. Os dados obtidos foram analisados com o auxílio do programa Origin®, na versão 9. O estudo da energia de ativação para a degradação dos materiais foi realizado através dos métodos de Kissinger e Ozawa (Kissinger,1957; Ozawa, 1965; Kim, 2000).



Figura 4.16. Termoanalisador Shimadzu utilizado para a análise termogravimétrica.

4.3.7. Estudo da estabilidade térmica da mistura SiR/PVH

A análise termogravimétrica do SiR e do SiR/PVH foi feita com a finalidade de estudar a influência da adição do PV à SiR quanto à energia de degradação. As amostras de silicone e SiR/PVH de massa entre 8 e 10 mg foram aquecidas da temperatura ambiente (25°C) até 1000 °C com taxas de aquecimento de 10, 15 e 30 °C/ min, respectivamente. As análises foram feitas em atmosfera dinâmica de nitrogênio com fluxo de 30 mL/min. O tratamento dos dados obtidos foi feito de maneira semelhante à utilizada para o PVH, utilizando-se os métodos de Kissinger e Ozawa (Kissinger, 1957; Ozawa, 1965).

4.4. Avaliação cinética das temperaturas de transição de fase dos polímeros PVH, SiR e SiR/PVH

A temperatura de transição vítrea (T_g) é a temperatura onde o polímero passa de seu estado vítreo (rígido) para um estado com maior grau de liberdade, onde há liberdade de movimento dos átomos na molécula. Dessa maneira a análise da T_g é capaz de informar possíveis mudanças de comportamento de um material de acordo com seu aquecimento ou resfriamento, o que se mostra importante para sua utilização em ambientes externos, devido à exposição do material às condições climáticas de cada local.

A temperatura de transição vítrea da série de polímeros PVH foi avaliada através da calorimetria exploratória diferencial (DSC) utilizando um termoanalisador Shimadzu DSC-60 Plus (Figura 4.17). Na análise por DSC utilizou-se atmosfera de nitrogênio, sob fluxo de 25 ml/min. Utilizaram-se amostras de cerca de 3,0 mg com temperatura inicial igual a $-130\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a temperatura final igual a $130\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Para as SiR/PVH, as amostras foram resfriadas à $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ e aquecidas até $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Todas as amostras foram inicialmente aquecidas e depois resfriadas na mesma velocidade ($10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) para eliminar a história térmica do material. Nesse caso, para interpretação da T_g considerou-se a 2ª corrida. Os dados foram tratados com auxílio do programa Origin®, na versão 9.

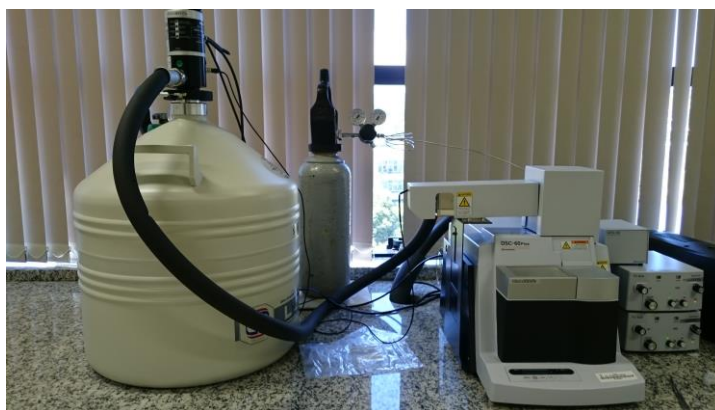


Figura 4.17. Termoanalisador utilizado para a análise por DSC. Fonte: Laboratório de Alta Tensão (LAT-EFEI) da Uinfei.

4.5. Análise da molhabilidade de PVH e SiR/PVH

Visto que para evitar o trilhamento elétrico o PVH precisa ter a capacidade de aprisionar as moléculas de água no interior do isolador, impedindo que se movimentem para formar a trilha responsável pela degradação do material, é necessário entender a interação do polímero com a água. Para tal, estudou-se a hidrofobicidade de cada polímero obtido, através da medida do ângulo de contato entre a gota de água e o material. Nesta análise, quanto maior o ângulo entre a gota e o material, maior a hidrofobicidade, já que uma maior interação intermolecular entre a água e a amostra provocaria um maior espalhamento da gota, diminuindo o ângulo entre água e material.

As amostras de PVH, SiR e SiR/PVH foram colocadas em um tensiômetro modelo Easy Drop, da marca Kruss (Figura 4.18). Para a análise 5 μL de água destilada foram colocados sobre a amostra e uma lente com aumento de 100 vezes permitiu ao programa Easy Drop a captura da imagem e conseqüentemente a medição do ângulo de contato, que é feita pelo mesmo programa.

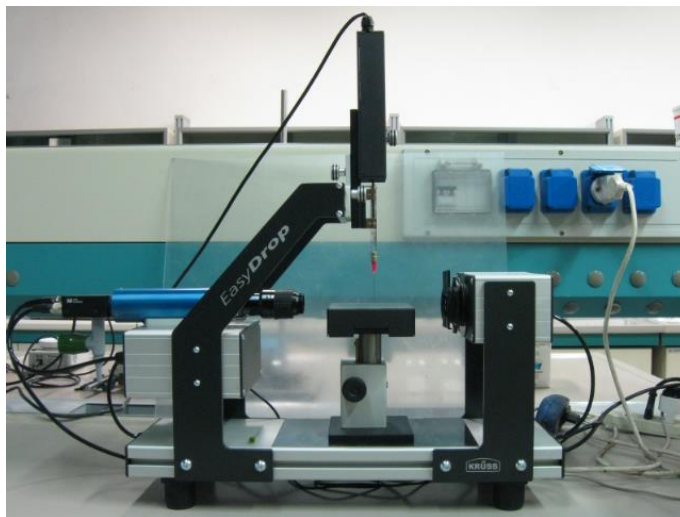


Figura 4.18 - Goniômetro Easy Drop Kruss® para medida do ângulo de contato através da técnica da gota pendente. Fonte: Central Analítica do Instituto de Física e Química da UNIFEI. Fonte: A Autora

Para o cálculo da energia de superfície foi utilizada a equação de Young-Dupré (Equação 4.3), que relaciona a energia de superfície (γ_c) com a tensão superficial do líquido (γ_L) e o ângulo de contato entre a gota e a superfície (Θ).

$$\gamma_c = \gamma_L (1 + \cos \Theta) \quad (\text{Equação 4.3})$$

3.6. Análise da variação módulo de elasticidade do SiR/PVH relativamente ao SiR

O módulo de elasticidade da SiR e da SiR/PVH foi medido através do ensaio de tração segundo a norma DIN 53504. Foram confeccionados corpos de prova no formato gravata atendendo ao modelo S3 (Figura 4.19). O teste de tração consiste no alongamento lento do corpo de prova até que haja a ruptura. Os corpos de prova da SiR/PVH, de medidas mostradas na figura 4.17 foram testadas no laboratório de ensaios destrutivos e não destrutivos do instituto de engenharia mecânica da UNIFEI. Os corpos foram alongados com velocidade de 200 mm/min e todos os ensaios foram feitos em duplicata. Os gráficos apresentados neste trabalho foram gerados com o auxílio do programa TESC.

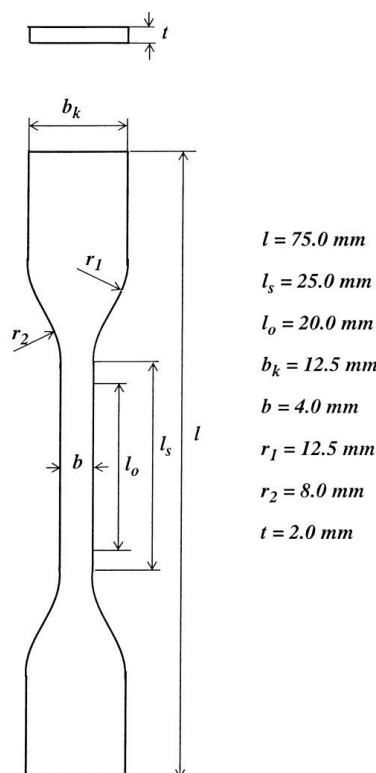


Figura 4.19. Medidas do corpo de prova utilizados no ensaio de tração.

3.7. Análise da resistividade de SiR e SiR/PVH

A resistividade do SiR e SiR/PVH foram obtidas utilizando-se um megôhmetro da marca Megabras, aplicando-se uma tensão de 5 kV nos corpos de prova do SiR e PVH (W,

W10, W20, B, B2, B10 e B20). Foram utilizados corpos de prova com 5 cm X 5 cm de lado e 3 mm de espessura.

3.8. Análise de resistência ao trilhamento elétrico

A análise de resistência ao trilhamento foi feita em colaboração com a empresa HVEX, segundo a norma NBR 10296 de ensaios de trilhamento (Figura 4.20). Foram utilizados corpos de prova com medidas 150 x 50 x 3 mm, previamente obtidos através da utilização da prensa de rolo, como descrito no item 4.3. Os corpos foram submetidos inicialmente a tensões constantes entre 2 e 6,5 kV aumentando-se 0,25 kV a cada hora. Como contaminante utilizou-se solução de cloreto de amônio 0,1 m/m e isso-octil fenoxipolietoxietanol 0,02% m/m, com resistividade de 4,15 Ω .m. O comportamento da amostra em função da aplicação de tensão foi acompanhado através da medida da corrente gerada no material. De acordo com a norma NBR10296 uma corrente superior a 60 mA indicaria falha do corpo de prova devido ao trilhamento.

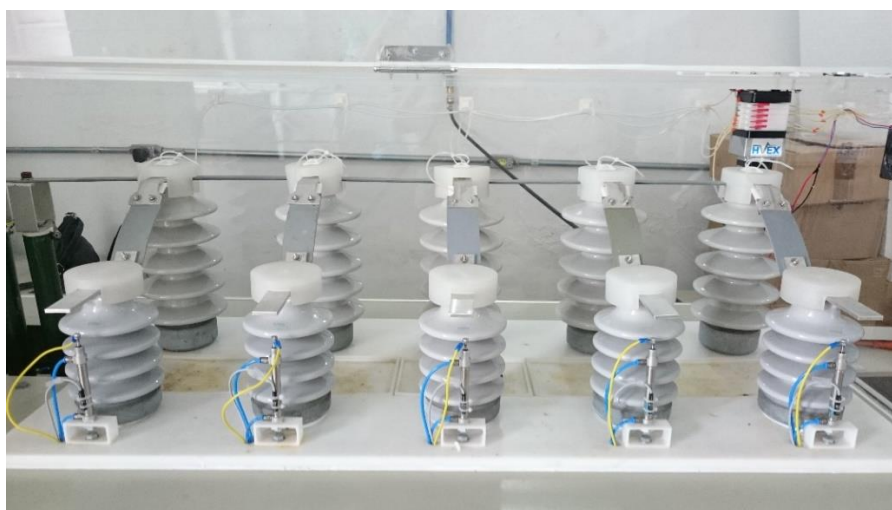


Figura 4.20. Máquina de trilhamento construída pela empresa HVEX para análise de trilhamento do SiR/PVH. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente.

4. Resultados e discussão

4.1. Síntese e Caracterização Físico-Química do PVH

No processo de epoxidação do OS, o ácido peracético atua como agente epoxidante na dupla ligação do óleo vegetal formando o anel oxirano. A reação de epoxidação do OS está representada na Figura 5.1.

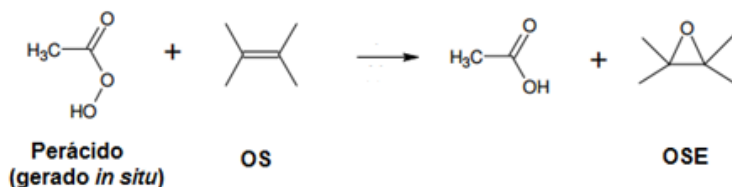


Figura 5.1. Ilustração da reação de epoxidação *in situ* do óleo de soja via perácido.

Ao realizar a reação do agente epoxidante com o ácido oleico, que é o composto insaturado de maior quantidade no OS, observa-se o aparecimento de bandas de absorção correspondentes ao anel epóxido no OSE. O anel epóxido presente no OSE foi caracterizado por FTIR/ATR e é ilustrado na Figura 5.2.

Comparando os espectros do OS e OSE na Figura 5.2(A), são observadas bandas de estiramento do grupo C=O referente aos ésteres alifáticos ocorrendo na região de 1750-1735 cm^{-1} e também a frequência de vibração do grupo (C-O-C), de ésteres, na região de 1200 e 1300 cm^{-1} (Silverstein, 1999). No espectro do OSE (Figura 5.2(B)) é observada a banda de absorção a 823 cm^{-1} característica dos grupos epóxi (Vlcek, 2006).

Resultados e discussão

Caracterização físico química.

Análise da molhabilidade.

Avaliação do módulo de elasticidade.

Caracterização elétrica de SiR/PVH.

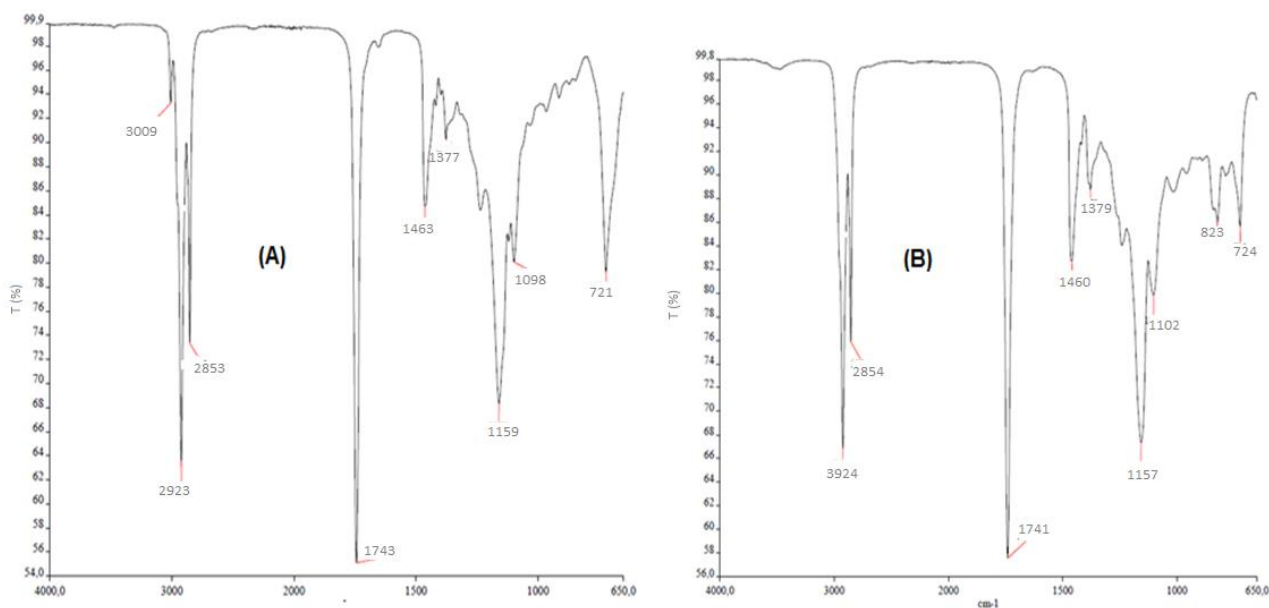


Figura 5.2 Espectro FT-IR do óleo de soja (OS)(A) e óleo de soja epoxidado (OSE)(B).

A Figura 5.3 ilustra o espectro de ressonância magnética nuclear de prótons (¹H-RMN) do OS e OSE. No espectro RMN do OS na Figura 5.3 (A) são observados o multipletto referente aos hidrogênios olefínicos a 5.4 ppm e a existência dos prótons alílicos a 2.80 ppm característico das ligações duplas do ácido oleico que constitui o OS. Quanto ao OSE a presença de epóxidos ficou evidenciada pelo sinal dos hidrogênios oxirânicos observados em 2.9 ppm (Fig. 5.3(B)) do monoepóxido formado (Aerts, 2004).

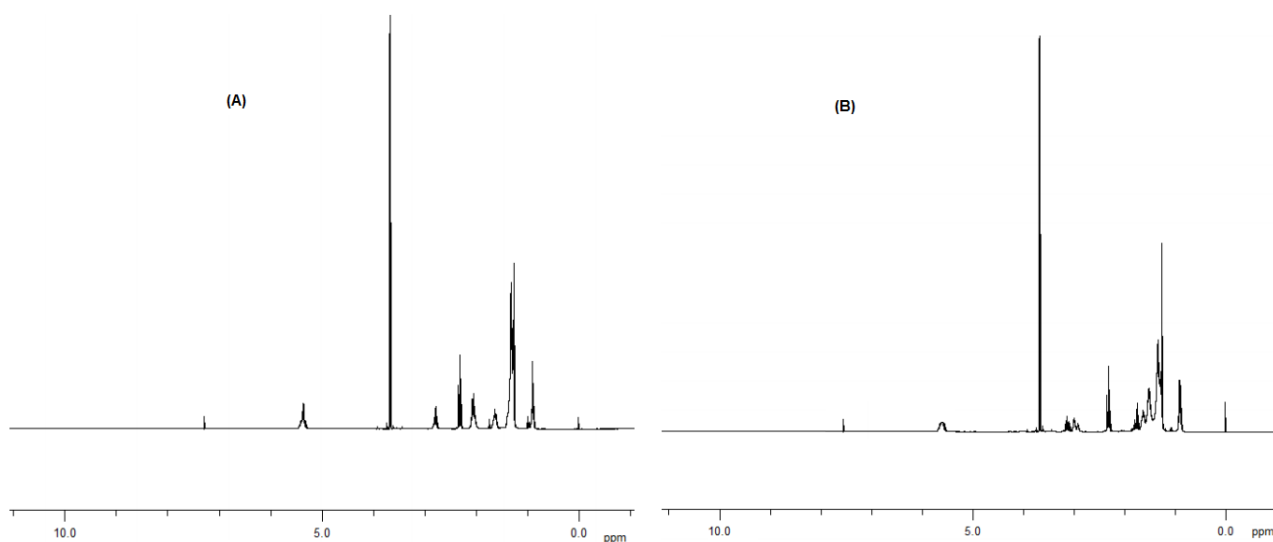


Figura 5.3 Espectro ¹H-RMN do óleo de soja (OS) (A) e óleo de soja epoxidado (OSE) (B). O padrão interno foi tetrametilsilano (TMS) e o solvente utilizado foi clorofórmio deuterado (CDCl₃).

A partir do espectro ^1H -RMN as conversões das duplas ligações em epóxido foram calculadas, considerando o consumo dos hidrogênios olefínicos em 5.3 ppm através da Equação 5.1.

$$\text{Epoxidação (\%)} = \frac{[H_i - H_f]}{H_i} \cdot 100 \quad (\text{Equação 5.1})$$

A integração dos sinais do espectro ^1H -RMN forneceu um rendimento no processo de epoxidação aproximadamente de 90%, comparável aos mencionados na literatura (Vincenzo, 2017) O elevado rendimento obtido comprova a eficiência do catalisador utilizado nesse trabalho.

Para que uma reação de polimerização ocorra, é necessário que o monômero (HEMA/OSE) possua pelo menos dois sítios ativos suscetíveis para permitir o crescimento da cadeia (Mano, 1999). No caso do OSE os sítios ativos são representados pelo grupo oxirano e, em virtude da tensão provocada pelo anel oxirânico, os grupos epóxidos presentes no OSE podem reagir facilmente com ácidos, bases, nucleófilos ou eletrófilos (Smith, 1984).

O efeito da concentração do monômero HEMA no processo de polimerização do OSE-HEMA foi estudado pela variação de sua concentração no OSE sendo os resultados obtidos a partir do teor de gel apresentados na Figura 5.4. O ensaio de gel permitiu avaliar a fração de OSE-HEMA que sofreu polimerização radicalar promovida pela radiação ionizante. Dessa maneira, a fração em gel dos polímeros PVH obtidos após purificação em extrator Soxhlet, utilizando hexano/água destilada foi calculada de acordo com a Equação 5.2

$$TG(\%) = \frac{M_f}{M_i} \cdot 100 \quad (\text{Equação 5.2})$$

sendo M_i = massa inicial da amostra seca e M_f a massa final da amostra seca.

Conforme pode ser observado na Figura 5.4, o teor de gel aumenta proporcionalmente ao conteúdo de HEMA, o que confere à matriz polimérica obtida (PVH) a estabilidade mecânica adequada para sua aplicação na obtenção de isoladores poliméricos. Observa-se que, à medida em que a concentração de HEMA cresceu, aumentou-se o percentual de gel até atingir-se o máximo, ao redor de 35% (m/m), a partir do qual observou-se uma diminuição do processo. Este comportamento é explicado pelo fato de que à baixa concentração do monômero, mesmo que sua difusão no OSE seja alta, a concentração de radicais será baixa devido ao aumento da viscosidade do meio reacional como mostra a Figura 5.5.

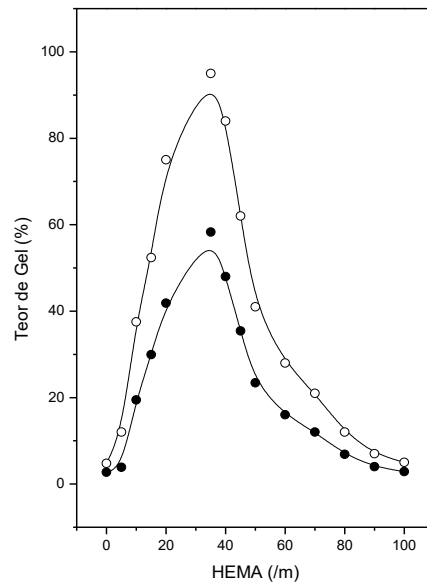


Figura 5.4. Influência da concentração de HEMA no teor de gel: 50 kGy (●) e 100 kGy (○).

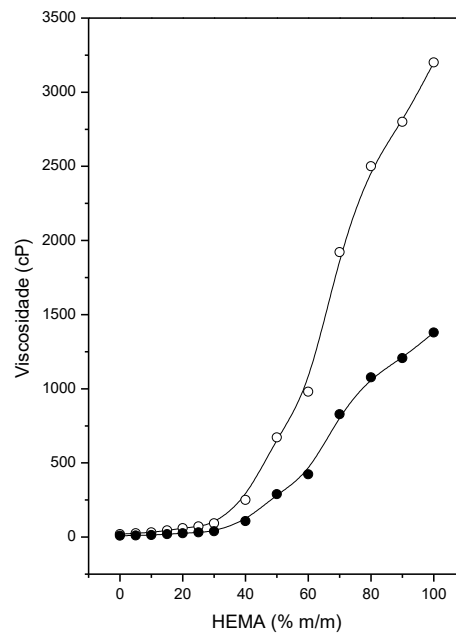


Figura 5.5. Influência da concentração de HEMA na viscosidade de PVH: 50 kGy (●) e 100 kGy (○). cP = centipoise. As medidas foram feitas em viscosímetro da marca Brookfield (Modelo DV-III Ultra) e spindle LV2.

A Figura 5.6 mostra as temperaturas de transição vítreas (T_g) obtidas a partir das curvas DSC do OSE e do polímero PVH. Observa-se que o OSE (Figura 5.6A) apresenta T_g aproximadamente igual a $-92\text{ }^\circ\text{C}$ enquanto que o polímero PVH apresenta T_g aproximadamente igual a $-67\text{ }^\circ\text{C}$. O aumento da temperatura T_g após formação do polímero PVH indica que o material produzido apresenta maior organização das cadeias, além de interações intermoleculares mais fortes. Essa diferença nos valores das temperaturas de transição vítreas pode refletir alterações na dimensão lamelar e na distribuição dos cristalitos no polímero derivado do óleo vegetal. Esse comportamento é compatível com pesos moleculares mais altos, sugerindo o crescimento das cadeias poliméricas de HEMA no PVH.

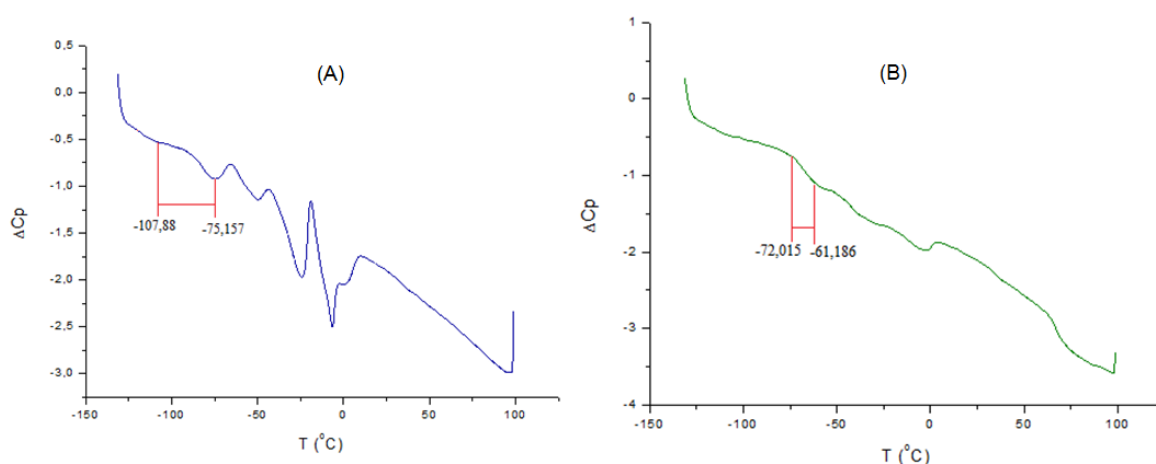


Figura 5.6. Curvas DSC do OSE (A) e PVH contendo 35% de HEMA (B).

A Figura 5.7 mostra as curvas referentes à análise termogravimétrica (TGA) do OSE e do polímero PVH obtido (35% HEMA). Pode ser observado um aumento da resistência térmica do PVH (Fig. 5.7B) quando comparado ao OSE (Fig. 5.7A). As amostras apresentam perfis de degradação diferentes. O perfil de degradação do PVH acontece em dois estágios, sendo que o primeiro estágio é o mais bem definido.

O primeiro estágio apresenta início de perda de massa a partir de aproximadamente $300\text{ }^\circ\text{C}$, sendo observada uma perda de massa de aproximadamente 80% a $352\text{ }^\circ\text{C}$; que pode ser atribuído à decomposição das cadeias carbônicas. O segundo estágio de decomposição térmica ocorre a $449\text{ }^\circ\text{C}$ e pode ser atribuído à decomposição do poli-HEMA presente na composição do PVH além de subprodutos de degradação do polímero inicial, devido ao seu aquecimento. A perda de massa do OSE acontece em um único estágio com início de decomposição térmica a $300\text{ }^\circ\text{C}$ e decomposição máxima a $402\text{ }^\circ\text{C}$.

A maior resistência térmica do polímero PVH pode estar relacionada ao aumento da massa molecular do polímero, assim como a um aumento das interações intermoleculares de suas cadeias. Esse resultado é compatível com o comportamento termogravimétrico de cadeias poliméricas, que apresentam um patamar de estabilidade térmica bem evidenciada até temperaturas mais altas com posterior perda de massa acontecendo em uma estreita faixa de temperatura (Ali, 1993).

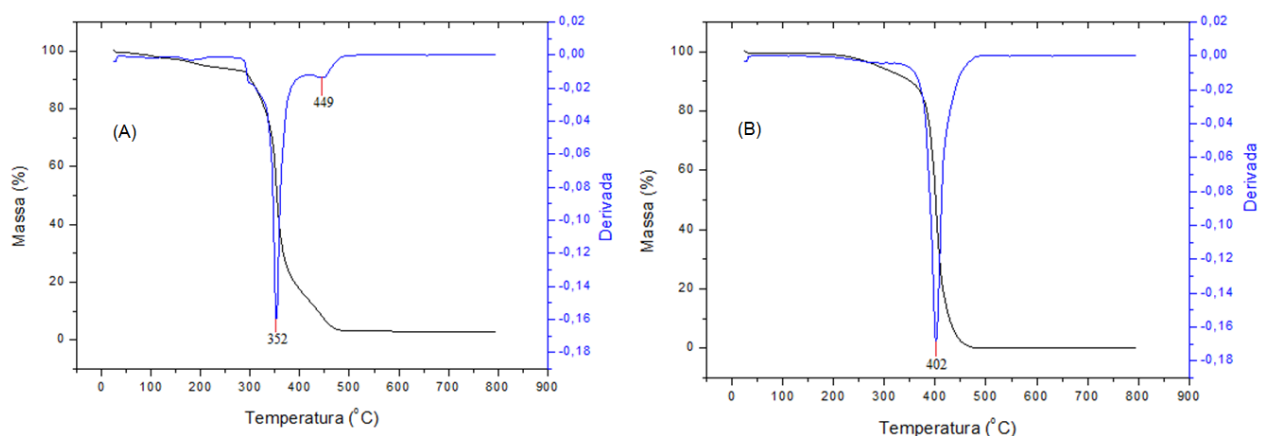


Figura 5.7. Curvas de TGA e DTGA do PVH (A) e do OSE (B) obtidas em atmosfera de N_2 .

A curva na Figura 5.8(A) mostra a DRX do PVH (10% HEMA, m/m) radiopolimerizado por meio de raios gama. A curva na Figura 5(B) mostra o DRX do poli-HEMA radiopolimerizado nas mesmas condições de síntese do PVH. Observa-se que o PVH embora essencialmente amorfo, o pico largo observado em torno de $2\theta = 20^\circ$ indica a formação de um material com baixa cristalinidade o que sugere a formação de um material de cadeias mais ordenadas, após a radiopolimerização do precursor OSE-HEMA.

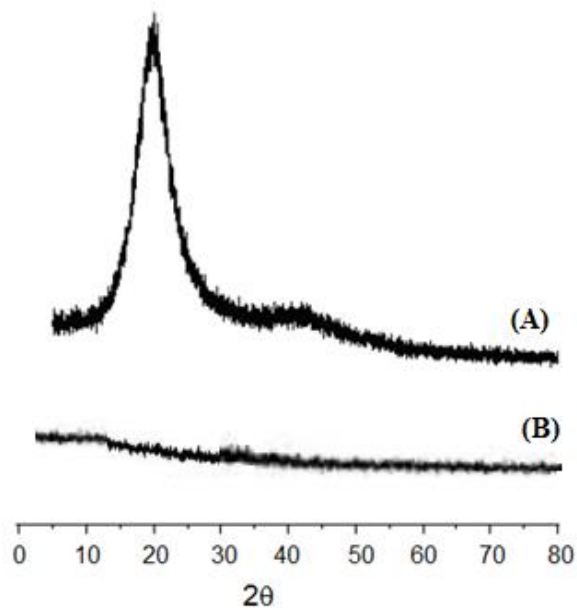


Figura 5.8. Difração de raios X do PVH 3550(A) e poli-HEMA radiopolimerizado (50 kGy, 25 °C) (B).

A amostra de PVH 10100, (Figura 5.9) indica a existência de picos cristalinos bem definidos em $2\theta = 49^\circ$, 72° , e 88° , além de um pico largo a 19° evidenciando o caráter amorfo do material. O cálculo de IC (%) utilizando o PeakFinder para a amostra de PVH10100 corresponde um índice de cristalinidade de 13,10% o que sugere a existência de cristalitos dispersos no material.

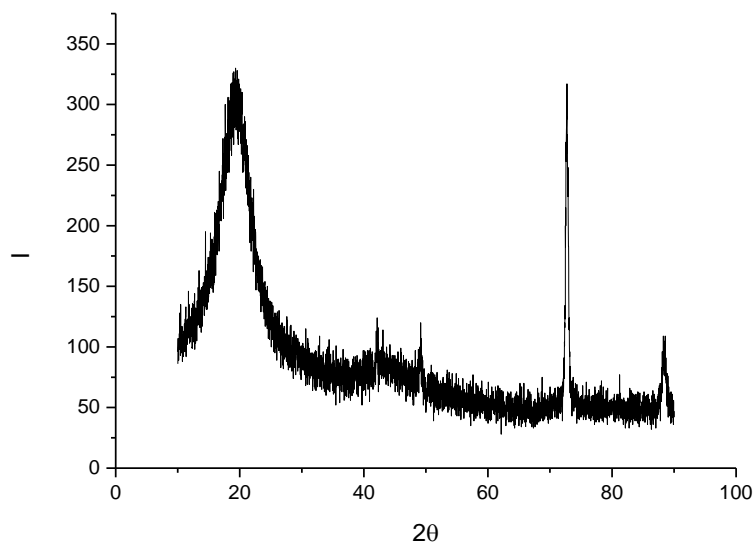


Figura 5.9. Difração de raios X gerada por PVH 10100.

Os polímeros PVH3550 e PVH35100 (Figuras 5.10(A) e (B)) também apresentaram caráter essencialmente amorfo com valores de IC(%) iguais a 2,68% e 3,05%, respectivamente. Os resultados obtidos através da DRX estão em boa concordância com as análises por DSC, onde não é observada a fusão do PVH, mas somente uma transição vítrea devido a uma relaxação estrutural do material. Esse comportamento poderá contribuir para o processo de produção de isoladores para o sistema elétrico de potência permitindo que eles possam ser moldado em diferentes formas.

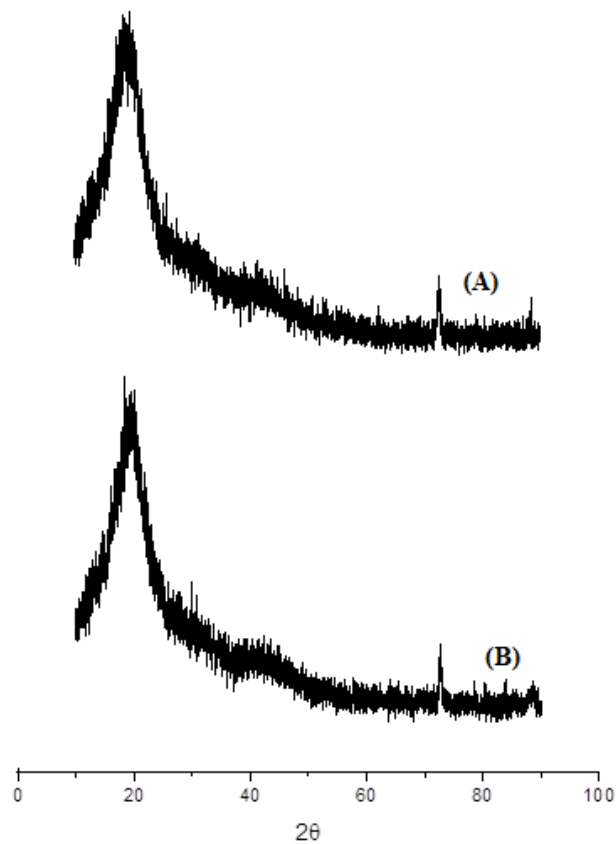


Figura 5.10. DRX para os polímeros PVH contendo 35% de HEMA radiopolimerizados com 50 e 100 kGy, respectivamente.

Através da técnica de GPC (Cromatografia por permeação em gel) é possível se determinar os valores de M_n e M_w e o índice de polidispersão ($\frac{M_w}{M_n}$) do PVH. A Figura 5.11 mostra os cromatogramas de GPC para as duas amostras de PVH. As duas amostras apresentaram uma distribuição bimodal. A análise por GPC do PVH revelou valores de M_w igual a aproximadamente 32,17 kDa para a radiopolimerização a 50 kGy e 45,63 kDa para a radiopolimerização a 100 kGy. Os cromatogramas correspondentes são apresentados na

Figura 5.11. Observa-se que a massa molecular do PVH aumenta com a dose de radiação gama, o que pode ser atribuído aos elevados percentuais de conversão de OSE-HEMA a PVH.

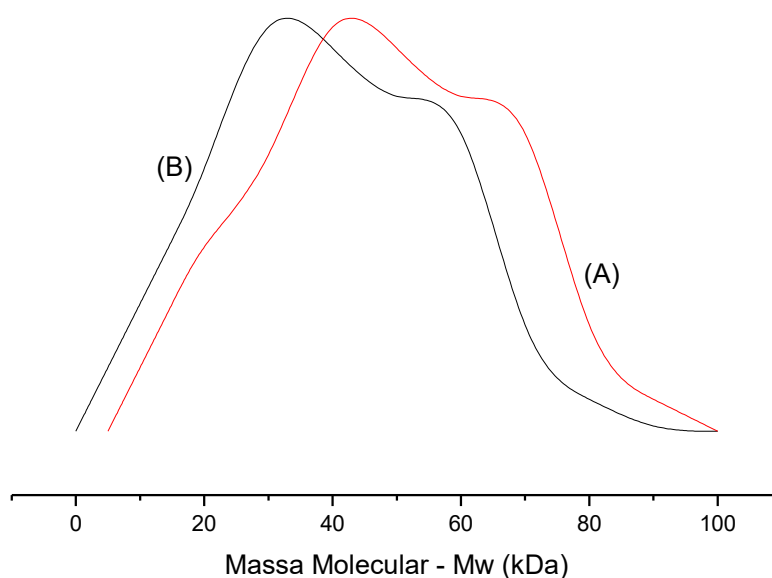


Figura 5.11- Cromatograma de GPC para amostras de PVH radiopolimerizados a 50 kGy (B) e 100 kGy (A).

A curva de distribuição do PVH mostra elevados índices de polidispersão para ambas as doses de radiopolimerização (50 kGy e 100 kGy). Os valores de polidispersão elevados são esperados na polimerização radicalar do OSE-HEMA. Uma vez que a distribuição das massas moleculares do OSE é de natureza estatística, a etapa da propagação da reação de polimerização não é controlada e, portanto, obtêm-se cadeias de comprimentos heterogêneos. Da mesma forma, a largura da curva de distribuição de massa molecular indica a presença de ramificações oriundas do óleo vegetal utilizado. A Tabela 5.1 mostra os valores de M_W e M_n obtidos através da técnica de GPC para o PVH obtido.

Tabela 5.1- Caracterização das massas moleculares do PVH através da técnica de GPC.

Amostra	M_W (Da)	M_N (Da)	PDI (M_W/M_N)
PVH (50 kGy)	32.172	13.290	2,35
PVH (100 kGy)	45.630	18.185	2,48

4.1.1. Análise estrutural dos polímeros PVH através da técnica de FTIR

A análise espectrofotométrica de moléculas orgânicas na região do infravermelho é extremamente útil para a identificação de moléculas orgânicas, tanto de cadeias longas quanto de pequenas moléculas (Barthomieu, 2009). A espectrofotometria na região do infravermelho se baseia nas vibrações moleculares, já que cada ligação química possui uma energia de vibração específica.

Dessa maneira, quando a radiação infravermelha é espalhada pela molécula, o sinal emitido tem uma frequência diferente para cada tipo de ligação química tornando possível identificar os grupamentos presentes na molécula através da utilização dessa técnica (Mehrotra, 2006). Com a finalidade de confirmar a síntese e analisar possíveis diferenças estruturais com os diferentes modelos de síntese, os polímeros PVH foram analisados através do FTIR.

Objetivando confirmar a síntese, os espectros obtidos para o HEMA, o OSE e o PVH foram sobrepostos (Figura 5.12). Assim é possível perceber a presença da banda referente à vibração de estiramento O-H em 3409 cm^{-1} , referente à hidroxila presente no HEMA, ausente no OSE e que passa a existir também no espectro do PVH.

Outra mudança que indica a ligação do HEMA à cadeia do polímero é a diminuição da intensidade relativa da banda em 1450 cm^{-1} , referente ao estiramento da dupla ligação C=C presente no HEMA e no OSE, fato que pode ser explicado pela perda da dupla ligação do OSE durante a polimerização e da ligação pi presente no HEMA, que dá lugar à ligação entre o HEMA e o PV. Por último, no gráfico de PVH (Figura 5.12-vermelho) é possível notar a ausência da banda em 830 cm^{-1} após a polimerização, confirmando a abertura do anel oxirânico e indicando o acoplamento do HEMA ao polímero. Dessa maneira é possível afirmar que a análise na região do infravermelho indica o sucesso da síntese do polímero PVH.

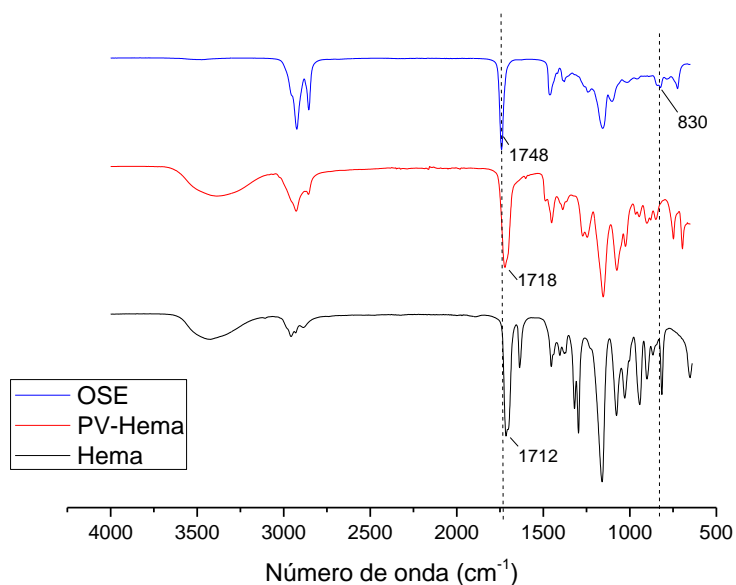


Figura 5.12. Gráficos gerados pela análise de OSE (Azul) e PVH (Vermelho) e HEMA (Preto) na região do infravermelho.

Para a comparação de possíveis mudanças estruturais dependendo do modelo de síntese utilizado, a Figura 5.13 mostra os resultados obtidos para a análise dos polímeros PVH contendo 10% e 35% de HEMA e sintetizados sob irradiação de 50 e 100 kGy. Observando-se os gráficos nota-se que não há mudanças significativas nos espectros, mostrando a ausência de diferenças estruturais entre os polímeros e consequentemente indicando o sucesso da síntese contendo ambas as quantidades do metacrilato e com as diferentes intensidades de radiação.

Para melhor análise estrutural do PVH, a Tabela 5.2. Mostra a atribuição de bandas para os materiais, de modo que é possível confirmar a presença do PV e do metacrilato no material obtido.

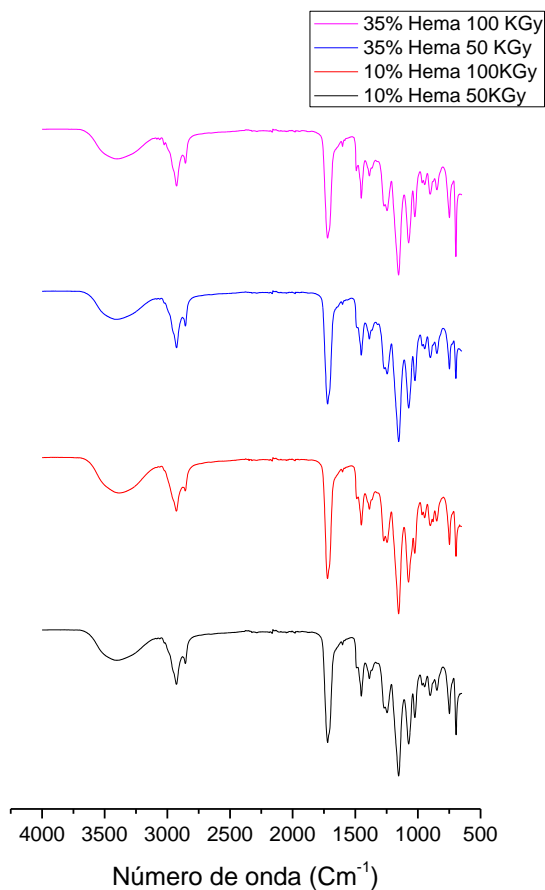


Figura 5.13. Espectros gerados pela análise de PVH 10%, 50 kGy (Preto), PVH 10% 100kGy (Vermelho) PVH 35%, 50 kGy (Azul) e PVH 35%, 100 kGy (Rosa) na região do infravermelho.

Tabela 5.2. Atribuição de bandas para o polímero PVH.

Comprimento de onda (cm^{-1})	Atribuição
3409	Estiramento OH
2925	Estiramento simétrico e assimétrico de CH_2
2850	
1715	Estiramento C=O
1450	Estiramento C-OH de éster
1246	Estiramento C-O de éster
1072	C-O-C de éster
830	C-O-C anel oxirânico

4.1.2. Análise estrutural dos polímeros PVH através da técnica de RMN

A ressonância magnética nuclear tem a capacidade de auxiliar na identificação da estrutura de carbono e hidrogênio de substâncias orgânicas através das propriedades magnéticas nucleares dos átomos em cada parte da molécula, podendo reconhecer os átomos vizinhos através das intensidades de energia emitidas após a exposição do material a um campo magnético.

A Figura 5.14 mostra o resultado obtido para o PVH 1050, onde pode-se observar o sinal referente aos hidrogênios do glicerol terminal entre 4 e 4,4 ppm, que podem ser utilizados como base para os cálculos de normalização, para a descoberta dos grupamentos presentes na molécula. Dessa maneira, utilizando-se o programa MestreC, a área de tal pico foi designada como 1 e assim fez-se a comparação do número de hidrogênios presentes em cada grupamento químico do PVH com o número de H's para o glicerol, já que no monômero são 4 hidrogênios em tal grupamento (Vlahov, 1999).

Ainda analisando o PVH, é possível também encontrar o sinal referente aos hidrogênios das duplas ligações, que ainda estão presentes no polímero, mostrando que houve apenas uma conversão parcial das duplas ligações presentes nos triglicerídeos do óleo de soja. Além disso há um aumento dos sinais em 2,6 a 2,9 ppm, quando comparado ao OSE (Figura 5.17). Tais sinais são referentes aos hidrogênios de CH₂ da cadeia lateral do polímero, que ficam mais evidentes quando há a polimerização, devido à repetição do sinal.

Quando há a polimerização do OSE-HEMA, nota-se ainda a presença de novos sinais entre 5,25 e 7,05 ppm, presentes apenas nos polímeros PVH. Tais sinais podem ser explicados devido a presença de resíduos de tolueno provenientes do processo de síntese.

Ao comparar os polímeros PVH com diferentes concentrações de HEMA e intensidade de radiação, (Figuras 5.14 – 5.17) nota-se que os mesmos sinais estão presentes em todos os espectros nas mesmas proporções, sugerindo que não há mudanças significativas na estrutura do polímero resultante.

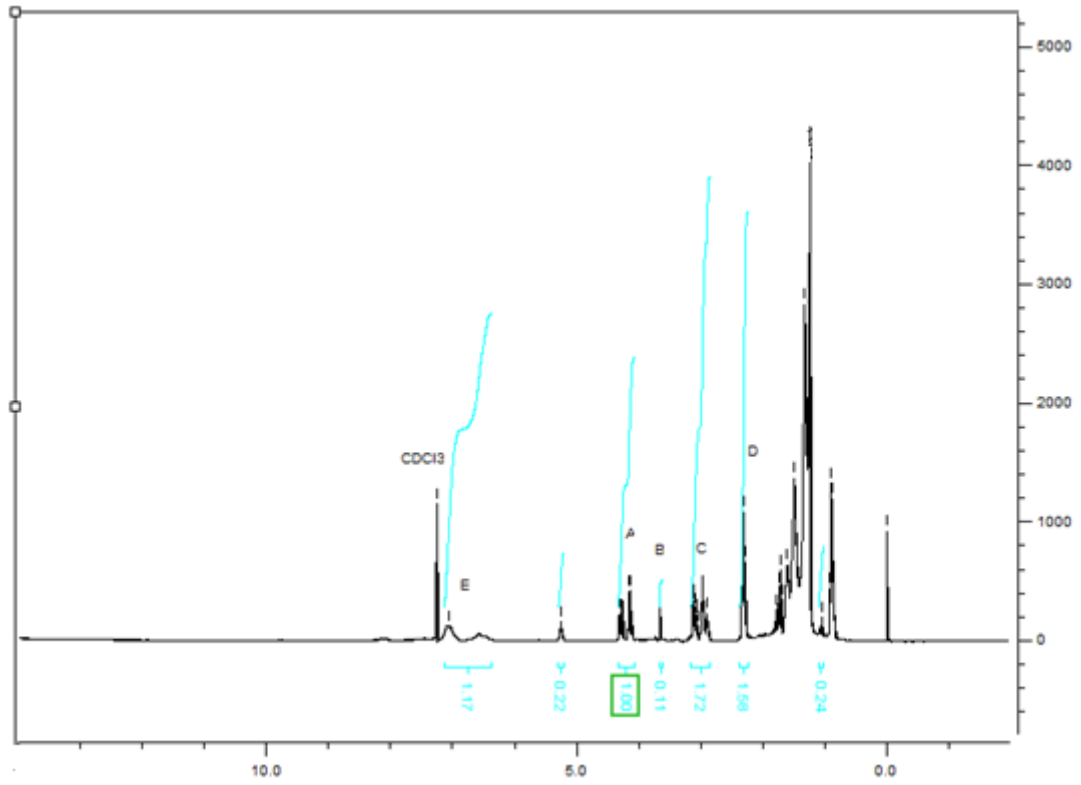


Figura 5.14. Espectro RMN da amostra de PVH 1050.

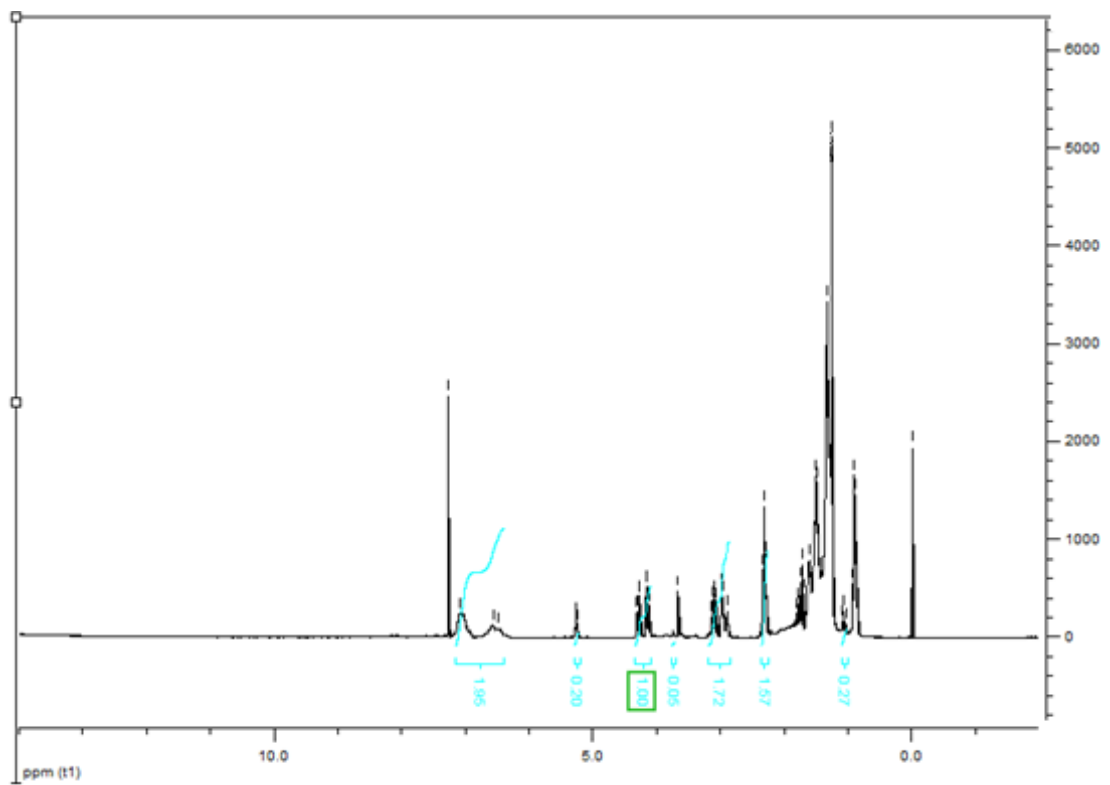


Figura 5.15. Espectro RMN da amostra PVH 10100.

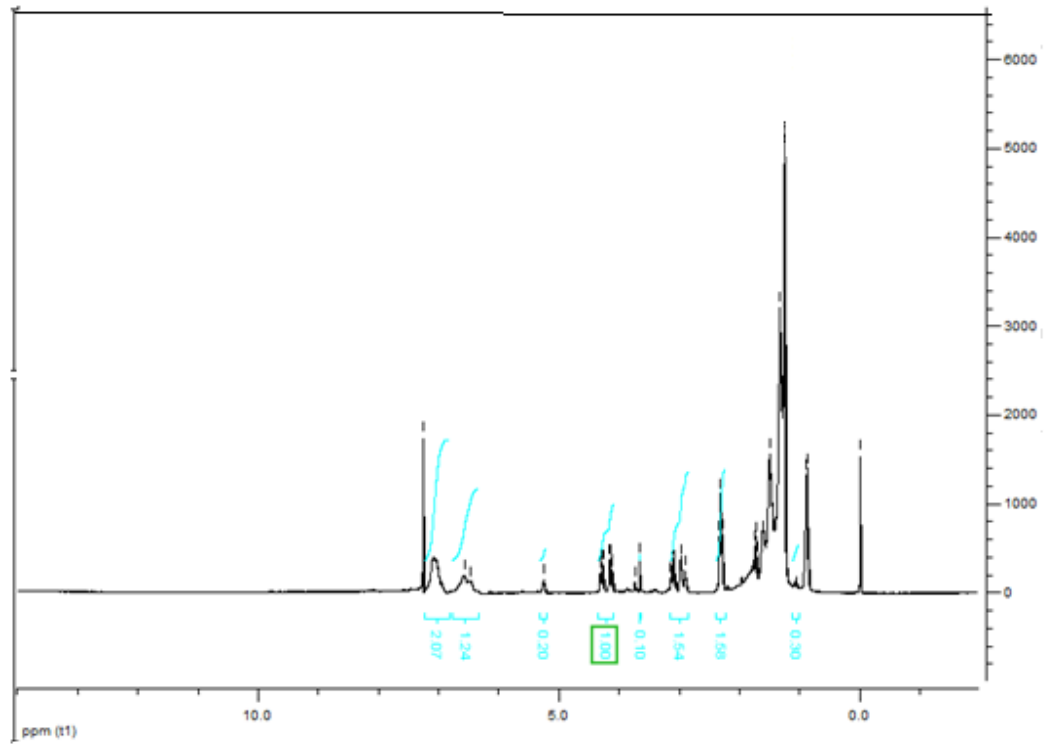


Figura 5.16 Espectro RMN da amostra PVH 3550.

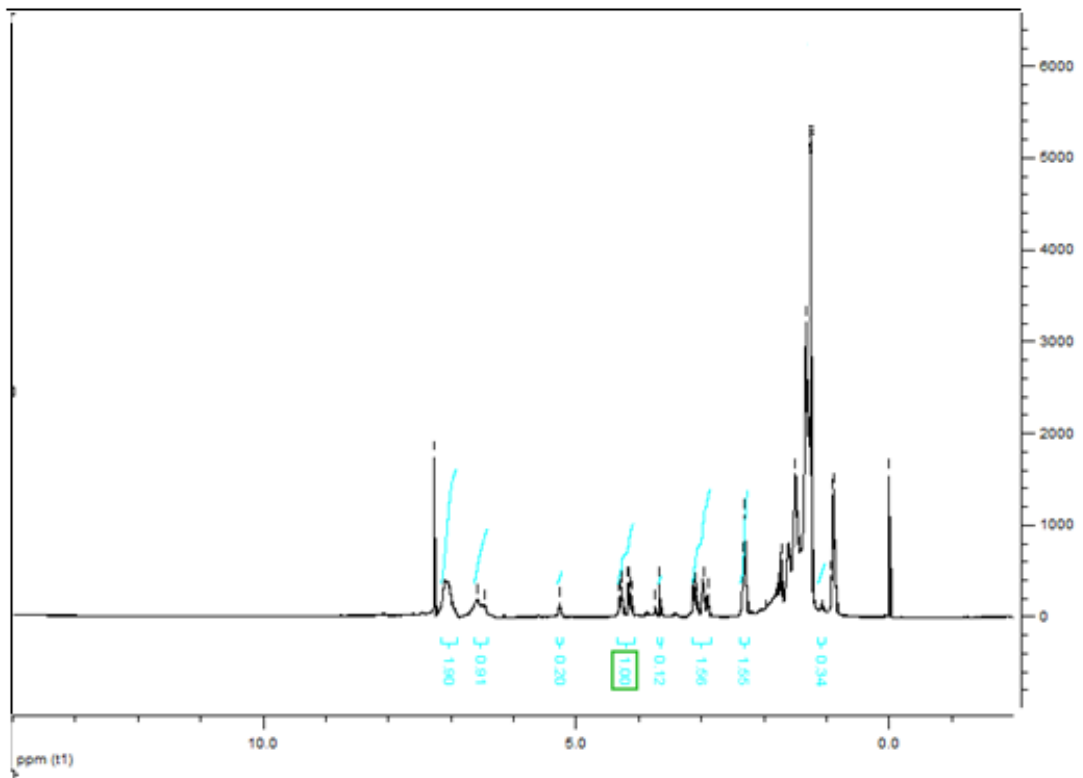


Figura 5.17. Espectro RMN da amostra PVH 35100.

Quando se analisa o OSE (Figura 5.18), nota-se a presença dos sinais em 2,9 e 3,1 ppm (B) gerados pelos hidrogênios do anel oxirânico, bem como o sinal em 1,05 ppm (C), referente aos hidrogênios do glicerol e característico em compostos triepóxidos. O sinal em 2,9 ppm é característico de epóxidos com hidrogênios em configuração cis, enquanto que um epóxido com configuração trans apresentariam tal sinal em 2,6 ppm. Nota-se também a presença do sinal em 3,7 ppm (D), que é gerado pela presença de hidrogênios ligados a carbonos com ligação dupla (C=C) (Morais, 2015). A presença de tais grupamentos mostra que a conversão das duplas ligações em anel oxirânico foi parcial.

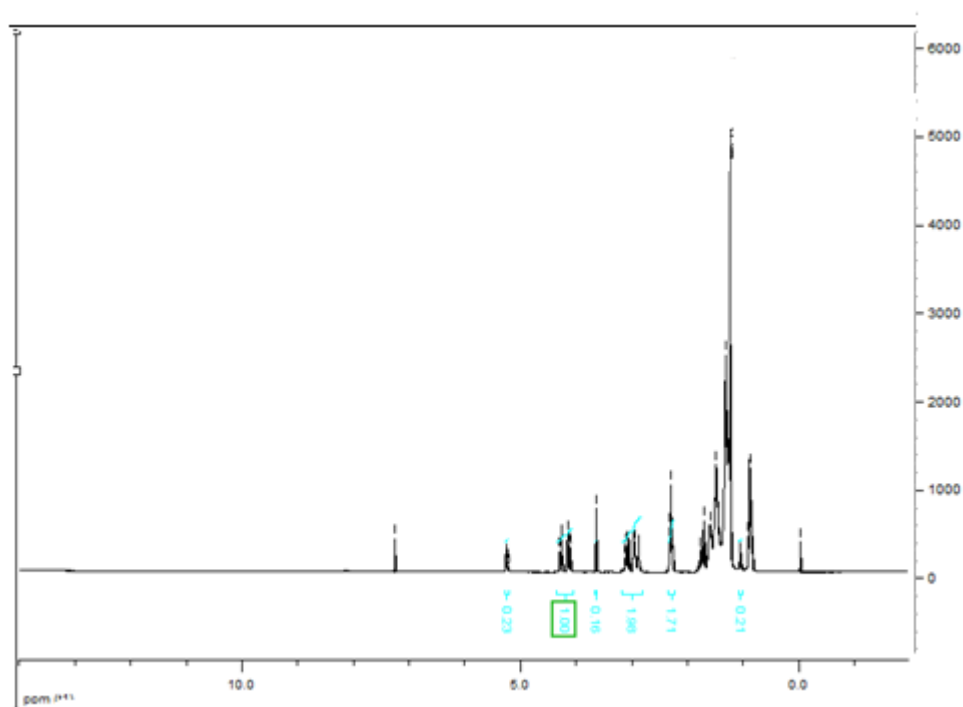


Figura 5.17. Espectro RMN da amostra do OSE

Ao acoplar o HEMA na molécula de OSE espera-se que haja a abertura dos anéis oxirânicos e que o HEMA seja adicionado através da reação de Diels-Alder, como esquematizado na Figura 5.18. Com a abertura de tais anéis, espera-se uma diminuição dos sinais entre 2,9 e 3,1 ppm além do desaparecimento do sinal em 1,05 ppm, o que pode ser constatado no gráfico mostrado na figura 5.19. Assim pode-se dizer que houve um alto grau de adição do HEMA no óleo de soja epoxidado. Outro indicativo da presença do HEMA na molécula é o aumento do sinal em 5,4 ppm referente ao hidrogênio do metileno presente na

molécula. Na figura 5.20, que mostra o gráfico esperado devido a presença do HEMA, pode-se notar a presença de tais sinais.

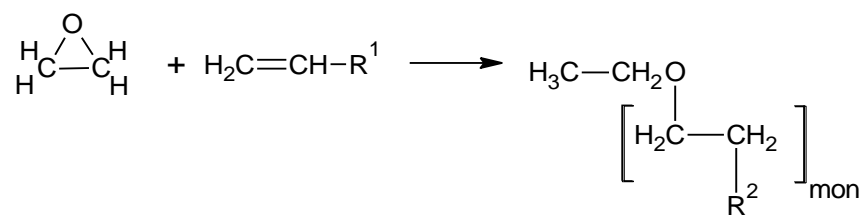


Figura 5.18. Representação esquemática da reação de adição do HEMA ao OSE (Imagem criado utilizando o programa Chemskech)

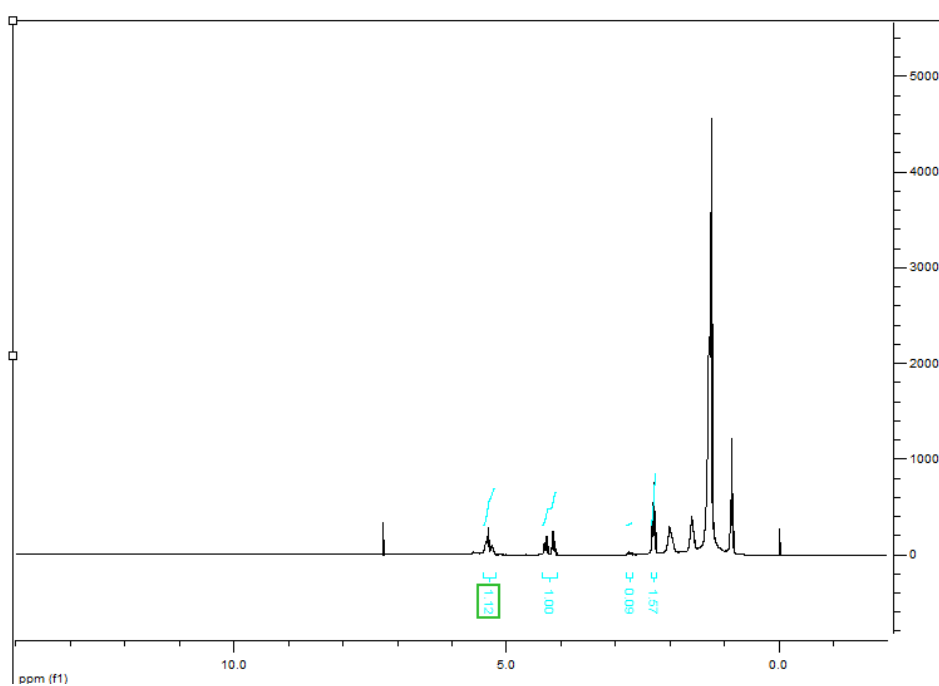


Figura 5.19. Gráfico obtido pela análise do OSE-HEMA via RMN

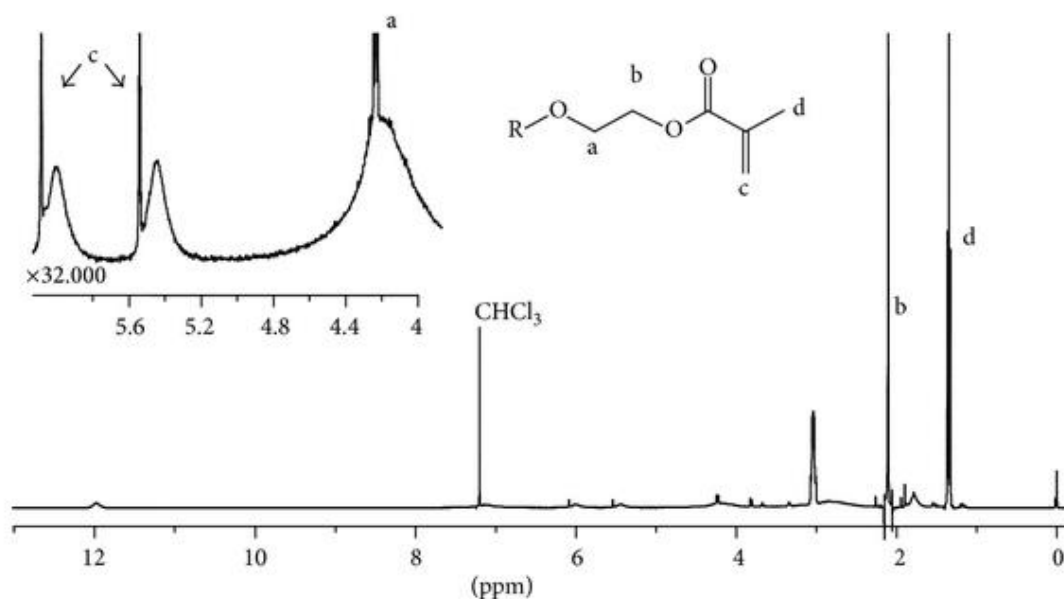


Figura 5.20. Gráfico obtido pela análise do HEMA via RMN (Retirado de Connel, 2012).

4.1.3. Avaliação da cinética de degradação térmica do PVH

A análise termogravimétrica (TGA) tem a capacidade de verificar o comportamento de um material frente a seu aquecimento gradativo. Para tal análise, o material é posicionado em uma micro balança, que possibilita monitorar a variação de sua massa. Assim, com o início do aquecimento pode-se avaliar processos como oxidação caracterizado por aumento de massa, além de volatilização e degradação caracterizados pela perda de massa (Prime, 2009). Ao se fazer as análises de um mesmo material utilizando-se diferentes taxas de aquecimento é possível calcular a cinética da reação utilizando-se diferentes métodos cinéticos. Para o presente trabalho, foram escolhidos os métodos de Kissinger e Ozawa, já que esses podem ser aplicados à degradação de polímeros (Kim, 2000).

Analisando-se os gráficos gerados pela perda de massa do polímero PVH 1050 nas diferentes taxas de aquecimento (Figuras 5.2) pode-se observar que o evento de degradação acontece em duas etapas. A primeira etapa, onde há perda de cerca de 80%, de massa ocorre entre 300 e 400°C e é considerada a etapa onde o PVH é degradado. A segunda etapa ocorre devido à perda de subprodutos de degradação e ocorre entre 450 e 550°C.

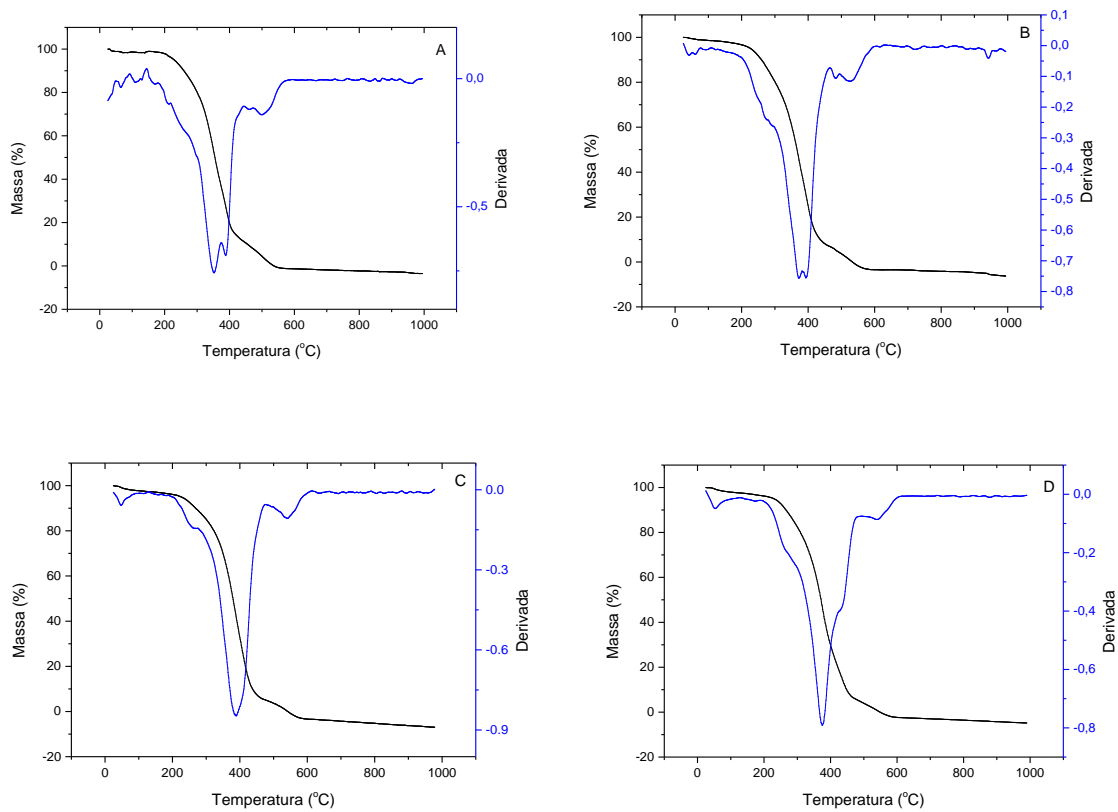


Figura 5.21. Gráfico da perda percentual de massa do PVH 10% HEMA sintetizado à 50 kGy em função da temperatura (preto) e da primeira derivada (Azul). Os gráficos foram obtidos com taxas de aquecimento de 10 (A), 15 (B), 25 (C) e 30 (D) °C/min.

Verificando-se a curva diferencial apresentada em azul nos gráficos da Figura 5.21 pôde-se analisar a temperatura de máxima degradação (T_m) para o polímero, que é aquela onde ocorre a inversão na curva diferencial. Com a comparação dos gráficos foi possível notar um pequeno incremento na T_m que ocorre de acordo com o aumento da velocidade de aquecimento. Desta maneira, os modelos propostos por Kissinger e Ozawa apresentam-se como bons candidatos para a correção desta variação e cálculo da energia de ativação (E_a) do material.

Para a utilização do método de Kissinger, deve-se utilizar a Equação 5.3, que relaciona a Taxa de aquecimento utilizada (T_x) com a energia de ativação e T_m (Won, 2000; Kissinger, 1957).

$$\ln\left(\frac{T_x}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{T}\right) - \frac{E_a}{RT_m} \quad (\text{Equação 5.3})$$

Dessa maneira, para o cálculo E_a é necessário gerar um gráfico comparativo das T_m em função da taxa de aquecimento (T_x). De modo que os modelos de gráficos para o modelo de Kissinger devem seguir $\ln\left(\frac{T_x}{T_m^2}\right) \times \frac{1}{T_m}$, (Kissinger, 1957) onde a E_a será dada pela equação 5.4 que relaciona a energia de ativação com R e o coeficiente angular da reta gerada pela intercessão dos pontos da curva (S). (Won, 2000)

$$E_a = -R \cdot S \quad (\text{Equação 5.4})$$

Assim como o modelo de Kissinger, o modelo de Ozawa relaciona a T_x e a T_m com a energia de ativação, quando se utiliza o modelo de Ozawa, entretanto, deve-se seguir a equação 5.5 e a curva para o cálculo de energia de ativação deve ser gerada através de $\text{Log } T_x \times \frac{1}{T_m}$. (Won, 2000)

$$\text{Log}(Fx) = \text{Log}\left(\frac{AE}{R}\right) - \text{Log } B - 2,315 - \frac{0,457 E}{RT} \quad (\text{Equação 5.5})$$

Dessa maneira, quando se relaciona o S da reta gerada pela relação de $\text{Log } T_x \times \frac{1}{T_m}$, com R , pode-se obter a E_a do material de acordo com a equação 5.6.

$$E_a = \frac{R \cdot S}{0,4567} \quad (\text{Equação 5.6})$$

A Figura 5.22 mostra os gráficos obtidos para o cálculo da E_a do PVH contendo 10% de HEMA e polimerizado à 50 KGy.

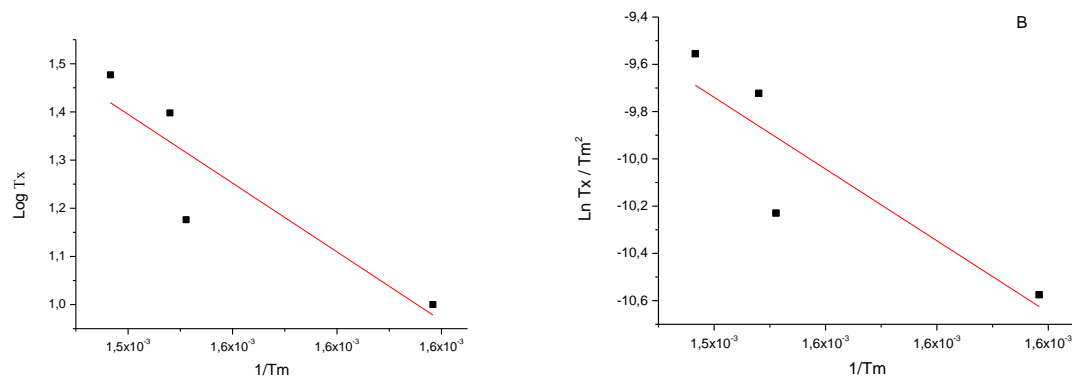


Figura 5.22. Gráficos gerados para o cálculo da E_a pelo método de Ozawa (A) e Kissinger (B).

Com a finalidade de comparar a degradação dos PVH com diferentes concentrações de HEMA e sintetizados frente à diferentes quantidades de radiação adotou-se o mesmo tratamento para PVH 10% à 100 kGy, PVH 35% à 50 e 100 kGy.

Para o PVH 10% à 100 kGy (Figuras 5.23) as curvas geradas mostram o mesmo perfil de degradação que PVH 10% à 50kGy, inicialmente tem-se a degradação do material entre 200 e 450 °C, com perda de massa de 80% e a formação de um subproduto de degradação. No segundo momento, entre 500 e 600 °C há a segunda perda de massa, referente à degradação de subprodutos formador durante o aquecimento do material.

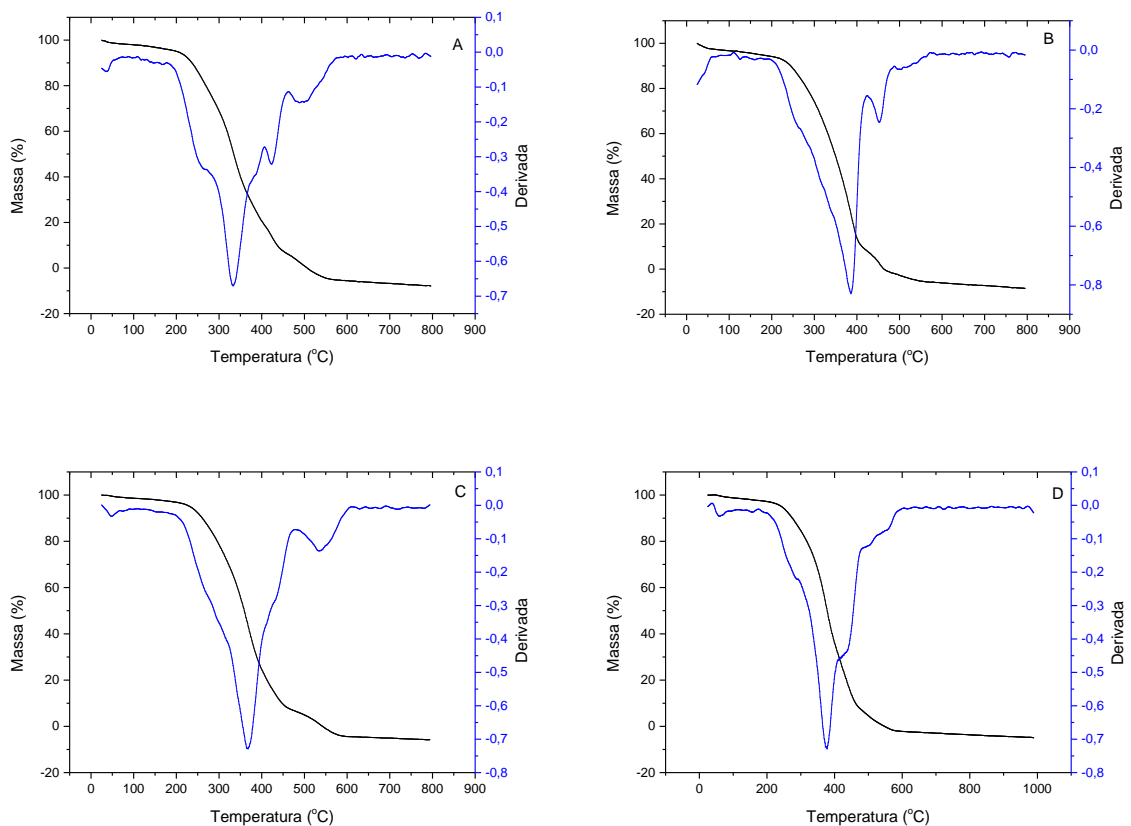


Figura 5.23 Gráfico da perda percentual de massa do PVH10100, em função da temperatura (preto) e da primeira derivada dos mesmos (Azul). Os gráficos foram obtidos com taxas de aquecimento de 10 (A) e 15 (B), 25 (C) e 30 °C/min (D).

A Figura 5.24 mostra os gráficos gerados pelo tratamento pelos modelos de Ozawa (A) e Kissinger (B) e os resultados obtidos para a energia de ativação calculados pelas equações 5.4 e 5.5 foram de 54,132 kJ/mol para o modelo de Kissinger e 62,42 kJ/mol para o modelo de Ozawa.

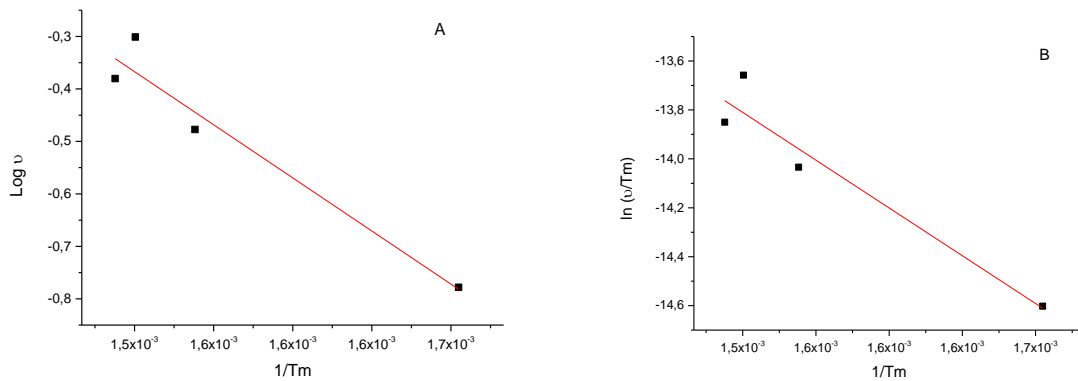


Figura 5.24. Gráficos gerados para o cálculo da Ea pelo método de Ozawa (A) e Kissinger (B), para o PVH10100.

Ao analisar os gráficos gerados pela análise de PVH 35% á 50 kGy (Figuras 5.25) percebe-se ainda o mesmo perfil de degradação quando comparado com PVH contendo 10% de HEMA, ou seja, uma degradação total do material que ocorre em dois momentos. O primeiro momento entre 200 e 470 °C com a degradação do material e perda de cerca de 90% da massa inicial, e o segundo momento onde há a degradação dos 10% restantes, massa proveniente de subprodutos de degradação.

Apesar do perfil de degradação semelhante, entretanto, ao aplicar os métodos de Kissinger e Ozawa, obteve-se sua Ea de 406,75 kJ/mol para o modelo de Kissinger e 397,10 kJ/mol quando se utiliza o modelo de Ozawa, mostrando uma energia de degradação significativamente maior do que as apresentadas para os polímeros contendo 10% de HEMA.

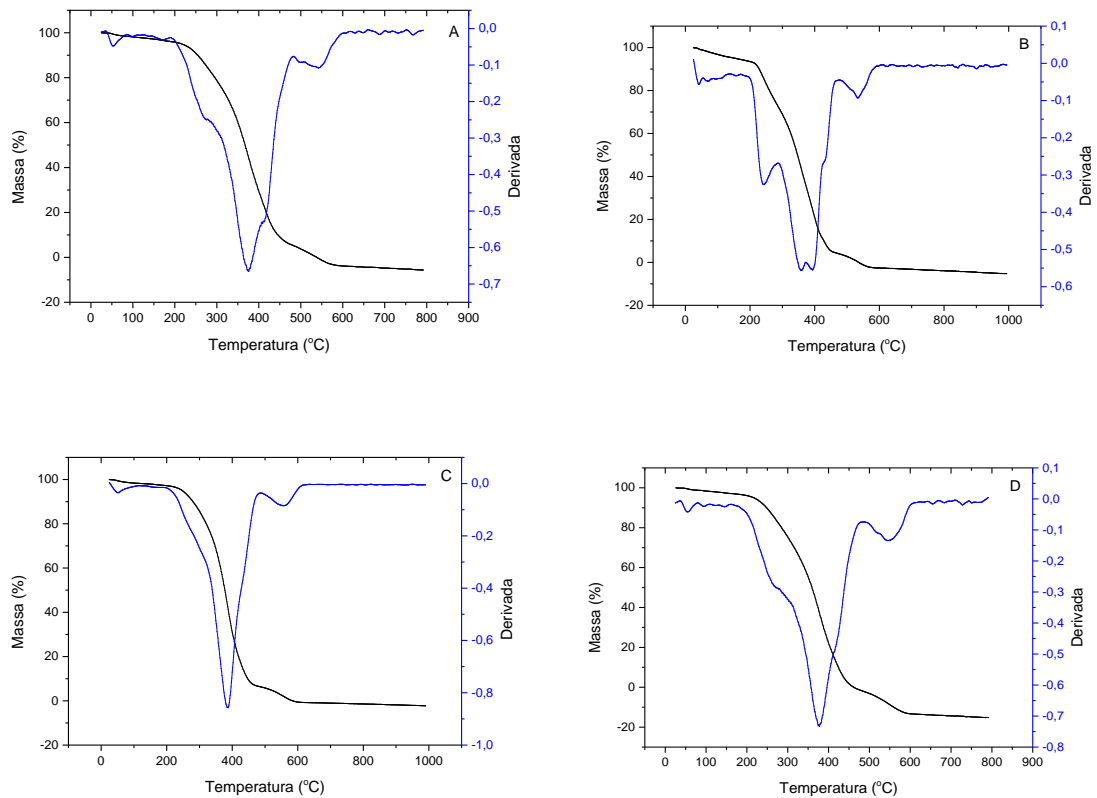


Figura 5.25. Gráfico da perda percentual de massa do PVH 35% HEMA sintetizado à 50 kGy, em função da temperatura (preto) e da primeira derivada dos mesmos (Azul). Os gráficos foram obtidos com taxas de aquecimento de 10 (A) e 15 (B), 25 (C) e 30 (D) °C/min.

Para a utilização dos métodos de Kissinger (B) e Ozawa (A), foram plotados os gráficos da T_m em função de ν (Figura 526), visando o cálculo da energia de ativação da degradação do PVH 35%-50kGy.

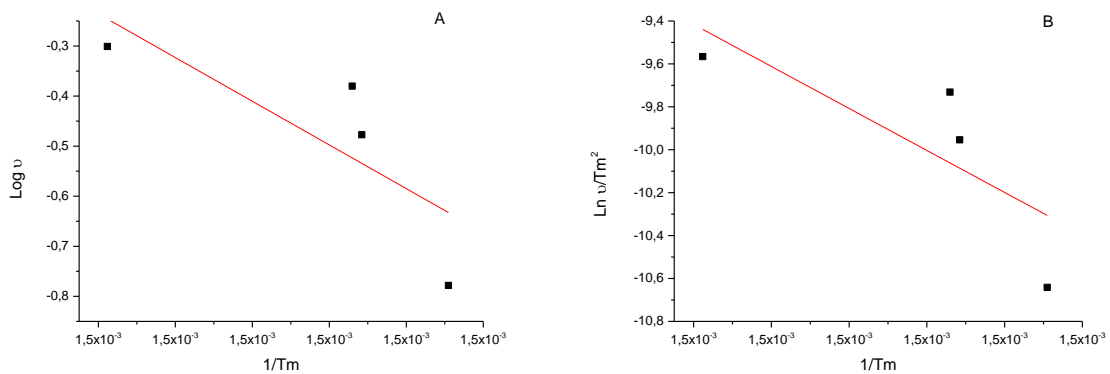


Figura 5.26. Gráficos gerados para o Cálculo da E_a pelo método de Ozawa (A) e Kissinger (B), para o PVH 35% à 50 kGy.

Ao analisar a Figura 5.27, que mostra os gráficos gerados para o PVH 35100, nota-se o mesmo perfil de degradação do que os outros polímeros da série, com a degradação iniciando em 200 °C e com os subprodutos de degradação que representam a segunda etapa degradando-se em 450 °C. Ao analisar-se o perfil de degradação, entretanto, há uma queda brusca da Ea que foi igual a 15,3005 kJ/mol quando tratada frente ao modelo de Kissinger e de 23,8548 kJ/mol quando se utiliza o modelo de Ozawa.

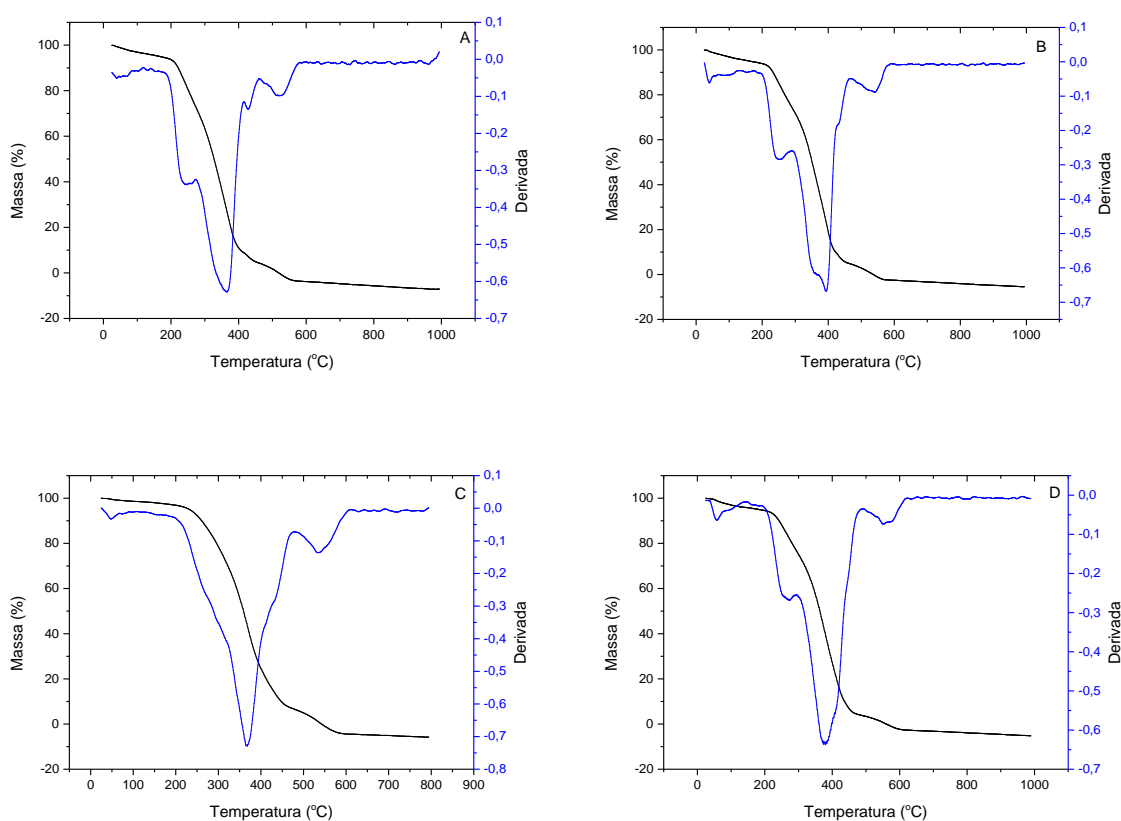


Figura 5.27. Gráfico da perda percentual de massa do PVH 35% HEMA sintetizado à 50 kGy, em função da temperatura (preto) e de sua primeira derivada (Azul). Os gráficos foram obtidos com taxas de aquecimento de 10 (A) e 15 (B), 25 (C) e 30 °C/min (D).

A Figura 5.28 mostra os gráficos gerados por Tm em função de v para a utilização dos métodos de Kissinger e Ozawa para o cálculo da energia de ativação da degradação do PVH 35%-100 kGy.

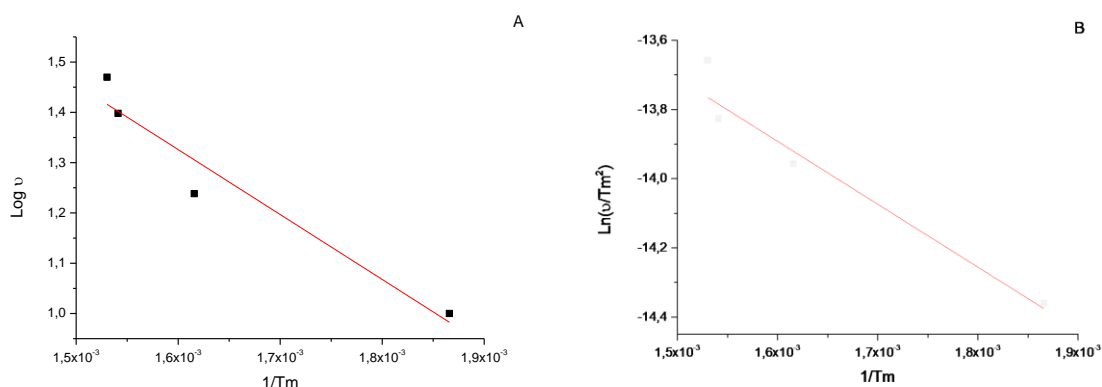


Figura 5.28. Gráficos gerados para o cálculo da E_a pelo método de Ozawa (A) e Kissinger (B), para o PVH35100.

A fim de facilitar a comparação entre os resultados obtidos, a Tabela 5.3 mostra as energias de ativação calculadas para a degradação dos diferentes polímeros e quando tratadas frente aos modelos de Kissinger e Ozawa.

Tabela 5.3. Energias de ativação de degradação calculadas para o PV com diferentes concentrações de HEMA e sintetizados frente à diferentes intensidades de radiação.

PVH	Kissinger (kJ/mol)	Ozawa (kJ/mol)
10% 50 kGy	126,12	129,98
10% 100 kGy	54,13	61,42
35% 50 kGy	406,76	397,11
35% 100 kGy	25,30	23,85

Observando as energias de ativação de degradação obtidas, percebe-se que ao usar uma maior intensidade de radiação ionizante na síntese há uma diminuição na E_a , que pode ser explicada pela formação de cadeias mais desorganizadas devido a uma maior velocidade de reação durante a síntese (Charlesby, 1960).

Conclui-se também que o polímero PVH 35% HEMA se mostra mais estável frente à degradação térmica quando comparado ao PVH 10% quando sintetizados frente à mesma quantidade de radiação ionizante, mostrando a capacidade do HEMA de conferir uma maior estabilidade à cadeia.

Apesar de apresentarem uma pequena diferença nos valores calculados, os modelos de Kissinger e Ozawa se mostraram eficientes para o cálculo da E_a , já que há uma consistência nos resultados encontrados para ambos os métodos.

5.1.4. Análise da molhabilidade de PVH

Ao analisar os polímeros PVH através do ângulo de contato (Figura 5.29), percebe-se que há maior espalhamento da gota quando há maior porcentagem de HEMA na formulação, tal fato se deve ao HEMA ser hidrofílico, aumentando a interação entre o polímero e a água.

Outra variação na hidrofobicidade ocorre quando a quantidade de radiação ionizante aumenta. Ao comparar-se PVH 1050 (Figura 5.29 A) com PVH 1010 (Figura 5.29 B), percebe-se que no segundo há um espalhamento maior da gota. O gráfico comparativo dos ângulos de contato (Figura 5.30) mostra tais variações na hidrofobicidade do material. Apesar das variações da hidrofobicidade quando há mudanças na formulação do material, todos os polímeros PVH são considerados parcialmente hidrofóbicos, já que apresentam ângulo de contato superior a 30° .

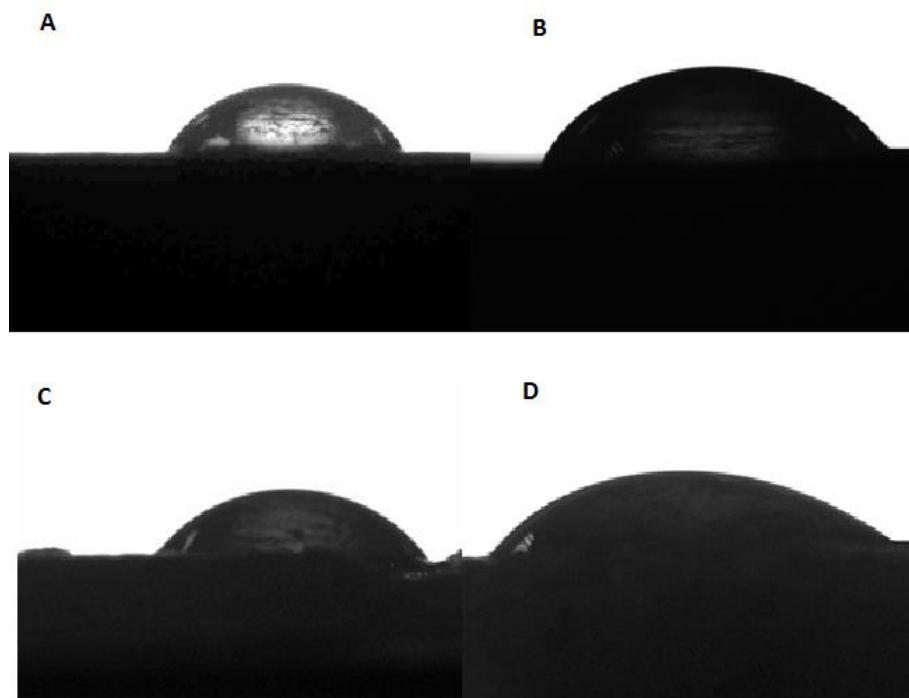


Figura 5.29. Ângulo de contato entre PVH e água. PVH 1050 (A), PVH 10100 (B), PVH 3550 (C) e PVH 35100 (D).

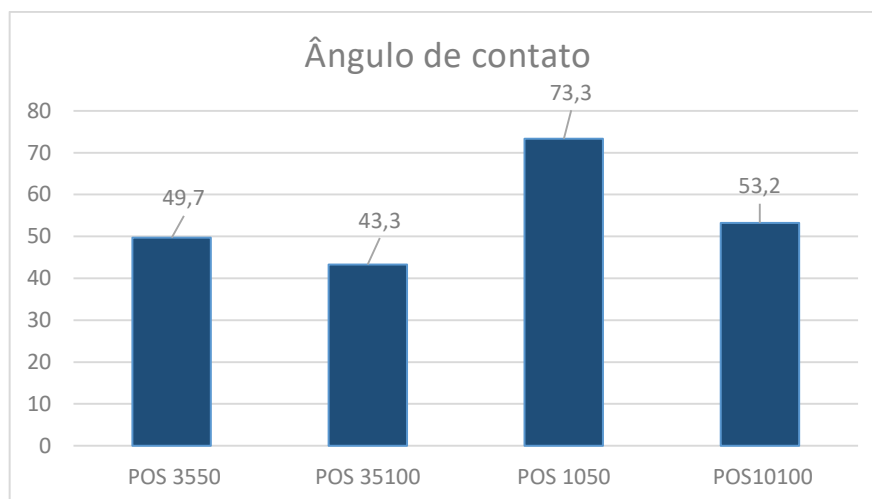


Figura 5.30. Gráfico comparativo dos ângulos de contato entre os polímeros PVH e a água.

Tal resultado pode ser explicado, considerando-se que o polímero de óleo de soja é hidrofóbico. Quando se adiciona o HEMA, que é um grupamento volumoso há uma interação entre as cadeias adjacentes, levando à manutenção da hidrofobicidade. Apesar dessas interações, entretanto, quando há uma maior quantidade de HEMA em posições adjacentes, como no caso dos polímeros contendo 35% de HEMA, há um decréscimo da hidrofobicidade, devido ao perfil hidrofílico das hidroxilas terminais do HEMA. (Hou, 2002)

4.2. Análises físico químicas da SiR/PVH

Com a finalidade de caracterizar a incorporação do PVH à SiR, bem como definir as mudanças em seu o comportamento térmico e de solubilidade, esta sessão traz as análises físico-químicas do novo material.

4.2.1. Análise estrutural da mistura SiR/PVH na região do infravermelho.

Com a finalidade de verificar possíveis mudanças estruturais após a reticulação do SIR/PVH, os polímeros obtidos foram analisados via espectrofotometria na região do infravermelho. Dessa maneira, ao analisar-se o silicone puro, pôde-se notar as bandas em

1261, 792 e 723 cm^{-1} , referentes as ligações Si-C¹, tanto para o polímero da marca B (Figura 5.31 - Vermelho) quanto para o polímero da marca W (Figura 5.32- preto). Ao mudar a composição do material para 10 e 20% do polímero vegetal, utilizando-se anidrido maleico como reticulador percebe-se a presença de uma nova banda em 1715 cm^{-1} , referente à ligação C=O, além das bandas 2830 e 2925 cm^{-1} , referentes ao estiramento simétrico e assimétrico de CH₂. Tais bandas podem ser vistas quando se analisa o PVH na Figura 5.31. Tal resultado sugere a presença do PVH no material, mostrando a incorporação do mesmo à SiR.

Quando se analisa o polímero da B contendo 2% de PVH e utilizando o peróxido como agente reticulante, as bandas decorrentes do PVH não estão presentes, sugerindo que todo o PVH adicionado reagiu com o silicone quebrando as ligações C=O para a formação de ligações C-O-C. Dessa maneira há o surgimento de uma nova banda em 1000 cm^{-1} , gerada pela nova ligação. Assim conclui-se que o peróxido agiu também como um catalisador para a adição do PVH à cadeia do silicone, formando um novo polímero, diferentemente de quando se utiliza o anidrido maleico. Para uma melhor análise das bandas, a Tabela 5.4 mostra uma comparação das bandas encontradas nos espectros dos silicones.

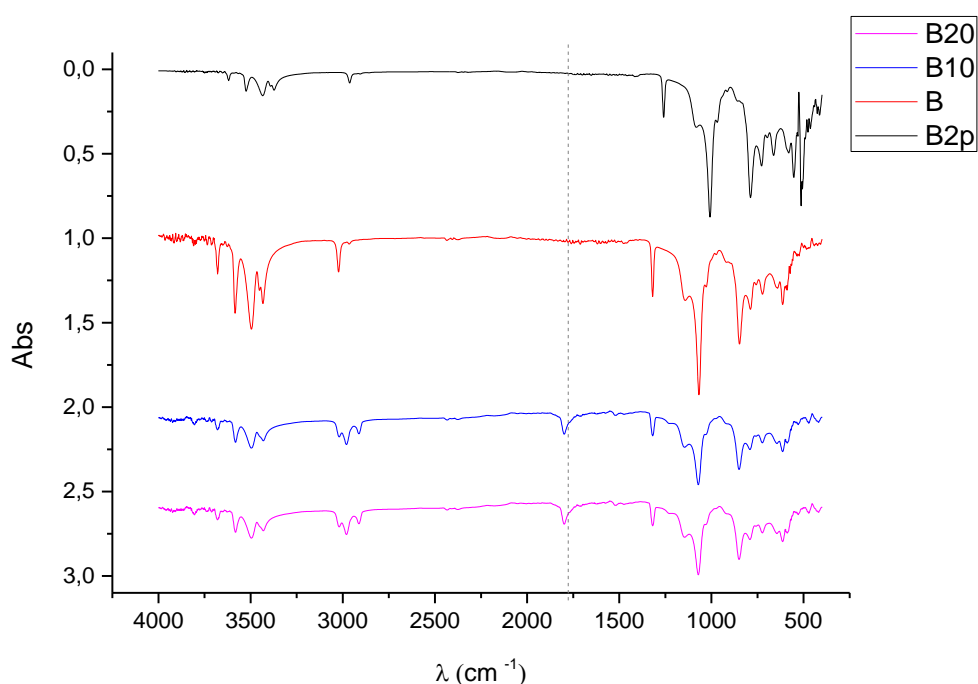


Figura 5.31. Gráficos gerados pela análise do silicone B (Vermelho) e B10 (Azul) e B20 (Rosa) na região do infravermelho.

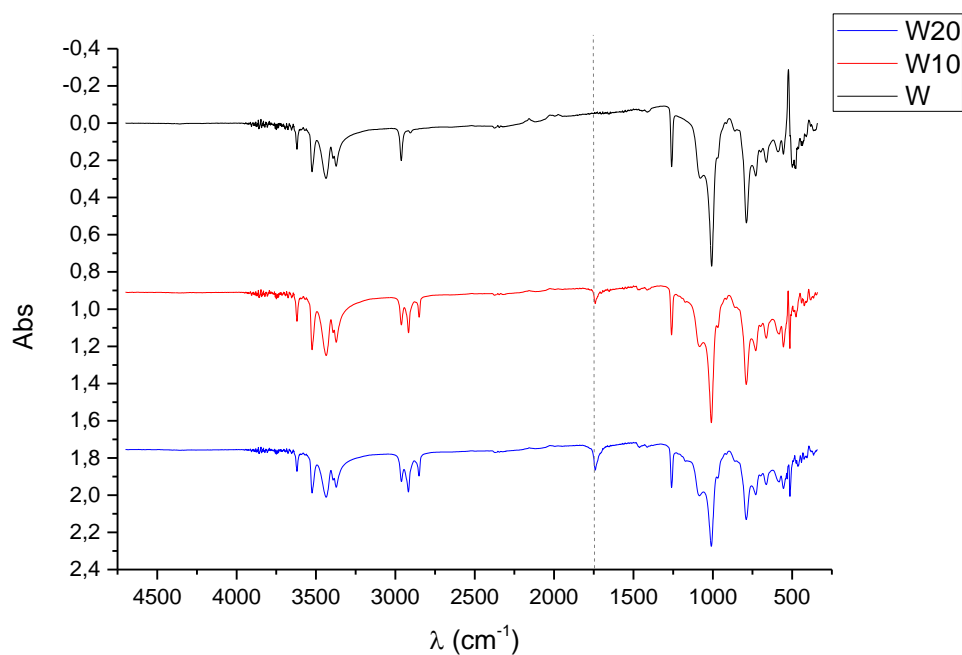


Figura 5.32. Gráficos gerados pela análise do SiRW (Preto) e W10 (Vermelho) e W20 (Preto) na região do infravermelho.

Tabela 5.4. Atribuição de bandas para as borrachas de da marca W e B com diferentes concentrações de PVH (Almeida,2012; Gonzalez, 2012).

Comprimento de onda cm^{-1}	Silicone	SiR/PVH
3618	Ligação H--H intermolecular	Ligação H--H intermolecular
3523		
3432 e 3367	Estiramento CH_3	Estiramento CH_3
2830 e 2925	-----	Estiramento simétrico e assimétrico CH_2
1715	-----	Estiramento $\text{C}=\text{O}$
1261	Deformação assimétrica Si- CH_3	Deformação assimétrica Si- CH_3
1000	-----	Deformação angular C-O-C
1090 e 1005	Estiramento Si-O-Si	Estiramento Si-O-Si
792 e 723	Estiramento Si-C e vibração CH_3	Estiramento Si-C e vibração CH_3

4.2.2. Comparação da cinética de degradação do SiR e SiR/PVH

Com a finalidade de comparar as mudanças na estabilidade térmica do SiR quando o PVH é adicionado a composição, foram feitas as análises termogravimétricas das SiR das marcas W (SiRW) e B (SiRB).

Ao analisar-se SiRB (Figuras 5.33) nota-se que a perda de massa ocorre em dois eventos bem definidos, o primeiro com perda de 18% da massa e ocorre entre 200 e 380°C, devido ao início da degradação do silicone. No segundo evento há a perda de outros 26% de massa, referente à subprodutos da borracha de silicone formados durante a degradação e ocorre entre 380 e 550°C. Após a degradação do polímero, restam ainda 56% de massa do material, referente à carga utilizada para reforçar o material.

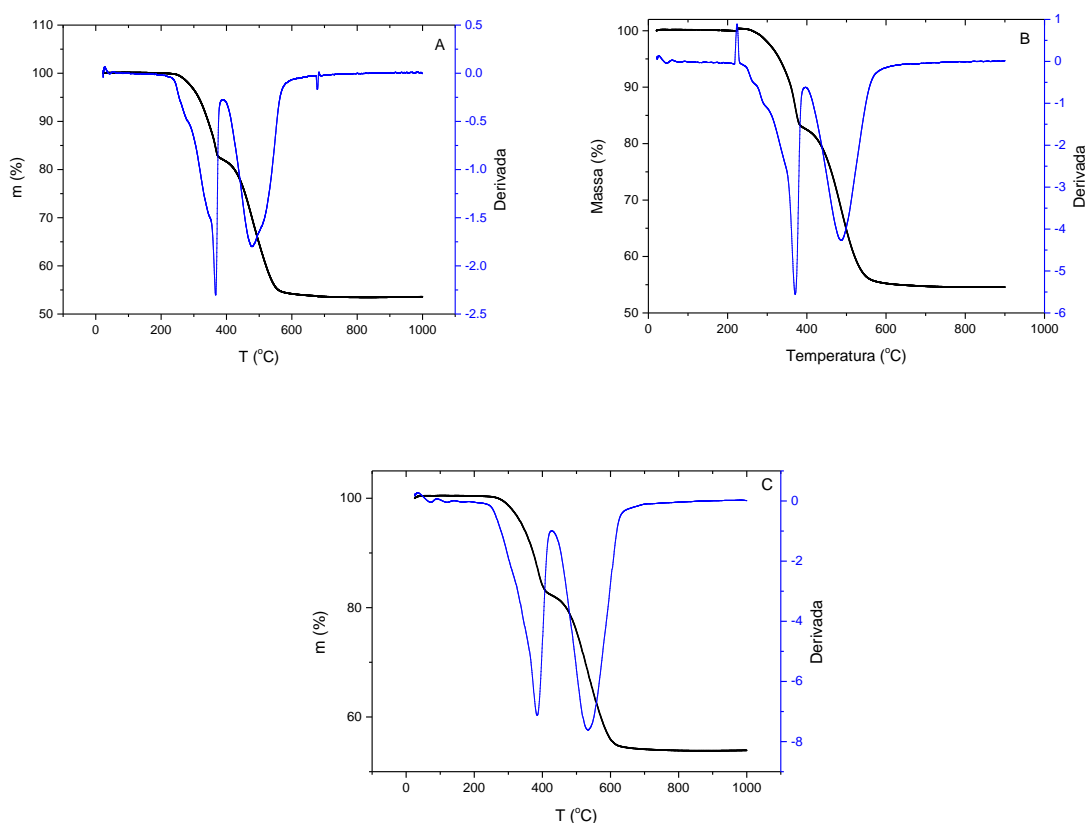


Figura 5.33. Gráfico obtido através da perda percentual de massa do SiRB, em função da temperatura (preto) e da primeira derivada do mesmo (Azul). O gráfico foi obtido com taxa de aquecimento de 10 °C/min (A), 15 °C/min (B) e 30 °C/min (C).

Para a utilização dos modelos de Kissinger e Ozawa, foram plotados os gráficos das temperaturas de máxima degradação em função da taxa de aquecimento e através do coeficiente angular das retas lineares obtidas foi possível aplicar-se as equações 5.4 e 5.6, como mostrado na seção 5.1.3. Tais gráficos estão mostrados nas figuras 5.34.

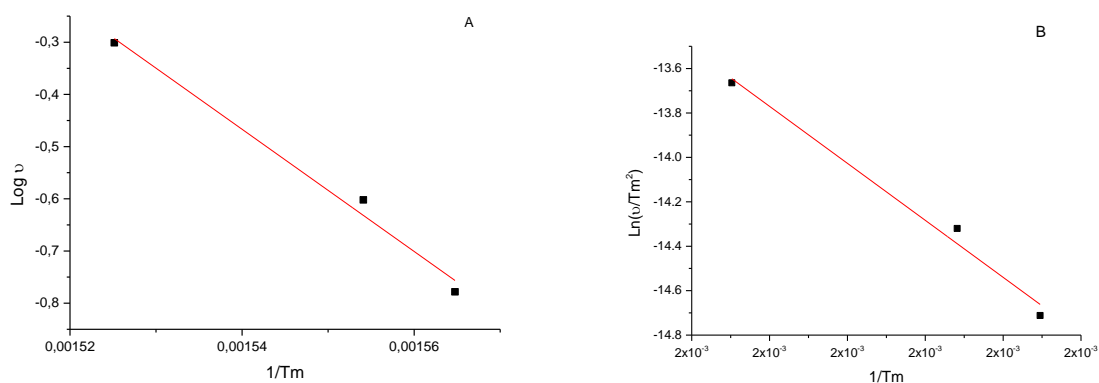


Figura 5.34. Gráficos gerados para o Cálculo da E_a pelo método de Ozawa (A) e Kissinger (B), para o SiRB. Em vermelho tem-se as retas lineares das quais os coeficientes angulares são utilizados para o cálculo da energia de ativação necessária para a degradação do material.

Com a finalidade de permitir melhor comparação dos efeitos da adição do PV à SiR analisou-se SiRW sob as mesmas condições de SiRB. Ao analisar-se os gráficos na Figura 5.35 nota-se um comportamento semelhante ao apresentado por SiRB. A degradação ocorre em dois momentos, o primeiro com perda de 15,5% da massa, referente á degradação do silicone, o segundo momento com a degradação de outros 29,0%, referentes aos subprodutos de degradação da SiR. A massa residual de 55,5%, referente à carga do material.

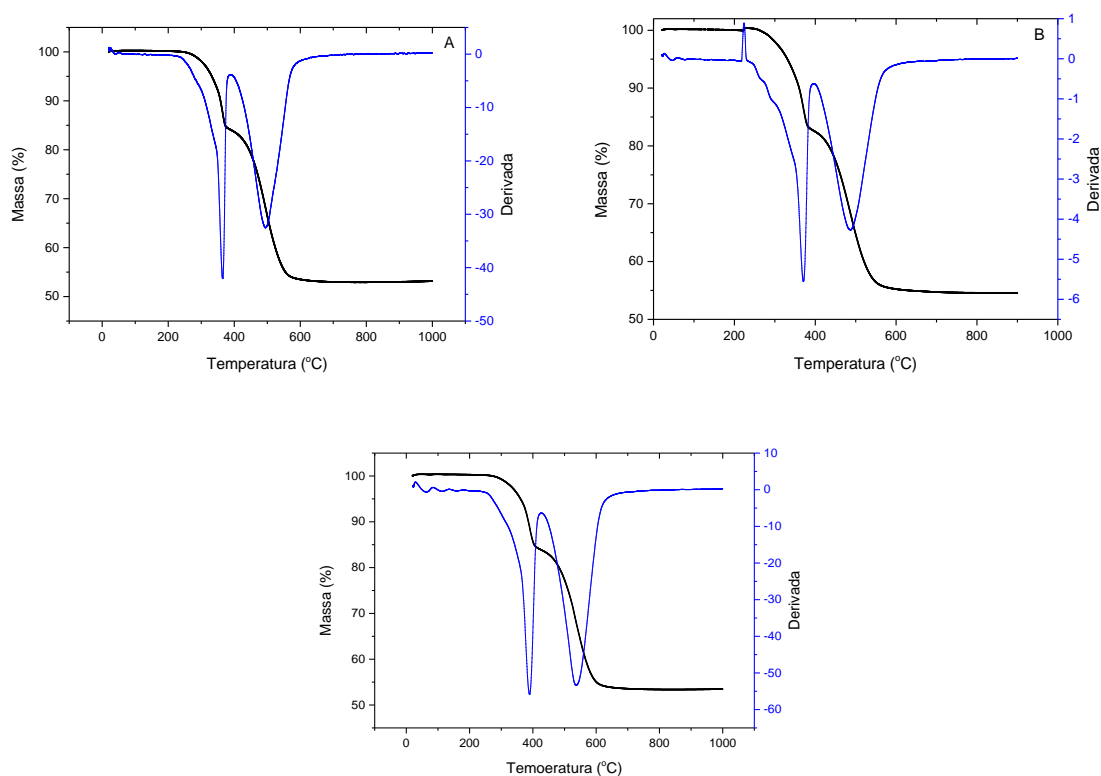


Figura 5.35. Gráfico obtido através da perda percentual de massa do SiRW, em função da temperatura (preto), com taxa de aquecimento igual a 10 (A) e 15 °C/min (B) e 30 °C/min (C). Em azul são mostrados os gráficos da primeira derivada de cada curva.

Assim como os para SiRB, a energia de ativação para a degradação de SiRW foi estudada através dos métodos de Kissinger e Ozawa. Os gráficos obtidos de $1/T_m$ em função de $\log T_x$ são mostrados na figura 5.36 e aplicando-se as equações 5.2 e 5.4 obteve-se E_a igual a 94,4 kJ/mol para o método de Kissinger e de 99,9 kJ/mol para o método de Ozawa.

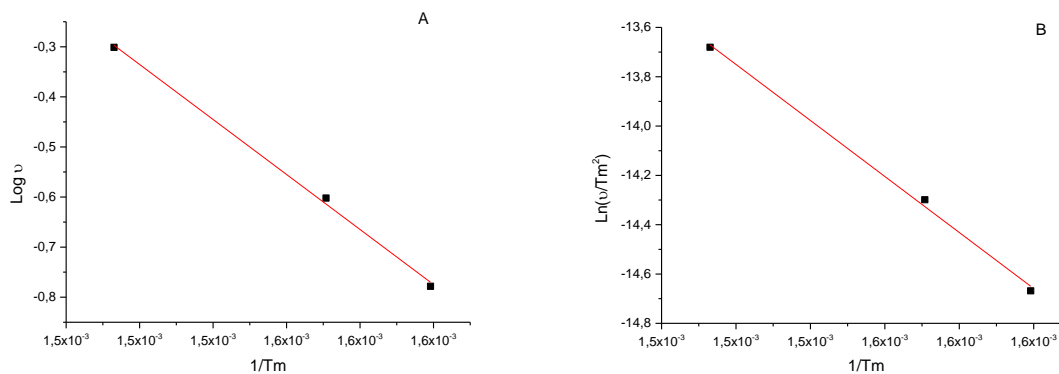


Figura 5.36. Gráficos gerados para o Cálculo da E_a pelo método de Ozawa (A) e Kissinger (B), para o SiRB. Em vermelho tem-se as retas lineares das quais os coeficientes angulares são utilizados para o cálculo da energia de ativação em cada um dos métodos.

Para a análise de SiRB/PVH contendo 10% de de PVH (Figura 5.37) observa-se que a degradação do SiR acontece também em duas etapas, sendo a primeira igual à que acontece no silicone puro. Quando se analisa a segunda etapa de degradação do polímero percebe-se que a massa perdida é de 34% do total, mostrando que a degradação do PVH incorporado à SiR ocorre durante tal etapa.

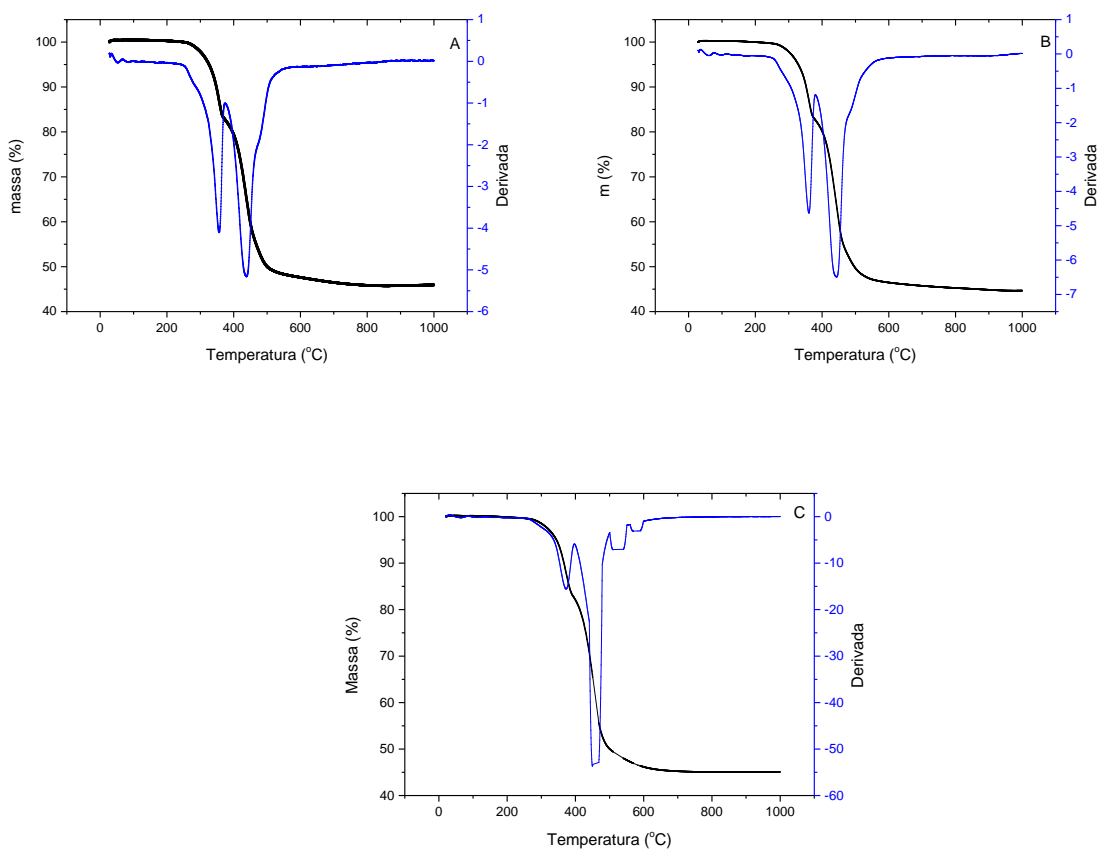
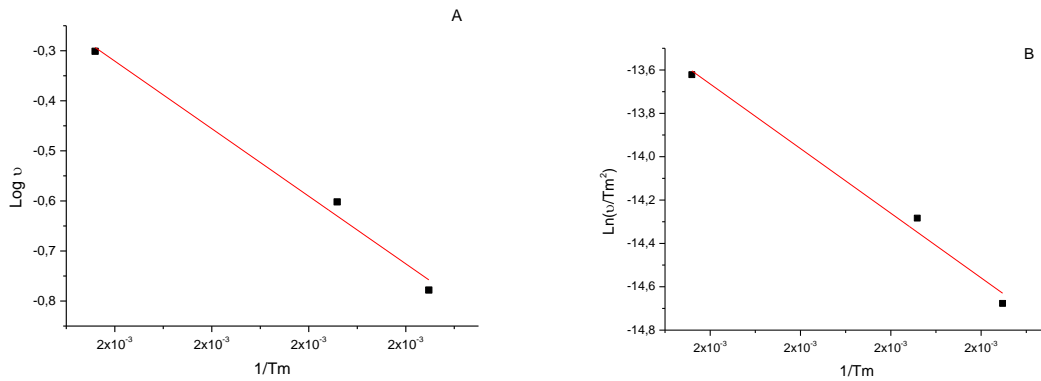


Figura 5.37. Gráfico obtido através da perda percentual de massa do SiRB/PVH, contendo 10% de PVH em função da temperatura (preto), com taxa de aquecimento igual a 10 °C/min, (A) 15 °C/min (B) e 30 °C/min (C). Em azul são mostrados os gráficos da primeira derivada de cada curva.

Ao estudar a energia de ativação para a degradação de SiRB/PVH contendo 10% de PVH encontrou-se E_a igual a 25.44 kJ/mol para o método de Kissinger e de 55.92 kJ/mol para o método de Ozawa. Os gráficos obtidos de T_m em função de v são mostrados na Figura 5.38.



5.38. Gráficos gerados para o Cálculo da E_a pelo método de Ozawa (A) e Kissinger (B), para o silicone B10. Em vermelho tem-se as retas lineares das quais os coeficientes angulares são utilizados para o cálculo da energia de ativação em cada um dos métodos.

A energia de degradação de SiRW/PVH contendo 10% de PVH (Figura 5.39) acontece também em duas etapas, sendo a primeira igual à que acontece no silicone puro. Quando se analisa a segunda etapa de degradação do polímero percebe-se que a massa perdida é de 38% do total, mostrando que a degradação do PV incorporado à SiRW ocorre durante tal etapa, assim como ocorre para SiRB.

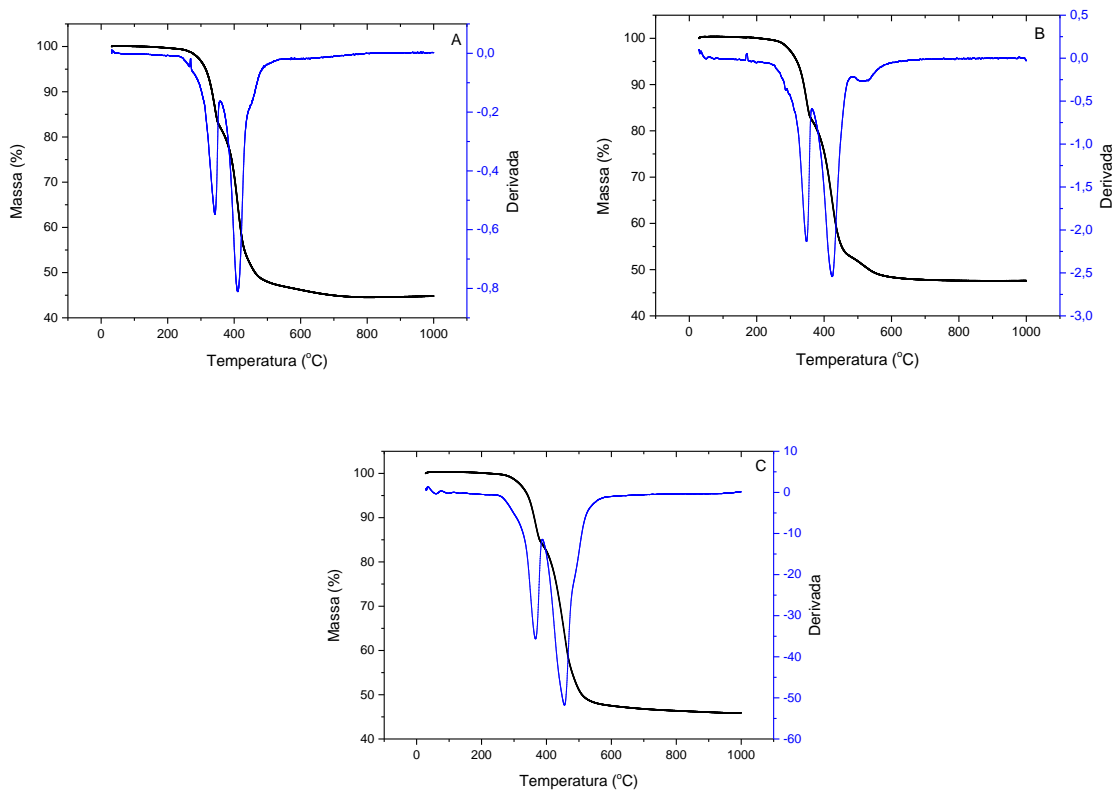


Figura 5.39. Gráficos obtidos através da perda percentual de massa do silicone W10, em função da temperatura (preto), com taxa de aquecimento igual a 10 °C/min (A), 15 °C/min (B) e 30 °C/min (C). Em azul são mostrados os gráficos da primeira derivada de cada curva.

A energia de ativação para a degradação de SiRW/PVH contendo 10% de PV, obtida através dos métodos de Kissinger e Ozawa resultou em E_a igual a 116,18 kJ/mol para o método de Kissinger e de 120,59 kJ/mol para o método de Ozawa. Os gráficos obtidos de T_m em função de T_x são mostrados na figura 5.38.

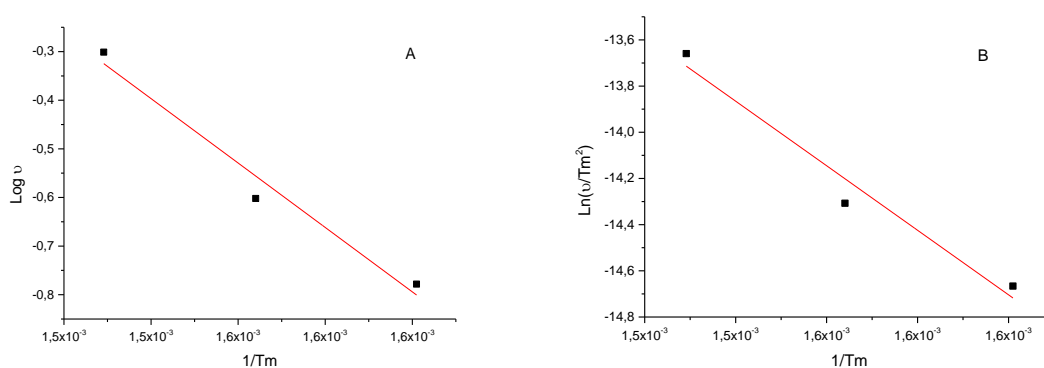


Figura 5.40. Gráficos gerados para o Cálculo da E_a pelo método de Ozawa (A) e Kissinger (B), para o SiRW/PVH 20% de PVH. Em vermelho tem-se as retas lineares das quais os coeficientes angulares são utilizados para o cálculo da energia de ativação em cada um dos métodos.

SiRB/PVH contendo 20% de PVH (Figura 5.41) foi tratada pelos mesmos métodos, (Figura 5.42) obtendo-se E_a igual a 214,29 kJ/mol para o método de Kissinger e de 213,63 kJ/mol para o método de Ozawa.

Durante a degradação térmica do material (Figura 5.41) observa-se que a degradação do SiR acontece também em duas etapas, sendo a primeira igual à que acontece no silicone puro. Quando se analisa a segunda etapa de degradação do polímero percebe-se que a massa perdida é de 44% do total, mostrando que assim como para a SiR contendo 10% de PVH, a degradação do PV incorporado à SiR ocorre durante tal etapa.

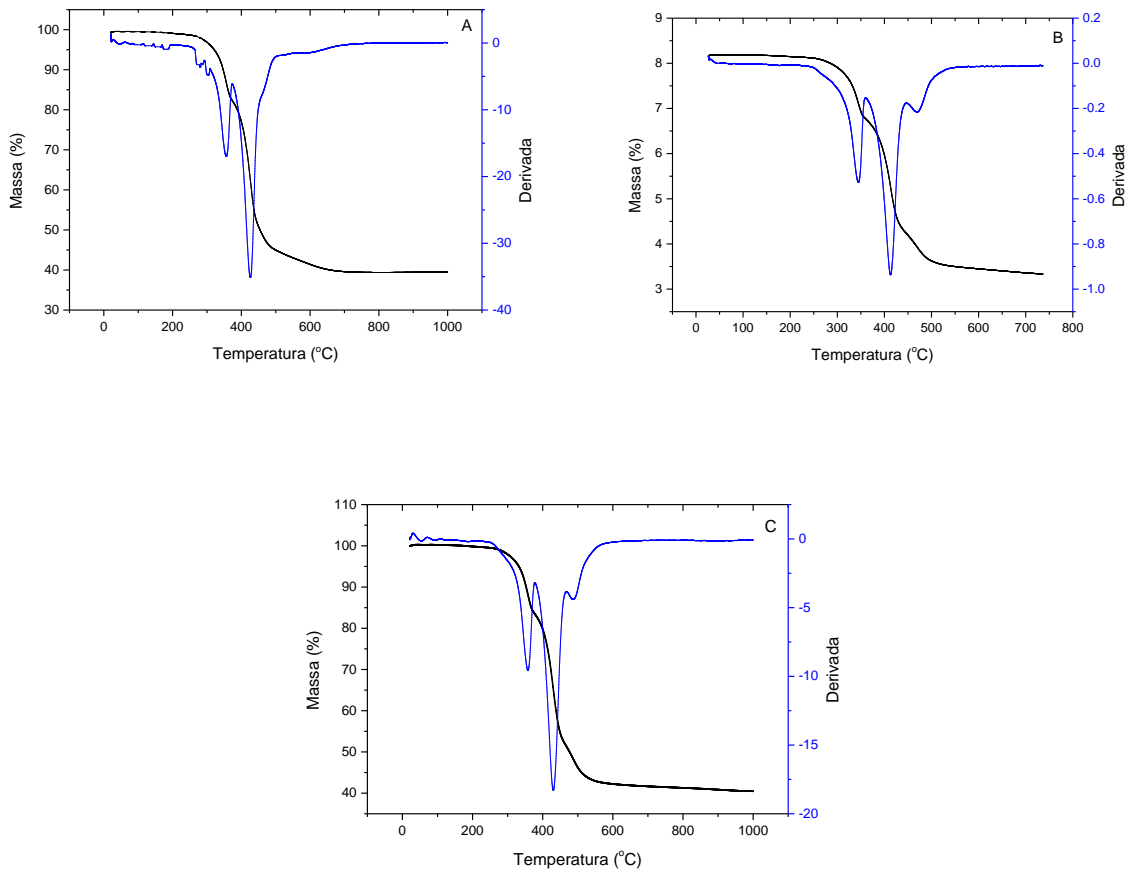


Figura 5.41. Gráficos obtidos através da perda percentual de massa do silicone B20, em função da temperatura (preto), com taxa de aquecimento igual a 10 (A) e 15 (B) e 30 °C/min (c). Em azul são mostrados os gráficos da primeira derivada de cada curva.

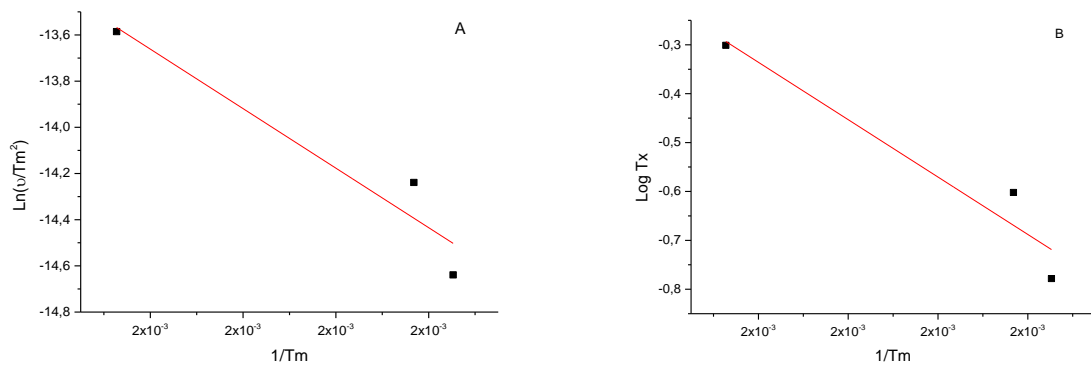


Figura 5.42. Gráficos gerados para o Cálculo da E_a pelo método de Ozawa (A) e Kissinger (B), para o SiRB/PVH contendo 20% de PV. Em vermelho tem-se as retas lineares das quais os coeficientes angulares são utilizados para o cálculo da energia de ativação em cada um dos métodos.

SiRW/PVH contendo 20% de PVH (Figura 5.43) possui um perfil de degradação duas etapas, sendo a primeira igual à que acontece na SiR pura e contendo 10% de PVH. Quando se analisa a segunda etapa de degradação do polímero percebe-se que a massa perdida é de 45% do total, mostrando que a degradação do PV incorporado à SiR ocorre durante tal etapa.

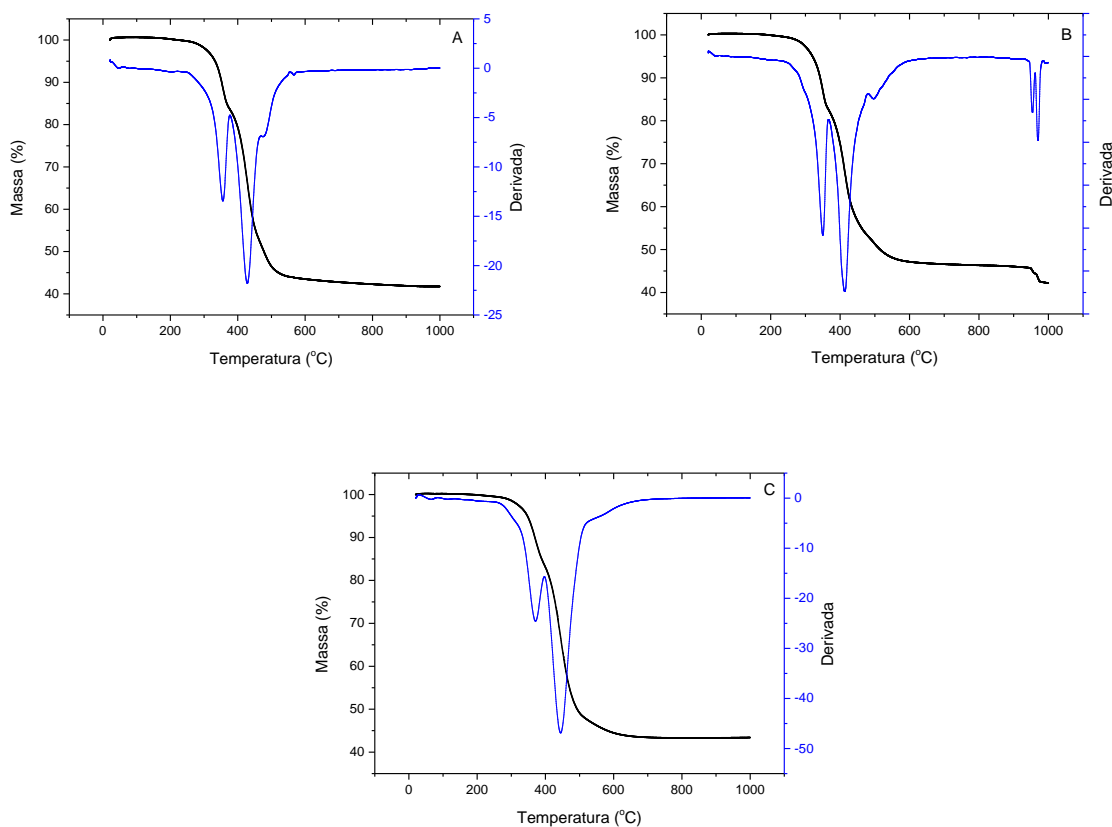


Figura 5.43. Gráficos obtidos através da perda percentual de massa do SiRW/PVH contendo 20% de PVH, em função da temperatura (preto), com taxa de aquecimento igual a 10 (A) e 15 (B) e 30°C/min (C). Em azul são mostrados os gráficos da primeira derivada de cada curva.

A energia de ativação para a degradação de SiRW/PVH contendo 20% de PV foi estudada através dos métodos de Kissinger e Ozawa. Os gráficos obtidos de T_m em função de T_x são mostrados na figura 5.44 e aplicando-se as equações 5.2 e 5.4 obteve-se E_a igual a 139,77 kJ/mol para o método de Kissinger e de 142,98 kJ/mol para o método de Ozawa.

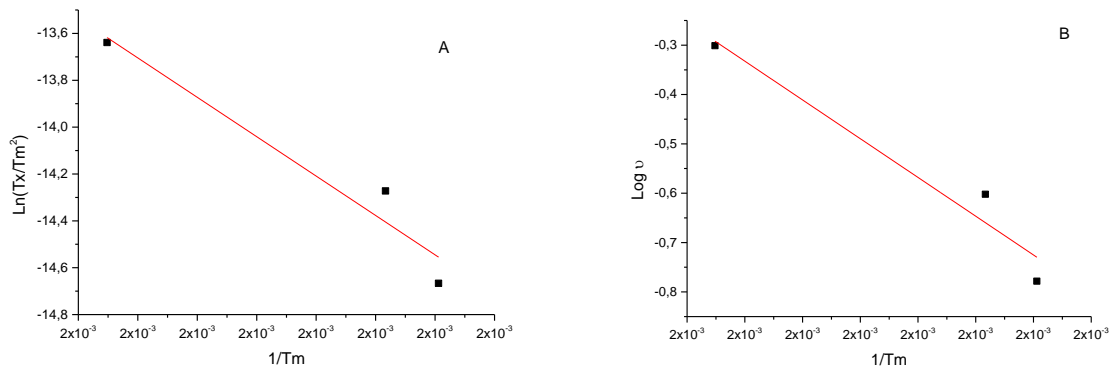


Figura 5.44. Gráficos gerados para o Cálculo da E_a pelo método de Ozawa (A) e Kissinger (B), para o SiR/PVH contendo 20% de PVH. Em vermelho tem-se as retas lineares das quais os coeficientes angulares são utilizados para o cálculo da energia de ativação em cada um dos métodos.

A análise de SiRB/PVH contendo 2% de PVH (Figura 5.45) mostra um perfil de degradação semelhante a de SiR pura. Neste caso, não foi possível observar as mudanças causadas por PVH, devido à baixa quantidade incorporada a SiR.

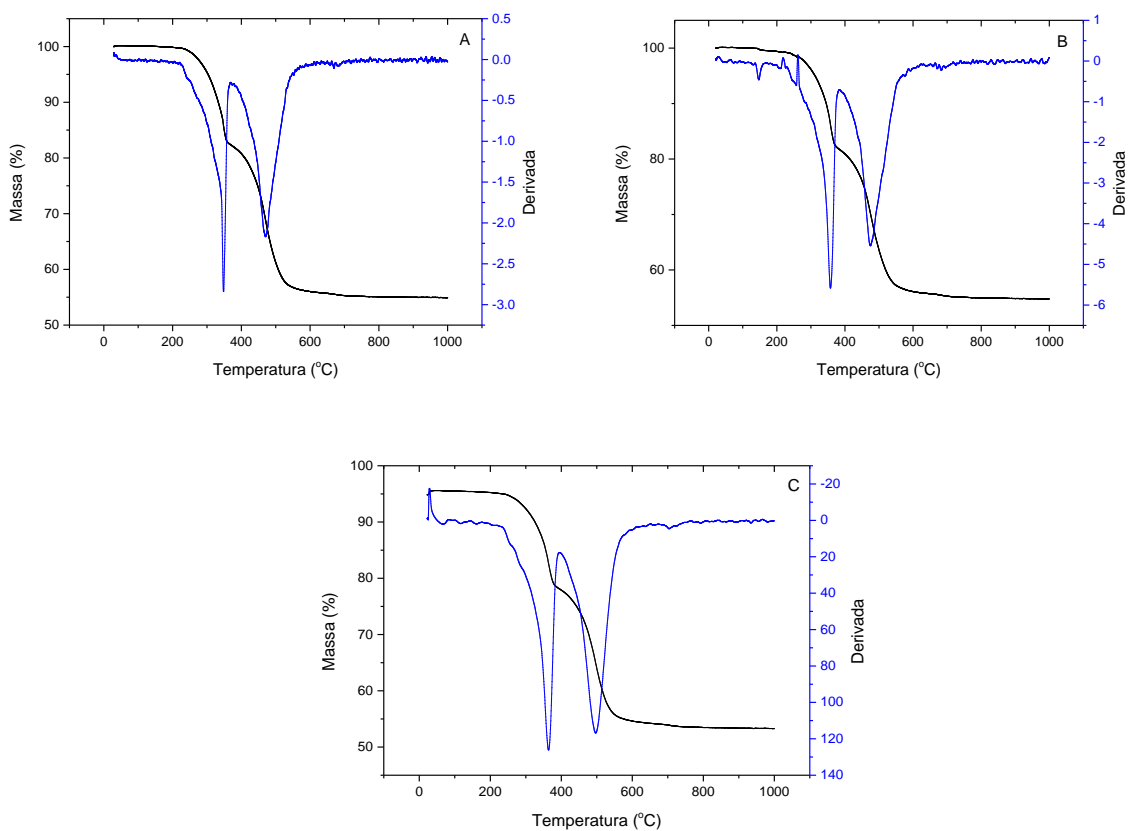


Figura 5.45. Gráficos obtidos através da perda percentual de massa da SiRB/PVH contendo 2% de PVH e utilizando peróxido como reticulante, em função da temperatura (preto), com taxa de aquecimento igual a 10 °C/min (A) e 15 °C/min (B) e 30 °C/min (C). Em azul são mostrados os gráficos da primeira derivada de cada curva.

A energia de ativação para a degradação de SiRW/PVH contendo 2% de PVH também estudada através dos métodos de Kissinger e Ozawa resultou em E_a igual a 211,26 kJ/mol para o método de Kissinger e de 210,87 kJ/mol para o método de Ozawa. Os gráficos obtidos de T_m em função de T_x são mostrados na figura 5.44

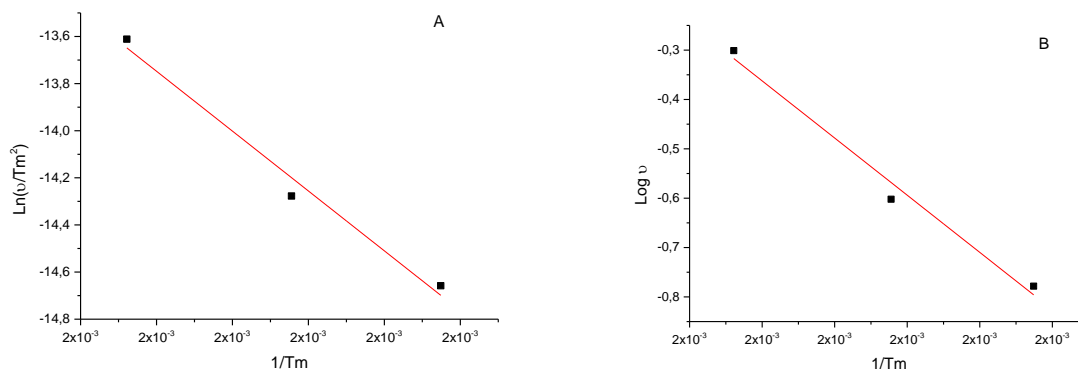


Figura 5.46. Gráficos gerados para o Cálculo da E_a pelo método de Ozawa (A) e Kissinger (B), para SiRB/PVH contendo 2% de PVH e utilizando peróxido como reticulante. Em vermelho tem-se as retas lineares das quais os coeficientes angulares são utilizados para o cálculo da energia de ativação em cada um dos métodos.

Após a obtenção da reta linear utiliza-se o coeficiente angular das retas obtidas para o cálculo da energia de ativação, como apresentado na equação 5.4 para o modelo de Kissinger e 5.6 para o modelo de Ozawa. A Tabela 5.4 mostra os resultados obtidos para os polímeros SiR/PVH através de tais modelos.

Tabela 5.4. Energias de ativação do silicone das marcas W e B com diferentes concentrações de PVH.

SiR/PVH	Kissinger (kJ/mol)	Ozawa (kJ/mol)
B	213,29	213,07
B2	211,26	210,87
B10	25,44	55,92
B20	214,29	213,63
W	94,40	99,90
W10	116,18	120,59
W20	139,77	142,98

Comparando os resultados mostrados na tabela 5.4, pode-se perceber que tanto nos polímeros feitos com o silicone B como precursor, quanto utilizando os polímeros W, com

exceção de SiR-B/PVH contendo 10% de PVH, não há grandes mudanças na energia de ativação para a degradação do silicone quando se adiciona o polímero verde. Dessa maneira, é possível afirmar que há mesma estabilidade térmica do novo material quando comparado ao que está disponível no mercado atualmente.

Para o SiR-B/PVH contendo 10% de polímero verde, seria necessário repetir a confecção dos corpos de prova de maneira mais homogênea, já que o material com tal formulação teve como resultado uma energia de ativação muito inferior ao esperado e diferente do apresentado pelos outros materiais da série.

4.2.3. Análise da temperatura de transição vítrea do SiR/PVH

Levando-se em consideração as possíveis mudanças do comportamento do silicone e do PVH quando forma-se o SiR/PVH, ele foi submetido à análise no DSC visando-se encontrar seu perfil de mudanças de fase. Assim como no PVH, foram encontradas apenas as transições vítreas dos novos materiais, quando analisados em temperaturas entre -100 e 100°C.

Para a comparação, foram analisados o silicone puro (Figura 5.47 – W e Figura 6.49 - B) e os polímeros com diferentes percentuais de PV. Para o SiRW foi encontrada uma transição vítrea em -81 °C, que antecede a fusão em -43,26 °C (endotérmica) e com energia de ativação igual a 10,8 J/g. Tal transição pode ser atribuída à fusão da fase cristalina do polímero, já que se trata de um material com ponto de fusão em acima de 200 °C.

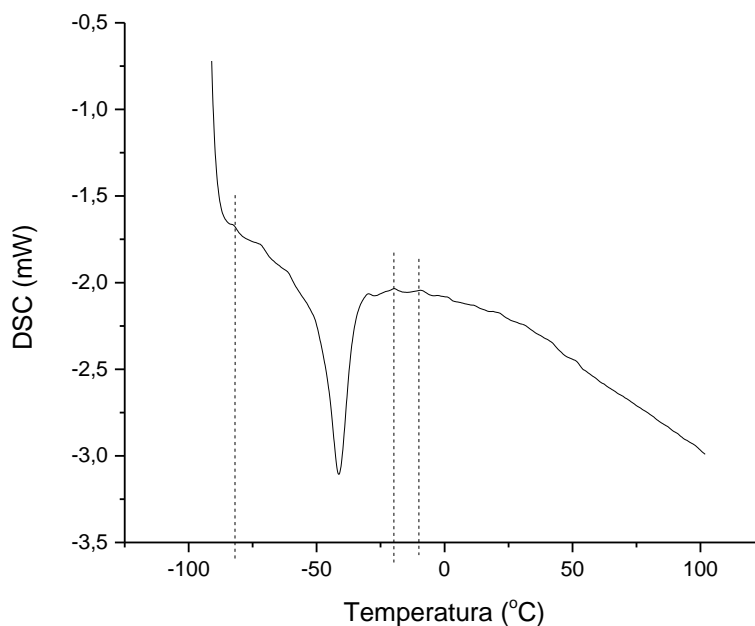


Figura 5.47. Gráfico obtido pela análise via DSC do SiRW.

SiRW/PVH 10 e SiRW/PVH 20 foram analisados sob as mesmas condições (Figuras 5.46 A e B respectivamente). Para SiRW/PVH10 foram encontradas temperaturas de transição vítrea em $-82,49$ e a fusão da fase cristalina da amostra em $-45,18$ °C que ocorre com uma energia de ativação para a fusão da fase cristalina foi de $8,07$ J/g.

Ao se analisar o gráfico gerado por de SiRW/PVH20 nota-se um comportamento semelhante ao de SiRW e SiRW/PVH10, com temperatura de transição vítrea em $-74,39$ °C. Há entretanto a presença de duas transições endotérmicas, uma de maior consumo energético ($2,32$ J/g) em $-45,41$ °C e uma de menor consumo energético ($0,4$ J/g) em $-9,75$ °C. A primeira transição endotérmica, em $-45,41$ °C pode ser explicada de maneira semelhante às transições em W e W10, ou seja, a fusão da fase cristalina do polímero. Já a segunda fusão, deve-se à fusão de um percentual residual dessa fase que exige uma maior energia para ocorrer.

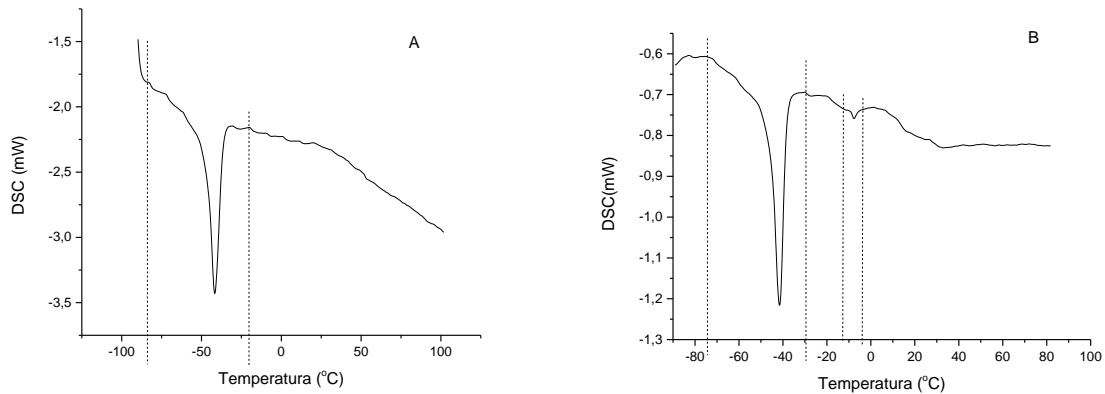


Figura 5.48. Gráfico obtido pela análise via DSC do W10 (A) e W20 (B).

O silicone B contendo diferentes percentuais de PVH foi analisado da mesma maneira e os resultados estão apresentados nas Figuras 5.49 e 5.50. O silicone puro, (Figura 5.49) diferente dos polímeros W, apresentou apenas o pico endotérmico, referente à fusão da fase cristalina da amostra. A fusão deu-se em $-60,34\text{ }^{\circ}\text{C}$ e teve energia de transição de $6,16\text{ J/g}$.

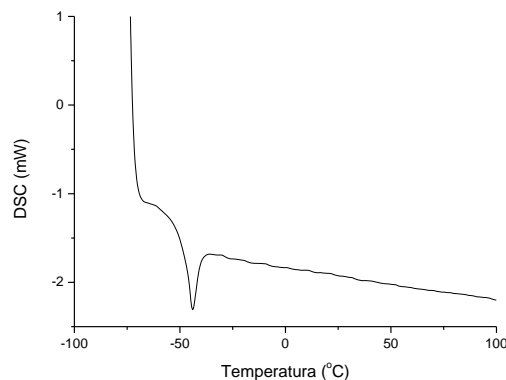


Figura 5.49. Gráfico obtido pela análise via DSC do silicone B.

Os silicones SiRB/PVH10 (figura 5.50 - A) e SiRB20/PVH20 (5.50 - B) mostraram resultados semelhantes, apresentando apenas o pico referente à fusão da fase cristalina do material. Para SiRB/PVH10 a fusão ocorre em $-46,03\text{ }^{\circ}\text{C}$ com energia livre igual a $6,48\text{ J/g}$. Para SiRB/PVH20 a temperatura da fusão foi de $-45,33\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a energia livre foi de $5,33\text{ J/g}$.

Tais resultados mostram que não há uma influência do PVH nas SiR quanto às mudanças de fase dos materiais. Isso sugere que a viabilidade de utilização em ambientes

externos para os novos materiais, seja semelhante à do SiR disponível no mercado, já que não há variações na estrutura cristalina do mesmo em temperaturas superiores a -43°C .

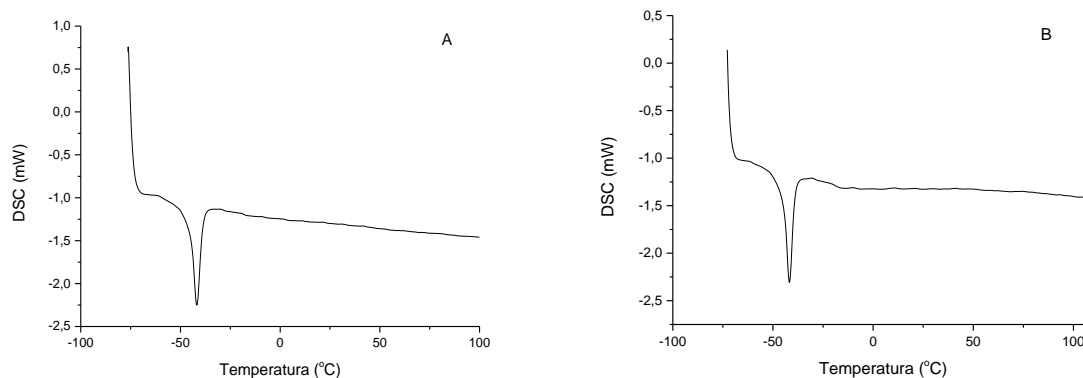


Figura 5.50. Gráfico obtido pela análise via DSC do silicone B10 (A) e B20 (B).

4.2.4. Análise da molhabilidade de SiR/PVH

Após a mistura do silicone com o polímero vegetal espera-se que o novo material apresente uma maior hidrofobicidade que comparado com a SiR, já que PVH mostrou-se parcialmente hidrofóbico.

Quanto mais hidrofílico o material, maiores as interações intermoleculares com a água, de maneira que uma gota de água sobre uma superfície mais hidrofílica teria um espalhamento maior do que a mesma gota sobre um material mais hidrofóbico. Dessa maneira, a análise do ângulo de contato entre a gota de água e o material pode fornecer uma indicação sobre a interação entre estes, tornando possível fazer a análise do aumento ou diminuição da hidrofobicidade, quando se compara dois materiais.

As Figuras 5.51 e 5.52 mostram as gotas nas superfícies dos silicones B e W, bem como seus derivados, respectivamente.

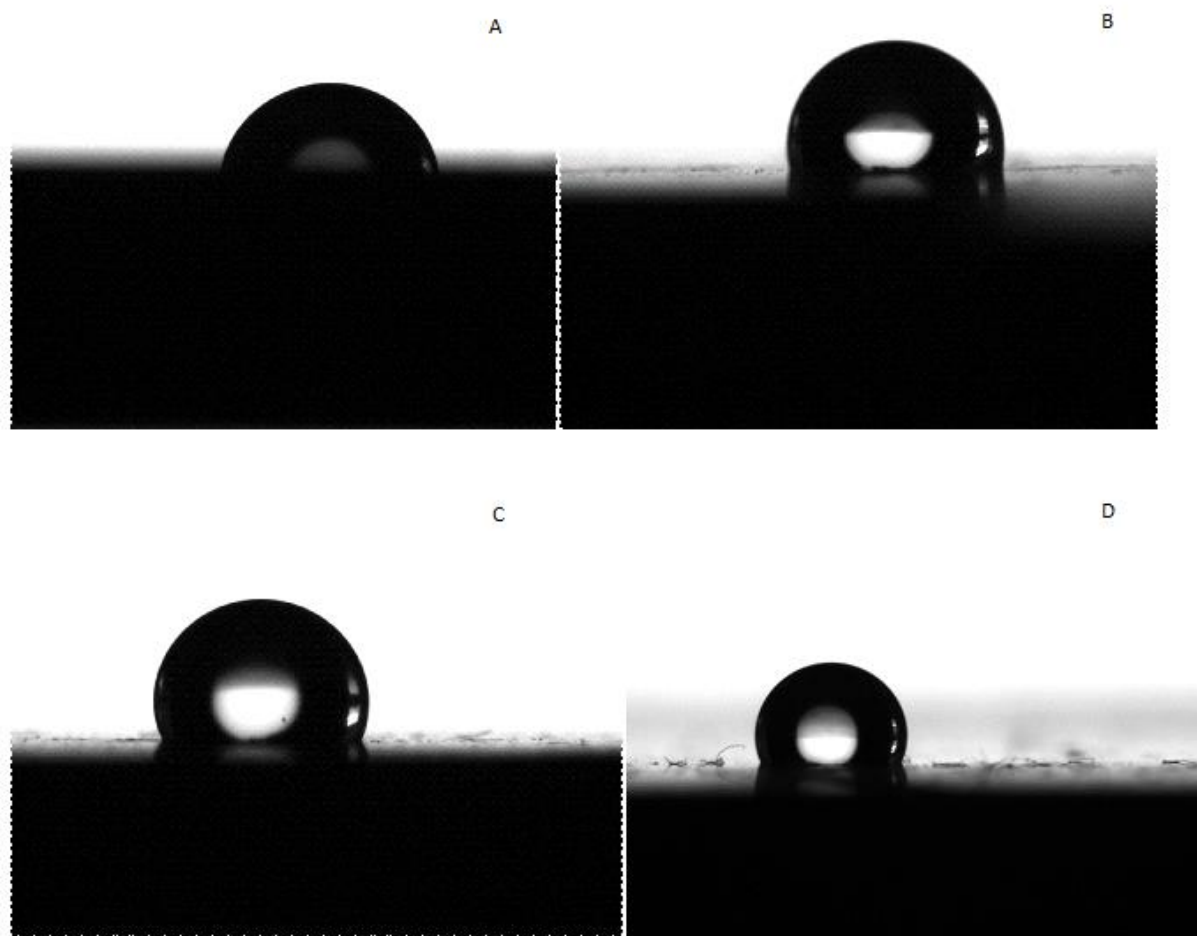


Figura 5.51. Gotas de água sobre a SiRB (A); Formulação 90% SiRB, 10 % PVH (B); Formulação 80% SiRB 20 % PVH 20% (C); e Formulação contendo 97,5% de SiRB, 2% de PVH (D).

Analisando a Figura 5.51 nota-se que há um ângulo de contato maior entre a gota e a superfície do material à medida que se aumenta o percentual de PVH na formulação. Este resultado sugere que a medida que a concentração de PVH aumenta há maior hidrofobicidade do material. Apesar desta constatação, quando há a adição do peróxido na formulação como agente reticulante (Figura 5.51 D), há um aumento ainda maior de tal hidrofobicidade, mesmo com um percentual de PVH menor na formulação. Este resultado sugere uma maior reticulação do PVH com a SiR.

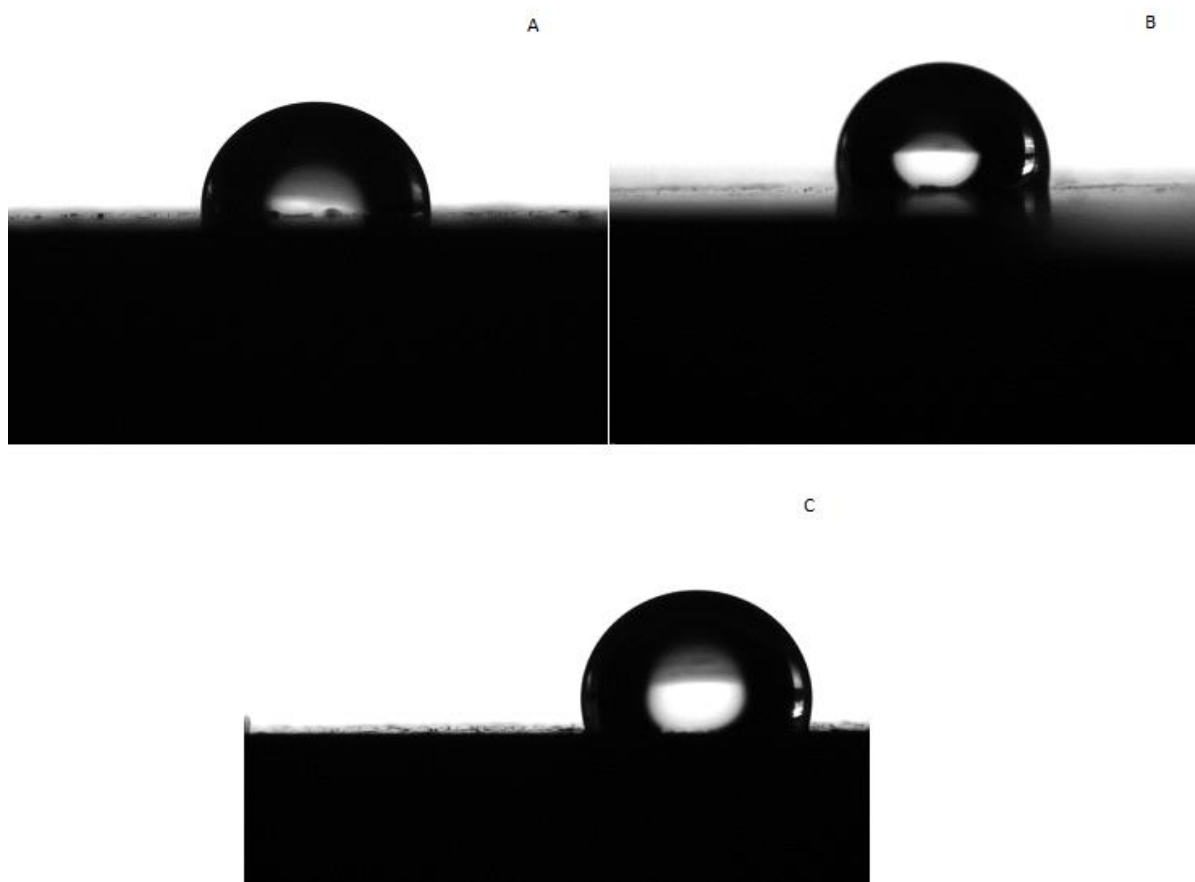


Figura 5.52. Gotas de água sobre o SiRW (A); Formulação 90% SiRW, 10 % PVH (B); Formulação 80% SiRW 20% PVH (C).

Ao se analisar a Figura 5.52, nota-se a mesma tendência de aumento de hidrofobicidade com o aumento do percentual de PVH. Conclui-se, portanto, que ambos os silicones se tornam mais hidrofóbicos na presença do PVH. A tabela 5.5 mostra os ângulos de contato e as tensões superficiais medidas para cada um dos silicones. O gráfico de colunas na Figura 5.53 mostra uma melhor comparação dos ângulos de contato para as SiR.

Tabela 5.5. Ângulos de contato entre diferentes formulações de silicone B e W com PVH.

Polímero	Ângulo de Contato (°)	Tensão superficial (N/m)
B	88.4	0,0710
BS 2% de PVH	112.0	0,0463
BS 10% de PVH	99.4	0,0651
BS 20% de PVH	111.1	0,0498
W	95.2	0,0707
W 10% de PVH	101.8	0,0619
W 20% de PVH	107.1	0,0549

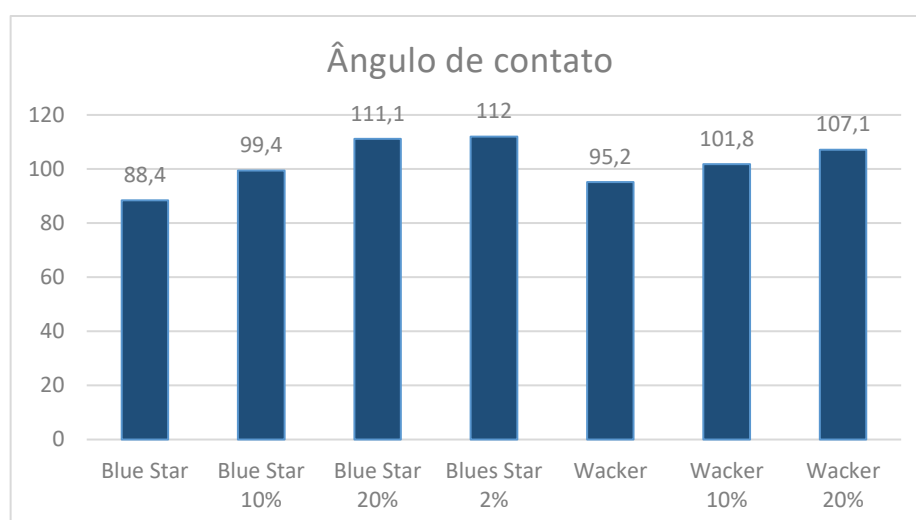


Figura 5.53. Gráfico comparativo dos ângulos de contato entre os SiRB e SiRW com diferentes percentuais de PVH e a água.

4.3. Análise da variação módulo de elasticidade do SiR/PVH quando comparado à SiR

O módulo de elasticidade de Young é a relação entre a força aplicada sobre um corpo e a deformação específica imediata sofrida. Para o cálculo do módulo de Young, o corpo de prova é alongado lentamente até seu comprimento máximo, logo antes da falha, ou seja, rompimento do corpo de prova. No momento da falha são medidas a tensão aplicada ao

material, chamada de tensão de aplicada (σ) e o alongamento gerado por essa tensão (ε). Esses dados são aplicados à equação de Young (Equação 5.5) de maneira a obter-se o módulo de elasticidade do material (E).

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (\text{Equação 5.5})$$

Para fins de comparação foram testados corpos de prova da SiR e dos silicones contendo as diferentes concentrações de PVH. O gráfico gerado pelo silicone B (Figura 5.54) mostra um alongamento de 1,5 mm, devido à aplicação de 0,6 MPa de tensão. de maneira que se aplicando a Equação 5.5 para SiRB tem-se um módulo de elasticidade igual a 0,4 MPa.

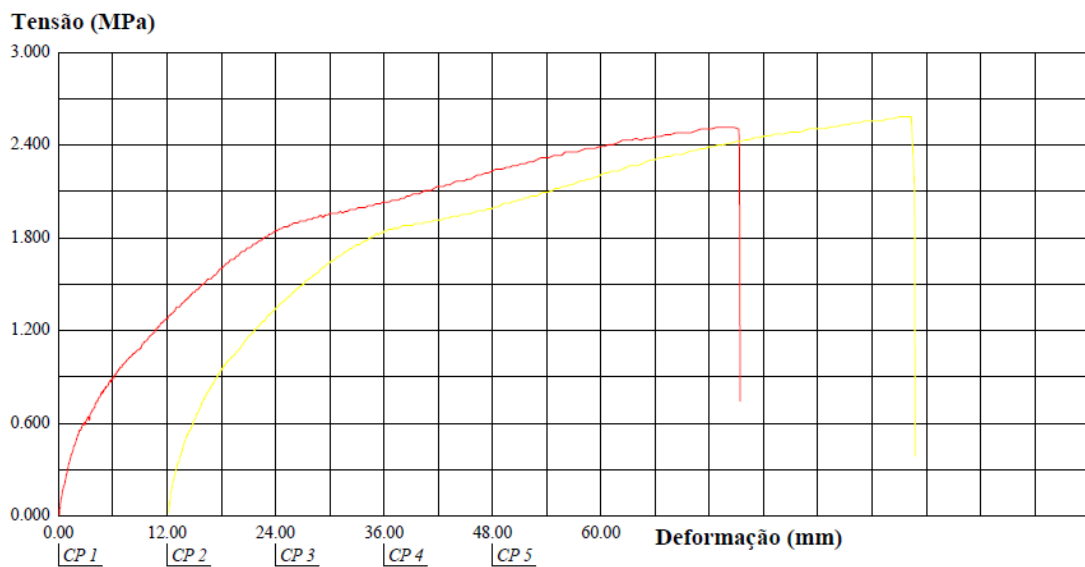


Figura 5.54. Gráfico gerado pelo ensaio de tração do SiRB.

O silicone B10, nas mesmas condições de análise, apresentou como resultado o gráfico apresentado na figura 5.55. Pode-se notar que houve uma diminuição do módulo de Young que foi igual a 0,19 MPa. O alongamento para o material foi de 0,8 mm, a tensão aplicada de 0,15 Mpa.

O mesmo tratamento foi aplicado para os demais materiais, cujos gráficos estão mostrados nas Figuras 5.55 a 5.60. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 5.6.

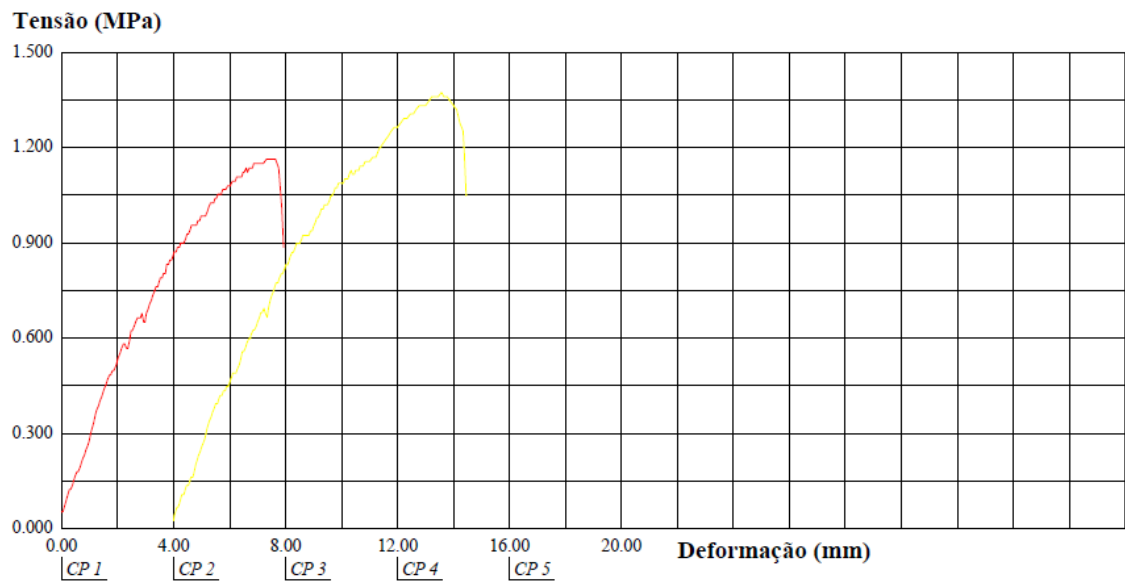


Figura 5.55. Gráfico gerado pelo ensaio de tração do silicone B10.

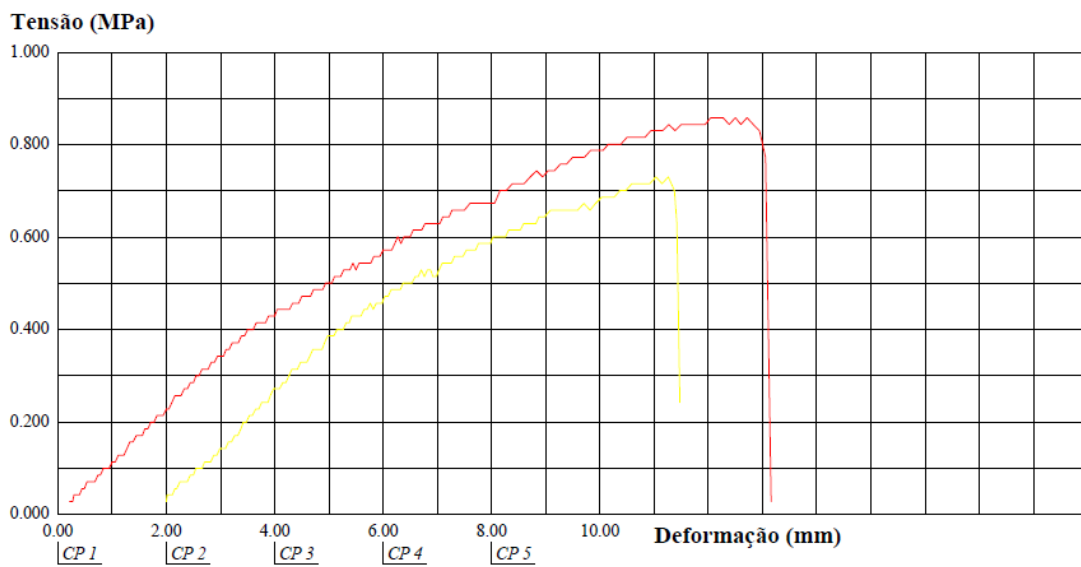


Figura 5.56. Gráfico gerado pelo ensaio de tração do silicone B20.

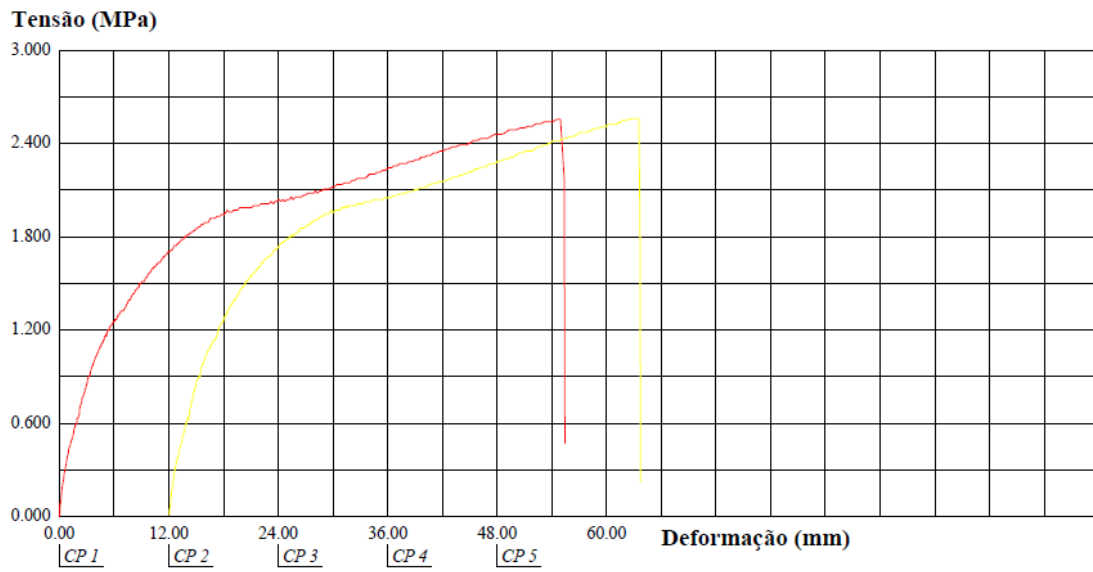


Figura 5.57. Gráfico gerado pelo ensaio de tração do silicone B2.

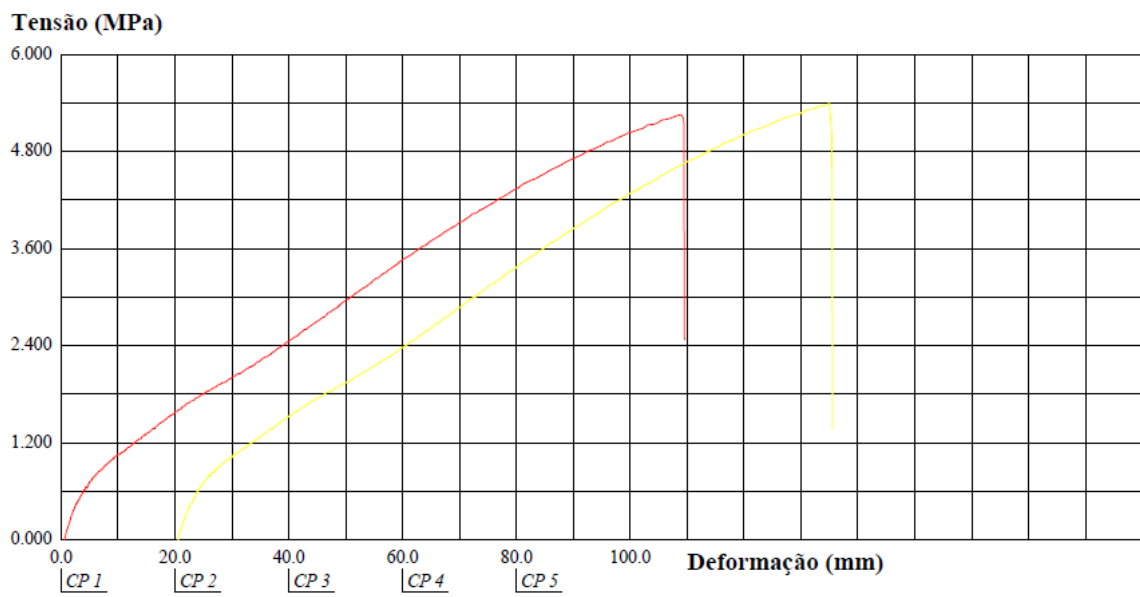


Figura 5.58. Gráfico gerado pelo ensaio de tração do SiRW.

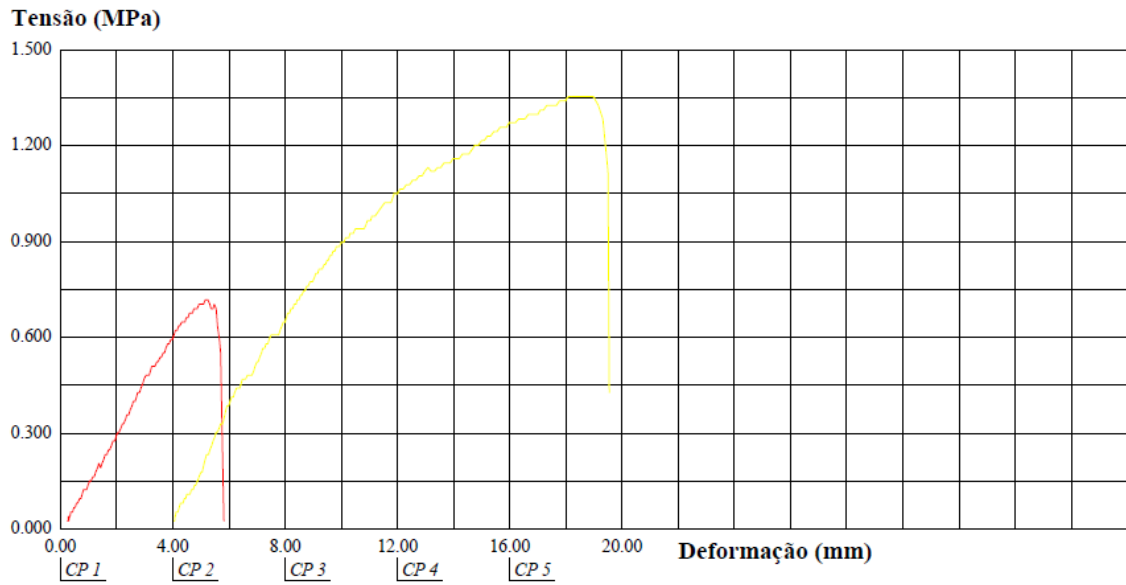


Figura 5.59. Gráfico gerado pelo ensaio de tração do silicone W10.

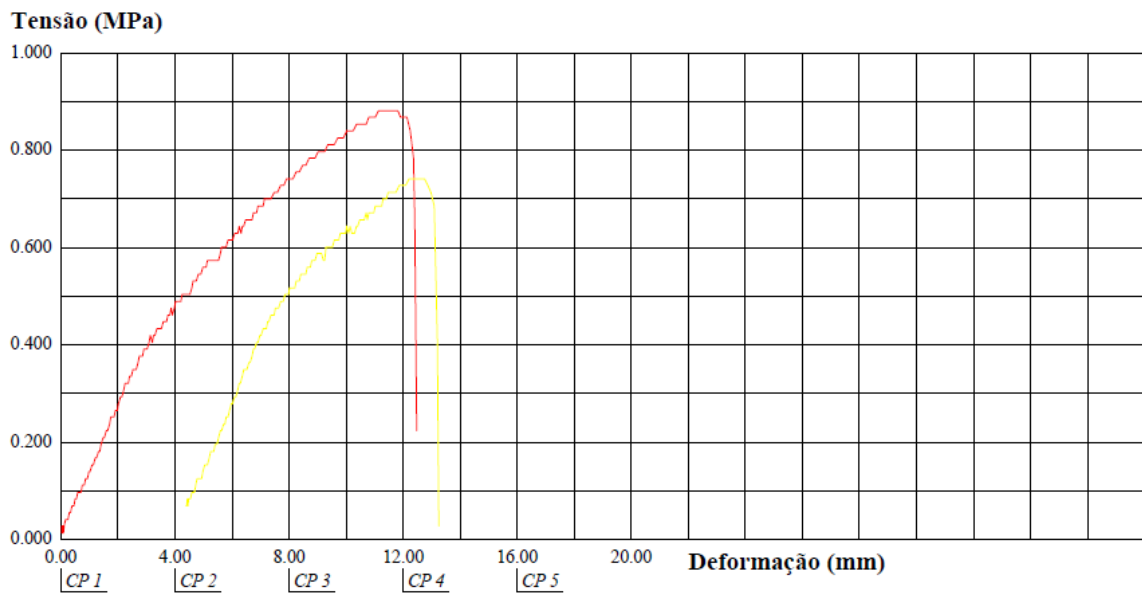


Figura 5.60. Gráfico gerado pelo ensaio de tração do silicone W20.

SiR/PVH	Tensão aplicada (MPa)	Alongamento (mm)	Módulo de elasticidade (MPa)
B	0,3	0,6	0,5
B10	0,15	0,8	0,19
B20	0,1	1	0,1
B2	3	2	1,5
W	0,6	5	0,03
W10	0,15	1,1	0,14
W20	0,1	0,8	0,13

Para melhor comparação os módulos de elasticidade encontrados foram plotados em um gráfico de colunas (Figura 5.61), onde pode-se perceber um padrão de diminuição do valor do módulo ao se adicionar maiores quantidades de PVH. Tal resultado pode ser explicado pela maleabilidade do polímero vegetal de maneira que ao ser adicionado à matriz polimérica, ele aumenta a elasticidade do polímero gerado.

É importante ressaltar que apesar da diminuição do módulo de elasticidade, os novos polímeros ainda têm os valores na casa do Mpa, possibilitando seu uso para a confecção de isoladores poliméricos. Além disso, tal aumento da elasticidade pode ser vantajosa na moldagem do material, evitando a formação de bolhas durante a confecção da peça.

Para B2 encontrou-se um módulo de elasticidade maior do que para a SiR, havendo, entretanto, uma significativa diminuição do módulo quando comparado à SiR contendo 10% de PVH em sua formulação.

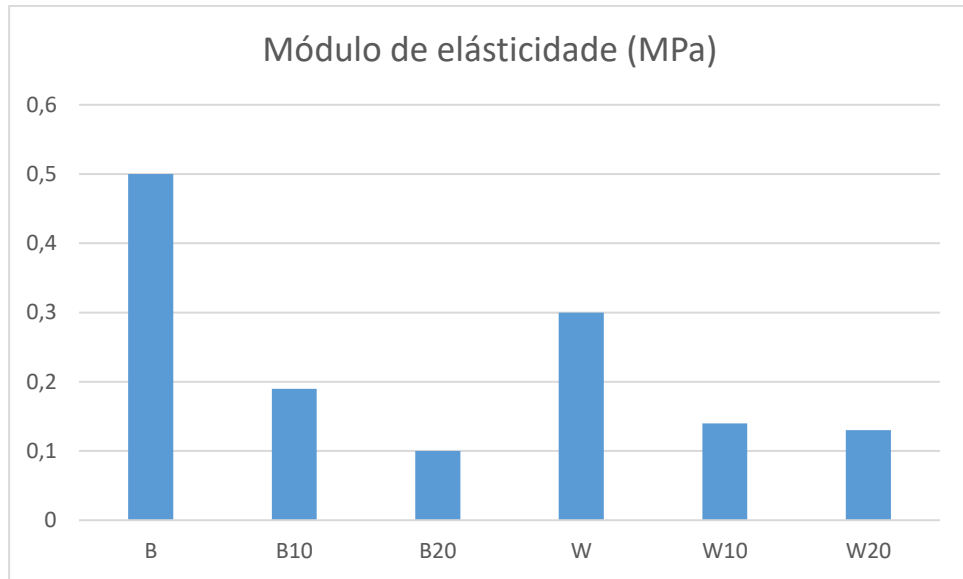


Figura 5.61. Gráfico de colunas do módulo de Young dos SiRW e SiRB contendo diferentes percentuais de PVH.

4.4. Caracterização elétrica SiR/PVH

Esta seção traz a caracterização elétrica do SiR/PVH através dos ensaios de resistividade e resistência ao trilhamento elétrico.

4.4.1. Medidas de resistividade do SiR/PVH

Visando medir a resistividade dos materiais obtidos frente à alta tensão, utilizou-se um megôhmetro e aplicou-se tensão de 5 kV nos corpos de prova do SiR/PVH (W, W10, W20, B, B2, B10 e B20). Foram utilizados corpos de prova com 5 cm X 5 cm de lado e 3 mm de espessura. Após a obtenção dos resultados, dados em gigaohms (Tabela 5.6) pelo megôhmetro é necessário que se utilize a equação 5.6 para o cálculo da resistividade do material, onde esperava-se obter como resultado uma resistividade próxima da resistividade da SiR, de modo que não houvesse interferência do acréscimo do PVH à SiR.

Tabela 5.6. Resistência dos corpos de prova dos SiR/PVH

Material	W	W10	W20	B	B10	B20	B2
Resistência (GΩ)	465	1800	150	750	350	42	550

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (\text{Equação 5.6})$$

Dessa maneira, ao aplicar-se a Equação 5.6 obteve-se a resistividade dos materiais, mostradas no gráfico da Figura 5.62 onde nota-se que há uma consistência na resistividade dos materiais em termos de grandeza. Analisando-se a SiR da marca W, entretanto percebe-se um aumento significativo quando se adiciona 10% de PVH à SiR e posterior decaimento quando um volume maior do aditivo é utilizado. Ao analisar-se o grupo marca B, é possível concluir que quando há um aumento na concentração do polímero como aditivo, há uma queda na resistividade do material. Esta queda, entretanto, não é suficiente para que o material deixe de ser um isolante adequado para a utilização em isoladores, ficando a resistividade ainda na casa de unidades de TΩ.cm, como esperado.

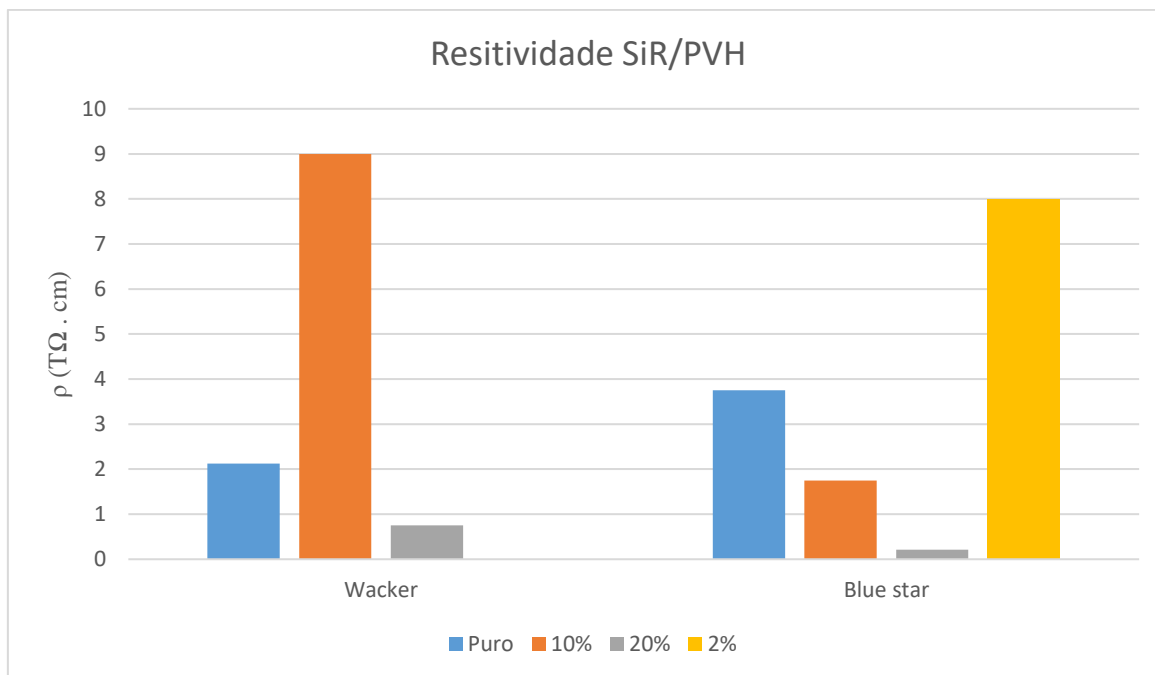


Figura 5.62. Comparação dos valores de resistividade da SiR e das diferentes formulações contendo PVH.

4.4.2. Análise de resistência ao trilhamento elétrico

A análise de resistência ao trilhamento, foi feita segundo a norma NBR 10296 de ensaios de trilhamento. Para melhor apresentação dos resultados foram plotados gráficos que indicam a máxima tensão de cada corpo de prova durante o tempo que foram submetidas a cada tensão. Tais gráficos são mostrados nas Figuras 5.63 a 5.68 e através deles pode-se notar que em nenhum momento do ensaio a corrente atingiu o valor máximo de 60 mA para nenhum dos polímeros. Analisando o gráfico de 4,5 kV, na Figura 5.66, entretanto, pode-se notar que não há mais dados para W20, tal fato deve ao ensaio precisar ser deligado devido à chama no corpo de prova. O mesmo fato ocorreu para o polímero B20 na tensão de 5,5 KV, mostrando que o excesso de polímero vegetal pode alimentar a chama, causando a falha do isolante. Assim os polímeros W, W10, B, B2 e B10 foram considerados aprovados no teste de resistência ao trilhamento.

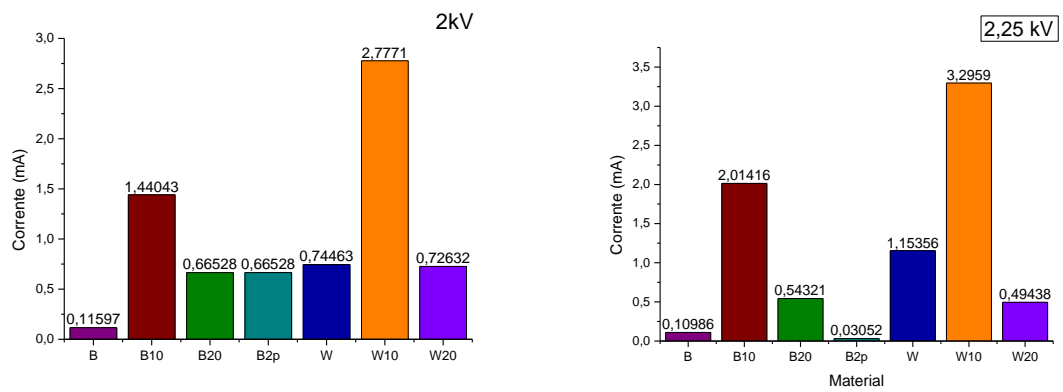


Figura 5.63. Gráficos de barra mostrando o fluxo de corrente máxima nas formulações de SiR/PVH para as tensões de 2 KV e 2,25 KV.

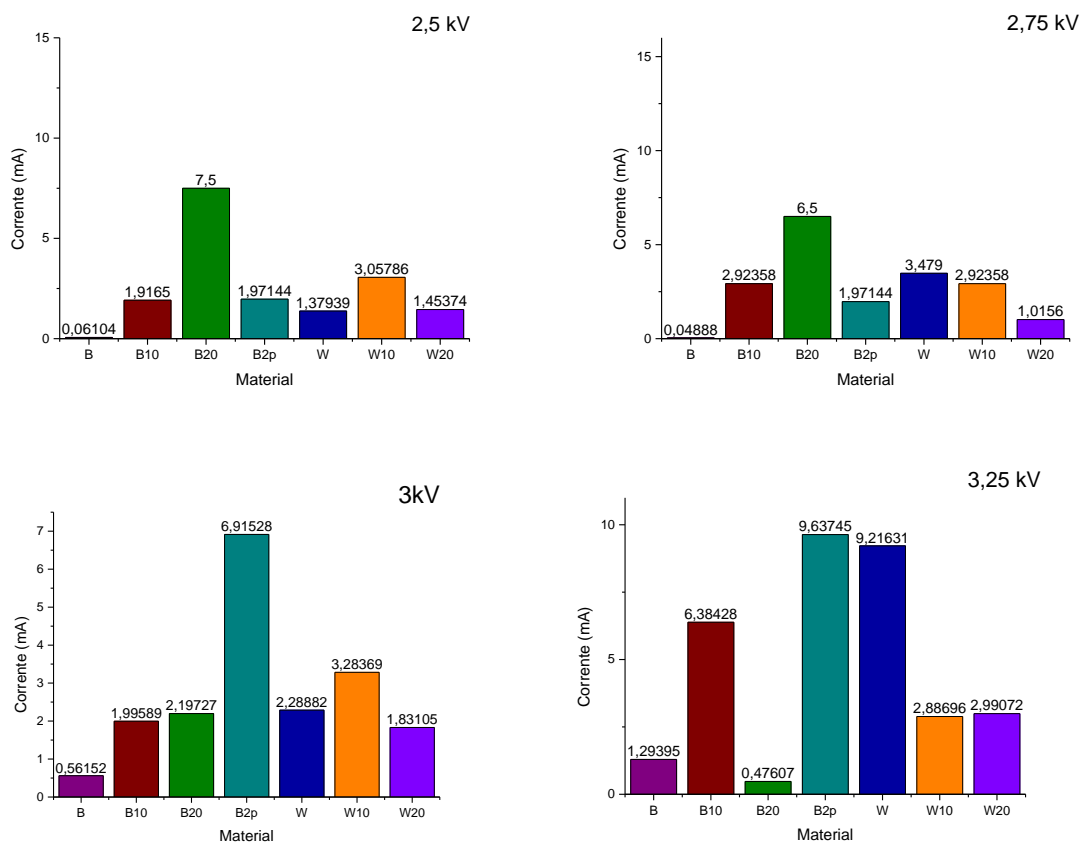


Figura 5.64. Gráficos de barra mostrando o fluxo de corrente máxima nas formulações de SiR/PVH para as tensões de 2.5 KV, 2.75 KV, 3 KV e 3,25 KV.

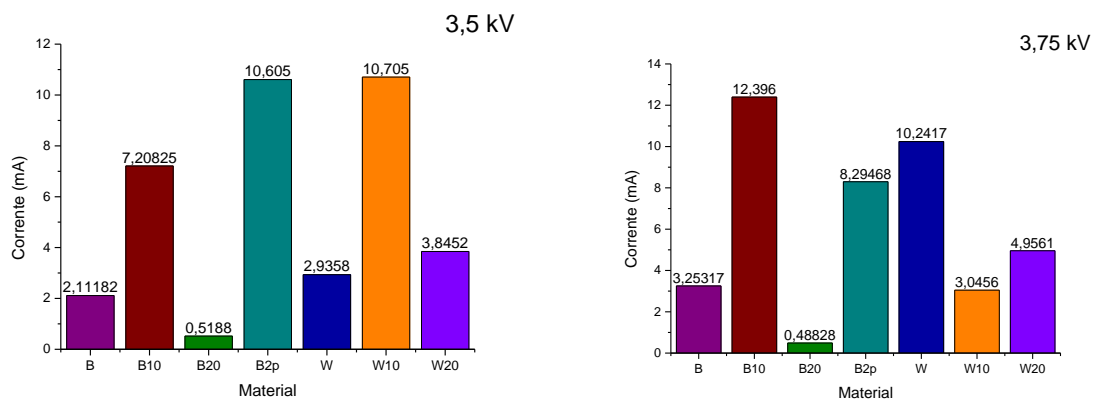


Figura 5.65. Gráficos de barra mostrando o fluxo de corrente máxima nas formulações de SiR/PVH para as tensões de 3,5 KV e 3,75 KV.

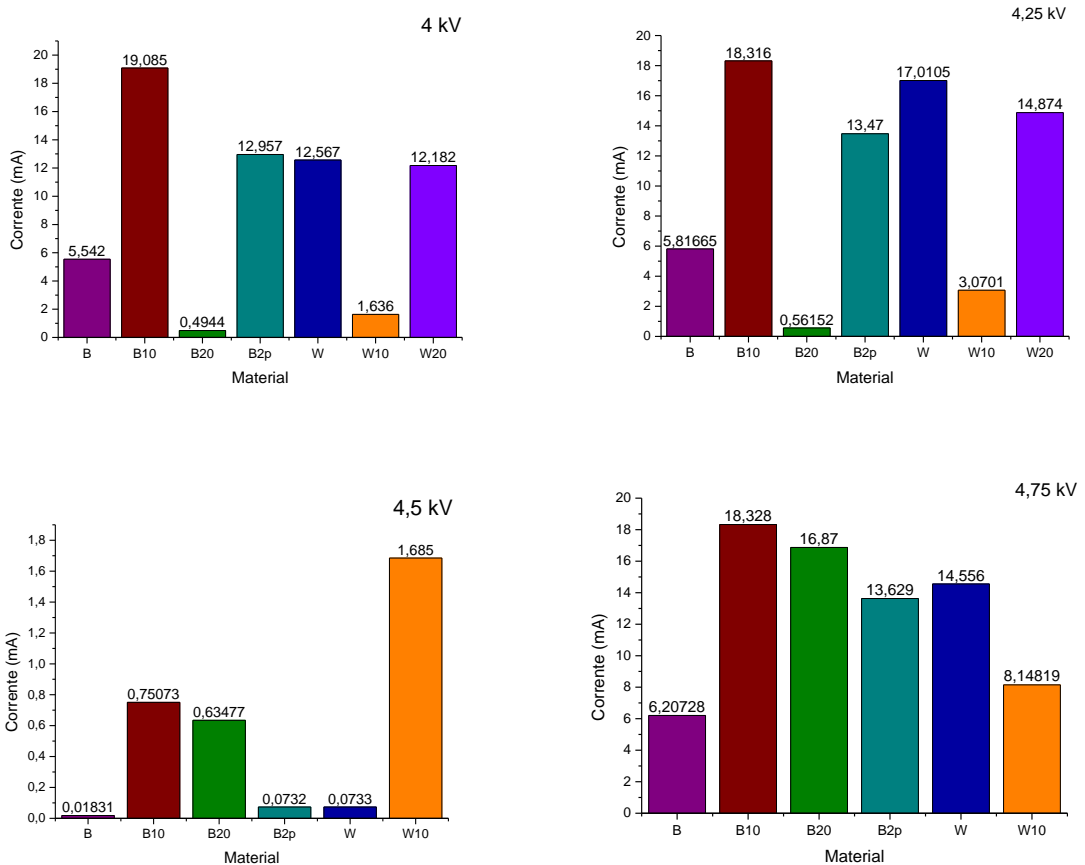


Figura 5.66. Gráficos de barra mostrando o fluxo de corrente máxima nas formulações de SiR/PVH para as tensões de 4 KV, 4,25 KV, 4,5 KV e 4,75 KV.

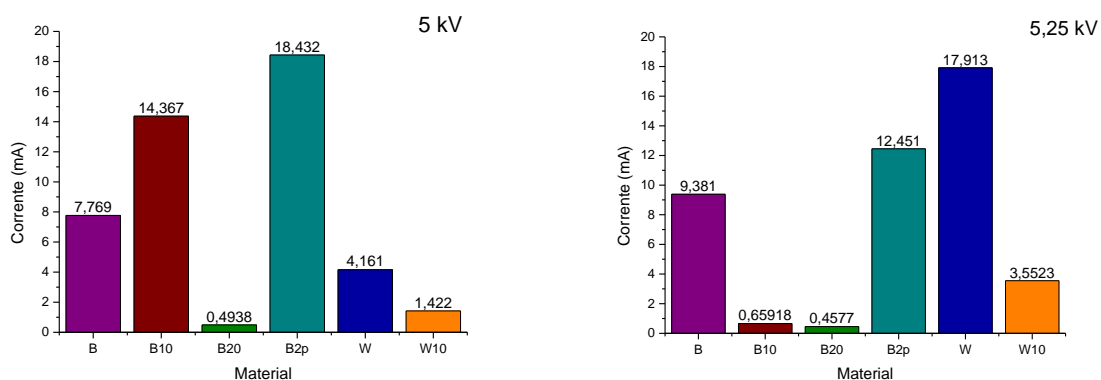


Figura 5.67. Gráficos de barra mostrando o fluxo de corrente máxima nas formulações de SiR/PVH para as tensões de 5 KV, 5,25 KV.

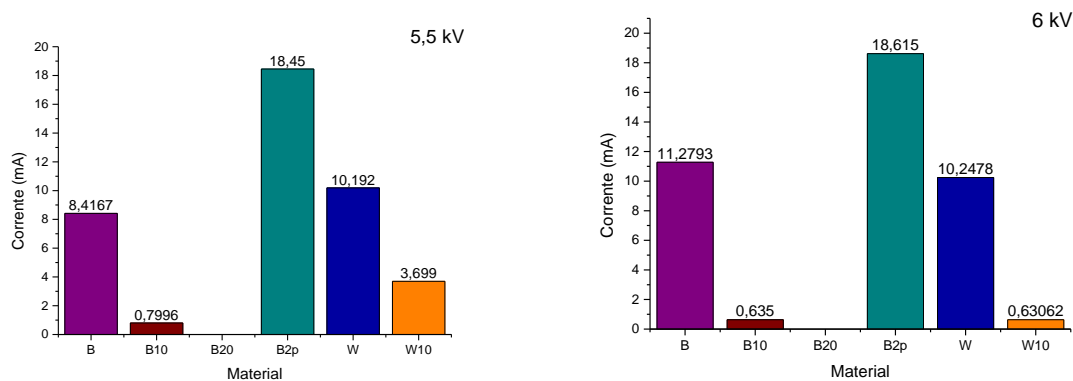


Figura 5.68. Gráficos de barra mostrando o fluxo de corrente máxima nas formulações de SiR/PVH para as tensões de 5,5 KV e 6 KV.

Durante a realização do ensaio, pode-se observar também que ao adicionar-se as menores concentrações de PVH (2 e 10%) houve maior resistência para o início da formação de pequenas trilhas nos polímeros, resultando em menor degradação do corpo de prova, como pode ser observado na Figura 5.69, onde nota-se uma menor degradação do material contendo 10% de PVH em sua formulação.

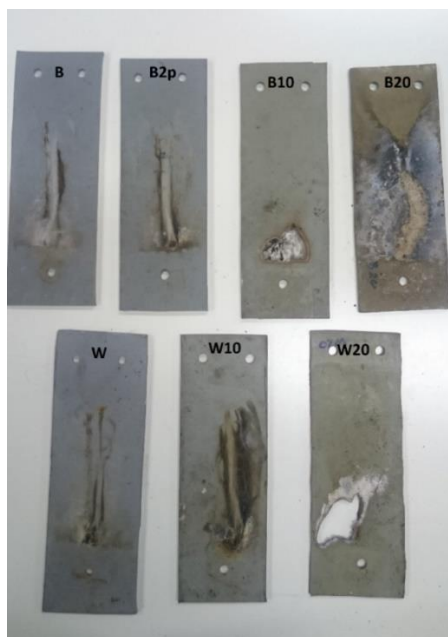


Figura 5.69. Corpos de prova das formulações de SiR/PVH após o ensaio de resistência ao trilhamento.

5.5. Considerações finais

Os PVH sintetizados nesse trabalho foram estudados utilizando métodos modernos de análise físico-química. Através dessas análises foi possível constatar que não há mudanças estruturais no polímero final quando se utiliza diferentes quantidades HEMA ou de radiação ionizante como iniciadora da reação. Há, entretanto, maior estabilidade do material quando se utiliza maior quantidade de HEMA e menor dose de radiação gama. Assim o PVH 3550, apresentou-se como o material mais estável da série, o que levou à sua utilização na confecção dos corpos de prova de SiR/PVH.

Quanto as SiR, foram obtidos materiais ecologicamente corretos com propriedades físico-químicas e elétricas semelhantes ou superiores as das borrachas de silicone das marcas W e B, disponíveis no mercado atualmente e utilizadas na blenda polimérica. A Tabela 5.8 mostra uma comparação entre resultados obtidos para as formulações SIR contendo 10% e 20% do polímero vegetal como polímeros citados e analisadas por COSER no ano de 2009 (Coser, 2009).

Tabela 5.8. Comparação das para as blendas poliméricas com polímeros presentes no mercado.

Material	Ea (kJ/mol)	T _{degradação} (°C)	Θ (°)	E (kPa)	P (Ω.cm)	Trilhamento
SIRW	94,41	360	95,2	47	10 ¹²	Aprovado
SIRW10	116,88	360	101,8	92	10 ¹²	Aprovado
SRW20	142,98	360	111.1	74,82	10 ¹²	Fogo
SIRB	213,07	350	88,4	32	10 ¹²	Aprovado
SIRB10	25,44	350	99,4	136	10 ¹²	Aprovado
SRB20	213,68	350	107.1	74,91	10 ¹²	Fogo
SIR comercial (Coser,2009)	175	340	96	80	10 ¹²	Aprovado

A análise comparativa entre os materiais comerciais e confeccionados neste trabalho mostra que a adição do polímero vegetal à borracha de silicone resulta em um material 25% mais hidrofóbico do que a SIR puro, o que pode conferir uma maior facilidade de processamento do isolador, evitando o aprisionamento de gotículas de água no interior da peça. Outra vantagem do material mais hidrofóbico é o aumento da vida útil da peça quando utilizada em ambientes externos, já que haverá menor acúmulo de água das chuvas em sua superfície, evitando descargas parciais.

Uma vantagem adicional da adição do PVH ao SIR foi o aumento do módulo de elasticidade do material de acordo com o aumento da proporção de PHV, resultando em isoladores mais dúcteis e consequentemente mais resistentes ao impacto.

Quanto às propriedades térmicas, nota-se um aumento crescente da energia de ativação para a degradação do material de acordo com o aumento da proporção do polímero verde na formulação do material, de maneira que se pode dizer que o PHV confere ao novo material maior estabilidade térmica quando comparado ao SIR comercial.

Quanto às análises elétricas, as SiR/PVH confeccionadas com até 10% de PVH e com a SiR das marcas W e B sutar se mostraram eficientes para a utilização em isoladores, apresentando desempenho equivalente às existentes no mercado atualmente. Quando há a utilização de uma quantidade maior de PVH na formulação, o SIR/PVH mostrou-se resistente

ao trilhamento elétrico, entretanto a presença do PVH na superfície do corpo de prova alimentou a chama causada pelas faíscas geradas no ensaio, mostrando a necessidade de uma nova formulação de SIR/PVH contendo um agente corta chama, para que se possa analisar a influência da adição de maiores percentuais do PVH na formulação do material nas propriedades anti-trilhamento.

Com base nas observações anteriores, é possível afirmar que a substituição de até 10% borracha de silicone pelo polímero ecologicamente correto resultou em um material de propriedades superiores ao seu precursor, disponível no mercado nacional.

5. Conclusões e perspectivas futuras

Este capítulo apresenta as conclusões obtidas no trabalho, bem como as perspectivas de trabalho futuro utilizando-se o PV/HEMA-Silicone.

5.1. Conclusões

Neste trabalho foram desenvolvidos materiais poliméricos sustentáveis a partir do óleo de soja visando a fabricação de isoladores tipo pino para a engenharia elétrica de potência. Para isso, o óleo de soja foi epoxidado *in situ* seguido de funcionalização com HEMA com catalisadores desenvolvidos no próprio laboratório (LAT-EFEI). A partir do OSE-Hema produzido de forma sustentável, misturas de borracha de silicone (SiR) e PVH foram produzidas de forma a se obter formulações para a fabricação de isoladores poliméricos.

As reações de epoxidação do óleo de soja utilizando catalisador específico desenvolvido no LAT-EFEI permitiu obter materiais epoxidados com alta conversão ($\geq 85\%$).

O processo de acilação (incorporação do HEMA) do OSE foi confirmado por RMN. Os resultados evidenciaram elevados rendimentos no processo de epoxidação ($\geq 90\%$).

As reações de polimerização do OSE-HEMA foram seguidas por análises térmicas (TGA, DSC). Os resultados obtidos mostram que a estabilidade térmica do sistema PVH depende da concentração de HEMA no polímero verde.

A difratometria de raios X indica que o PVH apresenta microestrutura desordenada, ou seja, essencialmente amorfa.

Conclusões e
perspectivas futuras

Conclusões

Perspectivas

futuras

A cinética de degradação do polímero verde através dos modelos de Kissinger e Ozawa mostrou uma estabilidade térmica significativamente maior do PVH sintetizado com menor intensidade de reação e maior percentual de HEMA, ou seja; PVH 3550. Constatação que torna tal polímero um forte candidato para a utilização na fabricação de isoladores poliméricos.

As análises térmicas do PVH indicam que este material pode ser utilizado na fabricação de isoladores para temperaturas operacionais no intervalo de $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ até aproximadamente $350\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Medidas do ângulo de contato indicam que todos os polímeros da série PVH são hidrofóbicos, de maneira que o material pode ser capaz de repelir a água similarmente ao material de origem petroquímica (SiR).

Ao se comparar a cinética de degradação dos silicones puros com os silicones contendo o polímero verde, pode-se constatar que não há mudanças na estabilidade da SiR após a incorporação do PVH, mostrando, portanto, que o material possui a mesma estabilidade do que o disponível no mercado atualmente.

Segundo as medidas de ângulo de contato, a formulação SiR/PVH é mais hidrofóbica relativamente ao SiR. Ao adicionar-se o até 10% do PVH há um incremento da elasticidade do material, quando se aumenta o percentual de PVH, entretanto o polímero tem seu módulo de elasticidade alterado, perdendo sua elasticidade e rompendo facilmente durante esforço de tração.

Os parâmetros mecânicos como tensão na ruptura, módulo de elasticidade e porcentagem de alongação foram dependentes do percentual de PVH adicionado ao SiR o que poderá beneficiar o processamento do material durante a extrusão ou moldagem do isolador polimérico.

As formulações de SiR contendo 2% e 10% do PVH apresentaram resistividade elétrica mais elevada relativamente ao SiR.

Segundo o ensaio de trilhamento a formulação ideal de SiR/PVH parece ser a que contém até 10% do polímero verde. As formulações contendo 20% de PVH alimentaram a chama gerada pelas faíscas causadas pela descarga elétrica.

Isto posto, pode-se afirmar que foi possível sintetizar um novo polímero vegetal, a partir do óleo de soja epoxidado, com características físico-químicas que permitem a

utilização em ambientes externos. Ao adicionar-se até 10% do PVH ao silicone obteve-se um polímero com propriedades superiores aos disponíveis no mercado atualmente mostrando assim a eficiência do PVH para a utilização em isoladores poliméricos do tipo pino, atingindo-se, portanto, os objetivos do trabalho.

5.2. Sugestões para trabalhos futuros

Neste item abordam-se algumas sugestões de trabalhos futuros utilizando a SiR contendo o polímero verde PVH como aditivo.

- **Novas formulações do SiR/PVH contendo um aditivo anti chamas:** Dados os resultados na análise do trilhamento elétrico, pode-se concluir que ao ser utilizado como aditivo retardante de trilhamento elétrico, o material mostrou-se eficaz. Entretanto, quando se utiliza um percentual de polímero verde igual ou superior a 20% da composição do isolante, há uma falha, devido a chama alimentada pelo excesso de polímero verde na superfície do corpo de prova. Assim é importante que em trabalhos futuros uma nova formulação do polímero seja trabalhada, incluindo a adição de um aditivo anti chamas.
- **Testes de envelhecimento:** com a finalidade de dar continuidade a este trabalho é necessário desenvolver um isolador e utilizar tal corpo de prova em ensaio de envelhecimento que simule as condições às quais o componente estará exposto quando for utilizado em campo.
- **Aperfeiçoamento no preparo das formulações SiR/PVH** Para a utilização na confecção de isoladores é necessária que se utilize uma técnica que confira uma maior homogeneidade ao material final, resultado que não pode ser alcançado com a utilização da prensa de rolo.

6. Referências

ADHVARYU, A.; ERHAN, S. Epoxidized soybean oil as a potential source of high-temperature lubricants. *Industrial Crops and Products*, v. 15, n. 3, p. 247–254, 2002.

AERTS, H.A.J.; JACOBS, P.A. Epoxide yield determination of oils and fatty acid methyl esters using $^1\text{H-NMR}$. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2004, 81, 841-846; Du, G., A. Tekin, E.G. Hammond and L.K. Woo, 2004. Catalytic epoxidation of methyl linoleate. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 4: 477-480

AL-GHEILANI, A. ROWE, W. LI, Y. WING, K. Stress Control Methods on a High Voltage Insulator: A Review. *Energy Procedia*, v. 110, p. 95–100. 2017.

ALAM, M.; AKRAM, D.; SHARMIN, E.; ZAFAR, F.; AHMAD, S. Vegetable oil based eco-friendly coating materials: A review article. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 7, n. 4, p. 469–479, 2014.

ALARCON, R. T.; HOLANDA, B. B. C.; OLIVEIRA, A. R.; MAGDALENA, A. G.; BANNACH, G. Produção e Caracterização de um Novo Polímero Termoplástico a partir do Óleo de Linhaça e Glicerol Seguindo os Princípios da Química Verde. *Revista virtual da química*, v. 9, n. 1, on-line, 2016.

ALI, A. M.; DOHERTY, P. J; WILLIAMS, D. F; Mechanisms of polymer degradation in implantable devices. 2. Poly(DL-lactic acid), v. 27, n 11, p. 1409–1418, 1993.

ANASTAS, P.; EGHBALI, N. Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem. Soc. Rev.*, v. 39, n. 1, p. 301–312, 2010.

AMASS, A. J. Metathesis Polymerization: Chemistry. *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, p. 109–134, 1989.

ANDERSSON, J.; GUBANSKI, S.; DERNFALK, A.; HILLBORG, H. Diagnostic Methods for Outdoor Polymeric Insulators. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, v. 14, n. 5, p. 1065–1080, 2007.

ASTM D 2765-01 – Standard Test Method for Determination of Gel Content and Swell, Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics, International", <http://opbpak.com/ASTM/D2765-01.pdf>, 2001.

BERTHOMIEU, C.; HIENERWADEL, R. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Photosynthesis Research*, v. 101, n. 2-3, p. 157–170, 2009.

BERTINI, G. Molecular thermodynamics of water in direct-buried power cables. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, v. 22, n. 6, p. 17–23, 2006.

BLACK, M.; RAWLINS, J. W. Thiol–ene UV-curable coatings using vegetable oil macromonomers. *European Polymer Journal*, v. 45, n. 5, p. 1433–1441, 2009.

BOYACÁ, A.; QUINTERO, M. W.; GÓMEZ, J. R. D. Los polímeros de poliuretano y la industria colombiana : una oportunidad para el aceite de palma. *Revista Palmas*, v. 28, n. Especial, p. 35–42, 2008.

BRUEL, M.; ASPAR, B.; AUBERTON-HERVÉ, A.-J. Smart-Cut: A New Silicon On Insulator Material Technology Based on Hydrogen Implantation and Wafer Bonding. *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 36, n. Part 1, No. 3B, p. 1636–1641, 1997.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Materials Science and Engineering: an introduction*. John Wiley & Sons, 2013. p. 992

CANEVAROLO, S. C. A. V. *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. São Paulo: Artliber, 2002.

CLARK, J. H. Green chemistry: today (and tomorrow). *Green Chemistry.*, v. 8, n. 1, p. 17–21, 2006.

CHAPIRO, A. Radiation chemistry in the field of biomaterials. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 46, n. 2, p. 159–160, 1995.

CHIRILA, T. V.; CONSTABLE, I. J.; CRAWFORD, G. J.; et al. Poly(2-hydroxyethyl methacrylate) sponges as implant materials: in vivo and in vitro evaluation of cellular invasion. *Biomaterials*, v. 14, n. 1, p. 26–38, 1993.

CONNELL, L. S.; JONES, J. R.; WEAVER, J. V. M. Transesterification of functional methacrylate monomers during alcoholic copper-catalyzed atom transfer radical polymerization: formation of compositional and architectural side products. *Polymer Chemistry*, v. 3, n. 10, p. 2735, 2012.

COSTA, A. P. O.; GERBASE, A. E.; PETZHOLD, C. L. Investigação da cinética de cura por calorimetria diferencial exploratória (DSC) de resinas epóxi preparadas a partir de

óleo de soja epoxidado com diferentes anidridos e aminas terciárias. *Polímeros*, v. 21, n. 2, p. 146–150, 2011.

COSER, E. Caracterização da borracha de silicone utilizada em isoladores para a rede elétrica. Tese. Escola de engenharia, Universidade federal do rio grande do sul. Porto alegre, 2009

COWIE, J. M. G.; ARRIGHI, V. *Polymers: chemistry and physics of modern materials*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2008.

DISSADO, L. A.; FOTHERGILL, J. C. *Electrical Degradation and Breakdown in Polymers*. London: Peter Peregrinus, p. 588, 1992.

DISSADO, L. A. Understanding electrical trees in solids: from experiment to theory. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, v. 9, n. 4, p. 483–496, 2012.

DREISS, C. A. Wormlike micelles: where do we stand? Recent developments, linear rheology and scattering techniques. *Soft Matter*, v. 3, n. 8, p. 956, 2007.

FORTUNY, M.; NELE, M.; MELO, P. A.; PINTO, J. C. Distribuição de peso molecular em poliolefinas: contribuição ao estudo da bimodalidade e da desconvolução. *Polímeros*, v. 14, n. 3, p. 194–200, 2004.

FLORENZANO, F. C. A. H. Perspectivas atuais para a obtenção controlada de polímeros e sua caracterização. *Polímeros*, v. 18, n. 2, p. 100–105, 2008.

GALIÁ, M.; ESPINOSA, L. M. D.; RONDA, J. C.; LLIGADAS, G.; CÁDIZ, V. Vegetable oil-based thermosetting polymers. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 112, n. 1, p. 87–96, 2010.

GONZALEZ, M. A. Introduction to Green and Sustainable Chemistry. *Encyclopedia of Sustainable Technologies*, p. 487–495, 2017.

GONZALEZ, M. A.; CABANELAS, J. C.; BASELGA, J. Applications of FTIR on Epoxy Resins - Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake. *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*, p. 261–284, 2012.

GRUPO ATS elétrica - Rede compacta ou Rede de distribuição - 2014 - <http://www.atseletrica.com.br/rede-compacta-rede-distribuicao.php>, Acesso em 08 de julho de 2017.

GUSTONE, F. D. Vegetable Oils. Bailey's Industrial Oil & Fat Products. Edible Oil & Fat Products Chemistry, Properties & Health Effects. New Jersey: Wiley Interscience, cap. 6, p. 213–268, 2005.

HACKAM, R. Outdoor HV composite polymeric insulators. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, v. 6, n. 5, p. 557–585, 1999.

HILLBORG, H; SANDELIN, M; GUEDDE, U. W; Hydrophobic recovery of polydimethylsiloxane after exposure to partial discharges as a function of crosslink density. Polymer v. 42 p ,7349-7362 2001.

HOLTZHAUSEN, J. P.; VOSLOO, W. High Voltage Engineering - Practice and Theory. 2011.

HOU, Y.; TULEVSKI, G. S.; VALINT, P. L.; GARDELLA, J. A. Synthesis and Surface Analysis of Siloxane-Containing Amphiphilic Graft Copolymers, Poly(2-hydroxyethyl methacrylate-g-dimethylsiloxane) and Poly(2,3-dihydroxypropyl methacrylate-g-dimethylsiloxane). Macromolecules, v. 35, n. 15, p. 5953–5962, 2002.

ICRU 60, Fundamental Quantities and Units for Ionizing Radiation, International Commission on Radiation Units and Measurement, Bethesda, 2001

KIN, W. I.; KIM, S. D.; LEE, S. B.; HONG, I. K. Kinetic Characterization of Thermal Degradation Process for Commercial Rubbers. Journal of industrial and engineering chemistry, v. 6, n. 5, p. 348–355, 2000.

KISSINGER, H. E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. Analytical Chemistry, v. 29, n. 11, p. 1702–1706, 1957.

LINDMAN, B. C. B.; ALEXANDRIDIS, P. Amphiphilic block copolymers: self-assembly and applications. Amsterdam: Elsevier, 2000. p. 435

LIU, Z.; SHARMA, B. K.; ERHAN, S. Z.; et al. Oxidation and low temperature stability of polymerized soybean oil-based lubricants. Thermochemica Acta, v. 601, p. 9–16, 2015.

LEITE, R. C. A. C. D. C.; LEAL, M. R. L. V. O biocombustível no Brasil. *Novos Estudos - CEBRAP*, n. 78, p. 15–21, 2007.

LENARDÃO, E. J. C. A.; FREITAG, R. A.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, A. C. F.; SILVEIRA, C. D. C. "Green chemistry" - Os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. *Química Nova*, v. 26, n. 1, p. 123–129, 2003.

LU, Y.; LAROCK, R. C. Novel Polymeric Materials from Vegetable Oils and Vinyl Monomers: Preparation, Properties, and Applications. *ChemSusChem*, v. 2, n. 2, p. 136–147, 2009.

LUCAS, J. R. High Voltage Engineering. Sri Lanka: Department of Electrical Engineering, University of Moratuwa, 2001.

MACKEVICH, J.; SHAH, M. Polymer outdoor insulating materials. Part I: Comparison of porcelain and polymer electrical insulation. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, v. 13, n. 3, p. 5–12, 1997.

MADSEN, F. B.; DIMITROV, I.; DAUGAARD, A. E.; HVILSTED, S.; SKOV, A. L. Novel cross-linkers for PDMS networks for controlled and well distributed grafting of functionalities by click chemistry. *Polymer Chemistry*, v. 4, n. 5, p. 1700–1707, 2013.

MAKUUCHI, K; CHENG,S. Radiation processing of polymer materials and its industrial applications. New York (EUA), John Wiley & Sons, 2011.

MANI, S.; CASSAGNAU, P.; BOUSMINA, M.; CHAUMONT, P. Cross-Linking Control of PDMS Rubber at High Temperatures Using TEMPO Nitroxide. *Macromolecules*, v. 42, n. 21, p. 8460–8467, 2009.

MANO, E.B.; MENDES, L.C. Introdução a polímeros. São Paulo (SP), Edgard Blucher, 1999.

MEHROTRA, R. Infrared Spectroscopy, Gas Chromatography/Infrared in Food Analysis. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 2006.

MORETTO, E.; FETT, R. Tecnologia de óleos e gorduras vegetais. São Paulo: Verela, 1998. cap. 1 - p. 1 – 28.

MIRANDA, M. I. G. D.; SAMIOS, D.; PIÑEIRO, T. D. O.; VAGHETTI, J. C. P.; PIATNICKI, C. M. S. Kinetics of oxidation and decomposition of soybean biodiesel

evaluated by the TTT superposition theory and the Freeman-Carroll method. *Journal of Molecular Liquids*, v. 245, p. 121–128, 2017.

NARINE, S. S.; KONG, X. *Vegetable Oils in Production of Polymers and Plastics*. Bailey's Industrial Oil and Fat Products. Alberta, Edmonton: John Wiley & Sons, 2005

NBR10296 de 08/2014 Material isolante elétrico - Avaliação da resistência ao trilhamento e erosão sob condições ambientais severas. 2014

Ozawa, T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 38, n. 11, p. 1881–1886, 1965.

PARPAL, J. L.; CRINE, J. P.; DANG, C. Electrical aging of extruded dielectric cables: a physical model. *Conference Record of the 1996 IEEE International Symposium on Electrical Insulation*, v. 4, n. 2, p. 197–209, 1997.

PRADO, E. R. A.; LEMOS, F. L. Refino de óleos vegetais utilizando lavagem ácida com recirculação, *ENGEVISTA*, v. 16, n. 3, p. 384-391, 2014.

PRIME, B.; MENCZEL, J. D. *Thermal Analysis of Polymers, Fundamentals and Applications*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2009. p. 241-248

QUORA - How does the high voltage damage the insulation of any electrical equipment physically? - 2014 - <https://www.quora.com/How-does-the-high-voltage-damage-the-insulation-of-any-electrical-equipment-physically>, Acesso em: 23 de junho de 2017.

RAGHAVACHAR, R.; SARNECKI, G.; BAGHDACHI, J.; MASSINGILL, J. Cationic, thermally cured coatings using epoxidized soybean oil. *Journal of Coatings Technology*, v. 72, n. 909, p. 125–133, 2000.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino. *Revista Virtual Química*, v. 5, n. 1, p. 2-15, 2013.

RONDA, J. C.; LLIGADAS, G.; GALIÀ, M.; CÁDIZ, V. Vegetable oils as platform chemicals for polymer synthesis. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 113, n. 1, p. 46–58, 2011.

ROSS, R. Inception and propagation mechanisms of water treeing. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, v. 5, n. 5, p. 660–680, 1998.

SAHA, T. K.; PURKAIT, P. Transformer ageing: monitoring and estimation techniques. Chichester, West Sussex: John Wiley & Sons, 2017.

SALIMON, J.; SALIH, N.; YOUSIF, E. Industrial development and applications of plant oils and their biobased oleochemicals. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 5, n. 2, p. 135–145, 2012.

SALAMONE, J. C. *Polymeric materials encyclopedia*. vol 4. Boca Raton, FL: CRC Press, 1996. p. 2661

SANGHI, R. *Green chemistry for environmental remediation*. Salem, Mass: Scrivener, 2012.

SANTORI, G.; NICOLA, G. D.; MOGLIE, M.; POLONARA, F. A review analyzing the industrial biodiesel production practice starting from vegetable oil refining. *Applied Energy*, v. 92, p. 109–132, 2012.

SARAIVA, D. B. *Isolantes e Dielétricos Materiais Elétricos*. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1988. p. 98-107.

SILVA, A. O. *Síntese e Caracterização de Sistemas Supramoleculares para a Nanocompartimentação de agentes neurolépticos para o tratamento da esquizofrenia..* 2015. Tese (Doutorado em Materiais para Engenharia) - Universidade Federal de Itajubá, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior. Orientador: Alvaro Antonio Alencar de Queiroz.)

SHAH, M.; MACKEVICH, J.; CHANG, R.; SIMMONS, S. Polymer outdoor insulating materials. Part III - Silicone elastomer considerations. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, v. 13, n. 5, p. 25–32, 1997.

SCHERBLE, J.; THOMANN, R.; BÉLA; MÜLHAUPT, R. Formation of CdS nanoclusters in phase-separated poly(2-hydroxyethyl methacrylate)-*l*-polyisobutylene amphiphilic conetworks. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 39, n. 12, p. 1429–1436, 2001.

SCHROEN, C. G. P. H.; STUART, M. A. C.; MAARSCHALK, K. V. D. V.; PADT, A. V. D.; RIET, K. V. Influence of Preadsorbed Block Copolymers on Protein Adsorption: Surface Properties, Layer Thickness, and Surface Coverage. *Langmuir*, v. 11, n. 8, p. 3068–3074, 1995.

SCHUCHARDT, U.; RIBEIRO, M. L. A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima? *Química Nova*, vol. 24, n. 2, pp. 247-251, 2001.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C. & MORRILL, G. C. - “Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos”. 5 ed. Editora Guanabara Koogan, Rio de Janeiro (1999)

SIMMONS, S.; MACKEVICH, J. Polymer outdoor insulating materials. II. Material considerations. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, v. 13, n. 4, p. 10–16, 1997

SINGH, D. K.; RAY, A. R. Characterization of grafted chitosan films. *Carbohydrate Polymers*, v. 36, n. 2-3, p. 251–255, 1998.

SMITH, J.G. Synthetically useful reactions of epoxides. *Synthesis*, 629-655, 1984

THORNLEY, D.; SHOCKET, A. 25 years experience of outdoor polymeric insulation. *Proceedings of IEEE/PES Transmission and Distribution Conference*, 1994.

Triglicerides - 2011 - <http://www.ebah.com.br/content/ABAAABrMEAE/triglicerides>, Acesso em 10 de fevereiro de 2017.

VERHÉ, R.; STEVENS, C. V. Renewable bioresources scope and modification for non-food applications. Chichester: John Wiley & Sons, 2004. p. 208–250

Vincenzo,P; Annese,C; Caterina Fusco, Paola Fini, Angelo Nacci, Antonella Russo, Lucia D’Accolti, One-Pot Conversion of Epoxidized Soybean Oil (ESO) into Soy-Based Polyurethanes by MoCl_2O_2 Catalysis, *Molecules* 2017, 22, 333; pp. 1-13

VIEIRA, A. C; BARRETO, M. L. G; VASCONCELOS, V. M; SILVA, G. F. Degomagem de óleo de girassol para produção de biodiesel. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2009.

VLAHOV, G. Application of NMR to the study of olive oils. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, v. 35, n. 4, p. 341–357, 1999.

VLCEK, T.; PETROVIC, Z.S. Optimization of the chemoenzymatic epoxidation of soybean oil. *J.Am.Oil Chem. Soc.* 2006, 83, 247-252.

XIA, Y.; LAROCK, R. C. Vegetable oil-based polymeric materials: synthesis, properties, and applications. *Green Chemistry*, v. 12, n. 11, p. 1893, 2010.

YOON, K. J.; WOO, J. H.; SEO, Y. S. Formaldehyde free cross-linking agents based on maleic anhydride copolymers. *Fibers and Polymers*, v. 4, n. 4, p. 182–187, 2003.

YU, W. W.; CHANG, E.; FALKNER, J. C.; et al. Forming Biocompatible and Nonaggregated Nanocrystals in Water Using Amphiphilic Polymers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 129, n. 10, p. 2871–2879, 2007.

WIESENBORN, D., DODDAPANENI, R., TOSTENSON, K., KANGAS, N. Kinetic characterization of cooking-induced changes in crambe seed prepared for expelling. *Journal of Food Engineering*, v. 55, p. 157–163, 2002.

WILSON, J. E.; BURTON, M. Radiation Chemistry of Monomers, Polymers, and Plastics. *Physics Today*, v. 27, n. 7, p. 50–51, 1974.