



# UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ

## PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

*ALAN MÉLO NÓBREGA*

### ***ANÁLISE DA ISOLAÇÃO EM XLPE DOS CABOS COBERTOS UTILIZADOS NAS REDES DE MÉDIA TENSÃO***

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica como parte dos requisitos para obtenção do Título de **Doutor em Ciências em Engenharia Elétrica**

**Área de Concentração:** Sistemas Elétricos de Potência

**Orientador:** Prof. Manuel Luis B. Martinez, Dr.

**Co-orientador:** Prof. Alvaro Antonio A. de Queiroz, Dr.

**Itajubá, Junho de 2013.**

N754a

Nóbrega, Alan Mélo

Análise da isolação em XLPE dos cabos cobertos utilizados nas redes de média tensão / Alan Mélo Nóbrega. -- Itajubá, (MG) : [s.n.], 2013.

90 p. : il.

Orientador: Prof. Dr. Manuel Luis B. Martinez.

Coorientador: Prof. Dr. Alvaro Antonio Alencar de Queiroz.

Tese(Doutorado) – Universidade Federal de Itajubá.

1. Redes compactas. 2. Cabos cobertos. 3. Análise térmica. 4. FTIR. 5. DSC. 6. ESR. I. Martinez, Manuel Luis B., orient. II. Queiroz, Alvaro Antonio Alencar de, coorient. III. Universidade Federal de Itajubá. IV. Título.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, fonte inesgotável de amor e sabedoria, por me ter concedido sempre a luz e a força necessárias para que eu possa superar todos os obstáculos da vida.

Aos meus pais pelo eterno apoio e pelos ensinamentos tão dignos e nobres.

Aos meus irmãos que sempre me apoiaram em todos os momentos.

Ao Prof. Manuel Martinez, pelo estímulo e constante contribuição para que este trabalho pudesse vir a ser desenvolvido.

Ao Prof. Alvaro Queiroz, por toda a assistência e a orientação prestadas durante as pesquisas empreendidas.

Ao Prof. Estácio Tavares pelo apoio e colaboração para produção deste trabalho.

Aos funcionários da UNIFEI, que, sempre solícitos e respeitosos, tornaram menos árdua esta etapa.

Finalmente, agradeço também a todos aqueles que, embora não citados aqui, contribuíram, direta ou indiretamente, para a concretização de mais esta etapa em minha vida.

## RESUMO

Este trabalho apresenta um conjunto de técnicas que avaliam o controle de qualidade que é empregado no processo fabril de cabos protegidos produzidos no Brasil, identificando problemas no processo de manufatura dos cabos e com o propósito de possibilitar a melhoria no processo de produção aplicado aos cabos protegidos. O estudo da isolação de cabos cobertos, que são utilizados em redes compactas de distribuição de energia, constata e explica o grande número de falhas ocorridas nas redes compactas instaladas no Brasil, em desacordo com as exigências da normatização brasileira, visto que os cabos e acessórios não têm apresentado resultados satisfatório nos ensaios de compatibilidade dielétrica. O interesse pelos estudos surgiu a partir do alto grau de falhas verificado, após a realização anterior de quarenta ensaios de compatibilidade dielétrica, cujos problemas se iniciavam, em sua maioria, nos cabos, conforme aponta um rigoroso exame de sua evolução, e posteriormente migravam para os acessórios (ponto aterrado mais próximo). Tal fato possibilitou a verificação de que a maioria dos problemas não foi de interface cabo/acessório, que é a região mais crítica do ponto de vista de gradiente de campo elétrico. Ainda em fase de pesquisa prévia, foram efetuados também vários ensaios elétricos e modelagens de gradiente de campo elétrico. Entretanto, mesmo com o reforço destes, as causas dos problemas não foram plenamente identificadas. A partir de então, visando a sua elucidação, o trabalho foi redirecionado para a realização de ensaios de caracterização polimérica na cobertura dos cabos, com vistas à verificação do controle de qualidade que estaria sendo aplicado durante o processo de sua manufatura. Deste modo, foram efetuados os seguintes ensaios na cobertura dos cabos: análise de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR); ressonância de spin eletrônico (ESR); análises termogravimétricas (TG) e termogravimétricas derivada (DTG); calorimetria diferencial de varredura (DSC); medições do ângulo de contato; determinações do teor de gel, do teor de negro de fumo e das cargas minerais; e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados dos ensaios demonstraram claramente a presença de radicais livres, na cobertura de todos os cabos envelhecidos e não envelhecidos, sugerindo que foram inadequadas as condições de fabricação e de processamento; e de grupos carbonila nas amostras envelhecidas, ou não, de XLPE, indicando que o processo de oxidação ocorreu durante a manufatura. Mostram que a temperatura de decomposição da cobertura não se alterou significativamente, salvo quanto à de um dos fabricantes. Evidenciou-se, na análise de DSC, que o envelhecimento da isolação acarreta uma diminuição na intensidade e alargamento do pico correspondente ao calor de fusão, o que pressupõe a cisão na cadeia principal do XLPE. As amostras, envelhecidas e não envelhecidas, manifestaram-se com caráter hidrofílico, possivelmente em decorrência de alguma oxidação durante a produção dos cabos. Também foi verificado que os cabos não passaram pelo processo de reticulação de forma correta e que este processo não estava concluso após o final do processo de manufatura. Os defeitos observados no MEV das amostras não envelhecidas indicam tensões térmicas e mecânicas não uniformes durante a fabricação dos cabos.

## ABSTRACT

This work presents a set of tools that evaluate the quality control that is used in the manufacturing process for covered conductors produced in Brazil, identifying problems in the manufacturing process of the cables and the purpose of improving the production process applied to covered conductors. The study, on the insulation of covered conductors used in spacer cable systems for distribution grids, explains the large number of failures in spacer cable networks installed in Brazil. According to Brazilian standardization, the accessories/cables must withstand an endurance test combined with heat, voltage and corona stresses, called a dielectric compatibility test. The motivation for this study comes from the high failure level obtained during the execution of forty sets of compatibility tests in laboratory. In general, the failures were initiated by the cables, evolving to the accessories towards the closest grounding point. This first observation has required further investigation, since most of the problems have not involved the cable/accessory interface, which is the region most critical from the standpoint of electric field gradient. Previous researches on this issue have various electrical tests and modeling of electric field gradient. However, even with these additional studies, the causes of the problems have not been fully identified. Since then, seeking its clarification, the work was redirected to perform characterization tests on polymeric XLPE cable cover, aiming to check the quality control that would be applied during the manufacturing process of the cables. Thus, the following tests were performed on cable cover: analysis of fourier transform infrared spectroscopy (FTIR); electron spin resonance (ESR); thermogravimetric analysis (TGA) and derivative thermogravimetric (DTGA); differential scanning calorimetry (DSC), contact angle measurements, determination of the gel content, the content of carbon black and mineral fillers; and scanning electron microscopy (SEM). The test results have clearly demonstrated the presence of free radicals in covering of all aged and non-aged cables suggesting unsuitable manufacturing and processing conditions, as though as the presence of carbonyl groups in the brand new and aged XLPE samples, indicating that the oxidation occurred during the manufacturing process. The decomposition temperature of the coverage did not change significantly, except with respect to one of the manufacturers. It has been also observed in the DSC analysis that the aging of XLPE insulation leads to a decrease in intensity and peak broadening corresponding to the heat of fusion, indicating a split in the main XLPE chain. Both brand new and aged samples present hydrophilic characteristics, possibly due to some oxidation during production processes. The cables were not fully reticulated and the defects observed in the EMS, for aged samples, have indicated that the thermal and mechanical stresses were non-uniform during the manufacturing of cables.

## Sumário

<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
1.1. HISTÓRIA DAS REDES COMPACTAS NO MUNDO .....	1
1.2. HISTÓRIA DAS REDES COMPACTAS NO BRASIL .....	4
1.3. COMPOSIÇÃO DE UM CABO PROTEGIDO/COBERTO .....	4
1.4. COMPATIBILIDADE DIELÉTRICA .....	5
1.5. EXPOSIÇÃO DA PROBLEMÁTICA .....	6
<b>CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS, MOTIVAÇÃO E APRESENTAÇÃO DO TRABALHO</b> .....	<b>8</b>
2.1. ENSAIO DE COMPATIBILIDADE DIELÉTRICA.....	11
2.2. ENSAIOS REALIZADOS E EXPOSTOS NO TRABALHO .....	12
<b>CAPÍTULO 3 - POLÍMEROS / POLIETILENO – UTILIZADOS COMO MATERIAIS ISOLANTES ELÉTRICOS</b> .....	<b>14</b>
3.1. Fundamentos de Polímeros .....	15
3.1.1. Blendas e Compósitos.....	15
3.1.2. Copolímeros .....	16
3.1.3. Polietileno (PE) .....	16
3.1.4. Cristalinidade .....	18
3.1.5. Ramificações.....	21
3.1.5. Ligações Cruzadas.....	22
3.2. Manufatura do Polietileno .....	23
3.2.1. Métodos Convencionais de Manufatura .....	23
3.2.2. Distribuição de Peso Molecular.....	23
3.3. Polietileno Reticulado (XLPE).....	26
3.4. Polietileno Reticulado com Retardo de Arborescências (TR-XLPE).....	27
<b>CAPÍTULO 4 - ADITIVAÇÃO DE POLÍMEROS</b> .....	<b>28</b>
4.1. Estabilizantes.....	30
4.1.1. Desativadores de metais .....	32
4.2. Retardantes de chamas.....	33
4.3. Reticulantes de termoplásticos .....	34
4.3.1. Reticulação por peróxidos .....	34
4.3.2. Reticulação por radiação .....	37
4.3.3. Reticulação por silano.....	39
4.4. Pigmentos.....	42
<b>CAPÍTULO 5 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS</b> .....	<b>43</b>

---

5.1. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) .....	43
5.2. ANÁLISE TÉRMICA.....	44
5.2.1. Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada ou Diferencial (DTG).....	45
5.2.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	47
5.3. RESSONÂNCIA DE SPIN ELETRÔNICO (ESR) OU RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (EPR).....	48
5.4. MEDIÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO .....	48
5.5. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GEL.....	50
5.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	50
<b>CAPÍTULO 6 - METODOLOGIA DOS ENSAIOS, APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....</b>	<b>53</b>
6.1. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR) .....	53
6.2. AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE RADICAIS LIVRES (FRC) POR RESSONÂNCIA DE SPIN ELETRÔNICO (ESR) .....	59
6.3. TERMOGRAVIMETRIA (TG) E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG).....	61
6.4. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DE VARREDURA (DSC).....	68
6.5. MEDIÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO .....	73
6.7. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE NEGRO DE FUMO E DE CARGAS MINERAIS .....	76
6.7.1. Determinação do Teor de Negro de Fumo e do Conteúdo Mineral .....	76
6.7.2. Identificação das Cargas Minerais.....	76
6.8. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	78
6.9. AQUECIMENTO DAS AMOSTRAS PARA REMOVER UMIDADE .....	81
<b>CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES.....</b>	<b>82</b>
7.1. SUGESTÃO PARA PESQUISAS FUTURAS.....	83
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>84</b>
<b>BIBLIOGRAFIA CONSULTADA.....</b>	<b>88</b>

**LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS**

Símbolo	Unidade	Significado
PE		Poliétileno
PEBD ou LDPE		Poliétileno de baixa densidade.
PEDBL ou LLDPE		Poliétileno linear de baixa densidade.
PEAD ou HDPE		Poliétileno de alta densidade.
PEX ou XLPE		Poliétileno reticulado.
PEX-TR ou TR-XLPE		Poliétileno reticulado com tratamento anti arborescência.
PEAPM - HMWPE		Poliétileno de alto peso molecular
ABS		Acrilonitrila butadieno estireno.
POM		Poliacetal.
PA		Polímeros de amido.
PS		Poliestireno.
PVC		Policloreto de vinila.
FTIR		Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
ESR		Ressonância de spin eletrônico
EPR		Ressonância paramagnética eletrônica
TG		Termogravimetria
DTG		Termogravimetria derivada
DSC		Calorimetria exploratória de varredura
MEV		Microscopia eletrônica de varredura
IO		Índice de oxidação
TVI		Índice de trans-vinileno
T <sub>g</sub>	°C	Temperatura de transição vítrea
T <sub>m</sub>	°C	Temperatura de fusão
T <sub>d</sub>	°C	Temperatura de decomposição térmica
UV		Radiação ultravioleta

Símbolo	Unidade	Significado
$U_0$	kV	Tensão da fase para terra.
$E$	kV/mm	Campo elétrico.
$\rho_s$		Resistividade superficial.
$\epsilon$		Constante dielétrica.
$\mu_p$		Umidade de Equilíbrio

**LISTA DE FIGURAS**

Figura 1.1 - Desenho de cabo protegido com três camadas sobre o condutor. ....	5
Figura 1.2 - Desenho de dielétricos no sistema cabo/acessório. ....	6
Figura 2.1 - Fotografia de falha ocorrida em cabo coberto durante ensaio de compatibilidade dielétrica. ....	9
Figura 2.2 - Fotografia de corona em sistema compacto. ....	9
Figura 2.3 - Modelagem de gradiente de campo elétrico em cabos cobertos e espaçadores. Fonte [3]. ....	10
Figura 2.4 - Amostras de cabos ensaiados. ....	11
Figura 2.5 - Configuração utilizada para o ensaio de compatibilidade dielétrica. ....	12
Figura 3.1 - Representação da estrutura química do polietileno. Fonte [9] .....	17
Figura 3.2 - Configurações das cadeias. Fonte [9] .....	19
Figura 3.3 - Representação das ramificações na estrutura do polietileno. Fonte [9] .....	21
Figura 3.4 - Descrição simples de cadeia reticulada. Fonte [9] .....	22
Figura 4.1 - Esquema da copolimerização do etileno com vinil silano. ....	40
Figura 5.1 - Comparação de curvas TG/DTG, três das quais exibem reações sobrepostas [WENDLANDT, 1986, apud Canevarolo Jr. 2003, p. 216]. ....	46
Figura 5.2 - Método da gota séssil para calcular o ângulo de contato. ....	49
Figura 5.3 - Desenho esquemático para comparação entre microscópio óptico e microscópio eletrônico e varredura. Fonte: [31] .....	51
Figura 6.1 - Espectro FTIR-ATR comparativo da superfície do cabo I, não envelhecido (a), envelhecido região 1 (b) e envelhecido região 2 (c). ....	54
Figura 6.2 - Trecho 01 do espectro FTIR-ATR comparativo da superfície do cabo II, não envelhecido (a), envelhecido região 1 (b) e envelhecido região 2 (c). ....	54
Figura 6.3 - Trecho 02 do espectro FTIR-ATR comparativo da superfície do cabo II, não envelhecido (a), envelhecido região 1 (b) e envelhecido região 2 (c). ....	55
Figura 6.4 - Espectro FTIR-ATR comparativo da superfície do cabo III, não envelhecido (a), envelhecido região 1 (b) e envelhecido região 2 (c). ....	55
Figura 6.5 - Espectro FTIR-ATR comparativo da superfície do cabo IV, não envelhecido (a), envelhecido região 1 (b) e envelhecido região 2 (c). ....	56
Figura 6.6 - Espectro FTIR-ATR comparativo da superfície do cabo V, não envelhecido (a), envelhecido região 1 (b) e envelhecido região 2 (c). ....	56
Figura 6.7 - Índice de oxidação da isolação em XLPE dos cabos I, II, III, IV. Os valores das amostras não envelhecidas estão em preto e das amostras envelhecidas em cinza. ....	58
Figura 6.8 - Índice trans-vinileno (TVI) da isolação em XLPE dos cabos I, II, III, IV. Os valores das amostras não envelhecidas estão em preto e das amostras envelhecidas em cinza. ....	58

Figura 6.9 - Espectros do ESR das amostras de isolamento dos cabos após o envelhecimento. ....	60
Figura 6.10 - Concentração de radicais livres na amostras de isolamento dos cabos I, II, III, IV e V. Os valores das amostras não envelhecidas estão em preto e das amostras envelhecidas em cinza.....	61
Figura 6.11 - Termo-gravimetria da isolamento do cabo I. A curva (A) é do cabo não envelhecido e a curva (B) é do cabo envelhecido.....	63
Figura 6.12 - Termo-gravimetria derivada da isolamento do cabo I. A curva (A) é do cabo não envelhecido e a curva (B) é do cabo envelhecido.....	63
Figura 6.13 - Termo-gravimetria da isolamento do cabo II. A curva (A) é do cabo não envelhecido e a curva (B) é do cabo envelhecido.....	64
Figura 6.14 - Termo-gravimetria derivada da isolamento do cabo II. A curva (A) é do cabo não envelhecido e a curva (B) é do cabo envelhecido.....	64
Figura 6.15 - Termo-gravimetria da isolamento do cabo III. A curva (A) é do cabo não envelhecido e a curva (B) é do cabo envelhecido.....	65
Figura 6.16 - Termo-gravimetria derivada da isolamento do cabo III. A curva (A) é do cabo não envelhecido e a curva (B) é do cabo envelhecido.....	65
Figura 6.17 - Termo-gravimetria da isolamento do cabo IV. A curva (A) é do cabo não envelhecido e a curva (B) é do cabo envelhecido.....	66
Figura 6.18 - Termo-gravimetria derivada da isolamento do cabo IV. A curva (A) é do cabo não envelhecido e a curva (B) é do cabo envelhecido.....	66
Figura 6.19 - Termo-gravimetria da isolamento do cabo V. A curva (A) é do cabo não envelhecido e a curva (B) é do cabo envelhecido.....	67
Figura 6.20 - Termo-gravimetria derivada da isolamento do cabo V. A curva (A) é do cabo não envelhecido e a curva (B) é do cabo envelhecido.....	67
Figura 6.21 - DSC da isolamento do cabo I. A curva (A) é do cabo não envelhecido e a curva (B) é do cabo envelhecido.....	69
Figura 6.22 - DSC da isolamento do cabo II. A curva (A) é do cabo não envelhecido e a curva (B) é do cabo envelhecido.....	70
Figura 6.23 - DSC da isolamento do cabo III. A curva (A) é do cabo não envelhecido e a curva (B) é do cabo envelhecido.....	70
Figura 6.24 - DSC da isolamento do cabo IV. A curva (A) é do cabo não envelhecido e a curva (B) é do cabo envelhecido.....	71
Figura 6.25 - DSC da isolamento do cabo V. A curva (A) é do cabo não envelhecido e a curva (B) é do cabo envelhecido.....	71
Figura 6.26 - Grau de cristalinidade das amostras de isolamento dos cabos I, II, III, IV e V. Os valores das amostras não envelhecidas estão em preto e das amostras envelhecidas em cinza.....	72
Figura 6.27 - Gotas de água (10 $\mu$ L) sobre a superfície não envelhecida (A) e envelhecida (B) da amostra do cabo IV.....	73
Figura 6.28 - Ângulos de contato medidos para as amostras dos cabos I, II, III, IV e V. Os valores das amostras não envelhecidas estão em preto e das amostras envelhecidas em cinza.....	74
Figura 6.29 - Valores de teor de gel encontrados nas amostras de isolamento dos cabos I, II, III, IV e V. Os valores das amostras não envelhecidas estão em preto e das amostras envelhecidas em cinza. ....	75

Figura 6.30 - MEV da amostra de isolamento do cabo I, não envelhecido (a) e, envelhecido (b).  
..... 79

Figura 6.31 - MEV da amostra de isolamento do cabo II, não envelhecido (a) e, envelhecido  
(b). ..... 79

Figura 6.32 - MEV da amostra de isolamento do cabo III, não envelhecido (a) e, envelhecido  
(b). ..... 79

Figura 6.33 - MEV da amostra de isolamento do cabo IV, não envelhecido (a) e, envelhecido  
(b). ..... 80

Figura 6.34 - MEV da amostra de isolamento do cabo V, não envelhecido (a) e, envelhecido  
(b). ..... 80

Figura 6.35 - Fotografias de seções dos cabos cobertos, antes e depois do extravasamento  
do material de bloqueio a 70°C. .... 81

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Característica de materiais isolantes. Fonte:[9]. .....	14
Tabela 4.1 - Aditivos utilizados nos principais polímeros comerciais. (Radian).....	30
Tabela 4.2 - Causas físicas e químicas da degradação de polímeros. ....	31
Tabela 5.1 - Regiões de operação da espectroscopia de absorção no infravermelho. Fonte: [22].....	43
Tabela 6.1 – Teor de Negro de fumo / Teor de carga mineral / Cargas minerais encontradas .....	77

## CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

### 1.1. HISTÓRIA DAS REDES COMPACTAS NO MUNDO

No ano de 1950, nos Estados Unidos, Bill Hendrix desenvolveu um cabo, não isolado, para aplicações aéreas trifásicas. Hoje ele é normalmente chamado de *Spacer Cable* [1].

O conceito aplicado no sistema *Spacer Cable* é que o uso de um espaçador isolador e um cabo coberto resultaria em uma "partilha" da queda de tensão ao longo destes componentes. Mantendo a proteção mínima, toda a camada de isolação nos condutores, que não seja necessária, redundava em uma economia de material. O *Spacer Cable* possibilitou a instalação em áreas estreitas tornando o sistema atraente sob o ponto de vista de custo [1].

A ideia do primeiro sistema *Spacer Cable* foi utilizada em circuitos de distribuição de 5 kV. Os condutores tinham paredes de isolamento finas e eram separados e suportados por espaçadores. Também eram empregados isoladores de porcelana, tipo pino, com topo plano, no sistema. O histórico de operação do sistema, 5 kV (fase a fase), em nível de distribuição, foi excelente.

Com a migração dos circuitos de distribuição, nos EUA, para tensões mais elevadas, tornou-se necessário o desenvolvimento de um sistema para uma classe de tensão maior. Por volta de 1954, o conceito utilizado para as redes compactas de 5 kV foi transferido para o sistema de 15 kV. A única mudança significativa, feita no sistema, foram os componentes. O tamanho dos espaçadores de plexiglas e a parede de isolação dos condutores foram incrementados.

O sistema de 15 kV funcionou adequadamente. No entanto, a experiência em campo mostrou que os componentes, que trabalhavam bem em 5 kV, já não obtinham o mesmo desempenho no nível de tensão de 15 kV. O aumento dos estresses elétricos, através da cobertura dos condutores e as altas correntes de carregamento associadas a eles, causaram trilhamento na cobertura dos condutores e a erosão dos espaçadores. Isto reduziu a confiabilidade do sistema.

Tornava-se evidente a necessidade do desenvolvimento de novos materiais para melhorar a confiabilidade do sistema de 15 kV. A primeira estratégia voltou-se para melhorar o desempenho dos cabos cobertos. O Polietileno de baixa densidade e de alto peso molecular começou a ser pesquisado para utilização na cobertura por causa de sua alta

rigidez dielétrica e baixa constante dielétrica. Os ensaios revelaram melhorias elétricas e mecânicas significantes no sistema e conseqüentemente na sua confiabilidade com o uso de polietileno extrudado na cobertura dos condutores.

Entre 1955 e 1959, outras mudanças foram efetuadas para melhorar a confiabilidade do sistema. Diversos materiais foram investigados e testados para determinar a melhor compatibilidade de espaçadores e isolamento dos cabos. Os espaçadores de *plexiglas* foram substituídos pelos de polipropileno, por causa da melhoria nas propriedades físicas e elétricas. Eles também foram projetados com uma distância de escoamento maior para controle de descargas. Durante este período, o sistema compacto funcionou bem, mesmo sendo suportado por isoladores de porcelana de topo plano.

Em 1960, os sistemas de distribuição expandiram-se e a operação em 25 kV e 35 kV se tornaram mais comuns. A operação nestes níveis de tensão causava problemas de RIV (Radio Interference Voltage). Para contornar este problema, começou-se a utilizar isoladores RF (Rádio tratados / *Radio-Free*) para cabos nus. A mudança para isoladores RF no sistema foi lenta, e portanto não ocorreram problemas imediatos com os sistemas suportados pelo novo tipo de isoladores.

Apesar de não apresentar problemas imediatos, a utilização de isoladores RF contribuiu para o aumento de falhas conforme verificado no trabalho [2]. Pois o tratamento RF conduz à concentração dos níveis de linhas equipotenciais no berço do acessório, levando ao aumento dos gradiente de campo elétrico.

Com a aplicação para redes compactas em tensões mais altas, o conceito de projeto de 5 kV e 15 kV e a experiência das operações em campo foram utilizados para produzir o sistema *spacer* 25 kV e 35 kV. A mudança significativa neste projeto foi a alteração da espessura da parede de cobertura do condutor. O espaçador do sistema *spacer* de 35 kV manteve o mesmo espaçamento do requerido no sistema 15 kV.

A boa experiência vivenciada nos sistema 15 kV foi baseada em resultados experimentais que limitavam a máxima corrente de carregamento do condutor. Limitar a corrente de carregamento, para evitar o trilhamento do cabo coberto, funcionou bem com tensões de até 15 kV e em condições atmosféricas medianas. Porém, em atmosferas contendo poluentes, os componentes do sistema de 15, 25 e 35 kV tiveram problemas. Os espaçadores de polipropileno tornaram-se frágeis e começaram a quebrar, também foi evidente que a distância de escoamento do espaçador de 15 kV foi insuficiente para a classe de tensão de 35 kV. À época não existiam espaçadores de polietileno no mercado. A atenção, por conseguinte, foi focada para encontrar um material melhor e a correta distância de escoamento para espaçadores de 35 kV.

Do início para o meio da década de 1960, tornaram-se disponíveis comercialmente o polietileno moldável, polietileno resistente a trilhamento e polietileno de alta densidade resistente a trilhamento. Estes materiais têm excelentes propriedades (moldabilidade, resistência a trilhamento, baixa constante dielétrica e melhores características térmicas) e foram aproveitados para facilitar a engenharia dos sistemas *spacer cable* de 35 kV, melhorando a confiabilidade dos sistemas existentes.

Medições trifásicas das correntes de fuga no sistema, sob condições de serviço simuladas (névoa salina), mostraram que polietileno resistente a trilhamento, devido às características de espalhamento (gotejamento, derramamento) da água, foi o material com melhor desempenho para espaçadores e cabos.

No estudo ainda não havia iniciado pesquisas acerca dos isoladores. Durante o programa de testes, também foi descoberto que o sistema, quando seco, comporta-se como se não existissem espaçadores, ou seja, eles possuem alta impedância. Assim, no conceito de um sistema *spacer cable*, a distribuição de tensões varia, estando toda sobre o espaçador, quando seco; e, quando molhado, passando a ficar quase toda na isolação do condutor. Tal fato pôde ser comprovado com as medições de corrente de fuga apresentadas no trabalho [3].

Ainda na década de 60, os isoladores mais comuns em uso para distribuição de energia em 35 kV eram de porcelana tipo pilar sólido. Em retrospecto, agora é sabido que o isolador tipo pilar foi mais compatível com o sistema *spacer* que o isolador de porcelana tipo pino, devido a sua baixa capacitância. Esta é a razão pela qual não ocorreram problemas imediatos com os novos materiais resistentes a trilhamento. No final da década de 60, começaram a surgir problemas nos sistemas de 15 e 35 kV, tais como, erosões devido ao alto nível de corona, rachaduras e falhas dielétricas (furos) na cobertura dos condutores próximos aos isoladores. À medida que novos materiais, compatíveis e com baixa constante dielétrica, eram utilizados, a confiabilidade do sistema *spacer cable* foi consistentemente melhorada.

Foi percebido que a maioria das falhas envolvia os isoladores. As falhas em isoladores levaram um longo período de tempo para aparecer. A experiência de muitos circuitos levou a reconhecer que se tratava de uma falha comum. O que acelerou a tendência de falha do sistema 15 kV, foi a mudança de isoladores tipo pino com topo plano para isoladores tipo pino RF, e no caso dos sistemas 35 kV, a mudança do isolador de porcelana tipo pilar sólido para o isolador mono-corpo tipo pino classe 55-6 [1].

Existia uma necessidade técnica de desenvolver um isolador compatível para melhorar a confiabilidade do sistema *spacer cable*. A experiência do polietileno para cabos e

espaçadores foi tão bem sucedida, que se tornou óbvio recorrer ao uso do mesmo material para o desenvolvimento de um isolador adequado. Num primeiro momento, o desenvolvimento de um isolador pilar foi tentado, mas surgiram problemas de manufatura. A engenharia focou sua atenção para desenvolver um isolador tipo pino. No final dos anos 1960, um isolador de polietileno foi desenvolvido. Dos estudos de fuga de corrente nos cabos cobertos com os mais diversos isoladores de suporte, concluiu-se que o isolador mais capacitado para obtenção da confiabilidade do sistema foi o isolador de polietileno [1].

## 1.2. HISTÓRIA DAS REDES COMPACTAS NO BRASIL

No Brasil, as primeiras experiências com cabos cobertos em redes aéreas, foram efetuadas, no final da década de 80, pelas concessionárias CEMIG, COPEL e Eletropaulo na tensão 13,8 kV. À época foram apenas substituídos os cabos de alumínio nus por outros cabos do mesmo material, porém recobertos com polietileno, mantendo-se a topologia convencional de cruzetas e de isoladores de porcelana tipo pino. O objetivo era testar em campo a eficiência do cabo coberto frente a contatos ocasionais de galhos de árvores durante chuva e vento [4].

Hoje, as redes compactas são largamente utilizadas pelas distribuidoras de energia elétrica, com vistas à obtenção de maior confiabilidade do sistema. Entretanto, existem registros de falhas elétricas nestas redes, atingindo inclusive algumas de instalação recente. Em muitas das falhas das redes compactas, comparando-as com as ocorridas em redes convencionais, há um longo período para o restabelecimento do serviço, pois é necessária a reposição dos lances de cabos e acessórios danificados.

## 1.3. COMPOSIÇÃO DE UM CABO PROTEGIDO/COBERTO

O cabo protegido possui tecnologia diferente dos cabos isolados. Não dispendo de blindagem na sua composição, o campo elétrico não fica confinado no interior da sua cobertura.

No Brasil, os cabos protegidos são encontrados de quatro maneiras: com uma única camada de isolamento; com duas camadas de isolamento e nenhuma semicondutora; com uma camada de isolamento e uma semicondutora; e com três camadas, conforme apresentado na Figura 1.1.



Figura 1.1 - Desenho de cabo protegido com três camadas sobre o condutor.

As três camadas de cobertura sobre o cabo protegido possuem funções específicas, conforme explicado abaixo.

**Camada Externa:** por estar em contato com o meio externo onde há elementos abrasivos, necessita de aditivos a fim de maximizar a resistência à abrasão, aos raios ultravioletas, aos cortes e aos impactos. Esta camada deve possuir propriedades mecânicas maximizadas;

**Camada Intermediária:** está por baixo da camada externa, não sendo necessária a priorização de propriedade anti-abrasivas. Esta camada tem suas propriedades de isolamento elétrico maximizadas;

**Camada Semicondutora:** tem a função de uniformizar o campo elétrico, evitando concentrações de gradiente devido à rebarbas ou mesmo aos tentos do cabo.

#### 1.4. COMPATIBILIDADE DIELÉTRICA

Um dos problemas que afetam as redes compactas é a compatibilidade dielétrica entre os cabos e acessórios/outros. Existindo dois dielétricos com constantes dielétricas diferentes, o comportamento do gradiente de campo elétrico normal na região de fronteira entre os materiais é descrito, conforme a Equação 1.1:

$$\frac{E_{2n}}{E_{1n}} = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \quad (1.1)$$

Sempre que o cabo protegido estiver sobre o berço de um isolador ou espaçador, tem-se o campo elétrico distribuído por três dielétricos diferentes: o isolamento (cobertura) do cabo, o ar e o isolador ou espaçador. A Figura 1.2 apresenta o desenho de um modelo

simplificado dos dielétricos presentes na situação citada acima. Dependendo das constantes dielétricas desses elementos, os gradientes de campo elétrico podem ser distribuídos de diferentes formas.



Figura 1.2 - Desenho de dielétricos no sistema cabo/acesório.

Mesmo sendo o sistema de isolamento composto por mais de um material, o campo elétrico aplicado se distribuirá uniformemente, se as constantes dielétricas de todos os materiais presentes tiverem o mesmo valor [5].

A permissividade relativa do ar é de aproximadamente um ( $\epsilon_{ar} \approx 1$ ), logo, é de grande interesse que os dielétricos que recobrem os cabos e os que são empregados nos acessórios possuam valores baixos de permissividade relativa e que os eles sejam próximos entre si. Os baixos valores de permissividade e a proximidade entre eles é desejável para que sejam evitados os altos valores de gradientes de campo no ar (região encostada à superfície dos materiais), que, por conseguinte, poderiam promover descargas parciais e até a erosão do material na região crítica.

## 1.5. EXPOSIÇÃO DA PROBLEMÁTICA

Durante o trabalho de mestrado [3] foram realizados ensaios de compatibilidade dielétrica, conforme ABNT - NBR 16094 [6]. Com vistas à verificação de quais são os itens impactantes na compatibilidade do sistema. Foram utilizados espaçadores de 4 fabricantes diferentes, e 12 tipos de cabos, sendo estes de 5 fabricantes diferentes.

Devido ao alto índice de falhas, dos conjuntos spacer, ocorrido neste ensaio que simula condições de envelhecimento do cabo e dos acessórios, tornou-se necessário um estudo acerca dos acontecimentos. Logo, foram realizados diversos ensaios prévios, tais como: ensaios de tensão aplicada [7,8], medições de corrente de fuga [3], medição do isolamento dos cabos [3] medições dos diâmetros internos e externos dos cabos [3], radiografias digitais. Também foram realizadas modelagens utilizando o Método dos Elementos Finitos para encontrar os gradientes de campo elétrico e os níveis equipotenciais em diversas situações, tais como: na interface cabo/espaçador, na interface cabo/isolador, verificando os efeitos da excentricidade dos condutores em relação à sua cobertura, etc. Os resultados dos ensaios e modelagens citados neste parágrafo deram como resultado a dissertação de mestrado [3].

Todas as ferramentas citadas no parágrafo anterior expuseram parte da problemática que acometia os cabos protegidos e seus acessórios, melhorando em parte o entendimento dos acontecimentos. No entanto, tais técnicas tornaram-se limitadas quando utilizadas sozinhas, razão por que se concebeu a necessidade de um estudo mais detalhado do material empregado na cobertura dos cabos, que é o foco deste trabalho. Logo, foram pesquisadas ferramentas de análise que pudessem ser empregadas ao material de maneira a determinar possíveis problemas existente no processo de manufatura empregado para produção dos cabos protegidos produzidos no Brasil.

A análise presente neste estudo manteve o foco apenas na cobertura dos cabos, visto que a maioria das falhas identificadas nos ensaios de compatibilidade dielétrica teve início nos cabos, com migração, ou não, para os acessórios.

## CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS, MOTIVAÇÃO E APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

O objetivo precípua deste trabalho é apresentar um conjunto de ensaios utilizados como ferramentas que avaliam o controle de qualidade que está sendo empregado no processo fabril dos cabos protegidos identificando problemas no processo de manufatura dos cabos, sendo útil para o melhoramento do processo de produção aplicado aos cabos protegidos.

A identificação das falhas de microestrutura no material empregado na cobertura dos cabos é extremamente importante, pois as concessionárias de energia investem milhões de reais na compra de cabos para montagem de redes compactas, e tais falhas interferem diretamente na vida útil das redes. O avanço da tecnologia também é de grande importância para a sociedade, pois a redução da vida útil das redes de distribuição elevam os custos das concessionária que é repassado aos clientes finais..

A pesquisa utiliza conjunto de procedimentos e ensaios para aprofundar e esclarecer as origens das falhas constatadas em redes compactas, quando submetidas a ensaios em laboratório, ou durante sua operação em campo, colaborando para que a indústria possa melhorar o processo de produção aplicado aos cabos cobertos.

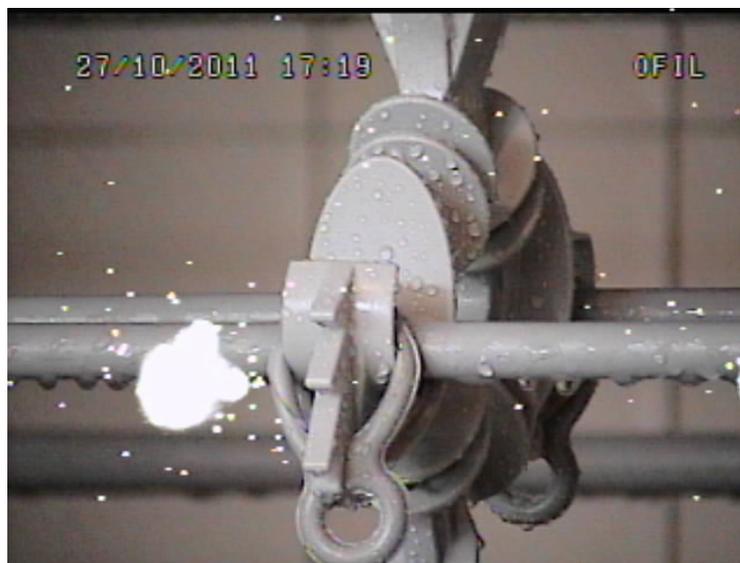
Nesta direção, como pesquisa preliminar, foram realizados inúmeros ensaios de compatibilidade dielétrica, conforme descrição do item 2.1, no intuito de serem identificados os principais fatores responsáveis pelos problemas no sistema, almejando-se localizar conjuntos compatíveis e, com isso, estudar quais os principais itens que conduzem ao bom funcionamento de um conjunto *spacer cable*. No entanto, foram frustrantes e inconclusivos os resultados obtidos com os ensaios de compatibilidade dielétrica, tendo em vista que quase todos os conjuntos testados apresentaram falhas no decorrer do ensaio.

A propósito, após o acompanhamento e a análise do comportamento das falhas detectadas nos ensaios de compatibilidade dielétrica, constatou-se que, na grande maioria dos casos, as falhas se iniciavam nos cabos (fora da interface cabo/acessórios) e migravam para o acessório, visto que este é o caminho para o ponto de terra através do cabo guarda, conforme se depreende com a visualização da Figura 2.1.



**Figura 2.1 - Fotografia de falha ocorrida em cabo coberto durante ensaio de compatibilidade dielétrica.**

Dando prosseguimento, foi utilizada uma máquina de filmagem de corona, conforme Figura 2.2, para verificar a presença do fenômeno na interface do cabo/acessório, pois seria este o ponto mais crítico para a compatibilidade dielétrica e o consequente aparecimento de corona.



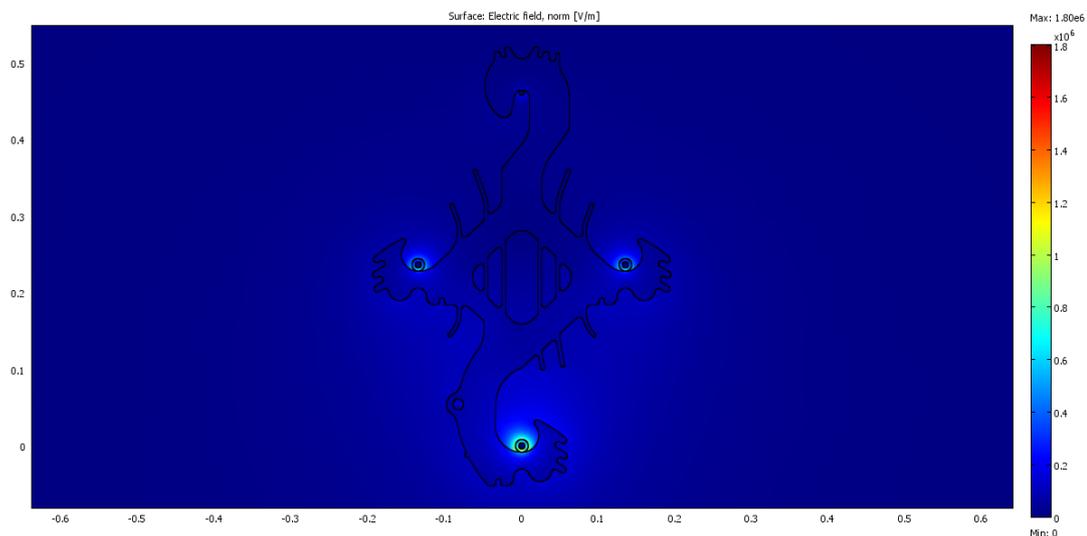
**Figura 2.2 - Fotografia de corona em sistema compacto.**

Com as imagens de corona, foram detectados vários pontos de atividades do corona no meio dos lances de cabos em posições distantes dos acessórios. Tal fato se revelou intrigante, exigindo uma investigação especial, posto que normalmente o fenômeno do corona ocorre, com maior intensidade, nas interfaces cabo/acessório, visto que estas

regiões são de fronteira de materiais dielétrico e podem ter gradientes de campo elétrico elevados devido à compatibilidade dielétrica dos materiais dos acessórios e da cobertura dos cabos.

A partir de então, o foco das pesquisas foi redirecionado para verificar a progressão das falhas e a determinação dos possíveis fatores causadores, mediante a realização de ensaios elétricos complementares.

Também foram realizadas inúmeras modelagens de gradiente de campo elétrico por meio da técnica dos Elementos Finitos, conforme Figura 2.3, na tentativa de encontrar as justificativas para as falhas.



**Figura 2.3 - Modelagem de gradiente de campo elétrico em cabos cobertos e espaçadores. Fonte [3].**

Estas modelagens possibilitaram a visualização e a constatação de que a região de campo elétrico mais crítica seria justamente na interface do cabo com o acessório.

Confrontando os resultados das modelagens com o que foi observado nos ensaios de compatibilidade dielétrica, levantou-se o questionamento sobre o que estaria acontecendo para que as falhas se iniciassem no cabo, mas fora da região da interface, levando-se em conta que esta região é a de maior estresse por parte do campo elétrico e pelo acúmulo de poluentes (no caso do ensaio, sal).

Na dissertação do mestrado [3], estão relatados todos os debates e questionamentos resultantes dos ensaios que até então foram procedidos.

Deste modo, concluiu-se que a aplicação das ferramentas da elétrica e de modelagens computacionais não foi suficiente para a elucidação dos graves problemas dos conjuntos, surgindo a necessidade de utilização de técnicas complementares.

Tendo como motivação principal a necessidade de prosseguir na identificação, com precisão, das falhas e suas origens, decidiu-se, portanto, pelo direcionamento para estudar e investigar, mediante a incorporação de novas técnicas, as características da cobertura dos cabos e, por extensão, o nível de controle de qualidade que está sendo aplicado pelos fabricantes durante a manufatura destes cabos.

Assim, para exame de caracterização de cobertura, foram submetidos a ensaios dez amostras de cabo. As amostras foram coletadas de cabos de cinco fabricantes diferentes, sendo que, de cada fabricante, foram extraídas duas unidades, uma originária de cabos ainda não utilizados, e a outra de cabo submetido ao processo de envelhecimento artificial no ensaio de compatibilidade dielétrica. A Figura 2.4 apresenta uma fotografia dos cabos novos utilizados para análise.



Figura 2.4 - Amostras de cabos ensaiados.

## 2.1. ENSAIO DE COMPATIBILIDADE DIELETRICA

O ensaio de compatibilidade dielétrica é realizado de acordo com a NBR16094 [6]. Com a sua execução, são analisados se os acessórios e os cabos suportam, por trinta dias ininterruptos, a aplicação de tensão elétrica e ciclos contínuos, sendo estes: 5 minutos de chuvas e 15 de estiagem, alternadamente. O esquema utilizado para a realização do ensaio está exposto na Figura 2.5. No esquema apresentado não é possível visualizar a presença do cabo guarda (terra) devido ao desenho está em duas dimensões, no entanto, o mesmo se encontra sobreposto ao lance de cabo que está no centro.

Os fatores de aceleração do ensaio são: a temperatura na cobertura do cabo, que é de 60°C (obtida pela indução de correntes nos condutores); a tensão aplicada entre a fase e a terra, que é de  $2U_0$  (onde  $U_0$  é a tensão fase-terra nominal do sistema); e a condutividade da chuva artificial (com precipitação de 1 mm/min para as componentes vertical e a horizontal) de 750  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . O controle da condutividade da água da chuva é obtido através da adição de NaCl ou água.

Durante o ensaio, o sistema é submetido a constantes estresses, tendo em vista sua exposição aos ciclos de chuva com água adicionada de NaCl; a altos gradientes de campo elétrico que produzem corona; e aos ciclos térmicos presentes no ensaios. Tais estresses aceleram o envelhecimento dos materiais poliméricos que compõem os acessórios do sistema e a cobertura dos cabos protegidos.

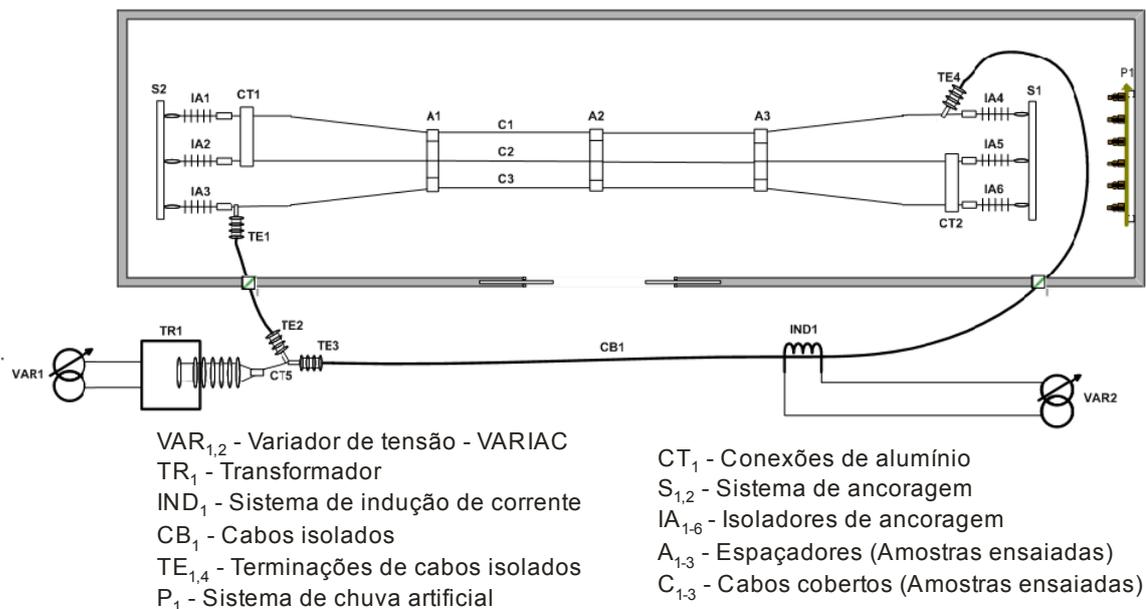


Figura 2.5 - Configuração utilizada para o ensaio de compatibilidade dielétrica.

## 2.2. ENSAIOS REALIZADOS E EXPOSTOS NO TRABALHO

O trabalho discute as investigações e as análises que foram realizadas na cobertura de cabos protegidos. Para tal, foram utilizadas as seguintes técnicas de caracterização de polímeros: análise de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR); ressonância de spin eletrônico (ESR); análises termogravimétricas (TG) e termogravimétricas derivada (DTG); calorimetria diferencial de varredura (DSC); medições

do ângulo de contato; determinação do teor de gel; determinação do teor de negro de fumo e de cargas minerais; e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As amostras examinadas foram extraídas da cobertura dos cabos protegidos, no total de dez, produzidas por cinco diferentes fabricantes nacionais, utilizando-se, por cada fabricante, duas amostras, sendo uma antes do ensaio de envelhecimento (compatibilidade dielétrica) e a outra após este procedimento.

## CAPÍTULO 3 - POLÍMEROS / POLIETILENO – UTILIZADOS COMO MATERIAIS ISOLANTES ELÉTRICOS

Na transmissão e distribuição de energia elétrica são geralmente empregados condutores nus ou protegidos para as redes aéreas e cabos isolados para redes subterrâneas. Os cabos protegidos e os isolados possuem uma ou mais camadas de materiais dielétricos sobre o condutor.

Em cabos elétricos em geral os materiais dielétricos são utilizados para promover a isolamento e promover proteção mecânica nos condutores metálicos dos cabos. A isolamento protege os condutores e propicia uma margem de segurança. Historicamente, a isolamento dos cabos isolados era feita por papel impregnado por óleo, no entanto, com o avanço da indústria de polímeros, estes isolantes são cada vez mais compostos por polímeros sintéticos ou naturais. O material isolante utilizado pode variar de acordo com a classe de tensão do cabo. As características de alguns dos isolantes, muito utilizados em cabos, constam na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1 - Característica de materiais isolantes. Fonte:[9].**

TIPO DE ISOLANTE	PROPRIEDADES
PE (Polietileno de baixa densidade)	- Baixas perdas dielétricas; - Sensível à umidade sob estresse de tensão.
XLPE (Polietileno Reticulado)	- Perdas dielétricas ligeiramente menores que as do PE; - Envelhecimento melhor do que o do PE; - Menos sensível à umidade.
EP (EPR/EPDM)	- Perdas dielétricas maiores do que as do XLPE ou TR-XLPE; - Mais flexível; - Menos sensível à umidade do que o XLPE e o PE; - Requer cargas inorgânicas.
TR-XLPE	- Similar ao XLPE, mas com perdas ligeiramente maiores em virtude dos aditivos; - Perdas menores que as do EPR; - Melhor envelhecimento do que o XLPE; - Menos sensível à umidade.
PILC	- Alta confiabilidade; - Possui revestimento.
PVC	- Contem plastificante que favorece a flexibilidade; - Perdas dielétricas mais altas - Não queima, mas gera gases tóxicos.

Blindagens poliméricas também podem ser empregadas nos cabos. Elas são compostas de polímeros misturados com negro de fumo (*carbon black*), adquirindo características semicondutivas.

### 3.1. Fundamentos de Polímeros

A palavra polímero vem do grego *poli* (muitos) + *meros* (iguais). São macromoléculas formadas pela repetição de muitas unidades químicas iguais, os meros ou unidades repetitivas. Os polímeros podem possuir uma ou mais unidades repetitivas monoméricas. Os que possuem apenas uma são chamados de homopolímeros e os que possuem mais de uma são chamados de copolímeros.

#### 3.1.1. Blendas e Compósitos

Além dos homopolímeros e os copolímeros, existem as misturas poliméricas que são realizadas após o processo de polimerização, podendo resultar das misturas as blendas, compósitos, etc.

Blendas são compostas pela combinação de dois ou mais polímeros para se obter um novo material com propriedades diversas das dos polímeros que a originaram. A produção de blendas é uma forma de obter novos materiais poliméricos sem a necessidade de investir no desenvolvimento de novos monômeros ou de novos processos de polimerização.

As blendas podem ser misturáveis ou não misturáveis. Para as blendas não misturáveis pode-se controlar o grau de compatibilidade entre os materiais utilizando agentes compatibilizantes.

As blendas comerciais podem formar materiais monofásicos (homogêneos) ou bifásicos (com separação de microfases). Esta morfologia depende de vários fatores, tais como temperatura de processamento, cinética do processo de mistura, viscosidade e presença de aditivos [11]

Os compósitos são uma outra classe dos materiais poliméricos em que a mistura dos componentes é completamente imiscível. Exemplos destes materiais são: os termofixos ou termoplásticos reforçados com fibras de vidro [10].

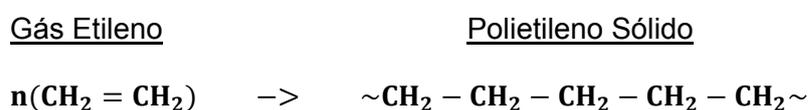
### 3.1.2. Copolímeros

Os copolímeros são materiais de isolamento que são fabricados mediante a incorporação de mais de um monômero no processo de polimerização. O monômero de etileno é um gás. Quando o etileno é polimerizado por si só, um polietileno sólido é manufaturado. Se um monômero de propileno gasoso é misturado com o etileno, antes da polimerização, obtém-se o copolímero etileno-propileno, portanto EPR. É possível fabricar uma grande variedade de copolímeros de etileno-propileno (EPR) para as variadas proporções de etileno para propileno (E / P). No entanto, nem todas as proporções de etileno propileno são adequadas como materiais de isolação. Por exemplo, uma relação E/P de 50-70% pode ser típica para isolamentos diferentes. Esta razão também influencia o método usado para extrudar o polímero como isolamento de cabo [9].

Informações adicionais sobre os processos de obtenção e fabricação de copolímeros podem ser obtidos nas referencias [9], [10] e [11].

### 3.1.3. Polietileno (PE)

O polietileno é um polímero de hidrocarbonetos composto exclusivamente de carbono e hidrogênio. A manufatura dele é feita a partir do monômero etileno, que, por sua vez é um derivado do petróleo. A polimerização do polietileno é realizada via radicais livres e pode utilizar o mecanismo em cadeia ou por poliadição. A reação da poliadição é apresentada a seguir, onde a estrutura química do polímero é constituída de uma série de grupos funcionais de  $-CH_2-$ .



O polietileno está na classe de polímeros reputados como poliolefinas e as suas propriedades chave são: o peso molecular, a distribuição de peso molecular, o grau e comprimento das ramificações, a reticulação e a cristalinidade [9].

O método de produção do polietileno controla se ele será de "alta densidade", "densidade média", "baixa densidade" ou "baixa densidade linear", sendo estes termos os que comumente são empregados na indústria de cabos. A densidade é relacionada com a

medida de cristalinidade, bem como é um fator que determina qual o tipo específico de polietileno que é aplicável num determinado isolamento, material semiconductor ou material de blindagem [9].

O polímero, em uma forma simplificada, pode ser representado como uma linha ondulada, conforme mostrado na Figura 3.1.

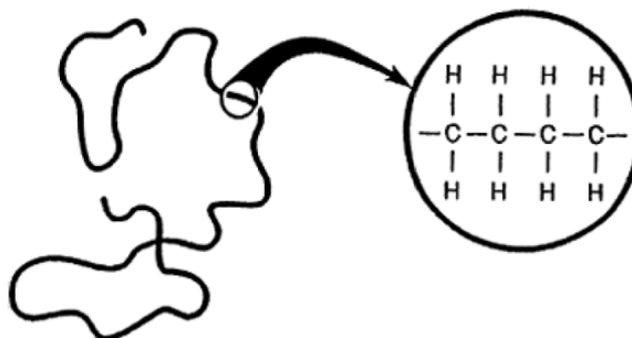


Figura 3.1 - Representação da estrutura química do polietileno. Fonte [9]

A linha ondulada é referida como uma "cadeia" e as propriedades finais do polietileno estão relacionadas com o seu comprimento. O comprimento da molécula diz respeito ao peso molecular. O polietileno convencional é formado por numerosas cadeias deste tipo, sendo bastante variável o comprimento das cadeias de moléculas individuais. Assim, na realidade, o polietileno é composto de cadeias de polímeros que têm uma distribuição de pesos moleculares (comprimentos de cadeia) variável e a distribuição do peso molecular é utilizada como um meio de caracterizar o polietileno [9].

A estrutura carbono-hidrogênio, acima demonstrada, está muito simplificada, visto que a estrutura química do polietileno é, na verdade, mais complexa do que a exposta. Por exemplo, existem ramificações nas cadeias principais. Além disso, haverá sempre uma quantidade muito pequena de oxidação dos produtos (carbono-oxigênio) que se forma durante o processo de extrusão.

O peso médio molecular pode ser descrito de várias maneiras. Os termos empregados na maioria das vezes são o peso molecular ponderal médio e o peso molecular numérico médio.

O peso molecular numérico médio ( $M_n$ ) depende do número de macromoléculas presentes na solução, qualquer que seja a sua estrutura ou tamanho. O peso ponderal médio ( $M_w$ ) depende do número e do peso das moléculas presentes na solução, qualquer que seja sua estrutura ou tamanho. O peso molecular ponderal médio é mais elevado que o valor do peso molecular numérico médio. Na determinação do peso molecular numérico

médio, utilizam-se métodos de análise físico-químicos que medem propriedades coligativas. Para determinar o peso molecular ponderal médio são empregadas as técnicas de espalhamento de luz e ultracentrifugação. A cromatografia de permeação de gel determina simultaneamente o  $M_n$  e o  $M_w$  [12].

As propriedades de processamento e o desempenho em condições de serviço são influenciados tanto pela massa molar média do material polimérico como também por sua distribuição da massa molar. A resistência à tração e ao impacto são diretamente dependentes da presença de cadeias pequenas, enquanto o escoamento do fundido e o cisalhamento em baixas rotações são governadas pelas cadeias de tamanho médio. As cadeias de tamanho longo influenciam diretamente na elasticidade do fundido [11].

Quando o isolante polimérico é reticulado, a determinação do peso molecular torna-se mais complexa, pois a fração reticulada pode ser considerada como tendo um peso molecular infinito. Do ponto de vista da engenharia aplicada nos cabos, é relevante entender que não há uma única maneira de caracterizar o peso molecular do polímero. No entanto, o aumento do peso médio molecular proporciona melhorias nas propriedades mecânicas e elétricas.

#### 3.1.4. Cristalinidade

O grau de cristalinidade de um polímero é uma importante característica dele. O polietileno e algumas outras poliolefinas (polipropileno, por exemplo) são conhecidos como polímeros semicristalinos [9]. Os polímeros não formam sólidos cristalinos ou amorfos, mas sólidos com uma fase cristalina e outra amorfa. A relação estequiométrica entre ambas é chamada de grau de cristalinidade e é expresso em porcentagem [10]. Embora a natureza dos alinhamentos das moléculas seja complexa, ela contribui para a natureza cristalina do polietileno e, portanto, para a densidade e para outras propriedades, tais como, a rigidez.

O grau de cristalinidade dos polímeros pode ser controlado pela taxa de resfriamento do molde durante o processamento ou pelo uso de aditivos chamados de agentes nucleantes, como o talco [10].

Na parte inferior da Figura 3.2 é demonstrado o alinhamento das cadeias, nas quais os comprimentos de cadeia polimérica são diferentes. Algumas partes, das mesmas cadeias, alinham-se com outras cadeias adjacentes; e algumas porções das muitas cadeias não estão alinhadas. A Figura 3.2 mostra que o alinhamento não está necessariamente

relacionado com o peso molecular. É teoricamente possível ter polietileno de peso molecular baixo ou alto com o mesmo, ou com diferente, grau de alinhamento (cristalinidade) [9].

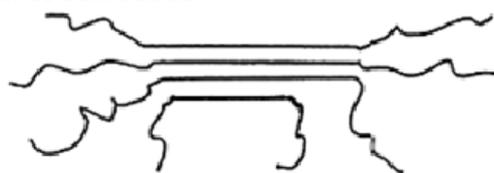
**Polietileno convencional com muitas cadeias**



**As cadeias têm a tendência de bobinarem-se**



**Para o polietileno, diferentes segmentos de cadeia têm a tendência de alinharem-se com outros**



**Figura 3.2 - Configurações das cadeias. Fonte [9]**

Nem todos os tipos de PE são de interesse prático para aplicações em cabos elétricos. As regiões cristalinas fornecem ao polietileno propriedades, tais como, a resistência à tração mecânica, resistência ao impacto, transparência à luz e a resistência à penetração de gás e resistência à umidade. A maior transparência à luz pode alterar as propriedades de degradação fotoquímica. O aumento da cristalinidade também significa uma maior densidade. O processo de alinhamento indica menos regiões livres (amorfas) do polímero e mais polímero por unidade de volume. As regiões amorfas aumentam a ductilidade, a flexibilidade, e também facilitam o processamento.

O polietileno pode ser entendido como sendo uma mistura de dois materiais, mesmo que a estrutura química seja composta exclusivamente de grupos  $-CH_2-$ . Os dois supostos materiais são as regiões cristalinas e as amorfas do polietileno, regiões estas que possuem propriedades diferentes.

A ramificação influencia a capacidade das cadeias de polietileno de se alinharem. Por conseguinte, esta ramificação interfere no processo de cristalização, devido à natureza volumosa da estrutura química das cadeias poliméricas.

Os polietilenos têm sido historicamente classificados em quatro categorias principais, devido a esse fenômeno: baixa densidade, densidade média; alta densidade e linear de baixa densidade. Com o aumento da densidade, são elevados o grau de alinhamento das cadeias e o volume de cadeias alinhadas. Como observado acima, o grau de ramificação está relacionado com o processo de polimerização.

Durante o aquecimento dos polímeros na extrusão dos cabos, haverá uma desordenação das cadeias do polietileno, sendo imprescindível uma curva de resfriamento correta para que seja obtido um alto grau de cristalização do polímero. Caso ele seja resfriado rapidamente, o material enrijece muito rápido, impedindo que as cadeias se alinhem para obter um maior número de regiões cristalinas.

Os cristalitos, ou regiões cristalinas do PE, podem dobrar-se, tanto quanto, alinharem-se em estruturas maiores que são chamadas de esferulitos, podendo facilmente serem identificados em polietileno de alta densidade sob a polarização da luz. O tamanho dos esferulitos pode variar, assim como as dimensões dos cristais. As regiões dobradas são chamadas de lamelas. Enquanto todas essas estruturas desaparecem na fusão (e retornam a uma forma qualitativamente semelhante com o resfriamento subsequente), ocorrem, por outro lado, mudanças na espessura de lamelas, após o recozimento abaixo da faixa de temperatura de fusão. Sabe-se também que podem existir inúmeros cristalitos em um esferulito [9].

Apesar de o grau de cristalinidade não estar diretamente relacionado com os processos de degradação poliméricas, ele afeta de forma indireta as reações que ocorrem durante o processo de degradação. Os aditivos possuem um grau de difusão dentro da massa polimérica que aumenta proporcionalmente ao aumento de temperatura e é maior na fase amorfa do que na cristalina. Logo, a migração dos aditivos para regiões onde ocorrem as reações de degradação é facilitada nas regiões amorfas.

Uma das propriedades dos polímeros semicristalinos, que desponta pela importância prática nas aplicações para os fios e cabos, é que as regiões cristalinas têm uma tendência para “separarem”, ou “afastarem-se”, quando submetidas a uma temperatura elevada. A separação da cadeia converte as regiões cristalinas em amorfas, sendo este processo reputado como fusão cristalina. Tal separação também leva à expansão térmica. A fusão ocorre ao longo de uma ampla faixa de temperatura, em virtude do fato de que as diferentes regiões cristalinas têm variados graus de cristalinidade [9].

Constata-se que a razão de regiões cristalinas por amorfas mudará conforme os ciclos de carregamento térmico de um cabo em serviço. Os cabos que operam continuamente a uma temperatura mais alta terão uma maior proporção de regiões amorfas

do que um que opera a uma menor temperatura. Além disso, um gradiente térmico através da parede do cabo pode significar que diferentes proporções amorfo / cristalino vão existir em diferentes regiões radialmente para fora a partir do condutor.

### 3.1.5. Ramificações

As cadeias poliméricas nem sempre são tão lineares como as apresentadas na Figura 3.1. Quando o polietileno é manufacturado, o processo sempre leva a produção de cadeias ramificadas ao longo da cadeia principal. Elas são chamadas de cadeias de ramificação e esses ramos contribuem para o aumento do peso molecular, mas não necessariamente causam um aumento no comprimento da cadeia.

Na Figura 3.3, são exibidas algumas ramificações. Observa-se que o comprimento da cadeia dos ramos também pode variar. O comprimento e a distribuição dos ramos afetam as propriedades físicas, e também influenciam a capacidade de extrusão do polietileno de forma satisfatória. Ramificações também interferem na capacidade de cristalização do polietileno, no entanto, elas não têm uma grande influência sobre as propriedades elétricas, tais como, as perdas dielétricas [9].

O principal efeito das ramificações é o de inibir a cristalização e plastificar internamente o polímero [11]. Logo, quanto maior for o grau de ramificações do polímero, menor será o seu grau de cristalização.



Figura 3.3 - Representação das ramificações na estrutura do polietileno. Fonte [9]

É possível visualizar que duas moléculas distintas podem ter o mesmo peso molecular, porém, uma pode ter sua cadeia principal mais longa e com poucos ramos; e a

outra, uma cadeia principal mais curta com ramificações mais longas do que as da primeira. Portanto, dois lotes diferentes de polietileno, com muitas moléculas, como as descritas acima, podem ter propriedades diferentes, apesar de terem aproximadamente a mesma distribuição de peso molecular [9].

A presença de ramificações é responsável pelas diferenças em propriedades físicas encontradas em diversos polietilenos, tais como, densidade, dureza, flexibilidade e viscosidade do fundido [11].

### 3.1.5. Ligações Cruzadas

Além das ramificações que se estendem tridimensionalmente como galhos de árvore no polímero, existem as ligações cruzadas entre as cadeias moleculares que produzem o polietileno reticulado (XLPE ou PEX). Este é um material usado largamente na indústria de cabos elétricos e é de grande interesse para o trabalho.

Na Figura 3.4 tem a representação de forma simplificada de cadeias com e sem a presença de ligações cruzadas.

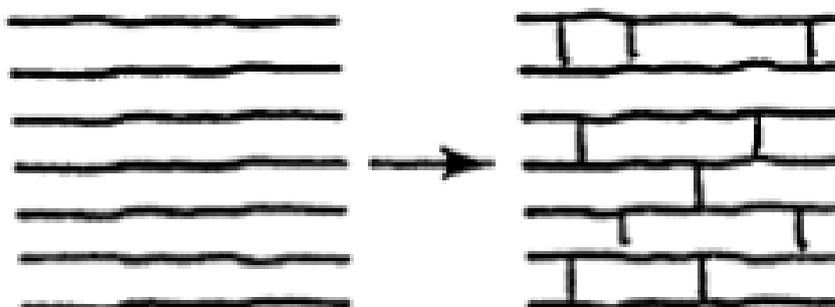


Figura 3.4 - Descrição simples de cadeia reticulada. Fonte [9]

O PEX é utilizado largamente nos cabos elétricos porque a reticulação aumenta a resistência mecânica, térmica e ao envelhecimento, sem afetar as boas características dielétricas do polietileno [11], entretanto as propriedades elétricas do polietileno não são necessariamente melhoradas com as ligações cruzadas. Para os cabos protegidos, é necessária uma investigação mais profunda para verificar qual o impacto da utilização do PEX em sua cobertura.

As ligações cruzadas impedem que as cadeias do polímero fluam devido ao aumento de temperatura, pois as cadeias estão unidas covalentemente. Logo o aumento da temperatura, acima do limiar admissível, poderá apenas degradar o material.

### 3.2. Manufatura do Polietileno

#### 3.2.1. Métodos Convencionais de Manufatura

Historicamente, os polietilenos de baixa e média densidade têm sido sintetizados através de um processo de polimerização de alta pressão. Esta técnica estimula a polimerização do gás etileno em um reator sob condições extremas de pressão e a temperaturas muito altas, de maneira a se obterem, ao final, as estruturas de polietileno ramificadas. É também utilizado o peróxido como um iniciador para estimular a polimerização. O polímero produzido no reator, peletizado e resfriado após a produção, é extrudado através do molde da extrusora.

O polietileno de alta densidade é produzido através de um processo de baixa pressão usando um catalisador diferente. Este método, que foi desenvolvido posteriormente, utiliza catalisadores não peróxidos, um dos quais, é chamado de "Ziegler-Natta" e permite a manufatura de polietilenos com menor número de ramificações e com dimensões das ramificações mais curtas. Este processo produz um tipo de polietileno mais rígido que é denominado de "alta densidade". O polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) é fabricado por um processo de baixa pressão. Ele tem muitas ramificações de cadeia curta, tornando sua estrutura mais parecida com a do polietileno de alta densidade [9].

#### 3.2.2. Distribuição de Peso Molecular

O avanço na tecnologia dos catalisadores de polimerização tem permitido aos fornecedores de materiais controlarem melhor o peso molecular e a distribuição do peso molecular, o que levou ao desenvolvimento de novas classes de polietileno.

O polietileno e o EPR (polietileno copolímero), usado para a fabricação de cabos, não tem um peso molecular uniforme (as moléculas têm comprimentos diferentes), entretanto, ele possui uma distribuição de pesos moleculares. Isto ocorre porque a tecnologia de catalisador, utilizada para a manufatura convencional de alta, média ou baixa densidade do polietileno, não pode fornecer um controle exato do processo de

polimerização. A distribuição de pesos moleculares (e ramificações) é normalmente atingida pelo uso de catalisadores convencionais, influenciando a cristalinidade e outras propriedades.

A melhoria no controle do peso molecular, utilizando-se de uma tecnologia de catalisador diferente, despertou o interesse da indústria de polímeros. O controle da distribuição de peso molecular significa o melhor domínio das propriedades do material. Esta nova tecnologia é aplicável à manufatura de homopolímeros de polietileno (para a produção XLPE e TR-XLPE) e copolímeros (EPR). Às vezes, um monômero diferente é usado no lugar do propileno no "EPR" (por exemplo, octeno ou buteno) e este abre áreas adicionais para a melhoria das propriedades. A princípio, os materiais mais novos podem ser potencialmente úteis para o isolamento e blindagens [9].

O que é relevante para aplicações em cabos é que os fornecedores de materiais podem atingir um maior controle sobre o processo de polimerização para produzir polímeros que são mais uniformes na natureza. O termo "Metaloceno" foi usado inicialmente para descrever estes materiais modificados. Ele é baseado na natureza do catalisador, que era um composto metálico que incorporou uma estrutura química especial chamada "ciclopentadienil". Mais recentemente, outros catalisadores foram desenvolvidos e o termo geral 'single site catalysis' é tecnicamente mais adequado. O que isto significa é que o etileno é polimerizado em um único local sobre o catalisador [9].

A capacidade de controlar a estrutura molecular possibilitou que os fornecedores dos materiais utilizassem conhecimentos fundamentais de propriedades de estruturas para desenvolver produtos voltados para uma aplicação específica de utilização final, ou seja, os fios e os cabos. A partir de uma perspectiva de propriedade, o produto teria aperfeiçoamentos nas propriedades mecânicas, físicas e elétricas. Sob a óptica de aplicabilidade, estes materiais mais novos também devem ser capazes de ser processados (extrudados) no mesmo tempo (ou até mais rápido) e com o mesmo equipamento já existente na indústria de cabos. Como resultado dessas melhorias, devem-se esperar características de vida equivalente, ou até melhor, dos cabos feitos com esses materiais de base [9].

Uma curva de distribuição de peso molecular descreve a distribuição do tamanho em função da população de cadeias. Pode-se generalizar que quanto maiores forem as cadeias e quanto mais estreita for a curva de distribuição de massa molar, melhores serão as propriedades do material, menores são as características que facilitam a tratabilidade (fusão, solubilização) e mais difícil o processamento [11].

Para que o polietileno seja adequadamente extrudado em um fio como isolamento ou blindagem, deve ser fundido na extrusora a altas temperaturas e empurrado através de uma matriz. A superfície lisa é alcançada por intermédio do controle da taxa de extrusão. Com o aumento desta taxa, os problemas potenciais poderão surgir e serão chamados de pele de tubarão (sharkskin). Com taxas ainda mais elevadas, aparecerão fraturas do fundido (melt fracture). Pele de tubarão refere-se a uma superfície áspera com padrões de saliências repetidos. Às taxas de extrusão convencionais, a superfície de isolamento fica suave. Mediante taxas mais elevadas, a instabilidade do fluxo pode ocorrer. Este fenômeno está relacionado ao peso molecular, à distribuição do peso molecular e a fenômenos de superfície interfacial. Atualmente, este não é um problema com polietilenos convencionais, visto que, nos dias de hoje, eles são moderados por sua ampla distribuição de peso molecular a taxas de extrusão convencionais. No entanto, os polietilenos mais novos são mais propensos ao desenvolvimento de pele de tubarão, mesmo em velocidades de extrusão relativamente moderadas [9].

As Fraturas do fundido (melt fracture) se tornam uma área considerada significativa quando a velocidade de extrusão é maior que a convencional. A fratura do fundido é um fenômeno que ocorre durante a extrusão de um polímero fundido decorrente de efeitos elásticos destes polímeros durante seu escoamento. Este fenômeno se manifesta em forma de distorção grosseira do extrudado ao sair da matriz ou de um capilar. Quando a massa polimérica passa de regiões mais amplas, ou seja, de seções transversais mais largas para outras regiões mais estreitas, ocorre uma elevação localizada de energia de deformação do fluido escoando nesse ponto de convergência, aumentando a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento nas paredes desta região. Os aumentos bruscos de tensão e taxa de cisalhamento faz com que as moléculas da massa fundida em contato com as paredes se deformem elasticamente em um nível muito superior aquelas que se encontram mais afastadas das paredes desta região. Esta diferença significativa de deformação imposta pelo fluxo convergente pode gerar um distúrbio no fluxo da massa fundida proporcionando distorções no extrudado. O grau de distorções torna-se significativo acima de certa tensão e taxa de cisalhamento. Assim, se a tensão e a taxa de cisalhamento ultrapassarem de um valor crítico, a fratura do fundido ocorrerá [13].

Ter uma ampla distribuição de peso molecular não é necessariamente ruim sob o ponto de vista de processamento, porém, faz-se necessário um equilíbrio entre as propriedades dos materiais e a capacidade de extrusão. Até agora, os materiais mais recentes têm sido aplicados principalmente para polietilenos de alta densidade e para o polietileno linear de baixa densidade.

### 3.3. Polietileno Reticulado (XLPE)

Reticular é o processo de unir as diferentes cadeias de polietileno entre si através de reação química. A reticulação possibilita certas propriedades desejáveis para o polietileno. Sob uma perspectiva do cabo, ela permite que o polímero mantenha sua forma estável a temperaturas elevadas.

O XLPE pode ser considerado como um polietileno ramificado, em que a extremidade do ramo, ao invés de ficar livre, liga-se a uma cadeia de PE distinta. Por conseguinte, o XLPE impede que as cadeias se separem muito uma das outras.

O polietileno convencional é composto por polímeros de cadeia longa, que, por sua vez, são constituídos por grupos de etileno. As moléculas individuais são muito longas. A cadeia principal pode conter de 10.000 a 60.000 átomos, ou até mais. Além disso, constata-se também que existem os ramos, as regiões cristalinas e as amorfas e que quaisquer aditivos ou impurezas devem residir nas regiões amorfas e não nas cristalinas. A reticulação adiciona uma nova dimensão à complexidade do arranjo molecular.

O processo de entrecruzamento é uma maneira de aumentar o peso molecular. E é exatamente o que ocorre durante este processo. Todavia, nem todas as cadeias necessariamente aumentam o peso molecular na mesma proporção. Tendo em vista que o processo continua, só o início dele é descrito aqui. O peso molecular é tão grande que o polietileno reticulado pode ser considerado como tendo um peso molecular "infinito" [9].

Uma maneira de caracterizar um polímero de peso molecular extremamente elevado, se comparado com um polímero reticulado, é verificar a sua solubilidade em um solvente orgânico, tais como, tolueno, xileno, ou decalina. Um polietileno convencional, mesmo um de peso molecular muito alto, dissolver-se-á em um destes solventes aquecidos. O polietileno reticulado não se dissolverá. As cadeias se distanciam quando o polímero reticulado é imerso no solvente quente, porém, não a ponto de ocorrer a dissolução. O que acontece é que o polietileno reticulado apenas incha no solvente e produz um gel. Outra forma de se determinar se o polietileno é reticulado, ou não, é submetê-lo ao calor, colocando a amostra em contacto com uma superfície quente. O PE convencional fluirá, enquanto que o XLPE resistirá e se comportará de forma mais elástica [9].

Os isolamentos de cabos XLPE comerciais também têm uma fração solúvel. Esta é a parte das cadeias de polímero que nunca são incorporadas ao entrelaçamento infinito. O teor de gel de um XLPE comercial é cerca de 70 a 80% [9]. Logo, cerca de 70-80% das

cadeias de polímero são incorporadas ao entrelaçamento tridimensional do gel, sendo que o restante não será, e pode ser diluída em solvente aquecido.

### 3.4. Polietileno Reticulado com Retardo de Arborescências (TR-XLPE)

Ao longo dos anos, muitas tentativas foram feitas para melhorar o desempenho de polietileno convencional e, mais tarde, para o do XLPE. Foram realizados melhoramentos na resistência à arborescência em água, a fim de aumentar a vida útil dos cabos. Existem três abordagens fundamentais para alcançar os retardantes de arborescência:

- utilizar um copolímero mais polar no lugar de um homopolímero de polietileno;
- utilizar um aditivo ou colocando aditivos dentro do homopolímero (ou copolímero);
- utilizar ambas as opções acima.

O XLPE modificado é geralmente testado, de início, como uma chapa pressionada para garantir que as melhorias ocorreram de fato. No entanto, deve-se notar que muita informação disponível sobre cabos é frequentemente focada nas suas propriedades, após o teste ou o envelhecimento, ao invés de como tais propriedades são alcançadas no projeto do composto.

Um dos subprodutos dos agentes de reticulação do XLPE, acetofenona, é relatado por facilitar a resistência à arborescência em água. No passado, o álcool dodecil foi empregado como um aditivo retardante de arvorejamento para HMWPE. O primeiro material de TR XLPE comercial foi disponibilizado pela Union Carbide (agora companhia Dow Chemical) no início de 1980. Por muitos anos, este foi o único TR XLPE fabricado na América do Norte. Outro material retardante de arborescência comercialmente disponível foi descrito com o emprego de aditivos que imobilizam as moléculas de água, quando ocorre a entrada de água e minimiza os danos causados por um alto campo elétrico e cargas espaciais.

O objetivo global na tecnologia de retardantes de arvorejamento é evitar que a água danifique a isolação. Modificar o XLPE para torná-lo mais hidrofílico facilitaria a retenção ou o aprisionamento da água. Enchimentos também podem prender a água. Grupos silano reagem com a água. Em todos os casos, a água é impedida (ou retardada) de migrar para o local de alta tensão (um evento fundamental para o crescimento das arborescências em água). O TR-XLPE deve ainda conter um agente peróxido de reticulação e um antioxidante, como é feito no XLPE convencional e EPR [9].

## CAPÍTULO 4 - ADITIVAÇÃO DE POLÍMEROS

Desde o início da década de 40, período da II Guerra mundial, passou-se a existir grandes investimentos na indústria dos polímeros e produtos plásticos. Em decorrência da expansão na área, tornou-se necessário o desenvolvimento e o aporte de novas tecnologias para atender às necessidades de aprimoramento dos polímeros, pois esses materiais vêm substituindo, com sucesso, os materiais tradicionais, tais como, os metais, o vidro e a madeira.

O aumento dos campos de utilização dos polímeros foi possibilitado, em virtude da síntese de novos polímeros e da modificação dos já existentes. Para o processamento, com êxito, das alterações, citadas no segundo caso, contribuíram o desenvolvimento e o emprego dos copolímeros, das misturas poliméricas (blendas), dos compósitos e, principalmente, dos aditivos.

Os materiais de poliolefina (Ex.: polietileno, polipropileno, etc.) são suscetíveis de degradação térmica e oxidativa, durante a manufatura, o armazenamento, o processamento e a exposição à luz solar UV-B [15-16]. A oxidação do polietileno é uma reação em cadeia autocatalítica iniciada por radicais livres que começa em temperaturas mais baixas, porque alguns locais frágeis, tais como, os grupos insaturados e os pontos de ramificação, diminuem a energia de dissociação de ligações C-C [17]. Os radicais alquila reagem com o oxigênio molecular praticamente sem energia de ativação formando radicais peróxidos. Por causa disto, os materiais de poliolefina não podem ser utilizados para isolamento elétrica, a menos que eles sejam estabilizados com o uso de antioxidantes eficazes e apropriados. O número dos locais frágeis na cadeia de polímero, o tipo e a quantidade de resíduos de catalisador, bem como as condições de processamento afetam significativamente a taxa de reações de oxidação [18-20].

Os aditivos geralmente são adicionados aos polímeros em pequenas quantidades, eles podem ser líquidos, sólidos ou borrachosos, e orgânicos ou inorgânicos. São utilizados desde a polimerização até as últimas etapas de manufatura do produto final. Eles alteram as propriedades finais dos polímeros originais, favorecendo ao aumento da gama de possibilidades de aplicação de um polímero. Eles devem atender a alguns requisitos, tais como, fácil dispersão; ser estáveis nas condições de processamento e de serviço; não devem migrar; serem atóxicos; não afetarem negativamente outras propriedades dos polímeros; e possuírem um baixo custo.

Muitas vezes a aditivação é feita usando uma mistura concentrada de aditivos com o polímero, chamada de *masterbatch*. A mistura é adicionada ao polímero durante o processamento. Um cuidado que se deve tomar é verificar se o polímero base utilizado para prepará-los é o mesmo com o qual vão ser misturados durante o processamento, pois polímeros que possuem propriedades de processamento muito semelhantes (Ex.: polietileno e o polipropileno) podem ter mecanismos de reação de degradação muito diferentes [10].

Alguns dos tipos de aditivos existentes mais utilizados são: antiestáticos, estabilizantes, cargas, lubrificantes, nucleantes, pigmentos, plastificantes, retardantes de chama, etc. Eles também podem ser classificados em quatro categorias: auxiliares de polimerização, auxiliares de processamento, estabilizantes e aditivos modificadores de propriedades. Por sua vez, estas quatro categorias podem ser subdivididas nas subcategorias a seguir:

Auxiliares de polimerização: - Catalisadores;

- Iniciantes;

- Agentes de reticulação;

- Outros auxiliares.

Auxiliares de processamento: - Lubrificantes;

- Auxiliares de fluxo de polímeros;

- Solventes;

Estabilizantes: - Antioxidantes;

- Estabilizantes térmicos;

- Desativadores de metais;

- Estabilizantes de ultravioleta;

- Preservativos.

Modificadores de propriedades: - Antiestáticos;

- Retardantes de chamas;

- Pigmentos;

- Plastificantes;

- Cargas;

- Agentes de reticulação;

- Agentes de expansão;
- Nucleantes.

Neste trabalho são discutidos apenas alguns tipos de aditivos que têm relação com o que é proposto. A Tabela 4.1 apresenta alguns dos aditivos utilizados nos principais polímeros comerciais.

**Tabela 4.1 - Aditivos utilizados nos principais polímeros comerciais. (Radian).**

<b>Tipo</b>	<b>ABS</b>	<b>POM</b>	<b>PA</b>	<b>PE</b>	<b>PS</b>	<b>PVC</b>
Estabilizante	X	X	X	X	X	X
Antiestático	X		X	X	X	X
Agente de Expansão	X		X	X	X	X
Pigmento	X	X	X	X	X	X
Cargas	X	X	X	X	X	X
Reticulante				X	X	
Lubrificante	X		X	X	X	X
Plastificante						X

Na tecnologia dos polímeros, um dos aspectos mais importantes é a incorporação dos aditivos, visto que o desempenho do produto final manufaturado está diretamente relacionado com o grau de dispersão e homogeneidade dos aditivos no polímero. Para os estabilizantes e as cargas, a relevância da homogeneização é ainda maior. Quando houver uma má dispersão dos estabilizantes, nos locais onde o aditivo não estiver presente, haverá um processo de degradação que pode levar o cabo (produto) a uma falha prematura. O problema é agravado quando se utilizam estabilizantes de alto ponto de fusão, tendo em vista que eles não se fundem durante o processamento. A má distribuição de cargas pode concentrar tensões e a de pigmentos leva à alteração da cor [14].

É importante atentar para os aditivos (ou polímeros) higroscópicos, que podem gerar produtos com baixa qualidade superficial (formação de bolhas) e, em alguns casos, a degradação por hidrólise com riscos de falha prematura. Tais materiais necessitam, portanto, de etapas cuidadosas de secagem antes de que sejam efetuadas a mistura ou o processamento [14].

#### 4.1. Estabilizantes

Com o decorrer do tempo, as propriedades dos polímeros sofrem alterações em função de algumas modificações estruturais nos mesmos, tais como:

- cisão da cadeia principal;
- reações de reticulação;
- alterações na estrutura química, alterando a cor e a propriedades elétricas e químicas;
- degradação ou eliminação de polímeros existentes.

Tais mudanças são decorrentes da exposição do material a ataques físicos e/ou químicos durante a sua produção, do seu processamento ou do uso final dos produtos. Um dos efeitos mais drásticos nas propriedades mecânicas de polímeros semicristalinos é causado pela cisão da cadeia principal.

Para reduzir os efeitos citados nos parágrafos anteriores, ampliando a vida útil dos produtos, é comum a utilização de aditivos estabilizantes que reduzem a velocidade de degradação dos polímeros. Estes aditivos são considerados obrigatórios, principalmente, na aplicação dos setores elétricos, pois são expostos a muitos elementos degradantes, tais como: abrasão; e exposição a raios UV, à umidade, à poluição, a altos campos elétricos, etc. Eles geralmente são incorporados ao polímero durante, ou logo após, a polimerização, conferindo estabilidade também durante o armazenamento e mistura do material. Antes do processamento, pode-se aumentar a dosagem dos estabilizantes, em razão da severidade do processamento, da aplicação final do produto e da vida útil desejável.

A degradação quase sempre ocorre por meio de mais de um processo. Algumas das causas físicas e químicas da degradação dos polímeros são expostas na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2 - Causas físicas e químicas da degradação de polímeros.**

<b>Causas Físicas</b>	<b>Causas Químicas</b>
Térmica	Oxidação
Mecânica	Hidrólise
Fotoquímica	Ozonólise
Radiação de alta energia	Acidólise, etc.

A ruptura das ligações químicas, decorrente exclusivamente do efeito da temperatura, ocorre na ausência de oxigênio e é resultante da energia térmica adicionada ser superior à energia das ligações intramoleculares. Este tipo de problema é denominado de degradação térmica. A temperatura típica de degradação térmica ( $T_d$ ) do polietileno está em torno dos 400°C.

Também existe a degradação termo-oxidativa, que resulta da presença do oxigênio atmosférico e é deflagrada por processos térmicos. Pode ser ocasionada durante o uso em altas temperaturas ou no processamento.

Outro tipo de degradação é a foto-oxidativa, que é causada pela exposição à radiação ultravioleta do sol, que corresponde a 5% da radiação solar, sendo ela uma das principais fontes de danificação dos polímeros.

A foto-oxidação é uma área de grande interesse nos casos dos cabos protegidos, tendo em vista que estes, por serem utilizados em aplicações aéreas, ficam, durante toda a sua vida útil, expostos a este tipo de agressão.

No caso específico do Brasil, que também se utiliza das redes de distribuição compactas, em grande escala, na modalidade aérea, o problema se torna ainda mais crítico, por se tratar de um país equatorial e com um alto índice de incidência de radiação UV.

O polietileno possui uma sensibilidade espectral para ondas de comprimento menor que 250 nm. A velocidade da fotodegradação pode ser alterada na presença de umidade, de altas temperaturas, de intensidade e da composição espectral da radiação solar UV, etc.

Os antioxidantes são um tipo de estabilizante que, quando presentes em um sistema polimérico, inibem ou retardam o processo oxidativo. Eles podem ser divididos em primários e secundários. Os primeiros são bloqueadores de cadeias. Eles interrompem o ciclo de propagação reagindo com os radicais R· e ROO·, introduzindo novas reações de terminação. Os segundos destroem os hidroperóxidos que estão entre os principais iniciadores de oxidação.

#### 4.1.1. Desativadores de metais

Metais podem acelerar o processo de degradação das poliolefinas. Logo, os desativadores de metais assumem um papel importante como aditivos utilizados em cabos elétricos devido ao fato de existirem íons metálicos, responsáveis pela catalisação de reações de degradação, e o contato dos polímeros com o alumínio que é o principal componente do condutor.

Os desativadores de metais normalmente são um “agente quelante” que formam um complexo com o metal desativando-o [14]. Estes aditivos geralmente são insolúveis no polímero, razão por que, a sua boa dispersão é muito relevante para um bom desempenho na eficiência da estabilização. Os aditivos agem no intuito de desativar os metais, reagindo com as suas moléculas e formando complexos estáveis [10].

Os revestimentos poliméricos presentes nas coberturas dos cabos elétricos são os principais consumidores de desativadores de metais, pois o metal (cobre, alumínio, etc.) do substrato catalisa a reação de degradação durante e após a aplicação do revestimento sobre o condutor.

Os polímeros obtidos com catalisadores de Ziegler-Natta, tais como, o polipropileno e o polietileno de alta densidade também merecem uma atenção especial devido ao resíduo dos catalisadores presentes que contêm titânio [14].

#### 4.2. Retardantes de chamas

Os polímeros, como a maioria dos produtos orgânicos, são materiais inflamáveis. Isto ocorre devido à liberação de pequenas moléculas, durante o aquecimento, que atuam como combustíveis na presença de fogo. Devido à necessidade de se evitar que os polímeros entrem em processo de combustão em muitas aplicações de suas aplicações, é necessária a utilização de aditivos retardantes de chamas.

O aumento da diversidade de aplicações para os polímeros tem incentivado cada vez mais o desenvolvimento dos aditivos antichamas. Devido às crescentes exigências de normas de segurança, a inflamabilidade tornou-se uma das barreiras para a utilização de alguns polímeros em áreas específicas. Para cada aplicação, é requerido um adequado efeito retardante, não podendo deixar de enfatizar que a eficiência de qualquer retardante de chamas depende do período de exposição e da intensidade do fogo [14].

O consumo de aditivos antichamas tem crescido de 8 a 10 %, anualmente. Esta contínua demanda pode ser explicada pelas exigências governamentais em determinadas aplicações.

Todavia, no Brasil, o consumo deste aditivo ainda é considerado pequeno, tendo em vista a inexistência de leis mais rigorosas que regulamentem e exijam a utilização mais segura e eficaz do aditivo antichamas. A título de exemplo, no Brasil, as exigências, para a indústria automobilística, estabelece que a velocidade máxima de propagação dos revestimentos internos é de 250 mm/min (pelo Contran), enquanto que, nos países desenvolvidos, esta exigência é limitada em 80 mm/min [14].

O processo de combustão dos polímeros é dividido em cinco fases: o aquecimento do polímero, a decomposição ou pirólise, a ignição, a propagação, e a extinção. A dificuldade de ignição dos polímeros termofixos é maior, pois as reticulações diminuem a quantidade de produtos voláteis combustíveis.

O polietileno que, neste trabalho, é o polímero de maior interesse, possui temperatura de início de decomposição de 340°C e uma temperatura de autoignição de 350°C [14].

Os retardantes de chamas são subdivididos em três tipos: os inorgânicos, os orgânicos não reativos e os orgânicos reativos. Segundo Radian (apud RABELO, 2011, p. 119) a alumina tri-hidratada é o aditivo antichamas inorgânico percentualmente mais utilizado nos polímeros em geral. Dentre os retardantes orgânicos não reativos, os compostos de fósforo são os mais usados.

A alumina tri-hidratada é largamente aplicada em materiais com temperatura de processamentos inferiores a 200°C, visto que, na faixa de temperatura de 250-300°C, o hidróxido de alumínio (terminologia correta para a ATH) se decompõe endotermicamente. Já o hidróxido de magnésio,  $Mg(OH)_3$ , atua de forma muito semelhante ao hidróxido de alumínio, divergindo, apenas, em relação a sua temperatura de decomposição, que é superior, estando em torno de 330°C. Outro retardante de chamas, que é também utilizado como supressor de fumaça, é o borato de zinco ( $2ZnO.3B_2O_3.3,5H_2O$ ) [14].

#### 4.3. Reticulantes de termoplásticos

Com o objetivo de serem obtidas maiores resistências, tanto química, como à degradação térmica, bem como melhores propriedades adesivas, uma maior estabilidade ao calor e uma menor fluência, foram desenvolvidos agentes reticulantes para polímeros termoplásticos.

A reticulação do polietileno pode ser iniciada por radiação, pela adição de peróxido ou pela adição de silano. Os dois primeiros métodos atuam pela formação de radicais livres que se unem através das ligações cruzadas entre as cadeias de polietileno. Nos polímeros semicristalinos, as reticulações geralmente ocorrem nas regiões amorfas.

O nível de reticulação de um material é mensurado a partir do seu teor de gel, que consiste na fração insolúvel do material. Ao expor o material reticulado a um solvente (no qual o polímero seja solúvel), a parcela reticulada não será solubilizada.

##### 4.3.1. Reticulação por peróxidos

O Polietileno que é reticulado por peróxidos (o método mais comum para cabos de média tensão) contém uma pequena quantidade de um agente de reticulação que está disperso por todo o polímero. Este agente é um peróxido orgânico. Os peróxidos orgânicos são produtos químicos que são estáveis à temperatura ambiente, mas se decompõem a

temperaturas elevadas. O peróxido de dicumila é utilizado comercialmente para cabos de média e alta tensão. Ele tem sido tradicionalmente incorporado nos *pellets* de polietileno pelos fornecedores de polímeros. Quando o polietileno é extrudado, o peróxido permanece estável devido ao fato de que sua temperatura de decomposição é superior à temperatura de extrusão. Após o processo de extrusão, o cabo entra em um comprido tubo de cura, onde a temperatura é elevada acima da temperatura empregada na extrusora. A esta temperatura e pressão elevada, o peróxido decompõe-se e induz o processo de reticulação. O tubo utilizado após a extrusão chama-se de tubo de cura e os termos 'cura' e 'reticulação' são muitas vezes usados como sinônimos. Note-se que este processo acontece no estado fundido do isolamento, isto é, o polímero (polietileno) é aquecido a uma temperatura elevada, de tal grau que seja suficiente para que todas as regiões cristalinas sejam fundidas enquanto a reticulação é induzida [9].

Quando o peróxido decompõe-se durante o processo de cura, forma-se um ingrediente ativo, chamado de "radical livre", que é instável. O radical é ativo e interage com qualquer molécula próxima, que é praticamente sempre a cadeia de polietileno. O peróxido se divide em um componente que contém oxigênio ativo e em seguida atrai átomos de hidrogênio das cadeias do polímero. A cadeia do polímero torna-se agora o componente ativo e instável e duas cadeias imediatamente se combinam para reticular, e também para mais uma vez estabilizar o sistema. Durante este processo, como o peróxido decompõe-se, e hidrogênios são puxados para fora da cadeia de polímero, vários subprodutos são formados. Os principais são álcool dimetil benzil, acetofenona e metano.

Estes subprodutos se formam da seguinte maneira. Quando o radical livre (um radical *cumyloxy*) é gerado, ele pode sofrer vários tipos de reações em sua tentativa de se tornar estável. Ele pode unir-se a um átomo de hidrogênio da cadeia de polietileno (como descrito acima) e formar uma molécula relativamente estável de álcool dimetil benzil. No entanto, o radical instável também pode passar por um rearranjo interno e liberar um radical metil e tornar-se uma acetofenona. O radical metil instável e altamente reativo pode também unir-se a um átomo de hidrogênio do polímero, formando, portanto, o gás metano. Também pode ser formada a água, se os radicais *dicumyloxy* expelir hidroxila e um radical hidrogênio, que é então convertido para o alfa-metil-estireno durante o processo.

Os primeiros três subprodutos da reticulação (álcool dimetil benzílico, acetofenona e metano) são sempre encontrados em grandes quantidades no XLPE. Acetofenona é um sólido com ponto de fusão baixo (cerca de 20°C), com um odor suave. Não é solúvel em água e é parcialmente solúvel em poliolefinas, sendo dependente da temperatura. Devido ao

seu baixo ponto de fusão, acetofenona é um líquido à temperatura ambiente. Álcool benzílico dimetilo é também um líquido à temperatura ambiente. Estes subprodutos de materiais de isolamento elétrica reticulados permanecerão nas paredes da isolamento, inicialmente, mas migrarão lentamente, para fora do cabo, ao longo do tempo. Há algumas evidências de que eles conferem certo grau de resistência a arborescências em água e elétrica a isolamento durante o envelhecimento. Após que a reticulação tenha sido realizada, o gás de metano deve migrar facilmente para fora do cabo de XLPE recentemente fabricado. Isto é facilmente conseguido permitindo que o cabo repouse durante um tempo definido após a sua produção. O aquecimento do cabo produzido encurta o tempo que é necessário. Outros subprodutos, tais como o alfa-metil-estireno pode estar presente em concentrações menores [9].

Para se conseguir um bom isolamento do cabo, o peróxido deve ser disperso uniformemente no interior do PE. Para se obter uma uniformidade adequada do processo de reticulação no isolamento do cabo, a temperatura e a pressão deve ser devidamente controlados ao longo do tubo de cura, que é bastante longo, mas, obviamente, de comprimento finito.

Os peróxidos que induzem processo de reticulação localizam-se nas regiões amorfas, uma vez que as regiões cristalinas não podem conter o peróxido antes do processo de extrusão. Esta não é uma complicação durante a extrusão e o processo de reticulação uma vez que as regiões cristalinas fundem-se no tubo de cura. No momento em que o peróxido induz a reticulação, no tubo aquecido, após a extrusão, o polímero é inteiramente amorfo e o peróxido é considerado uniformemente disperso. Quando o cabo é arrefecido após a extrusão e a reticulação, acontece a recristalização. Quando isto ocorre, os subprodutos recém-formados são forçados a se localizarem nas regiões amorfas recém-formadas [9].

O polietileno reticulado tornou-se o material preferido para isolamento de cabos isolados de média tensão em meados dos anos 70 para o e início dos 80. Ele substituiu os convencionais polietilenos de baixa densidade, devido às suas propriedades térmicas superiores e a uma melhor resistência para arborescência em água. Reticulação induzida por peróxido foi o principal método de cura para os cabos de média e alta tensão, e seu processo foi bem desenvolvido e definido. Para cabos de transmissão de 69 kV, o polietileno reticulado por peróxido também tem sido uma escolha para material da isolamento. Em tensões mais altas, como se pode imaginar, os cabos possuem paredes de isolamento mais espessas e são exigidas modificações significativas no processo de cura para assegurar

adequada reticulação. Outros peróxidos também têm sido usados como "Vul-Cup", que tem uma temperatura de decomposição mais elevada do que 'Di-Cup' (peróxido de dicumila). Estes peróxidos de temperatura mais elevada são de interesse, pois podem ser desejados para extrudar a temperaturas mais altas que as convencionais. A utilização de uma maior temperatura de decomposição de peróxido reduz a possibilidade de decomposição prematura que pode causar problemas de processamento. Deve-se notar que nem todos os peróxidos irão decompor e induzir a reticulação durante os mesmos intervalos de temperatura. É sabido também que a maior parte, mas não necessariamente todo o peróxido, decompõe-se durante o processo de cura normal [9].

Para os cabos de baixa tensão (inferior a 600 volts), peróxidos podem ser usados para induzir a reticulação, no entanto os fatores econômicos têm permitido que tanto a reticulação induzida por silano como por radiação dominem o mercado para baixas tensões, pois os dois últimos permitem uma maior velocidade de produção mantendo a qualidade e homogeneidade do processo. Nesta faixa de tensão, também não é incomum se empregar polietileno convencional uma vez que as tensões elétricas e as temperaturas experimentadas por esses cabos são geralmente mais baixas.

As ligações cruzadas tipicamente ocorrem dentro de aproximadamente 70 a 80% das cadeias do polímero. Isto significa que 20 a 30% da isolação remanescente não participa das ligações cruzadas. Isto representa as frações de baixo peso molecular do material inicial. As isolações de tais cabos podem ser vistas como uma mistura de LDPE e de XLPE (ou uma porção reticulada de TR-XLPE e uma porção não reticulada). No entanto, as propriedades físicas e dielétricas são mais dependentes das regiões reticuladas da isolação [9].

#### 4.3.2. Reticulação por radiação

Também é possível obter ligações cruzadas do polietileno utilizando radiação de alta energia, em vez de um peróxido. No método de reticulação por radiação um feixe de elétrons é emitido sobre a amostra que se deseja reticular e o feixe interage com as cadeias do polímero, rompendo ligações químicas e fazendo com que se formem radicais livres; então uma cadeia de polímero reativo interage com uma outra cadeia e, conseqüentemente, a reticulação é induzida.

O feixe de elétrons possui a mesma função que o peróxido, de iniciador ou catalisador. Isótopos radioativos, tais como o cobalto-60 podem ser utilizados com o mesmo propósito [9].

Os métodos de radiação incluem a aplicação de raios X, raios gama, elétrons de alta energia e radiação ultravioleta. A radiação é aplicada ao polímero em seu estado sólido e tem a função excitar os elétrons das macromoléculas, gerando os radicais livres que se acoplam para que sejam obtidas as ligações cruzadas. Este processo é independente da presença de calor e de agentes químicos.

No processo de reticulação por radiação, elétrons com altos níveis de energia entram em contato com a cadeia do polímero e quebram ligações químicas. As ligações ~C-H ou ~C-C~ podem ser clivadas. Quando uma ligação ~C-H é quebrada, um átomo de hidrogênio é liberado e agora altamente energizado ~C. O radical livre procura se estabilizar, combinando com outro radical. Isto fornece a ligação cruzada. O átomo de hidrogênio pode ser combinado a outro átomo de hidrogênio para formar hidrogênio gasoso. Quando uma ligação ~C-C~ é quebrada haverá uma redução do peso molecular, a cadeia mais curta de radicais livres pode ser combinada com outra, ou com um radical livre de hidrogênio. Por isso, os processos de reticulação e de degradação competem uns com os outros na reticulação por radiação [9].

Alguns dos subprodutos da reação de reticulação por radiação são o hidrogênio, metano, propano, etc. Também pode ocorrer a cisão da cadeia principal durante o processo [14].

Reticulação por radiação envolve uma tecnologia de processamento diferente, em comparação com a reticulação induzida por peróxido, e é empregada principalmente para cabos de baixa tensão. O processo de irradiação é realizado à temperatura ambiente e, portanto, para o polietileno, isto significa que, ao contrário dos peróxidos, a ligação cruzada ocorre quando a poliolefina possui as regiões cristalinas e as amorfas. É possível, contudo, que a temperatura da isolação possa aumentar um pouco durante o processo de radiação, levando a alguma fusão.

Por acontecer à temperatura ambiente, o processo de reticulação induzido por radiação leva a algumas alterações na isolação não experimentadas na reticulação induzida por peróxido. Em primeiro lugar, a distribuição das regiões reticuladas será diferente para os dois processos. Em segundo lugar, a natureza das regiões cristalinas após a reticulação induzida por radiação permanece aproximadamente a mesma de antes (ao contrário do processo por peróxido o qual é realizado a temperatura elevada, e onde ocorre uma

recristalização durante o arrefecimento). Finalmente, o processo por radiação induz alterações químicas determinadas dentro do polietileno não experimentadas durante a reticulação por peróxido, o que inclui uma pequena quantidade de produtos de degradação resultantes da quebra por radiação da ligação C-C, e outras pequenas alterações na estrutura do polímero. Além disso, não são produzidos subprodutos do agente de reticulação peróxido [9].

Para os cabos de média tensão, não há grande importância nos benefícios encontrados na reticulação por radiação. Tal tecnologia é empregada mais usualmente em cabos reticulados de baixa tensão, devido à necessidade de um processo de reticulação de maior velocidade. Para os cabos de média tensão, a tecnologia se torna restrita, pois eles possuem camada de isolamento com maior espessura e a radiação não consegue reticular as regiões mais internas do cabo.

Algumas vantagens deste método são a boa estabilidade do processo e a possibilidade de uma produção elevada. Algumas das desvantagens são que a reticulação realizada por radiação consegue modificar as propriedades apenas na superfície polimérica sendo inviável a produtos espessos, possui um alto investimento para o equipamento de cura, exposição a radiação, etc [21].

Outra questão relativa ao potencial desta tecnologia é a não uniformidade da dose (energia) absorvida pela espessura das amostras. Existe uma relação inerente entre a dose/profundidade de radiação, isto é, relacionado à espessura do polímero (filme ou fio revestido), e a energia absorvida em diferentes regiões da parede de um fio ou cabo irá variar a medida que o material que está sendo irradiado aumenta de espessura. Assim, o grau de reticulação pela tecnologia de feixe de elétrons não é uniforme em toda a espessura do componente e, é muito depende da geometria. Isto está em contraste com o grau relativamente uniforme de reticulação que ocorre com peróxidos para cabos de média tensão [9].

#### 4.3.3. Reticulação por silano

Um terceiro método de induzir a reticulação é o emprego de "cura a umidade". Este conceito implica a utilização de produtos químicos orgânicos chamados de silanos (que são baseados em silicões) e que reagem com a água. Neste processo, a reticulação ocorre à temperatura ambiente (mas pode ser acelerada por temperaturas elevadas). Existem várias

abordagens específicas que foram aplicadas no passado, este método não envolve a utilização de um tubo de cura, ou equipamento de radiação. Para tecnologia de reticulação induzida por silano, o polietileno (isolação) é modificado, e deixa de ser um homopolímero.

Um processo chamado "Sioplas", a primeira abordagem para a aplicação deste conceito, envolve enxerto de um monômero de silano na cadeia do polietileno utilizando um catalisador de peróxido (induzindo a um tipo especial de ramificação), e também preparando um concentrado separado de polietileno, um antioxidante, e outro catalisador (dilaurato de dibutilestanho). Estes são então misturados numa proporção específica, extrudado no fio ou cabo e o processo é completado depois de imergir em água durante o tempo necessário a cura completa do material. A água induz a uma reação química que conduz a reticulação. Outro processo denominado "Monosil" simplifica o processo global através da mistura do polietileno, catalisador, silano e antioxidante juntos e, em seguida, os extruda. O processo de cura é o mesmo. O processo é complexo, mas o atraente no método é que ele não requer equipamento caro, tal como um tubo de secagem, ou equipamento de radiação [9].

Um terceiro processo de reticulação baseado em silano, chamado "Si-Link" ou "Aqua-link" envolve o uso de um copolímero de polietileno-silano (em vez de um material grafitizado), e permite ao fabricante de cabos obterem diretamente o polietileno modificado por silano, o que simplifica os aspectos de manuseio, consoante Figura 4.1. Mais uma vez, o processo de cura é separado [9].

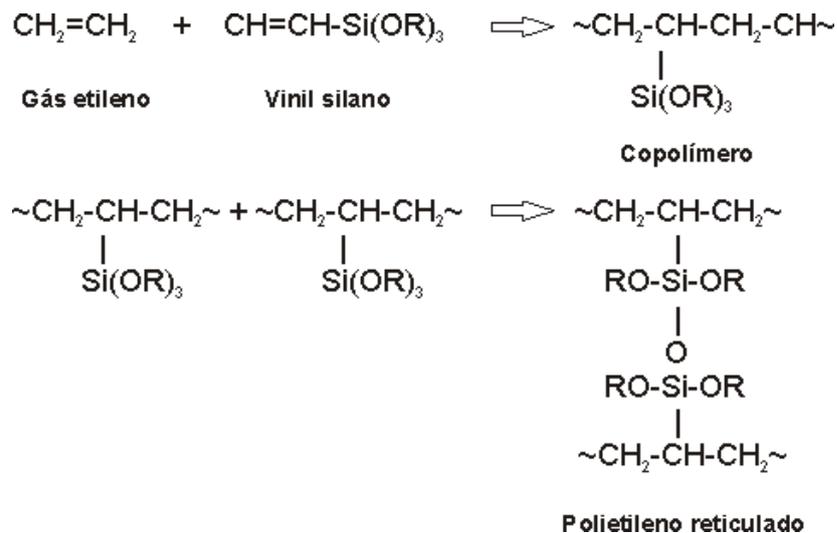


Figura 4.1 - Esquema da copolimerização do etileno com vinil silano.

O processo de cura para todas as tecnologias (por silano) descritas acima procede a uma taxa dependente da espessura da parede de isolamento. A água deve penetrar a

parede para que a cura ocorra, horas ou semanas podem ser necessárias. A diferença geral do processo de cura em Silano, e que faz com que seja significativamente diferente da cura de peróxido ou a radiação, é que o processo de reticulação pode continuar muito tempo depois de o cabo ser manufaturado [9].

Em comparação com o sistema de reticulação à base de peróxidos, a reticulação por silanos apresenta vantagens como o fácil processamento e baixo investimento (pois se utiliza os mesmos equipamentos para processar o polímero normal) e maiores taxas de produção. Por outro lado, os sistemas à base de silanos perde a eficiência em produtos de espessura elevada, devido à dificuldade de difusão de umidade para o interior do material [14].

Aumentando a temperatura da água, aumenta-se a taxa de difusão de água na isolação e, por conseguinte, a taxa de reticulação. Paredes mais finas de isolação irão curar mais rapidamente. Por esta razão, a tecnologia de silano teve maior impacto para a aplicação em cabos de baixa tensão.

A química deste método envolve a formação de ligações de  $\sim\text{C-Si-O}\sim$ , em contraste com as ligações  $\sim\text{C-C}\sim$  desenvolvidas através dos outros métodos de ligação cruzada. A resistência da ligação é, por conseguinte, diferente para os dois tipos de ligações cruzadas, o que leva a propriedades físicas um pouco diferentes. A reticulação é realizada em um processo de duas etapas, em primeiro lugar os alcoxi-(OR) hidrolisam a uma velocidade dependente da difusão da água e depois, a condensação ocorre rapidamente. Deve ser notado que para diferentes espessuras da parede de mesmo material de isolação acabarão a cura (reticulação) em um mesmo nível, tendo em conta o tempo adequado [9].

Como notado acima, o processo de reticulação induzido por silano tem sido comumente empregado para cabos de baixa tensão (600 V). Não é incomum empregar uma camada mais externa de polímero mais duro, tal como polietileno de alta densidade, por cima do núcleo interior de polietileno curado por silano para aplicações em que a resistência exterior e resistência à abrasão são importantes [9].

Em cabos de polietileno ou polietileno reticulado instalados, pode-se utilizar da tecnologia de reticulação induzida por silano para reduzir os efeitos provocados pelo envelhecimento do material, minimizando a ocorrência de arborescências elétricas e em água. Para tal função é aplicado um silicone com agente reticulante nos cabos instalados, o líquido migra através da parede de isolação e a cura (reticulação) ocorre pela reação com a água, nas regiões degradadas dos cabos.

#### 4.4. Pigmentos

Os pigmentos são utilizados para conferir determinada cor aos polímeros e por isso é também muitas vezes denominado de colorante. Os pigmentos colorantes são insolúveis no meio em que serão aplicados, este é um dos fatores que os diferencia dos colorantes tipo matriz (solúveis).

Além de atribuir cor, os pigmentos interferem em outras propriedades dos polímeros, podendo alterar o brilho, a opacidade ou até conferir estabilidade à radiação ultravioleta como no caso do negro de fumo que, além de ser um pigmento de coloração preta, funciona como estabilizante de luz e reforço em muitos polímeros. O negro de fumo também altera propriedades elétricas do polímero, dependendo da quantidade adicionada pode tornar o material polimérico semicondutivo.

Os pigmentos são subdivididos em quatro categorias gerais: orgânicos, inorgânicos, solúveis e especiais.

Ao se fazer a seleção do tipo de pigmento a ser aplicado a um determinado polímero deve-se levar em consideração o tipo de polímero, as condições de processamento e qual o uso final do produto que será manufaturado. Como exemplo dos critérios para seleção de pigmentos pode-se verificar que para o polietileno é importante que o pigmento possua resistência à luz e à migração e devem ser evitados pigmentos de zinco e de manganês, pois estes aceleram o processo de oxidação [14].

## CAPÍTULO 5 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS

Neste capítulo, estão descritas técnicas que são aplicadas na caracterização de polímeros e que foram utilizadas para o desenvolvimento do trabalho. As técnicas possibilitam avaliar o controle de qualidade que está sendo aplicado no processo de manufatura dos cabos cobertos.

### 5.1. ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. A radiação eletromagnética interage com a matéria em três processos distintos: a absorção, a emissão e o espalhamento de radiação. A espectroscopia estuda a transição das vibrações normais moleculares [22].

A espectroscopia de absorção no infravermelho (IR) por ser dividida em três regiões distintas, conforme Tabela 5.1.

**Tabela 5.1 - Regiões de operação da espectroscopia de absorção no infravermelho. Fonte: [22].**

Número de onda	Nome	Sigla
10 a 400 $\text{cm}^{-1}$	IR longínquo ou afastado	FIR
400 a 4000 $\text{cm}^{-1}$	IR médio	MIR
4000 a 12820 $\text{cm}^{-1}$	IR próximo	NIR

A espectroscopia no infravermelho longínquo é pouco utilizada em estudos de polímeros. A maior parte dos estudos em IR referem-se à região média (MIR), pois é onde se localizam frequências vibracionais fundamentais. Já a espectroscopia no NIR está sendo implementada associadamente com a técnica quimiométrica para o uso da determinação quantitativa em controle de qualidade e controle de processo industrial [22].

FTIR é uma técnica amplamente utilizada para a análise da degradação do polímero [22]. No entanto, até recentemente, este método de análise era restrito ao laboratório. Com o desenvolvimento de espectrômetros portáteis FTIR, novas oportunidades surgiram para medir, em campo, a degradação do polímero de isolamento de cabo.

Os espectros obtidos pelo FTIR devem ser analisados e tratados se necessário. Às vezes, é necessária a utilização de técnicas para manipulação espectral, tais como: normalização, correção de linha de base, subtração de espectro, derivada espectral, deconvolução, ajuste de curva, etc. É possível identificar grupos funcionais e a amplitude dos seus picos nos espectros de FTIR, e, de posse desses dados, podem ser calculados alguns índices, tais como, o índice de oxidação e o de trans-vinileno que são úteis no estudo de polímeros.

O índice de oxidação (OI) pode ser calculado, de acordo com a equação (5.1), através da razão entre a área do pico da cetona (C = O), na banda de absorção do grupo 1717 cm<sup>-1</sup>, pela área da banda de referência, no grupo metileno 1370 cm<sup>-1</sup>:

$$OI = \frac{Abs_{1717}}{Abs_{1370}} \quad (5.1)$$

onde: Abs<sub>1717</sub> e Abs<sub>1370</sub> são as áreas nas bandas de absorção em 1717 cm<sup>-1</sup> e 1370 cm<sup>-1</sup>, respectivamente.

O índice trans-vinileno (TVI) (-C = C-) é calculado pela razão entre a área do pico da banda de trans-vinileno em 965 cm<sup>-1</sup> pela a área da banda de referência, no grupo metileno 1370 cm<sup>-1</sup> de acordo com a equação (5.2) [24]:

$$TVI = \frac{Abs_{965}}{Abs_{1370}} \quad (5.2)$$

onde: Abs<sub>965</sub> e Abs<sub>1370</sub> são as áreas nas bandas de absorção em 965 cm<sup>-1</sup> e 1370 cm<sup>-1</sup>, respectivamente.

Durante a análise da amostra no espectrômetro infravermelho, devem ser adotadas algumas precauções, tais como: manter a umidade relativa da sala a aproximadamente 50% (utilizando desumidificador de ar); manter a rede elétrica estável com o uso de equipamentos apropriados; ligar o espectrômetro pelo menos meia hora antes de se efetuar o experimento.

## 5.2. ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica é definida como “um grupo de técnicas por meio das quais uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de

temperatura e sob uma atmosfera específica” [IONASHIRO, 1980; WENDLANDT, 1986; HAINES, 1995; apud Canevarolo Jr. 2003, p. 209].

Para que uma técnica térmica seja considerada termoanalítica são necessários que sejam satisfeitos os três critérios seguintes: uma propriedade física deve ser medida, esta, por sua vez, deve ser expressa, direta ou indiretamente, em função da temperatura e, finalmente, ela deve ser executada sobre um programa controlado de temperatura [22].

Existem diversas técnicas que são utilizadas na análise térmica, no entanto, no presente trabalho, somente são tratadas a termogravimetria (TG), a termogravimetria derivada (DTG) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Em muitas situações, é importante associar, ou confrontar, os resultados das análises térmicas com os obtidos por outras técnicas, tais como, entre outros, por intermédio da FTIR, que pode ser útil na separação, detecção e análise de voláteis liberados durante o processo de decomposição térmica [22].

#### 5.2.1. Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada ou Diferencial (DTG)

As tentativas para se obterem conhecimentos detalhados sobre as alterações que o aquecimento provoca na massa das substâncias datam de muitos anos. Os conhecimentos permitiriam estabelecer a faixa de temperatura em que se inicia a decomposição, bem como para se seguir o andamento das reações de desidratação, oxidação, etc. [25].

A termogravimetria (TG) é a técnica de análise térmica através da qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, sendo a mesma submetida a uma programação controlada de temperatura e presente em uma atmosfera controlada.

As reações de degradação que ocorrem com a formação de voláteis provocam uma perda de massa na amostra, enquanto que as reações que ocorrem com a formação de produtos ligados à cadeia polimérica (menos frequentes) provocam um aumento de massa. As variações de massa com a variação de temperatura são um registro de instabilidade térmica do material da amostra.

As medições são usadas principalmente para determinarem as estabilidades térmicas e/ou oxidativas dos materiais, bem como as suas propriedades composicionais. A técnica pode analisar materiais que exibem perda ou ganho de massa, devido à oxidação, à decomposição ou à perda de materiais voláteis, tais como, a umidade [26]. As curvas TG

forneem informações valiosas que podem ser usadas para preverem o desempenho de isolamento XLPE com base nos dados de estabilidade térmica do material e verificando a homogeneidade do polímero.

Na termogravimetria derivada (DTG), as curvas são registradas a partir das curvas TG e correspondem à derivada primeira da variação de massa em relação ao tempo ou à temperatura ( $dm/dt$  ou  $dm/dT$ ). A curva DTG pode ser obtida por métodos de diferenciação manual da curva TG ou por diferenciação eletrônica do sinal de TG. No presente trabalho, foi utilizado o primeiro método para a obtenção da curva.

Os picos presentes nas curvas DTG expõem com maior facilidade as temperaturas referentes à maior perda de massa do material, podendo assim identificá-las e associar a algum evento ou a material específico. Por exemplo, as perdas de massa para variações de temperatura até aproximadamente 150°C podem ser associadas à parcela de umidade presente no material ou algum solvente. O valor exato desta parcela pode ser visualizado pela curva de TG.

A vantagem da DTG, em relação à TG, é a possibilidade de verificar diferentes taxas de variação de massa a diferentes temperaturas que, em muitas situações, não são tão perceptíveis para as curvas de TG, consoante a Figura 5.1 onde são exibidas as curvas de TG em linha contínua e as da DTG em seqüências pontilhadas.

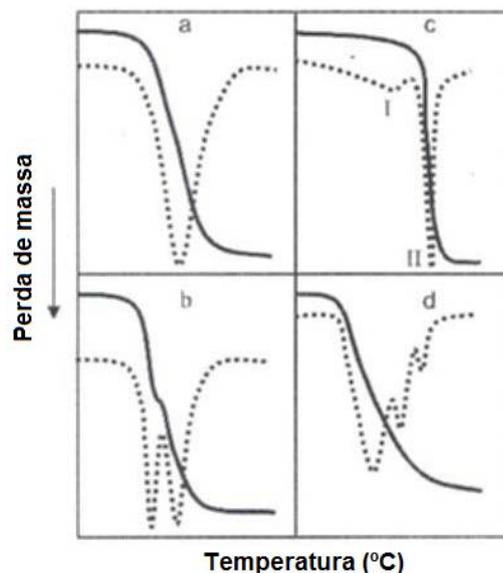


Figura 5.1 - Comparação de curvas TG/DTG, três das quais exibem reações sobrepostas [WENDLANDT, 1986, apud Canevarolo Jr. 2003, p. 216].

Somente com as curvas DTG é que se percebem as reações sobrepostas a temperaturas próximas e que não são perceptíveis nas curvas de TG.

As atmosferas, estáticas ou dinâmicas, que são utilizadas em ensaio, são de grande importância para as aplicações específicas. A título de exemplo, o negro de fumo não se decompõe termicamente na atmosfera de N<sub>2</sub>. No entanto, em atmosfera de oxigênio ou ar, ele é convertido completamente em CO<sub>2</sub> entre 550 e 750°C.

Por conseguinte, para se determinar a concentração de negro de fumo, em uma amostra, deve-se aquecê-la, por uma curva de aquecimento de 10°C/min, sob uma atmosfera dinâmica de N<sub>2</sub>. Após a obtenção de uma temperatura em torno de 500°C, o gás da atmosfera deve ser substituído por ar comprimido, voltando a temperatura a se elevar. A partir de aproximadamente 550 até 750°C ocorre a queima total do negro de fumo da amostra, sendo este o momento em que é obtida a parcela de negro de fumo, constante da amostra, que corresponde à diferença de massa verificada nesta última etapa de aquecimento [22].

#### 5.2.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória de varredura DSC é uma técnica de análise térmica, por intermédio da qual, as diferenças de fluxo de calor, entre uma substância e uma referência, são medidas em função da temperatura da amostra, enquanto as duas são submetidas a um programa de temperatura controlada [26]. A principal aplicação do DSC consiste em estudar as fases de transições, tais como, a fusão, a transição vítrea, degradações endotérmicas (ruptura de ligações e depolimerização) e as reações de oxidação exotérmicas [26]. Na análise de envelhecimento do XLPE, os valores das temperaturas de fusão, de cristalização, e da segunda fusão, juntamente com as respectivas taxas de aquecimento identificadas, interferem no desempenho dos elétrico e mecânico dos materiais.

Para os polímeros termoplásticos, a temperatura de transição vítrea é uma propriedade que é dependente do grau de conversão da reação de reticulação, visto que o aumento da densidade das ligações cruzadas reduz a mobilidade dos segmentos de cadeia e, conseqüentemente, aumenta a temperatura de transição vítrea, reduzindo a intensidade do sinal visualizado nas curvas de DSC [22].

### 5.3. RESSONÂNCIA DE SPIN ELETRÔNICO (ESR) OU RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (EPR)

O método de ressonância de spin eletrônico (ESR), também chamado de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), é um método analítico que tem sido utilizado por químicos e físicos para detectar a presença espécies com elétrons desemparelhados, dentre os materiais identificáveis estão os radicais livres, muitos íons metálicos de transição, e defeitos nos materiais, tal ferramenta se mostra de grande utilidade na análise de degradação de polímeros.

A Ressonância de spin eletrônica (ESR) é uma técnica espectroscópica que detecta as transições induzidas pela radiação eletromagnética entre os níveis de energia dos spins de elétrons na presença de um campo magnético estático. O método pode ser aplicado ao estudo de espécies que contêm um ou mais spin de elétrons desemparelhados. Características espectrais, tais como, as frequências de ressonância, lamelas, formas de linha, e as larguras de linha são sensíveis à distribuição eletrônica, à orientação molecular, à natureza do ambiente e ao movimento molecular. A espectroscopia ESR não tem sido comumente utilizada para a caracterização do envelhecimento elétrico de manufaturados e matérias-primas isolantes aplicados pelas indústrias de cabos brasileiros, no entanto, foi a técnica foi utilizada no trabalho para avaliar o a concentração de radicais livres no polietileno.

### 5.4. MEDIÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO

Na indústria (de cabos, de polímeros, etc.), bem como na ciência, é de grande relevância o conhecimento de propriedades de superfície dos materiais. Entre as mais importantes, estão as de adesão e de molhabilidade. Deste modo, existem técnicas que auxiliam na determinação de tais propriedades, tal como, a que realiza a medição do ângulo de contato resultante entre uma gota de um líquido depositado sobre a superfície do material.

As medições do ângulo de contato da água podem ser realizadas com a utilização da técnica da gota séssil [27]. A partir das informações das medidas do ângulo de contato, torna-se possível a comparação entre graus de hidrofobicidade / hidrofiliidade.

As medidas de ângulo de contato, com base na técnica de gota séssil, são determinadas através das medições do diâmetro da base da gota e da altura da mesma, consoante Figura 5.2.

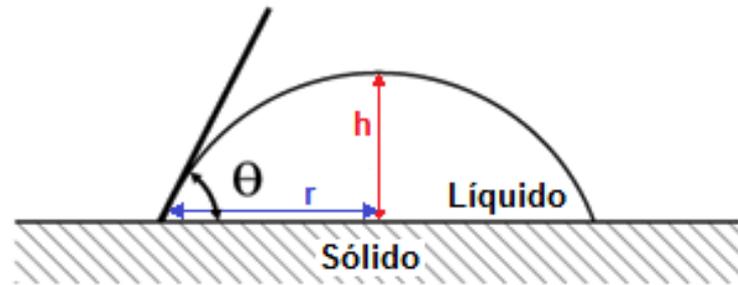


Figura 5.2 - Método da gota séssil para calcular o ângulo de contato.

Para a medição do ângulo de contato, a amostra tratada é colocada em um Goniômetro de Ângulo de Contato ligado a um analisador de imagem. Em seguida, uma gota de água deionizada é posta sobre a área tratada. Com os valores de  $r$  e  $h$  obtidos, aplica-se a equação 5.3 para a obtenção do valor do ângulo de contato.

$$\theta = \text{sen}^{-1} \left[ \frac{2.r.h}{r^2 + h^2} \right] \quad (5.3)$$

A hidrofobicidade de qualquer material é a sua resistência ao fluxo de água à sua superfície. A superfície é denominada como altamente hidrofóbica se ela resistir a um fluxo de água caindo sobre ela; e é menos hidrofóbica se o fluxo de gotículas de água vier a formar faixas sobre a sua superfície. A superfície hidrofóbica é repelente de água, em contraste com uma superfície hidrofílica, que é facilmente permeável. Do ponto de vista dos isoladores, a hidrofobicidade é tratada como uma resistência à formação de faixas condutivas de água, que aumentam a corrente de fuga, as possibilidades de descarga disruptiva e outros efeitos de deterioração [28].

A superfície de um polímero e um líquido podem ser fortemente atraídos uma pelo outro, na hipótese daquela ser totalmente permeável; ou, em caso contrário, uma repelir a outra, quando a superfície do polímero for impermeável [27]. O grau de umedecimento determina o ângulo de contato e medição deste é uma das técnicas mais sensíveis para estudar uma superfície. A medição do ângulo de contato é especialmente importante no estudo da superfície XLPE e pode refletir heterogeneidades químicas microscópicas ao longo da superfície do polímero, após, ou antes, do envelhecimento elétrico.

## 5.5. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GEL

O polietileno reticulado (também chamado de XLPE ou PEX) é obtido a partir do HDPE ou LDPE por reticulação, ou seja, pela formação de ligações covalentes entre as cadeias da poliolefina. O XLPE é caracterizado por possuir uma estrutura que liga duas ou mais cadeias principais formando uma rede bi ou tridimensional.

Conforme descrito no Capítulo 4, a reticulação pode ser obtida por três métodos: por peróxido, por radiação ionizante e por silano.

O teor de gel, que é a fração insolúvel, é medido em correspondência com o percentual de peso do material reticulado presente na amostra polimérica. O teor de gel das amostras é determinado através da técnica de extração da fração solúvel, não reticulada, com solvente apropriado, consoante descrito na ASTM-2765-D [29].

Para a extração da massa não reticulada da amostra, o material polimérico deve ser mergulhado em solvente e depois deve ser aquecido a uma temperatura de aproximadamente 130°C durante 12 horas, para que toda a parcela solúvel da amostra se dissolva no solvente. Em seguida, a amostra deve ser extraída do solvente e submetida ao processo de secagem até adquirir um peso constante em estufa a vácuo, com ciclos em estufa a 60°C, por 72 h, para remover os resíduos de solvente da sua estrutura. O teor de gel é determinado pela Equação 5.4.

$$\text{Teor de Gel (\%)} = \frac{W_s}{W_i} \times 100 \quad (5.4)$$

onde,  $W_s$  corresponde à massa da amostra não solúvel em solvente (xileno) e  $W_i$ , à massa inicial da amostra (antes da realização do ensaio).

## 5.6. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) tornou-se uma técnica importante na investigação de materiais. Os microscópios eletrônicos são instrumentos científicos que utilizam um feixe de elétrons altamente energéticos para examinar objetos em uma escala muito pequena. Com este exame pode-se obter informações sobre a topografia, morfologia, composição e informação cristalográfica [30].

Os microscópios eletrônicos funcionam de maneira similar aos seus homólogos ópticos, exceto pelo fato que eles usam um feixe focalizado de elétrons, em vez de fótons,

para formar a imagem da amostra e obtêm informações quanto à sua estrutura e composição, na Figura 5.3 há um comparativo entre a microscopia óptica e o MEV.

Na microscopia eletrônica de varredura um fluxo de elétrons é formado e é acelerado em direção à amostra (com a aplicação de um potencial elétrico positivo), depois, confinado e focalizado, por meio de uma série de três lentes eletromagnéticas com um diâmetro menor que 4 nm, em um fino e focado feixe monocromático. A amostra é irradiada pelo feixe de elétrons, de pequeno diâmetro, ponto a ponto, fazendo uma varredura completa na amostra. A interação dos elétrons com a amostra é captada pelos detectores e o sinal do detector é irradiado em uma tela catódica.

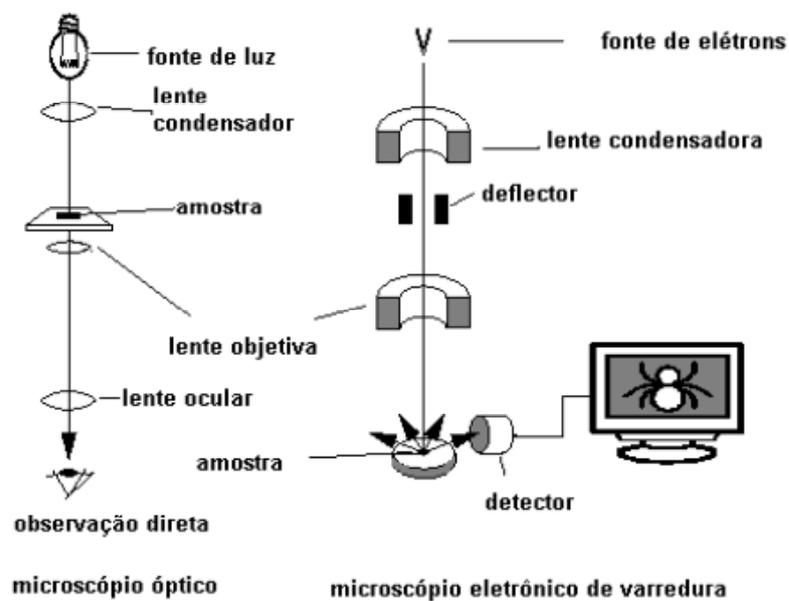


Figura 5.3 - Desenho esquemático para comparação entre microscópio óptico e microscópio eletrônico e varredura. Fonte: [31]

O MEV possui uma alta resolução, capaz de obter ampliações de até 300.000 vezes contra 2.000 obtidas pela microscopia óptica [31]. Outra característica positiva do MEV é a simplicidade para preparação das amostras. Como a topografia da superfície é geralmente a principal característica de interesse na análise, a espessura da amostra não é relevante, diferente do que acontece com a microscopia eletrônica de transmissão. A montagem da amostra é feita sobre suportes metálicos, utilizando adesivos condutivos, tais como, fitas de carbono ou suspensões coloidais de prata ou carbono. Quando a amostra não é condutiva (polímeros) deve-se revesti-la com um filme condutivo para que ela não acumule cargas negativas facilitando assim que estas migrem para o fio terra. A camada de metal deve ser suficientemente contínua e fina (menor que 20 nm) para que a topografia da superfície não seja mascarada, no entanto, deve ser adequada para conduzir o excesso de carga. A

evaporação de metal e a deposição de íons (*sputtering*) são as técnicas mais comuns para esta finalidade [22].

Geralmente o processo mais utilizado é o recobrimento por deposição de íons metálicos de ouro (Au), liga de ouro-paládio (Au-Pd) ou platina (Pt), alumínio (Al) entre outros. Neste processo, as amostras são colocadas em uma câmara com pressão em torno de 0,1 a 0,05 mbar e o alvo metálico é bombardeado com átomos de gás inerte como, por exemplo, argônio. Os átomos do alvo são depositados sobre a amostra. As máquinas utilizadas para esta finalidade são denominadas metalizadoras e oferecem como parâmetros de ajuste: corrente aplicada (em mA), tempo de deposição e altura da amostra em relação ao alvo, a fim de que seja calculada a espessura do metal depositado [31].

No recobrimento a partir da evaporação, normalmente é utilizado o carbono. O revestimento com carbono é usado para recobrir regiões da superfície em que os átomos de ouro não têm cobertura efetiva, uma vez que são átomos maiores; ou ainda, quando não é desejada a incorporação de átomos na superfície como, por exemplo, para análise por raios-X para determinação de ouro ou elemento próximo a ele na tabela periódica. O carbono também é recomendado para superfícies com diferenças de altura, pois, pelo método da evaporação, os átomos espalham-se de forma mais uniforme. Fibras de carbono são aquecidas em torno de 2000°C em vácuo e evaporadas sobre a amostra. Para este procedimento utiliza-se a câmara de uma metalizadora a qual é acoplado um sistema para aquecimento das fibras de carbono [31].

O estudo da degradação do PEX preocupa-se com a estrutura, propriedades, produção e aplicação de materiais de todos os tipos. O aspecto mais importante é a relação entre as propriedades e a microestrutura em todos os níveis, desde as dimensões macroscópicas até as atômicas. O monitoramento do estado da superfície XLPE, após envelhecimento, e sua interpretação também são outro controle de qualidade importante para a análise de desempenho da cobertura polimérica dos cabos protegidos.

## CAPÍTULO 6 - METODOLOGIA DOS ENSAIOS, APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Com o propósito de investigar a fundo as causas das falhas ocorridas nos cabos protegidos, durante os ensaios de compatibilidade dielétrica, foram empreendidos diversos ensaios de caracterização de polímeros. Em todos eles, o material analisado, foi extraído da cobertura dos cabos protegidos, sendo uma amostra de cabo não envelhecido e a outra daquele que sofreu envelhecimento mediante ensaios em laboratório.

### 6.1. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR)

Nos ensaios de FTIR foi utilizado um espectrômetro Spectrum One FTIR Perkin Elmer, equipado com um cristal ATR de diamante. Para a análise por FTIR do envelhecimento elétrico de cabos de isolamento XLPE, as amostras foram cortadas em pedaços de 200  $\mu\text{m}$  de espessura, coletadas da superfície dos cabos de XLPE. As amostras de polímero foram postas sobre o cristal ATR e submetidas à máxima pressão, utilizando-se do mecanismo de deslizamento da embreagem. Todos os espectros foram coletados com resolução espectral de  $4\text{ cm}^{-1}$  e 1 minuto para tempo de amostragem e de tempo de coleta de fundo.

No caso específico dos ensaios de FTIR também foi realizada a análise para uma terceira amostra, sendo ela retirada do cabo envelhecido, mas agora, retirada de áreas que apresentavam alto nível de degradação provocado pelo ensaio de compatibilidade dielétrica, sendo a amostra retirada sempre de regiões carbonizadas.

As Figura 6.1 a 6.6 exibem os espectros FTIR das amostras envelhecidas e não envelhecidas. A curva (a) alude-se à amostra do cabo não envelhecido; a curva (b), à do cabo envelhecido; e a curva (c) a uma do cabo envelhecido, porém originária de uma região com maior nível de degradação.

O pico de comprimento de onda de  $720\text{ cm}^{-1}$  corresponde aos grupos metileno ( $-\text{CH}_2$ ) e é característico do XLPE [32]. Os outros picos a  $1470\text{ cm}^{-1}$ ,  $2856\text{ cm}^{-1}$  e  $2923\text{ cm}^{-1}$  dizem respeito ao movimento de vibração, à vibração de alongamento simétrico e à vibração de alongamento assimétrico do grupo ( $-\text{CH}_2$ ), respectivamente.

As principais alterações nos espectros FTIR, após o envelhecimento da isolamento XLPE, são a formação de produtos típicos, tais como, hidroperóxidos isolados ( $3550\text{ cm}^{-1}$ ), hidroxilas ligadas a hidrogênio inclusive hidroperóxidos ( $3410\text{ cm}^{-1}$ ), ésteres ( $1740\text{ cm}^{-1}$ ), ácidos carboxílicos e cetonas ( $1710 - 1720\text{ cm}^{-1}$ ). Além disso, ocorre um aumento da absorvância na região  $1400-1180\text{ cm}^{-1}$ , associado às vibrações  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$  e, na região de  $800-1100\text{ cm}^{-1}$ , relacionado principalmente com grupos  $\text{C}=\text{C}$  insaturados.

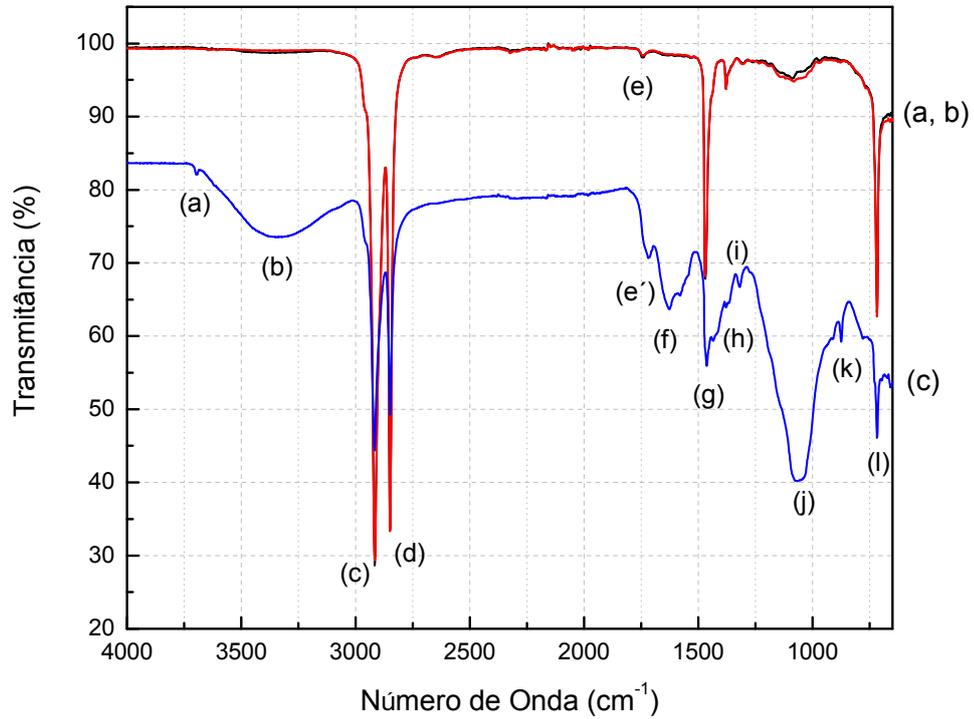


Figura 6.1 - Espectro FTIR-ATR comparativo da superfície do cabo I, não envelhecido (a), envelhecido região 1 (b) e envelhecido região 2 (c).

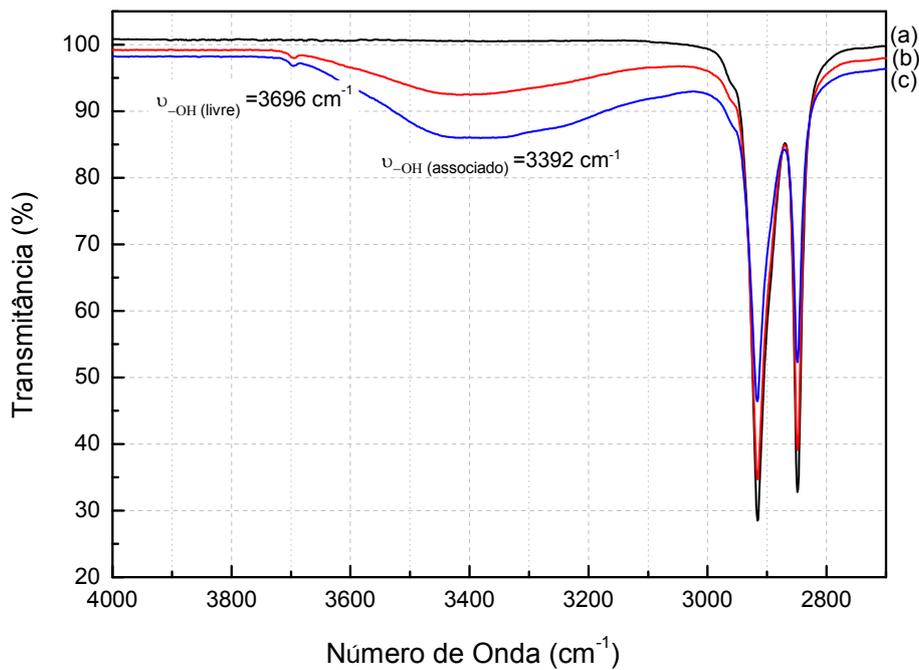


Figura 6.2 - Trecho 01 do espectro FTIR-ATR comparativo da superfície do cabo II, não envelhecido (a), envelhecido região 1 (b) e envelhecido região 2 (c).

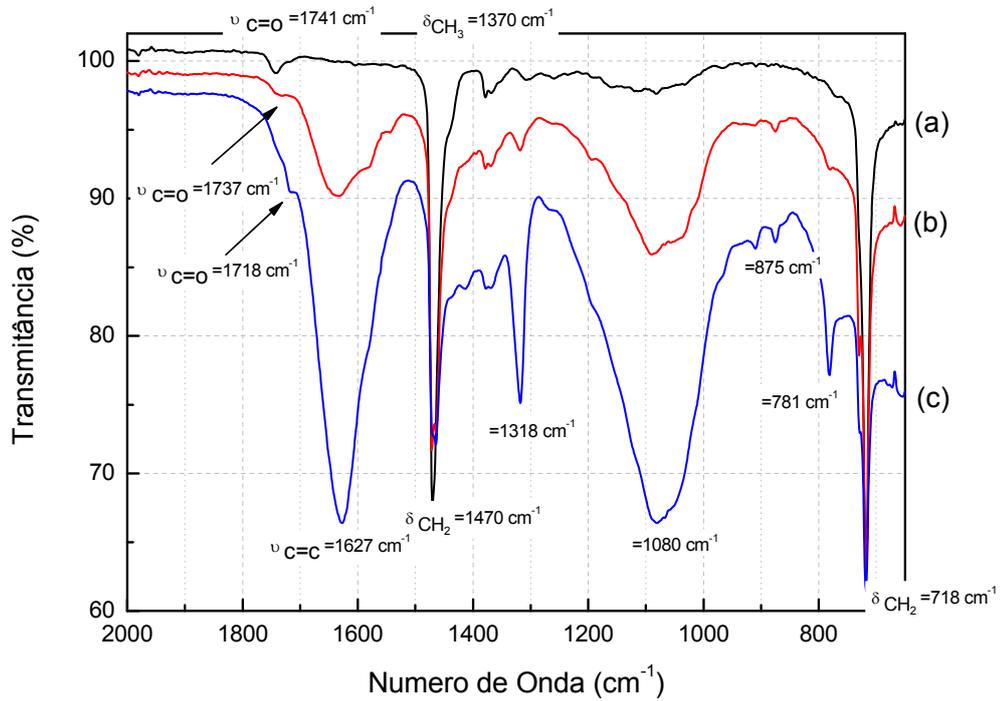


Figura 6.3 - Trecho 02 do espectro FTIR-ATR comparativo da superfície do cabo II, não envelhecido (a), envelhecido região 1 (b) e envelhecido região 2 (c).

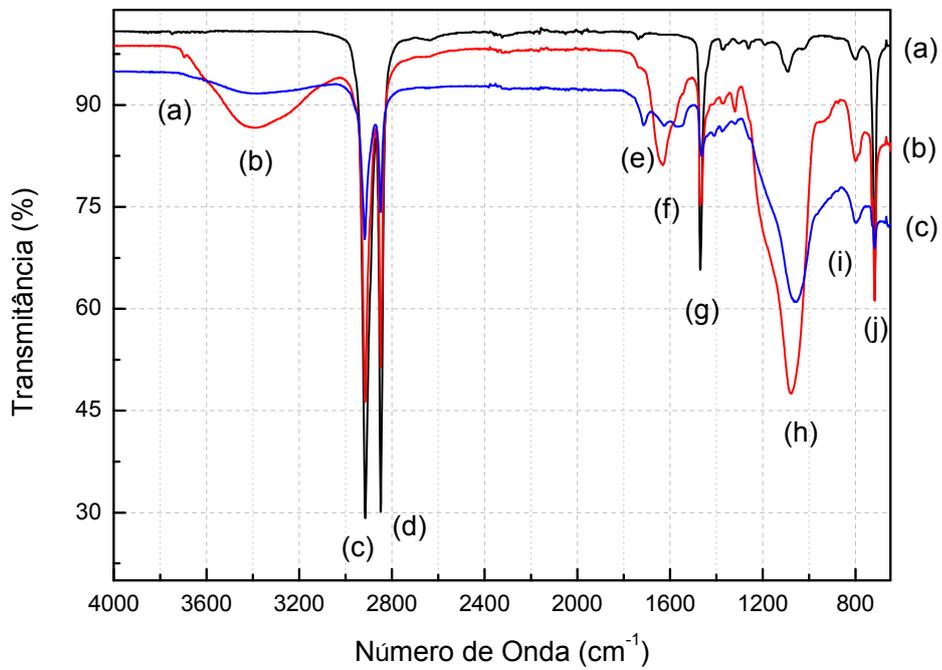


Figura 6.4 - Espectro FTIR-ATR comparativo da superfície do cabo III, não envelhecido (a), envelhecido região 1 (b) e envelhecido região 2 (c).

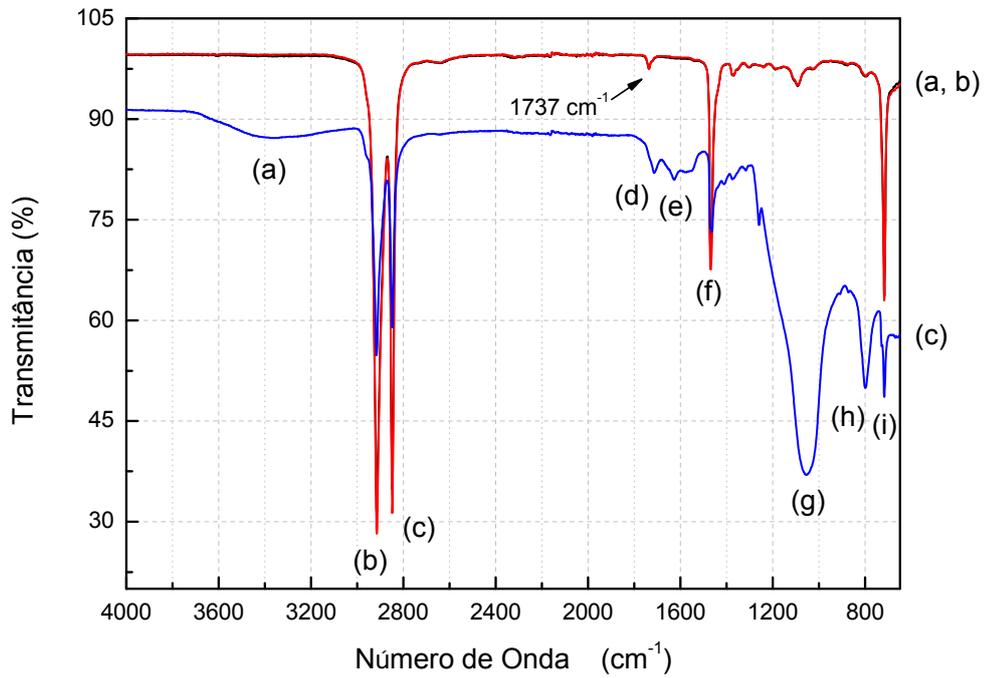


Figura 6.5 - Espectro FTIR-ATR comparativo da superfície do cabo IV, não envelhecido (a), envelhecido região 1 (b) e envelhecido região 2 (c).

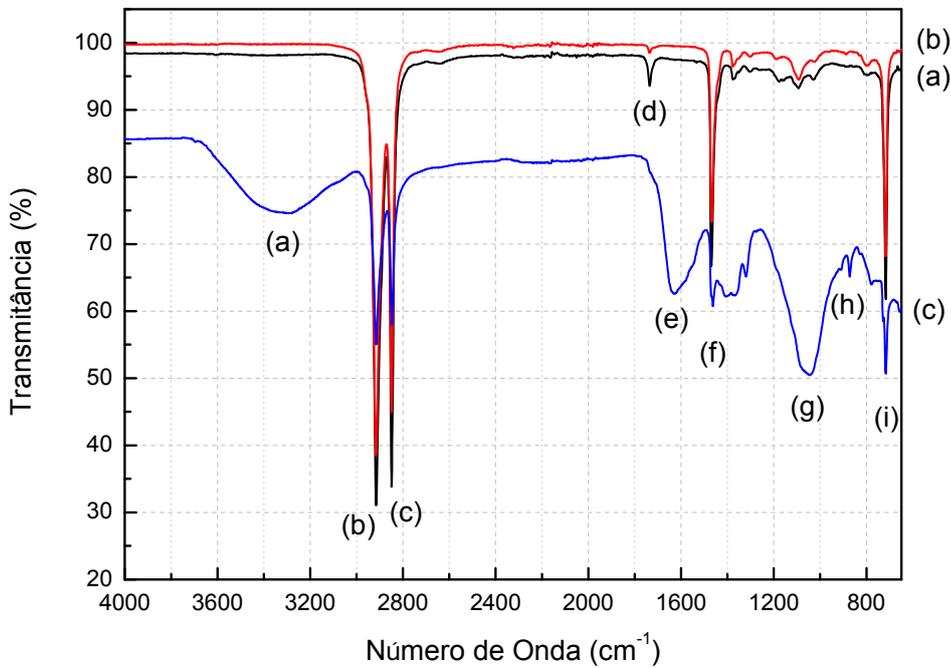


Figura 6.6 - Espectro FTIR-ATR comparativo da superfície do cabo V, não envelhecido (a), envelhecido região 1 (b) e envelhecido região 2 (c).

Sabe-se que diversas substâncias aditivas são incorporadas ao XLPE pelos fabricantes. Em geral, utilizam-se os antioxidantes Irganox 1035 ou acetofenona. O Irganox 1035 apresenta bandas de absorção que ocorrem a cerca de  $1078\text{ cm}^{-1}$ ,  $1159\text{ cm}^{-1}$  e  $3604\text{ cm}^{-1}$  [34]. A acetofenona tem banda de absorção FTIR a  $1305\text{ cm}^{-1}$  [35]. No entanto, os picos de antioxidantes não são significativamente observados nas amostras antes do envelhecimento. Por outro lado, as intensidades dos picos em torno de  $1700\text{-}1780\text{ cm}^{-1}$ , que caracterizam as absorções dos grupos carbonila do ácido carboxílico e cetonas, aumentam drasticamente depois do envelhecimento, sendo isto um indicativo de um processo de oxidação durante o seu envelhecimento. A oxidação é prejudicial para o processo de envelhecimento em polímeros. Os principais componentes que a induzem são cetonas, aldeídos e ácidos. Com base na análise FTIR dos cabos de isolamento XLPE, não envelhecidos e envelhecidos, comprova-se que a oxidação é maior nas amostras envelhecidas. No entanto, já se constata a sua existência até nos cabos não envelhecidos.

A oxidação da isolação XLPE é um dos principais mecanismos de degradação durante o envelhecimento elétrico por ensaio de compatibilidade dielétrica e a sua existência no isolamento pode ser observada em todos os espectros FTIR das amostras envelhecidas. O envelhecimento acarreta claramente o aumento das bandas de hidroxilas e o alargamento das bandas de carbonilas a  $3.300\text{ cm}^{-1}$  e  $1740\text{ cm}^{-1}$  para todas as amostras de isolação dos cabos, respectivamente.

A partir do espectro de FTIR, é possível avaliar o grau de oxidação da isolação dos cabos envelhecidos e não envelhecidos. O índice de oxidação (IO) pode revelar informações valiosas sobre a estabilidade do polímero XLPE durante o envelhecimento. A Figura 6.7 mostra que o IO dos cabos de XLPE apresenta um elevado grau de oxidação, mesmo antes do envelhecimento, apontando uma falta de controle da qualidade durante o processo fabril. Após o envelhecimento, um alto nível de oxidação de uma das amostras pode ser verificado, indicando que a concentração de antioxidante neste cabo não foi suficiente para inibir o mecanismo oxidativo da isolação.

O índice (TVI) de trans-vinileno ( $\text{-C=C-}$ ), calculado para a isolação dos cabos não envelhecidos e envelhecidos, é apresentado na Figura 6.8. O TVI é bastante semelhante para os cabos não envelhecidos I, III e IV e significativamente diferente nos cabos II e V, demonstrando que os mesmos não estão recebendo um tratamento industrial adequado. Um aumento do TVI é observado para todas as amostras. No entanto, inspecionando-se o gráfico, verifica-se que as amostras II e V apresentam um índice TVI notavelmente superior, revelando que esses cabos são mais afetados pelo processo de envelhecimento. O envelhecimento da isolação, que produz  $\text{-C=C-}$ , é um processo complicado, que ainda não é bem compreendido, e que afeta, diretamente ou indiretamente, várias propriedades da isolação XLPE.

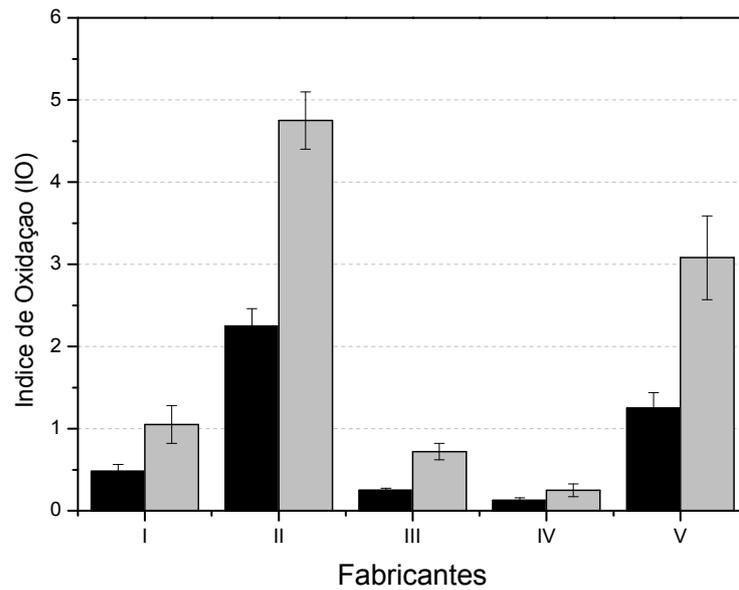


Figura 6.7 - Índice de oxidação da isolamento em XLPE dos cabos I, II, III, IV. Os valores das amostras não envelhecidas estão em preto e das amostras envelhecidas em cinza.

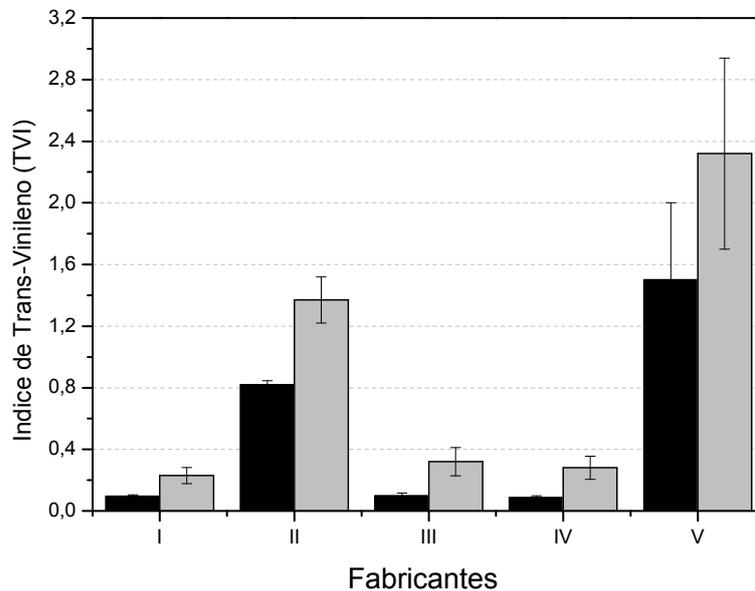


Figura 6.8 - Índice trans-vinileno (TVI) da isolamento em XLPE dos cabos I, II, III, IV. Os valores das amostras não envelhecidas estão em preto e das amostras envelhecidas em cinza.

Os resultados dos índices de trans-vinileno (TVI) constatados na cobertura dos cabos parecem ser compatíveis com a literatura que revela que o processo de cisão da cadeia de polietileno é favorecido pela presença de oxigênio sob reação de termo-oxidação

que contribuem para a formação de grupos insaturados [36-37]. Em condições ricas em oxigênio, a cisão principal ocorre sucessivamente a partir da primeira cadeia quebrada por auto-oxidação, seguida de formação de espaços vazios, e isto pode resultar na formação de canais de arborescência elétrica [38-41]. Em geral, as falhas introduzidas, durante a manufatura de XLPE, envolvem os resíduos de catalisadores; os grupos insaturados formados durante a polimerização por meio de transferência de cadeia; a desproporção das extremidades das cadeias em crescimento; os grupos carbonila introduzidos através da oxidação; e os hidroperóxidos e os peróxidos que são produtos primários da termo-oxidação durante o processamento. Todas estas impurezas conduzem ao aumento do envelhecimento do PEX. Naturalmente, a presença delas depende fortemente da manufatura e das condições de processamento, o que pode, em princípio, serem alterados a fim de minimizar. No entanto, os custos associados podem fazer com que tais alterações não sejam desejáveis para as indústrias de cabos.

## 6.2. AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE RADICAIS LIVRES (FRC) POR RESSONÂNCIA DE SPIN ELETRÔNICO (ESR)

Para fins de exame da presença de espécies de radicais livres na cobertura dos cabos, a concentração dos mesmos foi avaliada a partir dos espectros de ESR que é uma técnica de espectroscopia de absorção de micro-ondas para as transições induzidas entre os níveis de energia Zeeman, resultantes da interação de um conjunto de elétrons paramagnéticos com um campo magnético (H) aplicado externamente.

Uma amostra de 1,0 mm de espessura foi retirada da superfície do cabo para a realização das medições de ESR. Para tanto, um espectrômetro EPR EMX, de banda X ESR, Bruker, operando micro-ondas na faixa de 9,648 GHz e frequências de modulação do campo magnético de 100 kHz, foi utilizado para detectar o espectro de ressonância do spin eletrônico das amostras. Os espectros foram medidos a uma potência de micro-ondas (PMW) de 20,12 mW e amplitude de modulação de 1 G e 5 G, em tubos de amostra de vidro de quartzo com um diâmetro interior de 3,0 mm e a 291 K (18°C). O método de integração dupla foi aplicado para determinar a concentração relativa de radical livre (RFRC) nas coberturas dos cabos.

Na Figura 6.9 são mostrados os espectros de ESR dos cabos envelhecidos e na Figura 6.10, o FRC calculado para a isolação dos cabos não envelhecidos e envelhecidos. A Figura 6.9 indica que o número de picos dos espectros de ESR diminui dentro de uma

sequência de fabricantes, aproximando-se de um espectro de um único pico. Além disso, o valor do fator giromagnético do elétron,  $g$ ; encontrado para cabos envelhecidos, é de  $2,015 \pm 0,001$ , próximo do valor de elétrons livres, e com uma estrutura hiperfina de  $14,5 \times 10^{-4}$  T. Estes parâmetros obtidos, a partir dos espectros de ESR, para as diferentes amostras de isolamento envelhecidas, mostram a presença do radical hidroperóxido, o que sugere um processo de degradação oxidativa do isolamento XLPE [42-43].

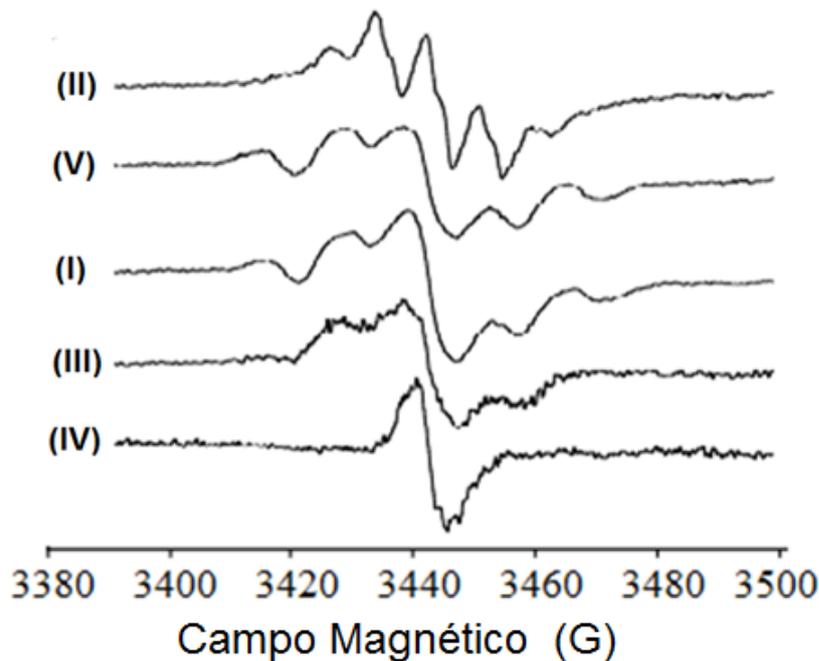
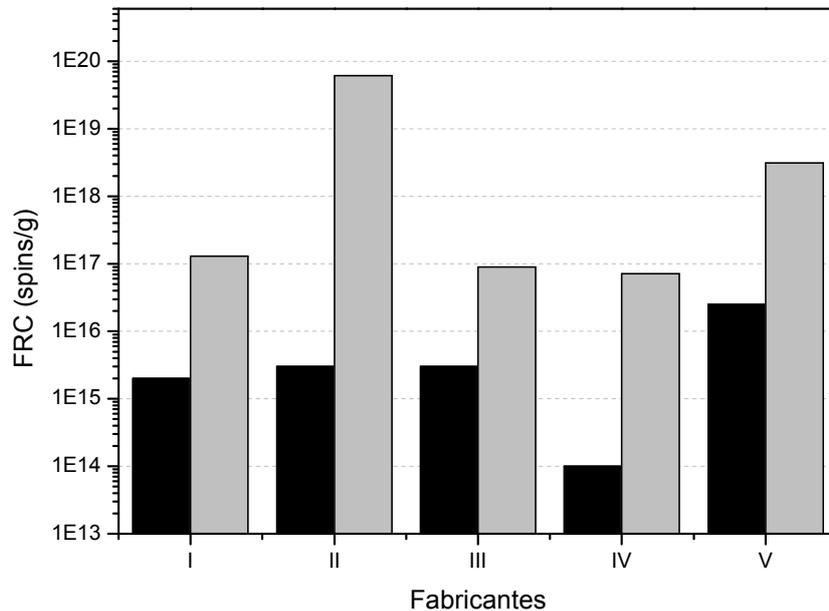


Figura 6.9 - Espectros do ESR das amostras de isolamento dos cabos após o envelhecimento.

O cálculo da concentração (FRC) de radical livre, presente nas amostras envelhecidas e não envelhecidas, é exposto na Figura 6.10. Existe um aumento significativo do FCR em todas as amostras envelhecidas da cobertura do cabo que pode ser uma evidência da ineficiência de antioxidantes utilizados na formulação da cobertura dos cabos cobertos em XLPE. Além disso, se o ar estiver presente e os antioxidantes forem ineficazes ou distribuídos de forma não homogênea na matriz de XLPE, o radical polietileno será oxidado para formar oxigênio contendo radicais, que terão maior FRC. Os resultados obtidos pelas medições de ESR identificaram a presença de radicais livres, tanto em amostras envelhecidas como nas não envelhecidas, demonstrando que as isolações não foram submetidas a um tratamento adequado para saturar a FRC que causa a oxidação da matriz do polímero.



**Figura 6.10 - Concentração de radicais livres na amostras de isolamento dos cabos I, II, III, IV e V. Os valores das amostras não envelhecidas estão em preto e das amostras envelhecidas em cinza.**

Supondo que os radicais detectáveis não estão na fase amorfa do polímero, pode-se deduzir a migração dos radicais das fases cristalinas para a amorfa, onde há oxigênio disponível, facilita a oxidação do polímero. Assim, a espessura das lamelas desempenha um papel muito importante no nível de predisposição à oxidação do polímero. Observou-se que todas as amostras de XLPE ensaiadas exibiram um nível elevado de oxidação, que pode também ser decorrente da espessura das lamelas. De fato, nas isolações em XLPE analisada está presente o sinal dos radicais macroalquila na fase cristalina e, com base nas dimensões das lamelas que podem facilitar a migração dos macro-radicaís alquila para fase amorfa, explica-se o aumento na taxa de oxidação da isolação XLPE. No entanto, são necessárias mais investigações para a obtenção de uma maior compreensão sobre a natureza e o papel dos radicais alquila e alil nos cabos protegidos de XLPE.

### 6.3. TERMOGRAVIMETRIA (TG) E TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG)

As análises termogravimétricas (TG e DTG), consoante estão demonstradas através das Figura 6.11 a 6.20, foram realizadas com Analisador Térmico Perkin Elmer modelo

TGA7/DTA7, em intervalo de temperatura de 25 - 600°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C / min com a detenção de 1,0 min a 25°C sob atmosfera de ar a 40 mL.min<sup>-1</sup>.

Devido à natureza orgânica, os polímeros têm uma estabilidade térmica limitada. Na eventualidade de um curto-circuito ou outras avarias, a temperatura do sistema de cabo pode tornar-se muito alta. A estabilidade térmica do material polimérico é, portanto, uma consideração importante na seleção de um cabo. O efeito do envelhecimento sobre o comportamento da decomposição térmica da cobertura dos cabos é mostrado nas Figura 6.11 até 6.20.

A partir da análise (TG), aplicada ao cabo I, conclui-se que a temperatura de decomposição da isolação do mesmo não se alterou de forma significativa para as amostras não envelhecida e envelhecida. Analisando as curva de DTG (Figura 6.12) e TG (Figura 6.11), pôde-se observar que houve apenas uma diminuição de aproximadamente 25°C na temperatura de decomposição do polímero.

Verificando as curva de TG (Figura 6.13) e DTG (Figura 6.14), constata-se que a amostra do cabo II não envelhecida degrada em uma única etapa com início a aproximadamente 270°C e terminando em torno de 280°C, com uma perda de massa total de 90-95%. Para a amostra envelhecida deste cabo, houve uma perda de aproximadamente 85% da massa na mesma faixa de temperatura da amostra não envelhecida e houve também duas outras perdas de massa, que podem ser melhor visualizadas na curva de DTG, e que ocorreram às temperaturas de 390 e 425°C.

A análise da TG (Figura 6.15) e da DTG (Figura 6.16) indica que a estabilidade térmica da amostra envelhecida do cabo III foi inferior à da não envelhecida. A amostra envelhecida se decompõe em três fases, quais sejam: na primeira, ocorre uma pequena perda a 250°C; na segunda, a maior parte da sua massa (~78%) a 300°C e, finalmente, na terceira, o restante da massa é decomposta a 325°C. Com relação à amostra não envelhecida, ela perde sua massa também em três fases, sendo a primeira na mesma temperatura e a as outras duas a temperaturas superiores, decompondo-se, por completo, à 440°C.

Os passos de perda de massa dos cabos IV e V (Figura 6.17 até Figura 6.20) ocorrem em ritmo mais lento e em diversas etapas, iniciando-se também a temperaturas de aproximadamente 250°C e se decompondo completamente a temperaturas superiores a 400°C

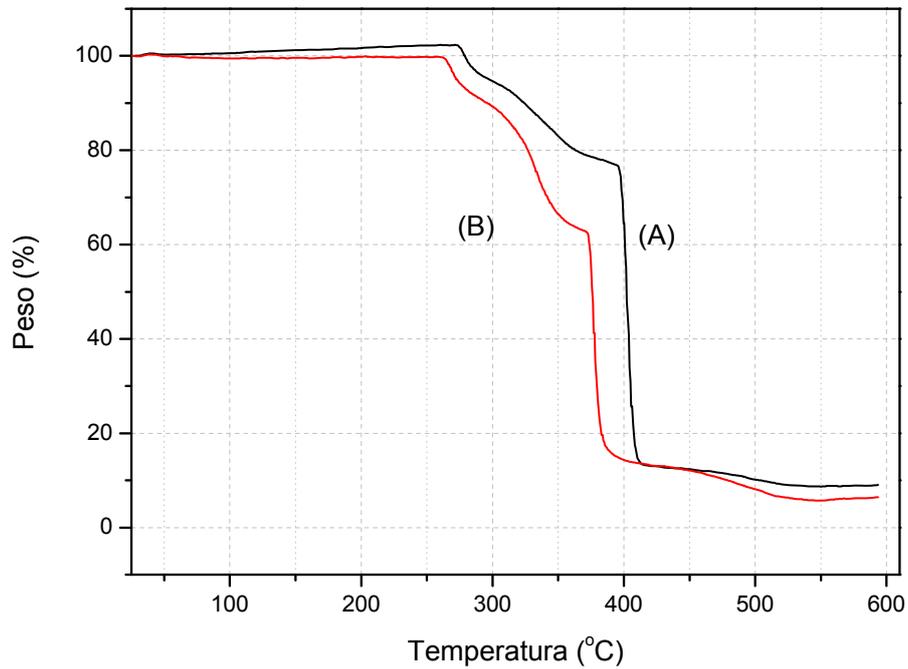


Figura 6.11 - Termo-gravimetria da isolamento do cabo I. A curva (A) é do cabo não envelhecido e a curva (B) é do cabo envelhecido.

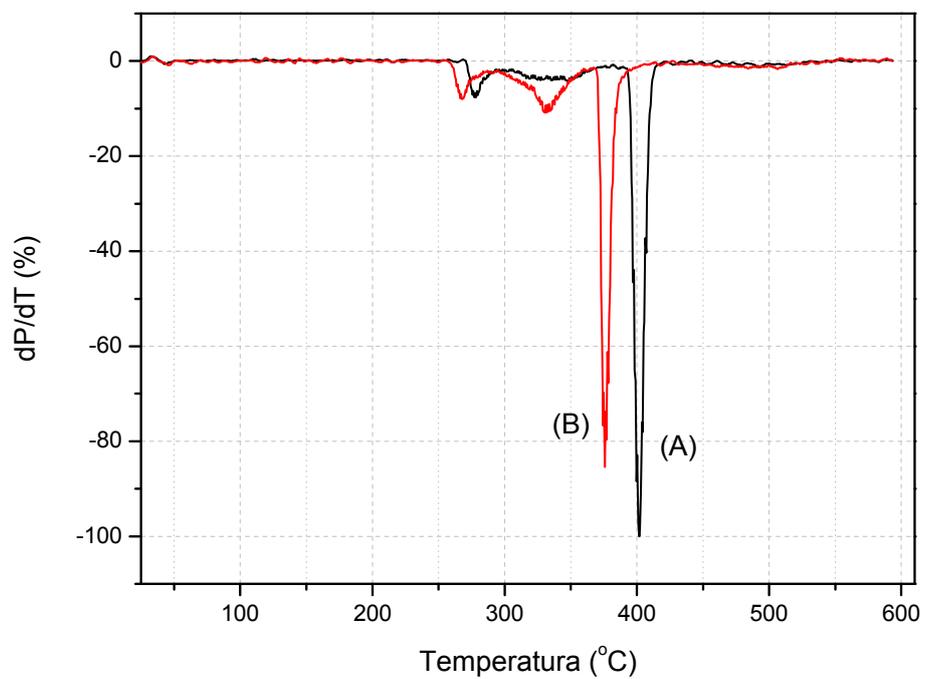


Figura 6.12 - Termo-gravimetria derivada da isolamento do cabo I. A curva (A) é do cabo não envelhecido e a curva (B) é do cabo envelhecido.

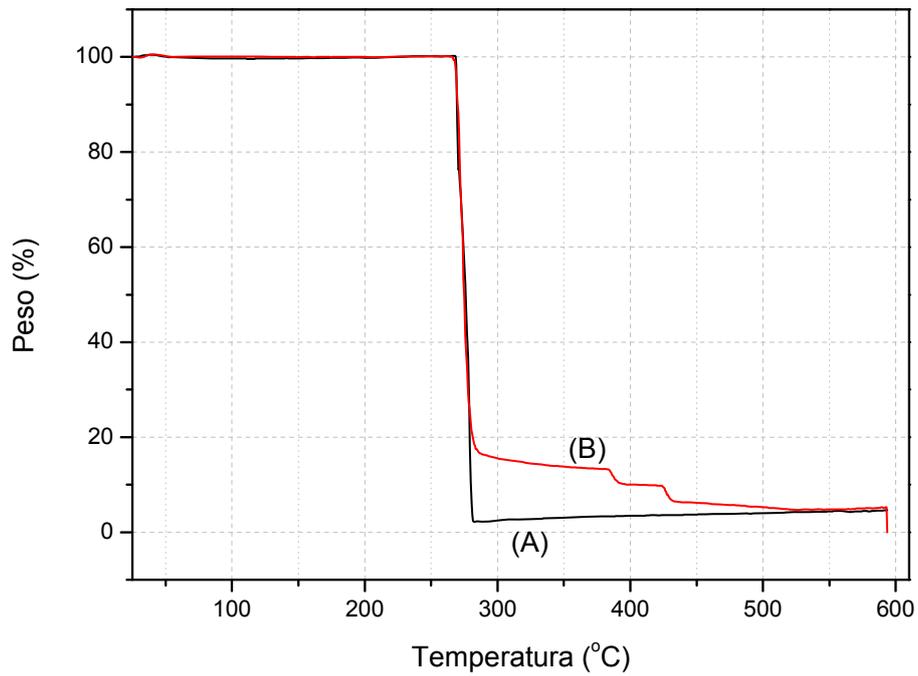


Figura 6.13 - Termo-gravimetria da isolação do cabo II. A curva (A) é do cabo não envelhecido e a curva (B) é do cabo envelhecido.

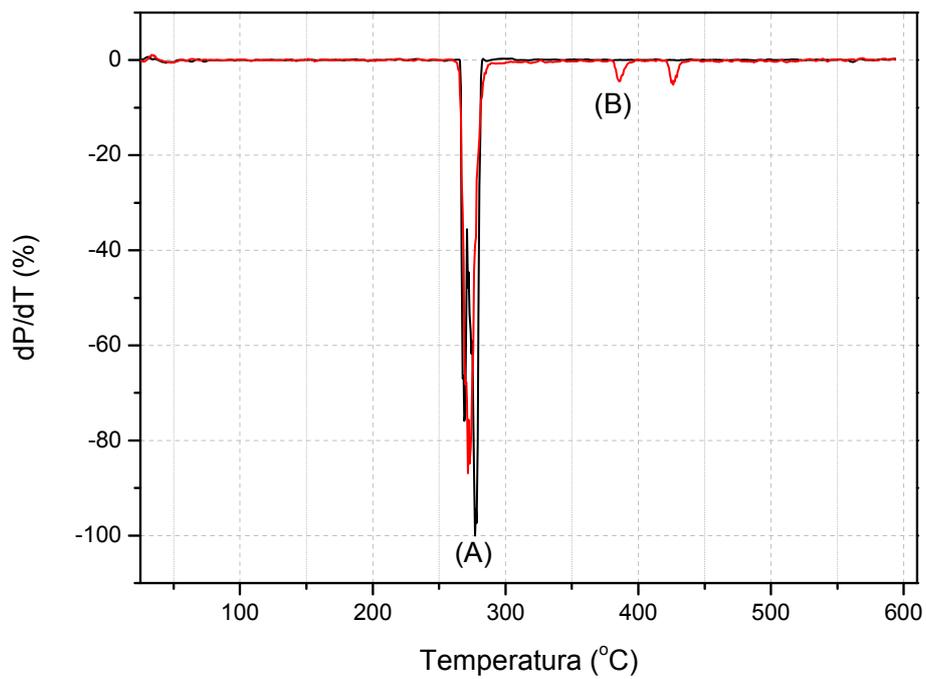


Figura 6.14 - Termo-gravimetria derivada da isolação do cabo II. A curva (A) é do cabo não envelhecido e a curva (B) é do cabo envelhecido.

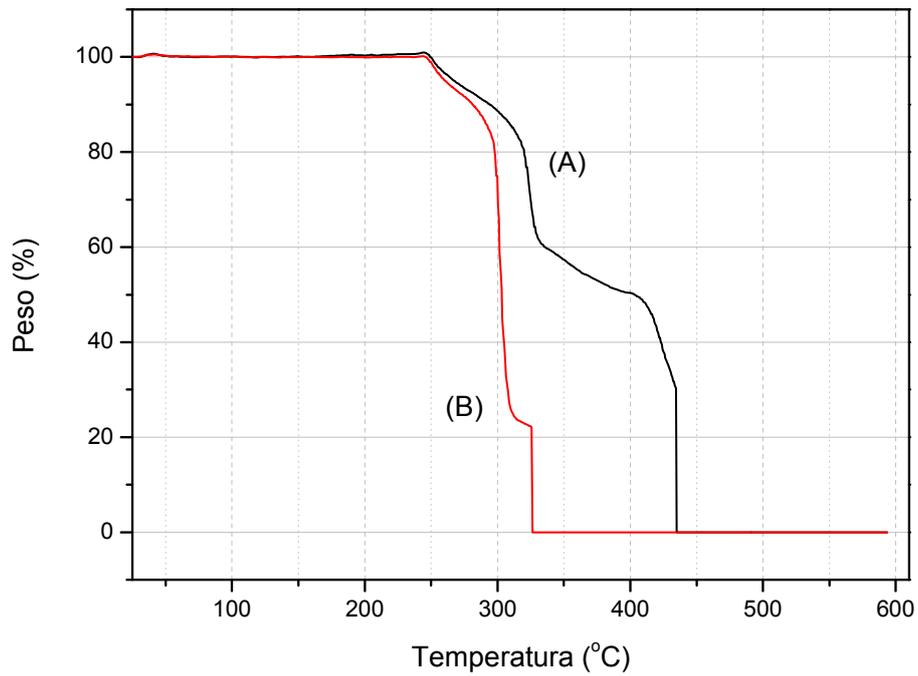


Figura 6.15 - Termo-gravimetria da isolação do cabo III. A curva (A) é do cabo não envelhecido e a curva (B) é do cabo envelhecido.

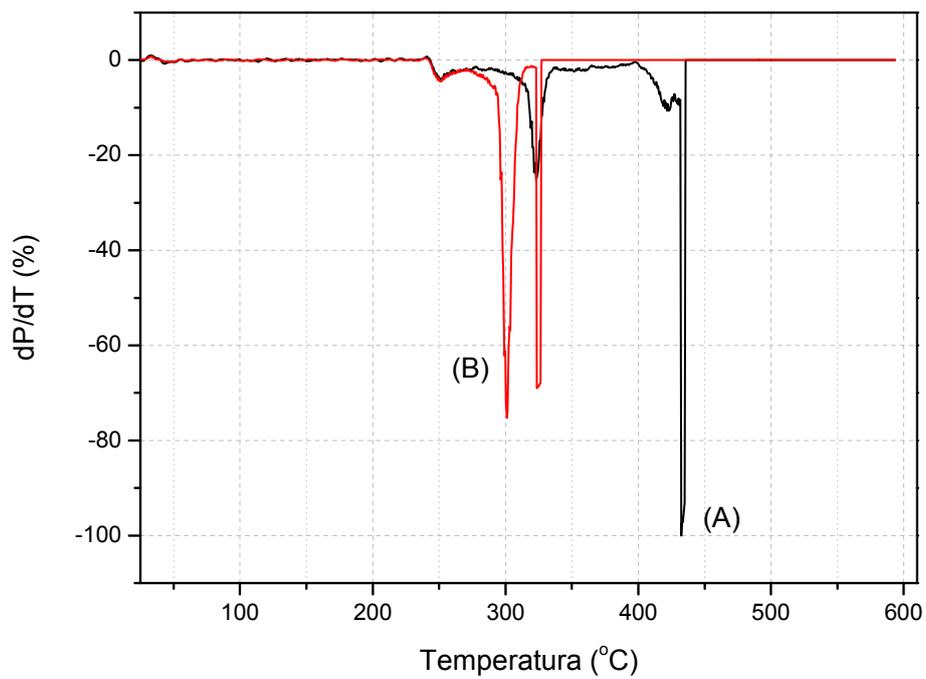


Figura 6.16 - Termo-gravimetria derivada da isolação do cabo III. A curva (A) é do cabo não envelhecido e a curva (B) é do cabo envelhecido.

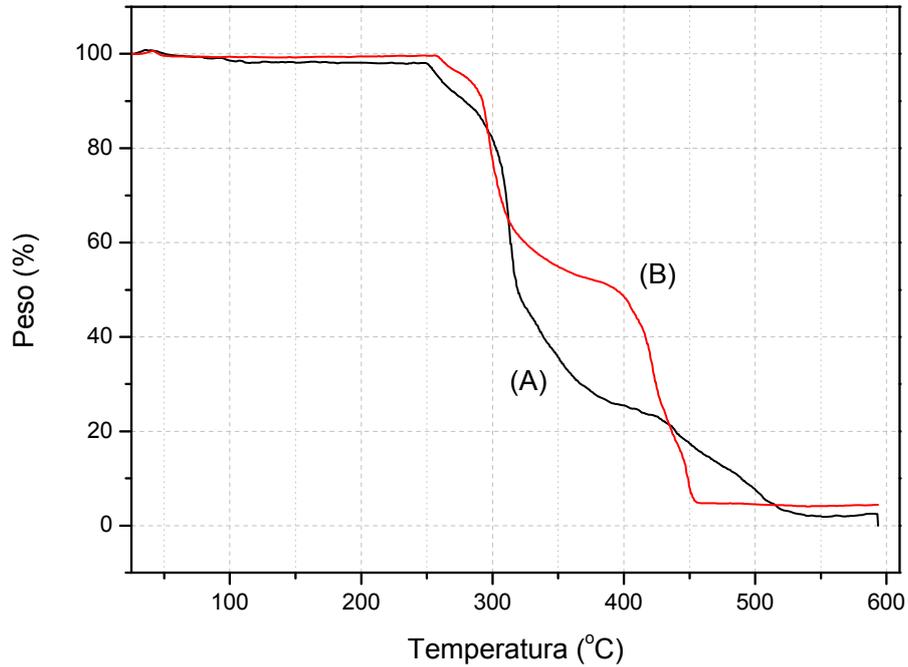


Figura 6.17 - Termo-gravimetria da isolação do cabo IV. A curva (A) é do cabo não envelhecido e a curva (B) é do cabo envelhecido.

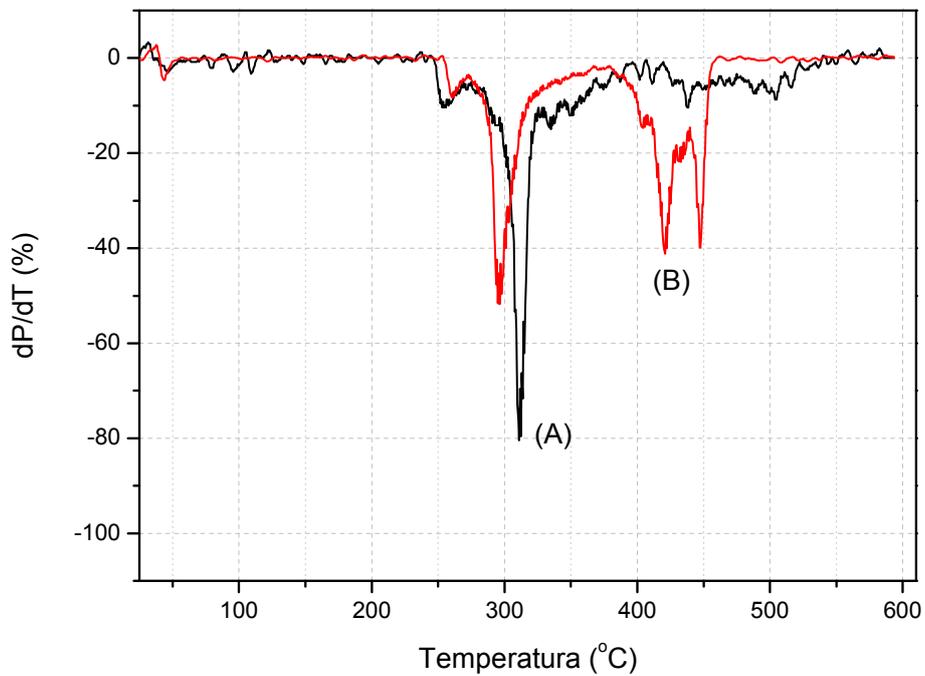


Figura 6.18 - Termo-gravimetria derivada da isolação do cabo IV. A curva (A) é do cabo não envelhecido e a curva (B) é do cabo envelhecido.

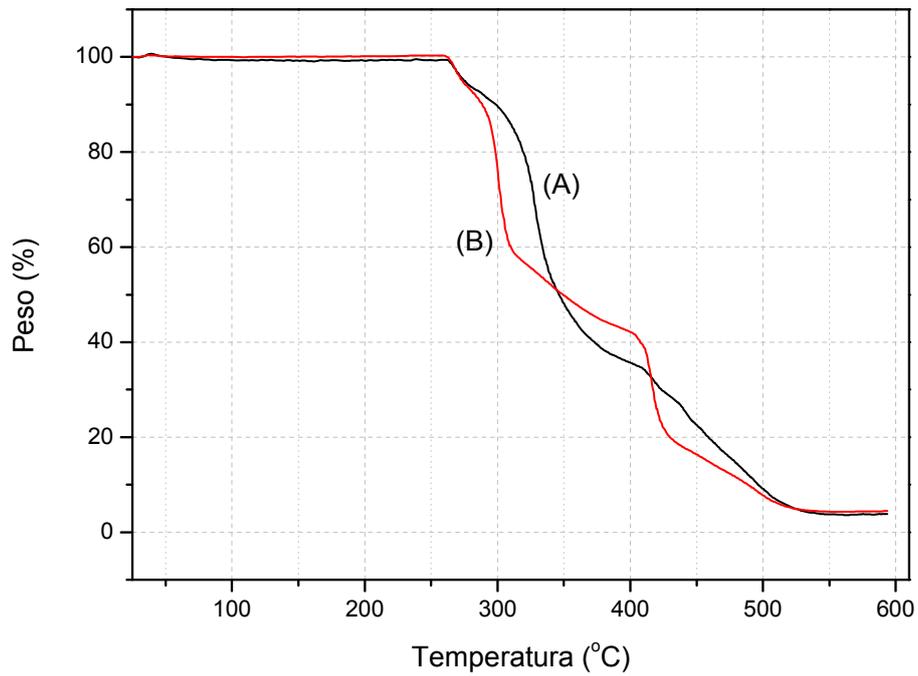


Figura 6.19 - Termo-gravimetria da isolação do cabo V. A curva (A) é do cabo não envelhecido e a curva (B) é do cabo envelhecido.

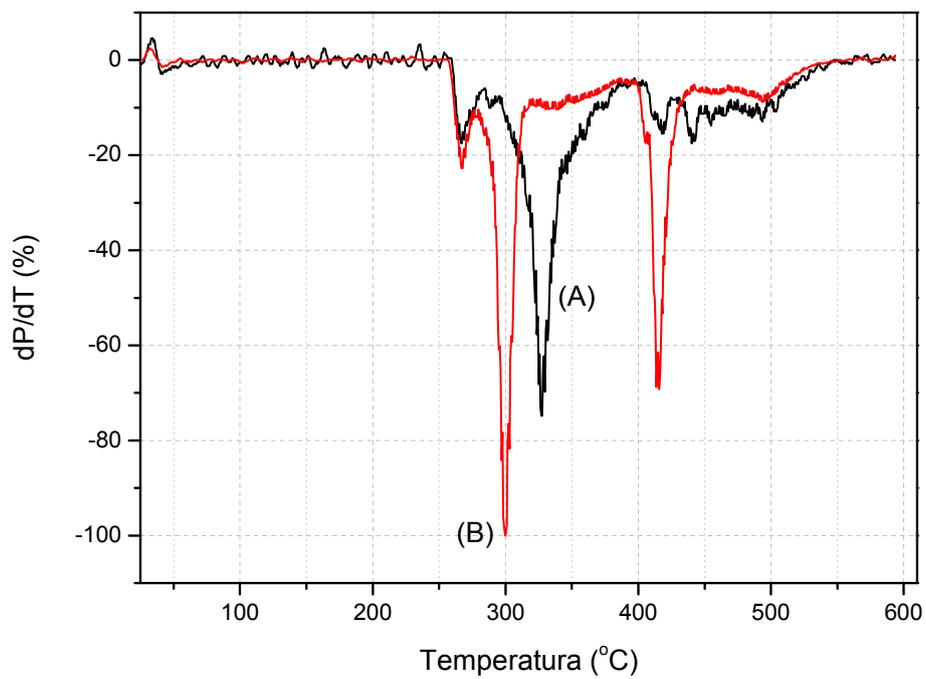


Figura 6.20 - Termo-gravimetria derivada da isolação do cabo V. A curva (A) é do cabo não envelhecido e a curva (B) é do cabo envelhecido.

Em geral, os resultados demonstram que a estabilidade térmica das amostras de isolamento em XLPE envelhecidas, com relação a todos os cabos, é menor do que a das amostras não envelhecidas. Também é perceptível que todas elas, envelhecidas, ou não, são estáveis termicamente somente até uma temperatura de aproximadamente 250°C o que não representa uma melhoria devido à reticulação do material.

O conteúdo inorgânico das amostras I, IV, V varia entre cerca de 5% a 10%. Não foi observado nenhum conteúdo inorgânico na isolamento XLPE dos cabos II e III. Os resultados sugerem que a estabilidade térmica do XLPE aparentemente não foi aumentada significativamente por meio da reação de reticulação industrial, promovida pelos fabricantes brasileiros, já que os cabos analisados iniciaram sua degradação em temperaturas próximas de 250°C

Com exceção da amostra II, todos os cabos de XLPE apresentaram fraco desempenho em relação à sua estabilidade térmica após o processo de envelhecimento. As amostras dos cabos I, III, IV e V, mesmo não envelhecidas, não apresentaram um bom comportamento térmico, por sofrer decomposição em vários estágios, indicando uma grande heterogeneidade de material sobre o processo de reticulação ou composição química.

A segunda fase de decomposição, observada em amostras de XLPE envelhecidas, ou não, atinentes aos cabos I, III, IV e V, pode ser associada com as unidades oxidadas durante o processamento por parte dos fabricantes e por ensaios de envelhecimento, respectivamente. Estas unidades têm uma alta estabilidade térmica e não são afetadas pelo oxigênio até que altas temperaturas são atingidas. Na realidade, os resultados de TG sugerem que as propriedades térmicas das isolações XLPE limitam a temperatura de curto-circuito destes cabos, restringindo a sua aplicação em cabos de média tensão.

#### 6.4. CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DE VARREDURA (DSC)

A fim de conhecer o efeito do envelhecimento sobre a temperatura e o calor de fusão, bem como em relação à cristalinidade, foi procedida uma análise calorimétrica por DSC, cuja tecnologia permite a verificação de qualquer alteração das microestruturas internas das amostras de XLPE envelhecidas, ou não. O envelhecimento pode provocar a cisão de cadeia e reações de oxidação que causam algumas mudanças na posição e na forma dos picos associados com o calor de fusão do isolamento XLPE. Os termogramas de DSC, obtidos das amostras não envelhecidas e envelhecidas da isolamento em XLPE, são apresentados nas Figura 6.21 a Figura 6.25.

Neste trabalho, a cristalinidade das amostras de XLPE foi avaliada em um DSC 7 Calorimeter Perkin Elmer. As amostras foram aquecidas de 20°C a 300°C a uma taxa de aquecimento de 20°C/min, as amostras foram mantidas a 150°C por 3 minutos, para eliminar a memória térmica. Em seguida, foram arrefecidas para 20°C a uma taxa de 20°C/min, e as duas curvas exotérmicas e endotérmicas foram registradas em função da temperatura. Um valor de entalpia de 290 Jg<sup>-1</sup> foi definido como o valor de fusão do PE 100% cristalino para calcular a cristalinidade das amostras a partir das entalpias de fusão. Todas as medições de DSC foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio 40 mL/min. O instrumento foi calibrado com um padrão Indium.

As temperaturas de fusão da isolação dos cabos cobertos em XLPE situaram-se em torno de 120°C e não foram verificadas diferenças significativas entre o ponto de fusão das amostras de XLPE não envelhecidas e envelhecidas. O envelhecimento parece não afetar a temperatura de fusão do isolamento XLPE. No entanto, observou-se que o envelhecimento provoca uma diminuição na intensidade, bem como o alargamento do pico correspondente ao calor de fusão. De acordo com [45] esta ampliação indica a presença de pequenos segmentos de cadeia resultante a partir da cisão de ligação na cadeia principal das macromoléculas de XLPE, provavelmente associado ao processo oxidativo.

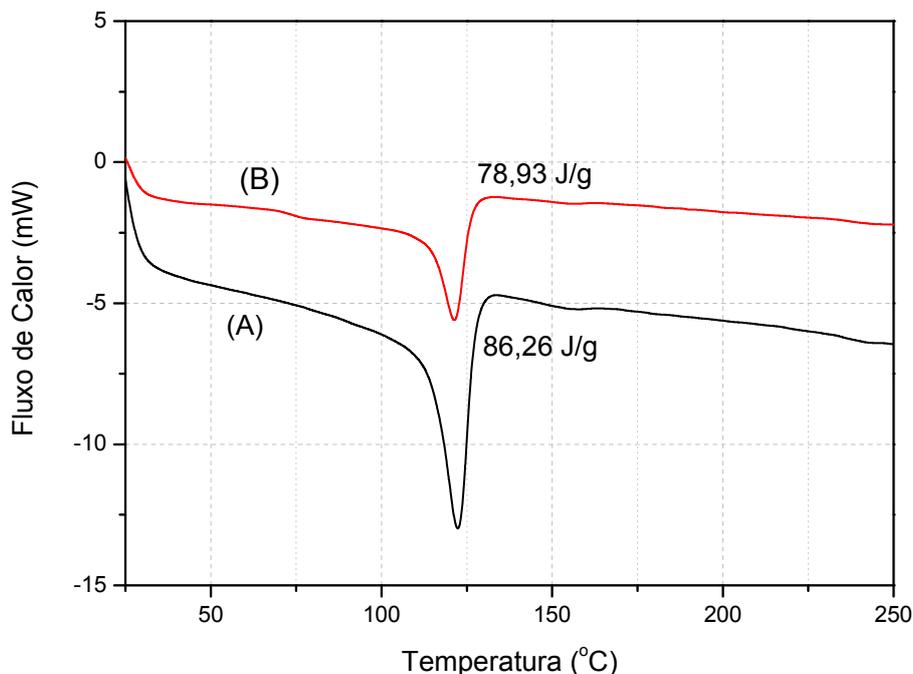


Figura 6.21 - DSC da isolação do cabo I. A curva (A) é do cabo não envelhecido e a curva (B) é do cabo envelhecido.

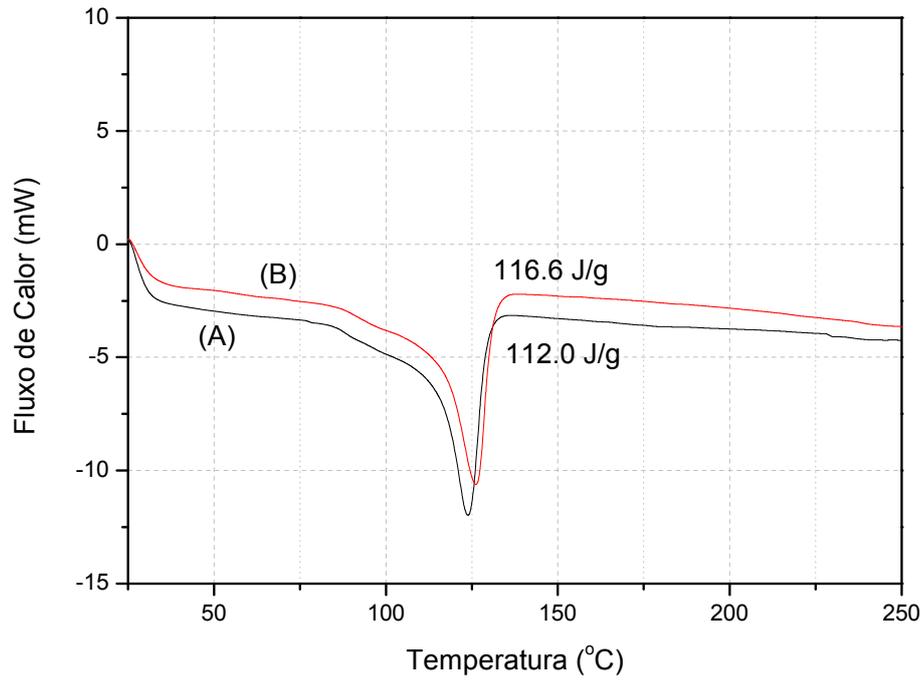


Figura 6.22 - DSC da isolação do cabo II. A curva (A) é do cabo não envelhecido e a curva (B) é do cabo envelhecido.

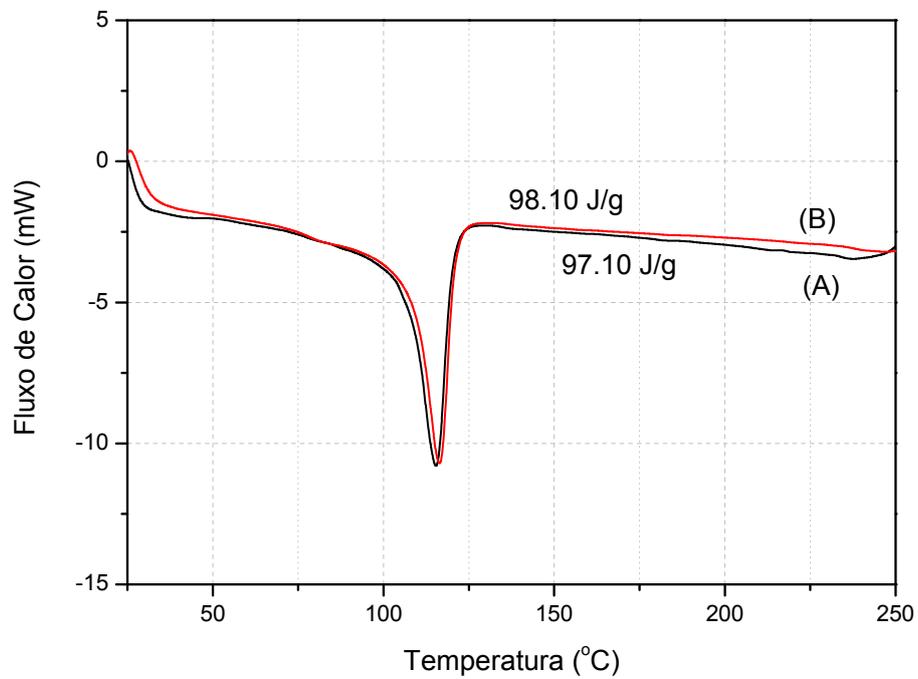


Figura 6.23 - DSC da isolação do cabo III. A curva (A) é do cabo não envelhecido e a curva (B) é do cabo envelhecido.

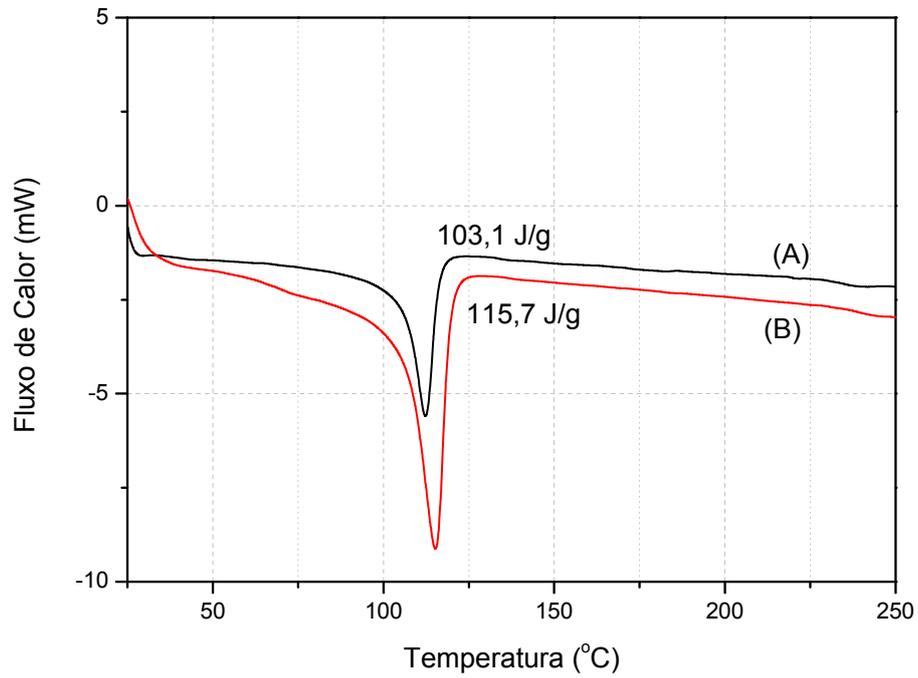


Figura 6.24 - DSC da isolação do cabo IV. A curva (A) é do cabo não envelhecido e a curva (B) é do cabo envelhecido.

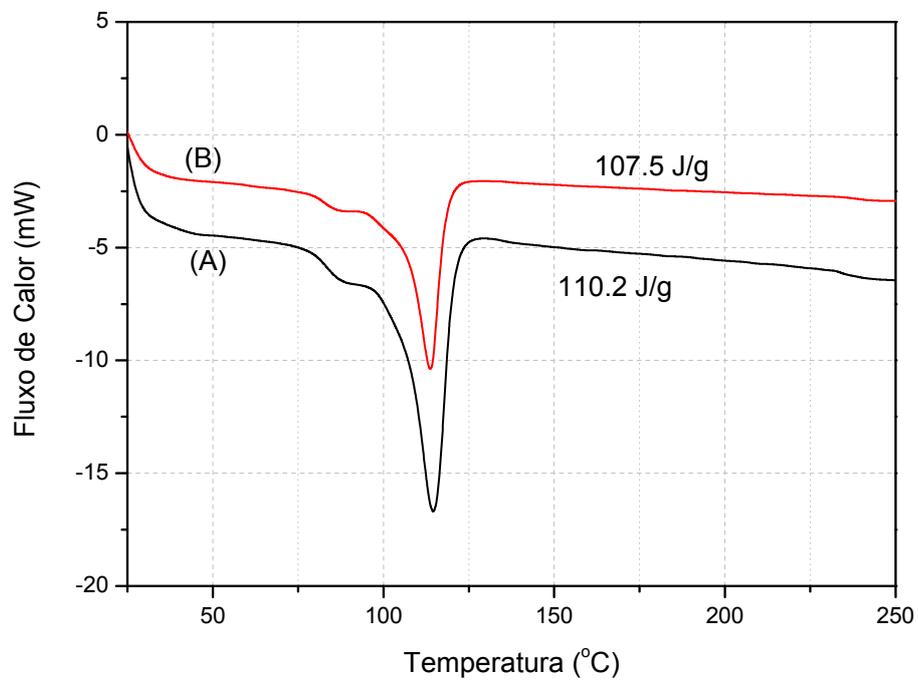
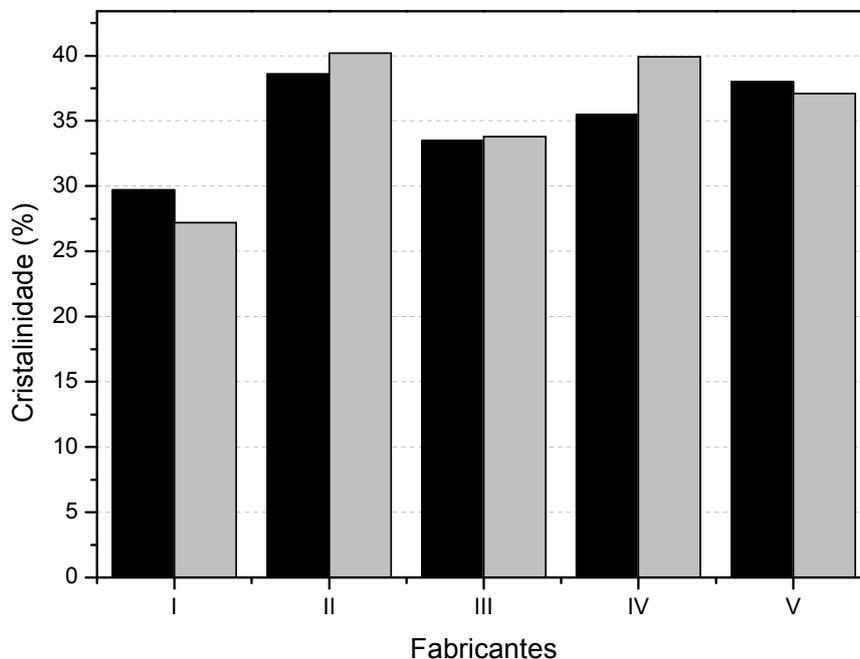


Figura 6.25 - DSC da isolação do cabo V. A curva (A) é do cabo não envelhecido e a curva (B) é do cabo envelhecido.

O grau de cristalinidade de cabos XLPE envelhecidos, ou não, está representado em gráfico, consoante a Figura 6.26.

Os cabos de XLPE, que foram submetidos à análise e que estão disponíveis no mercado, apresentaram regularmente uma mesma cristalinidade, embora duas amostras envelhecidas, extraídas dos cabos I e V, tiveram a cristalinidade cerca de 3% menor do que as não envelhecidas. A cristalinidade das amostras dos cabos II e IV, envelhecidas, é maior em cerca de 2 e 5%, respectivamente, do que as dos cabos não envelhecidos, provavelmente como resultado do aumento da mobilidade dos cristais lamelares. O papel da cristalização neste fenômeno indica que, durante o envelhecimento, uma fração do polímero parece ser cristalizada apenas pelo ciclo de aquecimento e do arrefecimento induzido pelo processo de envelhecimento [46]. Os cristais cultivados a temperaturas mais baixas, durante o arrefecimento, podem induzir a uma grande variedade de espessura lamelar e a uma imperfeição considerável. A variação local da espessura lamelar pode ocorrer e ser mais propícia no polietileno reticulado por causa de oscilações locais da densidade de reticulação.



**Figura 6.26 - Grau de cristalinidade das amostras de isolamento dos cabos I, II, III, IV e V. Os valores das amostras não envelhecidas estão em preto e das amostras envelhecidas em cinza.**

## 6.5. MEDIÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO

Para analisar os efeitos do envelhecimento elétrico no isolamento dos cabos XLPE, foram realizadas medições sistemáticas dos ângulos de contato entre as superfícies de amostras de XLPE, não envelhecidas e envelhecidas, e gotas de água de 10  $\mu\text{L}$ . Os ângulos de contato foram medidos no lado externo das amostras de XLPE. As amostras foram postas em um Goniômetro de Ângulo de Contato, conectado a um analisador de imagem, e as mensurações foram efetuadas com água deionizada de condutividade a 100  $\mu\text{S}$ . Com vistas a se obter um ângulo de contato médio, foram utilizadas, no mínimo, 10 medidas.

A Figura 6.27 ilustra as formas das gotas de água colocadas sobre a amostra de XLPE não envelhecida e envelhecida do fabricante IV. Os resultados indicam claramente que houve um aumento acentuado na hidrofiliicidade da superfície da amostra IV, que havia sido envelhecida anteriormente em laboratório. Este efeito resulta dos processos de oxidação durante o envelhecimento, que torna a superfície mais hidrofílica.

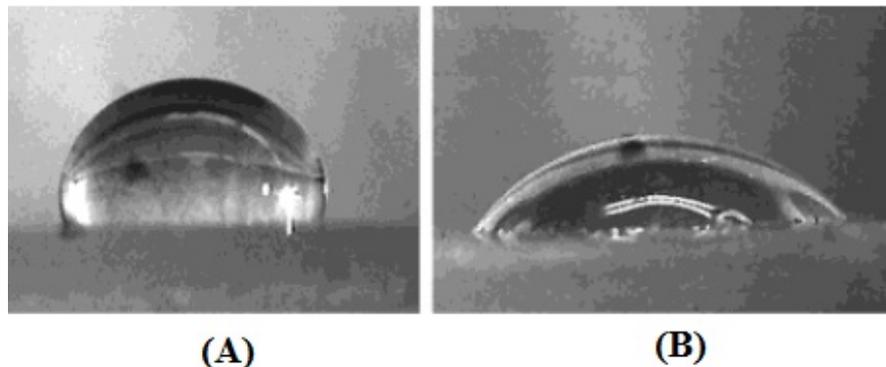
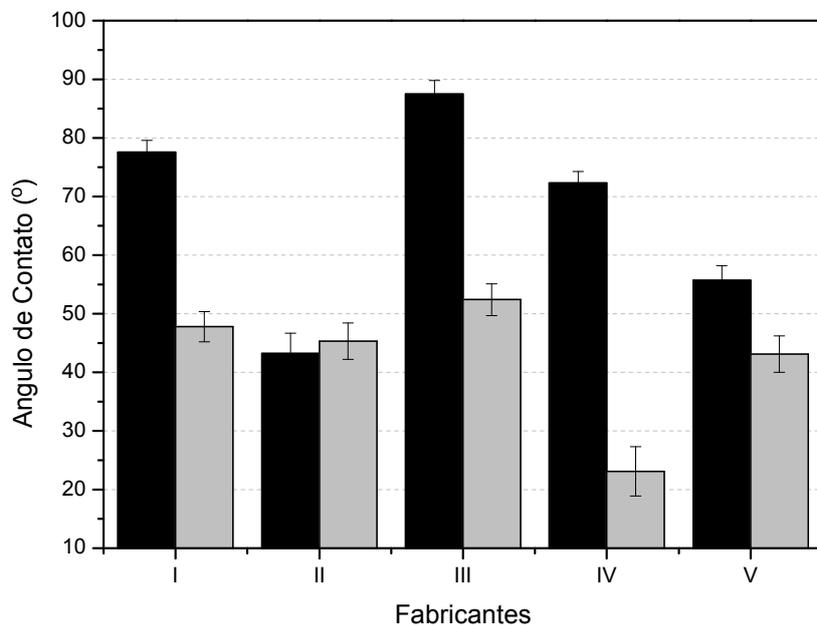


Figura 6.27 - Gotas de água (10  $\mu\text{L}$ ) sobre a superfície não envelhecida (A) e envelhecida (B) da amostra do cabo IV.

A apuração dos ângulos de contato das amostras de XLPE, ou seja, do seu grau angular entre a superfície de cada peça e a tangente inicial da curva da gota de água, baseou-se em imagens, semelhantes às da Figura 6.27, a partir das quais foram obtidos os valores do diâmetro da base da gota e de sua respectiva altura e, em seguida, aplicados na equação 5.3.

A partir de imagens semelhantes à da Figura 6.27, é que se procedeu à medição do ângulo de contato, ou seja, do grau angular entre a superfície de XLPE e a tangente inicial da curva da gota de água.

A Figura 6.28 expõe, em gráfico, os valores das medidas dos ângulos de contato para as amostras de XLPE não envelhecidas e envelhecidas. Todas as não envelhecidas apresentaram ângulos de contato menores do que 90°, indicando um caráter hidrofílico para o grupo, possivelmente decorrente da oxidação durante o processamento do polímero. Após o envelhecimento, o ângulo de contato diminuiu fortemente para valores inferiores a 50°, o que revela a presença de uma superfície altamente hidrofílica. A elevação da hidrofilicidade das amostras envelhecidas de PEX pode ser resultante do aumento de grupos funcionais de oxigênio que contribuem para o processo de oxidação do material. Os resultados parecem ser consistentes com as espectroscopias de FTIR e medidas de MEV.

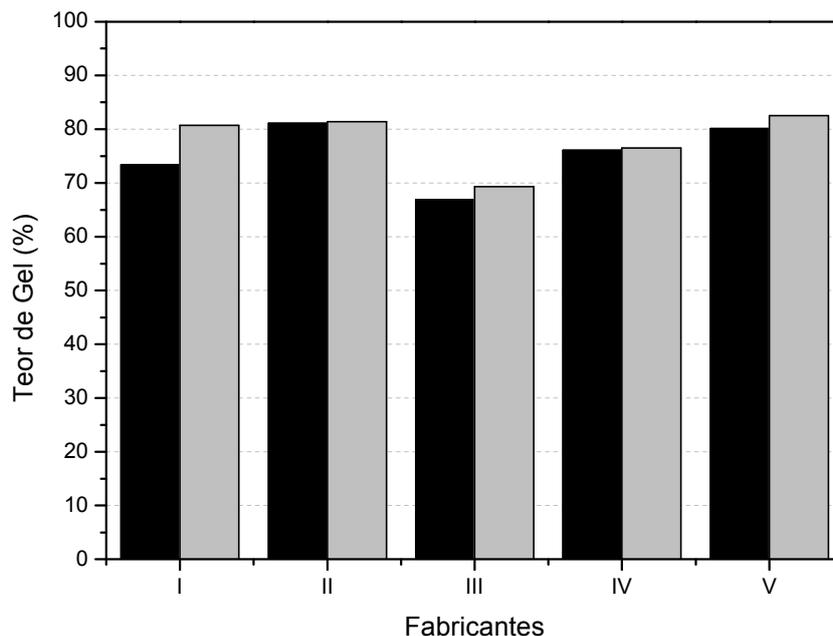


**Figura 6.28 - Ângulos de contato medidos para as amostras dos cabos I, II, III, IV e V. Os valores das amostras não envelhecidas estão em preto e das amostras envelhecidas em cinza.**

Embora os resultados dos cálculos do Índice de Oxidação das amostras IV, envelhecida e não envelhecida, possam ser considerados baixos, a sua superfície apresenta uma rugosidade elevada, se confrontada com as das demais amostras, quaisquer que sejam os cabos examinados. A mudança expressiva na morfologia da superfície da amostra envelhecida IV pode ser a responsável pelo efeito no ângulo de contato. Estudos anteriores concluíram que a molhabilidade é regida por dois fatores: o químico da superfície do sólido e do líquido, e o geométrico das superfícies sólidas [47].

## 6.6. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GEL

A determinação do teor de gel, permitiu verificar qual é a fração do polímero utilizada na cobertura dos cabos que está reticulada. Nos ensaios para esta finalidade, foram utilizadas amostras de aproximadamente 0,5 gramas. Elas foram envolvidas por uma tela de cobre estanhado mesh 100 com massa previamente medida. Em seguida, disposta na forma de um cartucho aonde a amostra de polietileno foi introduzida e o conjunto foi pesado. Depois, ele foi colocado dentro de um balão volumétrico contendo 100 mL de xileno (p.e. 139°C). A partir daí, o solvente foi aquecido a uma temperatura de aproximadamente 130°C durante 12 horas. Após este período, as amostras foram secadas até adquirir um peso constante em estufa a vácuo, com ciclos em estufa a 60°C, por 72 h. Com o término do ensaio, os conjuntos (tela+amostra) foram novamente pesados para se determinar qual a parcela de polietileno foi solúvel em cada uma das amostras. Os resultados obtidos no ensaio estão expostos na Figura 6.29.



**Figura 6.29 - Valores de teor de gel encontrados nas amostras de isolamento dos cabos I, II, III, IV e V. Os valores das amostras não envelhecidas estão em preto e das amostras envelhecidas em cinza.**

Em todas as amostras da cobertura dos cabos, o teor de gel revelou-se maior para os cabos envelhecidos, concluindo-se que eles não saíram completamente curados do sistema fabril. O cabo I foi o que apresentou maior diferença entre as modalidades examinadas (envelhecidas e não envelhecidas), aumentando aproximadamente 7% no seu

teor de gel, o que conduz à percepção de que a sua cura foi concluída no ciclo de ensaio de envelhecimento. O cabo de número III, mesmo após um aumento de reticulação, decorrente do envelhecimento, ainda apresentou uma reticulação inferior a 70%.

Com os resultados dos ensaios, deduz-se que os cinco fabricantes, que tiveram seus produtos analisados no trabalho, não mantêm um controle, de forma eficaz, do processo de reticulação da cobertura dos cabos protegidos.

## 6.7. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE NEGRO DE FUMO E DE CARGAS MINERAIS

### 6.7.1. Determinação do Teor de Negro de Fumo e do Conteúdo Mineral

Para a determinação do teor de negro de fumo e das cargas minerais, presentes nas capas dos cabos elétricos, as amostras foram picotadas e submetidas ao ensaio de acordo com o procedimento descrito na norma ABNT NBR 7104.

O ensaio consiste basicamente na pesagem de aproximadamente um grama de amostra granulada e nas queimas do material orgânico em atmosfera inerte (nitrogênio) e do negro de fumo em atmosfera oxidante (ar). Os teores de negro de fumo e das cargas minerais (cinzas) são obtidos por gravimetria.

Os resultados dos teores de negro de fumo e das cargas minerais, média de duas determinações, bem como o respectivo desvio padrão, são apresentados na Tabela 6.1.

### 6.7.2. Identificação das Cargas Minerais

As cargas minerais foram identificadas com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV), com sonda de raio-X acoplada (EDX), através de análise qualitativa dos elementos químicos presentes no material residual obtido na queima do polímero, realizada na etapa anterior.

Na análise, foi incluída mais de uma amostra, de cada fabricante, e foi verificado que alguns dos elementos, presentes em uma amostra, não estavam presentes em outras do mesmo fabricante, o que induz ao pressuposto de que a matriz do polímero com seus aditivos não estão sendo suficientemente homogeneizados, havendo assim uma má dispersão de cargas no polímero.

A Tabela 6.1 apresenta os principais elementos químicos presentes nas cargas minerais encontrados nas cinco amostras de cabos analisadas.

**Tabela 6.1 – Teor de Negro de fumo / Teor de carga mineral / Cargas minerais encontradas**

Amostra	Teor de Negro de Fumo (%)	Carga Mineral (%)	Cargas Minerais Encontradas											
			Ti	Si	Ca	Al	Zn	Cu	Mg	S	Fe	Ni	Sn	Cr
Cabo I	< 0,10	1,82 ± 0,03	X	X	X	X	X	X	X					
Cabo II	< 0,10	1,04 ± 0,03	X	X	X	X	X	X						
Cabo III	< 0,10	0,45 ± 0,04	X	X	X	X	X	X		X				
Cabo IV	0,13 ± 0,03	1,39 ± 0,06	X	X	X	X	X	X	X		X			
Cabo V	0,30 ± 0,02	0,19 ± 0,04	X	X			X	X				X	X	X

Na análise do teor de negro de fumo, o cabo V foi o que apresentou a maior concentração do elemento em sua composição. No entanto, nele está a menor concentração de carga mineral. Os cabos I, II e III exibiram uma concentração ínfima de negro de fumo.

A presença de titânio (Ti) nas amostras é relacionada com os resíduos dos catalisadores de Ziegler-Natta utilizados no processo de polimerização.

Nas análises de cargas minerais, foi identificada a presença do elemento Silício (Si) em todas as amostras de coberturas de cabos protegidos. A generalização da presença deste elemento pode ser associada ao método de reticulação, que deve ser por silano, praticado por parte dos fabricantes. A reticulação, por silano, apesar de ser a tecnologia mais barata para ser implementada na linha de produção, é inadequada para a aplicação em cabos de média tensão, visto que, para uma reticulação homogênea, exige-se a necessidade de que a umidade consiga permear todo o polímero. À medida que a espessura da cobertura do cabo vai aumentando, com o aumento das classes de tensão, este método vai se tornando ainda mais ineficaz.

O alumínio foi encontrado nos cabos I, II, III, e IV e a sua presença na cobertura deles pode ser relativa à migração de partículas do condutor de alumínio ou da presença de alumina tri-hidratada que é um aditivo antichamas comumente utilizado em polímeros. Este aditivo é aplicado em materiais com temperatura de processamentos inferiores a 200°C, pois, na faixa de temperatura de 250-300°C, o hidróxido de alumínio se decompõe endotermicamente.

A presença do zinco pode ter alguma relação com a utilização de borato de zinco como antichamas e supressor de fumaça. No entanto, a presença de pigmentos à base de

zinco não é aconselhada para a utilização no polietileno, porque estes aceleram a oxidação [14].

A existência, nas amostras, do elemento magnésio (Mg) talvez seja devido ao aditivo de hidróxido de magnésio que tem a função de antichamas. Ele atua semelhantemente ao hidróxido de alumínio, divergindo, apenas, na temperatura de decomposição, que é superior, estando em torno de 330°C.

## 6.8. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A fim de verificar o estado da isolação dos cabos XLPE envelhecidos e dos não envelhecidos, as amostras dos materiais poliméricos foram observadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Um pedaço de 50 mm de cada cabo foi cortado helicoidalmente com uma espessura de 0,5 mm. A amostra foi, por pulverização catódica, revestida com ouro, e colocada em um suporte de alumínio com fita condutiva dupla face adesiva. Para a caracterização das superfícies XLPE, nos estados de envelhecidas e não envelhecidas, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura (Shimadzu SS550).

Supõe-se que, geralmente, durante a fabricação de cabos, a água, as impurezas e os produtos residuais da reticulação são alocados nas regiões amorfas do polímero. Se estas substâncias forem polares, o agrupamento pode ser feito em espaços vazios existentes. Às vezes, ocorrendo a supersaturação, por exemplo, vazios serão criados. Os vazios menores têm dimensões comparáveis às das regiões interlamelares, enquanto que os maiores têm diâmetros de vários micrômetros. Assim, os defeitos e impurezas acaso gerados, durante a produção da cobertura polimérica do cabo, podem provocar o aumento da intensidade do campo elétrico no local, bem como favorecerem as arborescências elétricas em água. Além disso, esses fatores aceleram o processo de envelhecimento da isolação do cabo e isto pode acarretar falhas iniciais e, conseqüentemente, uma vida mais curta do cabo PEX.

Fotomicrografias por MEV da isolação em PEX dos cabos comerciais não envelhecidos e envelhecidos são mostradas da Figura 6.30 a Figura 6.34.

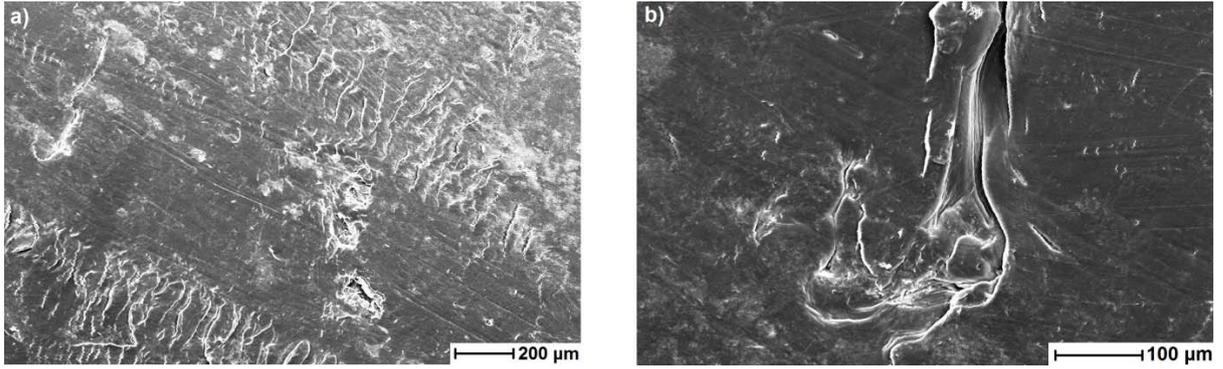


Figura 6.30 - MEV da amostra de isolamento do cabo I, não envelhecido (a) e, envelhecido (b).

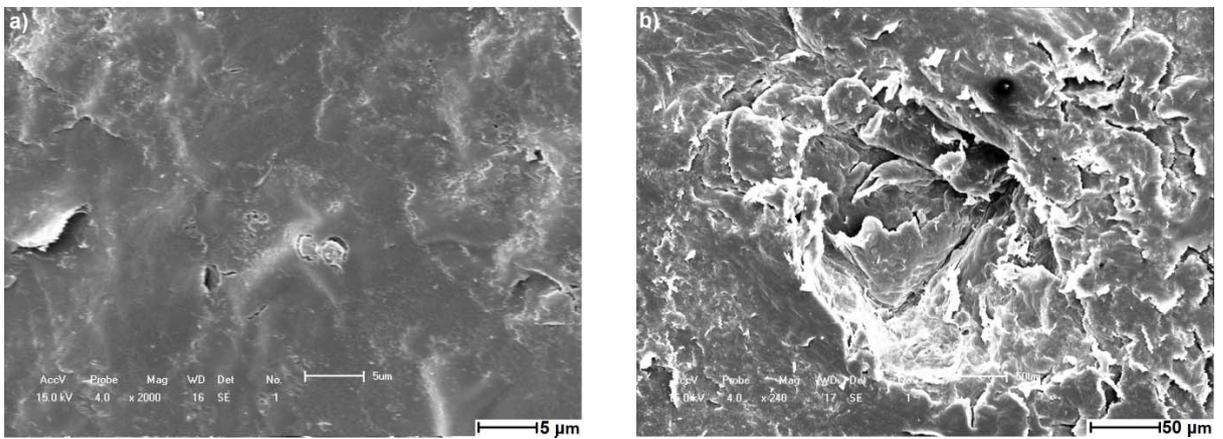


Figura 6.31 - MEV da amostra de isolamento do cabo II, não envelhecido (a) e, envelhecido (b).

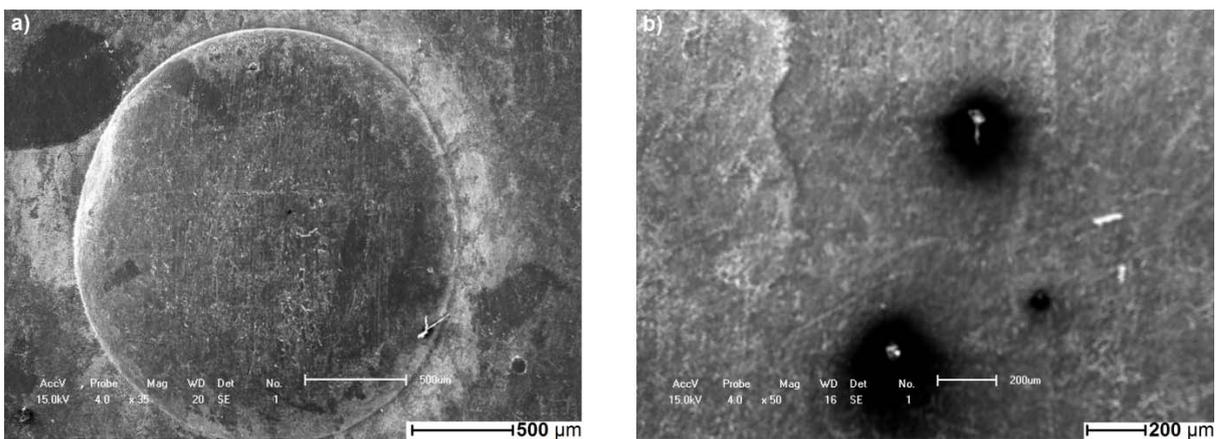


Figura 6.32 - MEV da amostra de isolamento do cabo III, não envelhecido (a) e, envelhecido (b).

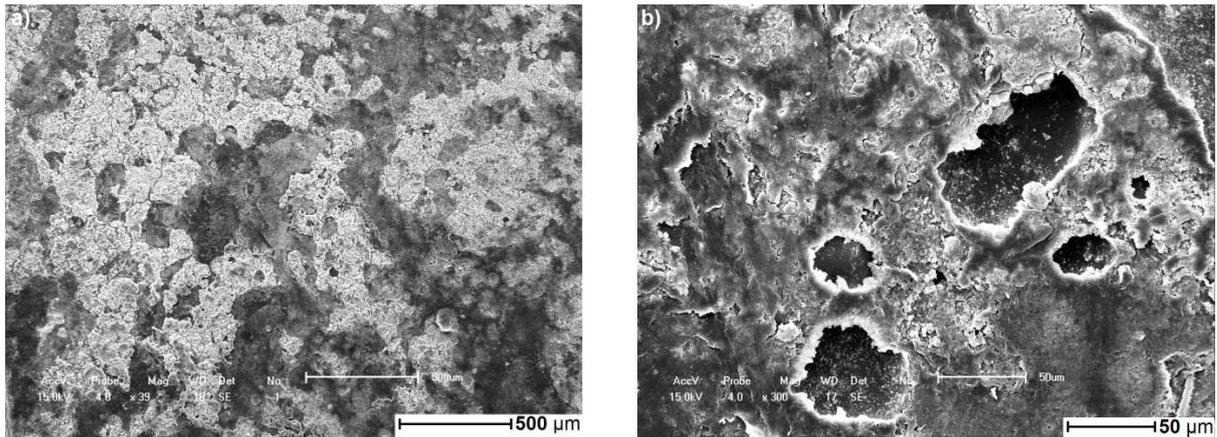


Figura 6.33 - MEV da amostra de isolamento do cabo IV, não envelhecido (a) e, envelhecido (b).

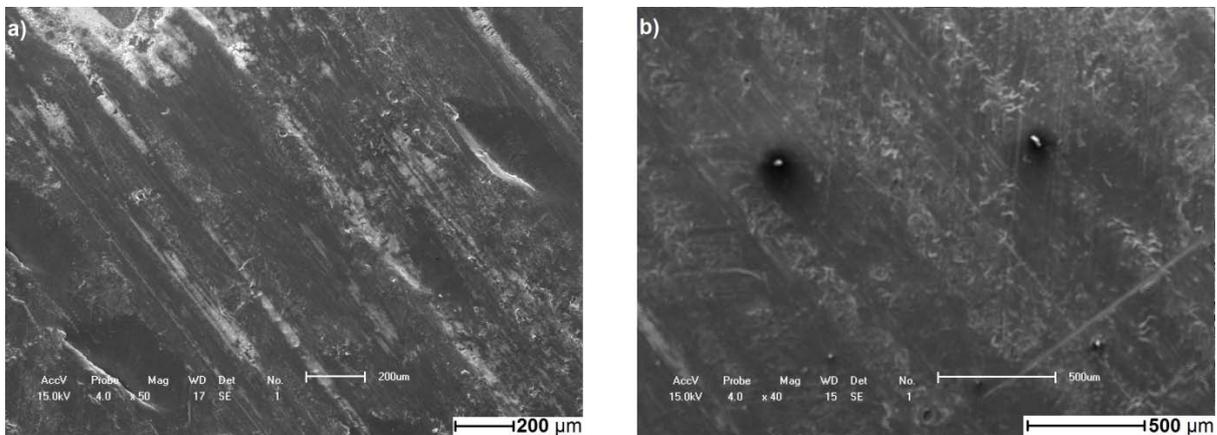


Figura 6.34 - MEV da amostra de isolamento do cabo V, não envelhecido (a) e, envelhecido (b).

Uma análise geral das micrografias revela a presença de defeitos, tais como, orifícios em duas amostras de isolamento, amostras III(b) e V(b), e bolhas em todas as amostras não envelhecidas que foram objeto do estudo. No caso das bolhas, salienta-se que elas podem estar associadas a gradientes de temperatura elevados durante o processo de fabricação de cabos cobertos. A amostra I, não envelhecida, apresentou um processo de erosão significativo na superfície do cabo.

A partir da análise do MEV, pôde-se observar que um grande número de orifícios estão presentes em todas as amostras de XLPE envelhecidas. Estes orifícios grandes podem ser atribuídos a vapor de água ou outros gases que se difundem para fora do isolamento XLPE, durante o envelhecimento, e podem ser uma consequência da grande quantidade de vapor de água dissolvida no isolamento durante a reticulação, em combinação com o procedimento de arrefecimento subsequente.

### 6.9. AQUECIMENTO DAS AMOSTRAS PARA REMOVER UMIDADE

Durante os ensaios foram realizadas secagens em estufa para remoção da umidade em seções dos cabos. No processo de secagem, ao atingir uma temperatura de aproximadamente 70°C, foi verificado que os cabos I, III e V tiveram o material de bloqueio, utilizado no interior dos condutores, extravasados. O processo de extravasamentos está apresentado na Figura 6.35, onde são visualizadas as seções dos cabos antes do aquecimento na parte superior da imagem e na parte inferior as seções dos cabos após o aquecimento.

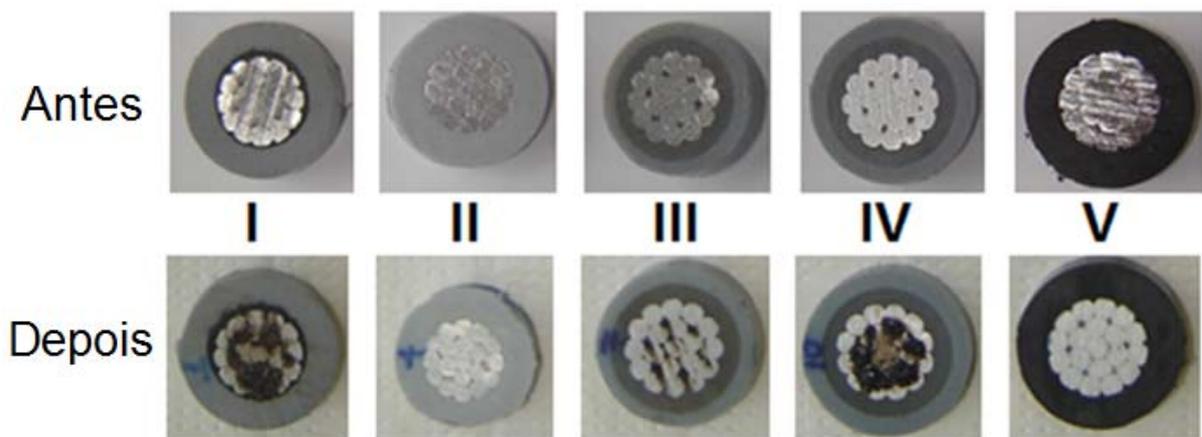


Figura 6.35 - Fotografias de seções dos cabos cobertos, antes e depois do extravasamento do material de bloqueio a 70°C.

O bloqueio utilizado entre os condutores tem a função de impedir que a água permeie os condutores, pois a presença de água no interior pode levar à falha prematura dos condutores. Constatou-se o extravasamento do material de bloqueio, que deveria suportar a temperatura de operação dos cabos de 90°C, na temperatura de 70°C. É verificado que o bloqueio utilizado pelos fabricantes encontra-se no estado fundido durante a operação dos cabos em campo e em laboratório, sendo assim, ele pode migrar para a isolação ocasionando falhas prematuras do cabo. A incoerência de extravasamento nos cabos II e V deve-se ao fato dos condutores de alumínio possuírem uma maior compactação, necessitando de pouca ou de nenhuma quantidade de bloqueio.

## **CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES**

No trabalho foi apresentado um conjunto de procedimentos que avaliam o controle de qualidade que é utilizado no processo de produção dos cinco fabricantes de cabos protegidos comerciais produzidos no Brasil. Foram diagnosticados problemas na microestrutura da cobertura dos cabos. O diagnóstico dos defeitos possibilita o aprimoramento da tecnologia aplicada na produção dos cabos protegidos.

O desenvolvimento deste trabalho possibilitou um aprofundamento dos estudos das falhas nas redes aéreas compactas, e também proporcionou um aprofundamento dos conhecimentos técnico sobre o processo de manufatura dos cabos cobertos.

O trabalho externa os problemas e propõe soluções para o controle de qualidade que atualmente é aplicado no processo de manufatura dos cabos cobertos em XLPE que são comercializados no Brasil. A interpretação dos resultados das análises físico-químicas, clama por concluir pela baixa qualidade dos cabos cobertos em XLPE que são fabricados e comercializados no país.

Nos ensaios de FTIR, ESR e nas medições de ângulo de contato foram encontrados indícios de oxidação nas amostras de cabos, mesmo antes do seu envelhecimento, indicando que, na fase de produção do polímero, ou na etapa de processamento, estão ocorrendo processos oxidativos indesejáveis.

Constatou-se o caráter hidrofílico dos cabos, que deveriam apresentar propriedades hidrofóbicas, que evitam a permeação de água nas paredes da isolação. A determinação do teor de gel das isolações propiciou a percepção de que os fabricantes de cabos não estão completando todo o processo de reticulação dos cabos ainda na indústria, concluindo-se que estes permanecem reticulando em campo durante os ciclos térmicos de operação.

As microscopias eletrônicas de varredura (MEV) constataram a existência de bolhas e orifícios na isolação dos cabos. Com relação às bolhas, deduz-se que elas podem estar associadas a gradientes de temperatura elevados durante o processo de fabricação de cabos cobertos. As bolhas podem ser evitadas com uma curva de temperatura de resfriamento adequada e com a redução da temperatura de processamento dentro dos limites permissíveis.

Na identificação de cargas minerais foi encontrado silício em todas as amostras, sendo mais um início da utilização do processo de reticulação por silano. O processo de reticulação por silano, utilizado por alguns fabricantes de cabos, é um método inadequado para a utilização em cabos de média e alta tensão.

O material do bloqueio utilizado nos condutores não é adequado para a aplicação a que se propõe, pois este se funde à temperatura de aproximadamente 70°C, enquanto que a temperatura de operação dos cabos é de aproximadamente 90°C. Foi constatado que na temperatura de operação, o material de bloqueio encontra-se no estado fundido.

O alto índice de falhas encontradas nos ensaios de compatibilidade dielétrica, associado às análises de material, indicou que os cabos protegidos analisados não resistirão à combinação dos estresses de calor, umidade e tensão elétrica presentes na operação em campo e terão sua vida útil reduzida.

Os dados obtidos nas análises do material da cobertura do cabo indicam que o processo de controle de qualidade, que deveria ser aplicado no processo fabril dos cabos protegidos, não está sendo aplicado adequadamente. Logo, as empresas de transmissão e distribuição de energia elétrica deveriam ser mais rigorosas no processo de aquisição dos cabos protegidos.

As falhas que os cabos apresentaram envolve diretamente a sociedade brasileira, pois as concessionárias de energia elétrica do Brasil investem milhões de reais por ano na tecnologia de redes compactas e todo prejuízo devido à redução da vida útil dos equipamentos e cabos das redes elétricas é repassado ao consumidor no período de reajuste das tarifas de energia.

### 7.1. SUGESTÃO PARA PESQUISAS FUTURAS

A título de sugestão para pesquisas futuras, são propostos os seguintes trabalhos:

- análise da cobertura de cabos cobertos produzidos em outros países, que não utilizam polietileno reticulado em sua cobertura comparando com a tecnologia empregada no Brasil para que se possam propor soluções para os cabos nacionais;
- análise do material utilizado no bloqueio dos condutores de cabos nacionais e avaliar qual seria o impacto em substituí-lo por uma melhor compactação dos condutores de alumínio, comparar com a tecnologia que é empregada em outros países e propor uma solução para o problema.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] RAIKOS, G. **Development of the Hendrix Polyethylene Pin Type Insulator**. ECNE T&D Committee Meeting No. 67.
- [2] Nobrega, A. M. ; Hilsdorf, E. R. ; Martinez, M. L. B. ; Wanderley Neto, E. ; Diniz, A. M. M. ; Nunes, A. A. . **Utilização de Isoladores Cerâmicos Tipo Pilar Sólido em Redes Compactas**. XX SENDI Seminário Nacional de Distribuição de Energia Elétrica, 2012. Rio de Janeiro.
- [3] Nóbrega, A. M. **Estudo das Redes Aéreas Compactas por Meio de Ensaio e Modelagens Utilizando o Método dos Elementos Finitos**. Itajubá. 137p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Itajubá, 2011.
- [4] RONCOLATTO, R. A. **Apresentação “Sistemas Elétricos com Redes Protegidas – Características Técnicas”**. SIPASE – Seminário Internacional de Planejamento Urbano, Arborização e Sistemas Elétricos, Belo Horizonte, agosto de 2010.
- [5] Bogoróditski, N. P.; Pásinkov, V. V.; Taréiev, B. M. **Materiales Electrotécnicos**. Ed. Mir,, Moscú, 1988.
- [6] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 16094. **Acessórios Poliméricos para Redes Aéreas de Distribuição de Energia Elétrica - Especificação**. Rio de Janeiro, 2012.
- [7] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 11873. **Cabos Cobertos com Material Polimérico para Redes Aéreas Compactas de Distribuição em Tensões de 13,8 kV a 34,5 kV**. Rio de Janeiro, 2003.
- [8] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 8881. **Fios e Cabos Elétricos de Potência ou Controle - Ensaio de Tensão Elétrica**. Rio de Janeiro, 1981.
- [9] THUE, William A. **Electrical Power Cable Engineering**. Second Edition, Revised and Expanded. Marcel Dekker, Inc.
- [10] De Paoli, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2008.
- [11] Akcelrud, L. **Fundamentos da Ciência dos Polímeros**. São Paulo: Manole, 2007.
- [12] Mano, Eloisa B. e Mendes, Luís C. **Introdução a polímeros**. -2ª ed. rev. e ampl.- São Paulo: Editora Blucher, 1999.

- [13] ALVES, Juliana P. D. e RODOLFO JR., Antonio. **Análise do processo de gelificação de resinas e compostos de PVC suspensão.** *Polímeros* [online]. 2006, vol.16, n.2, pp. 165-173. ISSN 0104-1428.
- [14] RABELO, Marcelo. **Aditivação de Polímeros.** São Paulo: Artliber Editora, 2011.
- [15] J. Lacoste and D.J. Carlsson. **Gamma-, photo-, and thermally initiated oxidation of linear low density polyethylene: a quantitative comparison of oxidation products.** *J. Polym. Sci., Part A: Polym.Chem.* Vol. 30, pp. 493-500, 1992.
- [16] J.A. Howard, K.U. Ingold and M.S. Symonds. **Absolute rate constants for hydrocarbon oxidation. VIII. The reactions of cumylperoxy radicals.** *Can J Chem*, Vol 46, pp. 1017-1022, 1968.
- [17] G.E. Zaikov, J.A. Howard and K.U. Ingold. **Absolute rate constants for hydrocarbon autoxidation. XIII. Aldehydes: photo-oxidation, co-oxidation, and inhibition.** *Can J Chem* Vol 47, pp. 3017-3029, 1969.
- [18] W.F. Brill and B.J. Barone. **The liquid phase oxidation of the lower olefins.** *J Org Chem*, Vol. 29, pp. 140-143, 1964.
- [19] W.J. Bailey, L.J. Baccei. **Mechanisms for the thermal decomposition of polyethylene.** *ACS Polym Prepr*, Vol. 12, pp. 313-318, 1971.
- [20] S. Schaffner and D. Zurbrugg. **The effect of accelerated aging mechanical properties and oxidation of UHMWPE liners gamma-sterilized in nitrogen.** 46th Annual Meeting ORS, Orlando, pp. 545-562, 2000.
- [21] Oliveira, G. L. **Otimização do Processamento e Propriedades Mecânicas de Polietileno Reticulado por Silano.** Rio de Janeiro. 84p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.
- [22] Canevarolo Jr., S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros.** São Paulo: Artliber Editora, 2003.
- [23] J. Scheirs. **Compositional and Failure Analysis of Polymers: A Practical Approach.** New York (EUA), John Wiley & Sons, 2000.
- [24] A.A. Abdel-Fattah, S. Ebraheem, Z.I. Ali, F. Abdel-Rehim. **Ultraviolet and infrared spectral analysis of irradiated polyethylene films: Correlation and possible application for large-dose radiation dosimetry.** *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 67, no. 11, pp. 1837-51, 1998.
- [25] M. Ionashiro. **Giolito - Fundamentos da Termogravimetria - Análise Térmica Diferencial - Calorimetria Exploratória Diferencial.** Giz Editorial: 2005.

- [26] J.D. Menczel and R. B. Prime. **Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications**. New York (EUA), John Wiley & Sons, 2009.
- [27] A.W. Adamson, A.P. Gast. **Physical Chemistry of Surfaces**. New York (EUA), John Wiley & Sons, 1997.
- [28] M. Amin, M. Akbar and S. Amin. **Hydrophobicity of silicone rubber used for out door insulation**. Rev. Adv. Mater. Sci. Vol. 16 , pp. 10-18, 2007.
- [29] American Society for Testing and Materials. **Standard test methods for determination of gel content and swell ratio of crosslinked ethylene plastics**. ASTM, 1995. (D2765).
- [30] L. Reimer and P.W. Hawkes. **Scanning electron microscopy: Physics of image formation and microanalysis**. Berlin (DE), Springer-Verlag, 2010.
- [31] Dedavid, B. A., Gomes, C. I. e Machado, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicações e Preparação de Amostras**. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
- [32] N.Shimizu, K.Uchida, S.Rasikawan. **Electrical tree and deteriorated region in polyethylene**. IEEE Transactions on electrical insulation. Vol. 27 no.3, pp. 513-518, 1992.
- [33] Kwei, T. K., Pearce, E. M., Schlecht, M. F., and Cheung, W. **Crosslinking and Scission in Radical-Promoted Functionalization of Polyethylene**. J. Appl. Polym. Sci. Vol. 42, pp. 1939-1941, 1991.
- [34] Crine JP, Péliou S, McNicoll Y, St-Onge H. **A critical evaluation of analytical techniques for the characterization of extruded dielectric cables**. IEEE Trans Elec Insul, Vol. 26, pp. 131-139, 1991.
- [35] Bamji SS, Bulinski AT, Suzuki H, Matsuki M, Iwata Z. **Luminescence in cross-linked polyethylene at elevated temperatures**. J Appl Phys, Vol. 74, pp. 5149-5153, 1993.
- [36] L. Boudou and J. Guastavino. **Physico-chemical observations on polyethylene base resin under the effect of thermal ageing**. J Phys D Appl Phys, Vol 35, pp. 1-4, 2002.
- [37] T. Corrales, F. Catalina, C. Peinado, N.S. Allen, E. Fontan. **Photooxidative and thermal degradation of polyethylenes: interrelationship by chemiluminescence, thermal gravimetric analysis and FTIR data**. J Photochem Photobiol A Chem, Vol 147, pp. 213-224, 2002.
- [38] M. Blazsó, B. Zelei, E. Jakab. **Thermal decomposition of low-density polyethylene in the presence of chlorine-containing polymers**. J Anal Appl Pyrol, Vol 35, pp. 221-235, 1995.

- [39] Y. S. Cho, M-J. Shim and S-W Kim. **Electrical tree initiation mechanism of artificial defects filled XLPE**. Materials Chemistry and Physics, Vol 56, pp. 87-90, 1998.
- [40] G. Chen and C. H. Tham. **Electrical treeing characteristics in XLPE power cable insulation in frequency range between 20 and 500 Hz**. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 16, pp. 179-188, 2009.
- [41] A.L. Andrady, S.H. Hamid, X. Hu and A. Torikai. **Effects of increased solar ultraviolet radiation on materials**. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, Vol. 46, pp. 96–103, 1998.
- [42] H.J. Benon, J. Bielski, M. Gebicki. **Atlas of Spin Resonance Spectra**. New York (EUA), Academic Press, New York, 1967.
- [43] B. Ranby, J.F. Rabek. **ESR Spectroscopy in polymer research**. Berlin (DE), Springer-Verlag, 1977.
- [44] N.M. Atherton. **Principles of Electron Paramagnetic Resonance**, Ellis Horwood, London, 1993.
- [45] C. Kim, Z. Jin, P. Jiang, Z. Zhu and G. Wang. **Investigation of dielectric behavior of thermally aged XLPE cable in the high-frequency range**. Polym Test, Vol. 25, pp. 553-561, 2006.
- [46] Y. Paolini, G. Ronca, J.L. Feijoo, E.D. Silva, J. Ramirez and A.J. Müller. **Application of the SSA calorimetric technique to characterize an XLPE insulator aged under multiple stresses**. Macrom Chem Phys, Vol. 202, pp. 1539-1547, 2001.
- [47] B.S. Hong, J.H. Han, S.T. Kim, Y.J. Cho, M.S. Park, T. Dolukhanyan, C. Sung. **Antireflective Silica Thin Films with Super Water Repellence via a Solgel Process**. Thin Solid Films, Vol. 351, pp. 274-279, 1999.

## BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 10296. **Material Isolante Elétrico: Avaliação de Sua Resistência ao Trilhamento Elétrico e a Erosão Sob Severas Condições Ambientais**. Rio de Janeiro, 1988.

SLADE, H. B. **Three Phase Measurements of Charging Currents on Spacer Cable Systems Under Simulated Service Conditions**. IEEE Winter Power Meeting, New York, January 25-30, 1970.

MUNARO, M.; PIAZZA, F.; de SOUZA, R. G. P.; FERACIN, J.; TOMIOKA, J.; RUVOLO, A.; LINERO, L. E. **Fatores de Influência na Compatibilidade de Cabos Protegidos, Isoladores e Acessórios Utilizados em Redes Aéreas Compactas de Distribuição de Energia Elétrica, sob Condições de Multi-estressamento**. II CITENEL – Congresso de Inovação Tecnológica em Energia Elétrica, 2003, p.555-560.

de MELLO, D. R.; GONZALEZ, E. G. C. **Redes Compactas de Distribuição – O Problema da Compatibilidade Dielétrica**. CIDEL 2006 - Congreso Internacional de Distribución Eléctrica, Argentina. 2006.

SMITH, N. A. **Design Considerations of Spacers for Aerial Spacer Cable**. IEEE Transactions on Electrical Insulation. V. 4, n. 1, p.12-17. Março de 1969.

SLADE, H. B.; ALTHAUS, R. H.; SMITH, N. A. **Discussions of Design Considerations of Spacers for Aerial Spacer Cable**. IEEE Transactions on Electrical Insulation. Junho de 1969.

HENDRIX WIRE & CABLE. **Two Layers vs. one Layer of Cable Covering / Insulation for Overhead Cables**. Tip – Technical Information Paper. Outubro de 1999.

HENDRIX WIRE & CABLE. **Conductor Shields for Overhead Cables**. Tip – Technical Information Paper. Agosto de 1999.

MKACHER , I.; BRUMENT , Y.; MURIN, V.; SELIER, I.; COLIN, X. **Methodology for Evaluating the Durability of HDPE Outer Sheaths of Underground Electric Cables**. CIRED 2011 - 21<sup>st</sup> International Conference on Electricity Distribution, Frankfurt, 2011.

MOLINA, F. H.; VOLPONI, J. E.; ANGELINI, J. M. G.; DADAM, A. P.; MEYER, L. H. **Degradation Studies of Polymeric Insulators – Products Performance Requirements**. CIRED 2011 - 21<sup>st</sup> International Conference on Electricity Distribution, Frankfurt, 2011.

Radian Corporation. **Chemical Additives for the Plastics Industry**. Noyes, New Jersey, 1987.

D.K. Das-Gupta. **Electrical Properties of Surfaces of Polymeric Insulators**. IEEE Trans. on Electr.Insul., Vol. 27 , pp. 909-923, 1992.

J.W. HOFFMAN. **Insulation enhancement with heat-shrinkable compounds**. IEEE Electr. Insul. Mag., Vol. 7, pp. 16-21, 1991.

T. Fukudu, Z. Iwata, S. Irie, M. Matsuki, S. Kujiki, Y. Takayama, and K. Ishihara. **Progress in Technology for High-Voltage Power Cables Insulated with Crosslinked Polyethylene**. Furukawa Review, no. 5, pp. 1-18, 1987.

E. Moreau, C. Mayoux, C. Laurent and A. Boudet. **The Structure Characteristics of Water Trees in Power Cables and Laboratory Specimens**. IEEE Trans EI-28, No. 1, pp. 54-64, 1993.

S. Boggs, J. Densley, J. Kuang. **Mechanism for impulse conversion of water trees to electrical trees in XLPE**. IEEE Transactions on Power Delivery, Vol. 13, pp. 310-315, 1998.

X. Zheng and G. Chen. **Propagation mechanism of electrical tree in XLPE cable Insulation by investigating a double electrical tree structure**. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 15, pp. 800-807, 2008.

L.A. Dissado. **Understanding Electrical Trees in Solid: From Experiment to Theory**. IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., Vol. 9, pp. 483- 497, 2002.

S. Maruyama, N. Ishii, M. Shimada, S. Kojima, H. Tanaka, M. Asano, T. Yamanaka and S. Kawakami. **Development of a 500-kV DC XLPE Cable System**. Furukawa Review, pp. 47-52, 2004.

G.C. Montanari and A. Motori. **Thermal endurance evaluation of XLPE insulated cables**. J. Phys. D Appl. Phys. Vol. 24, pp. 1172-1181, 1991.

Precopio, F. **The Invention of Chemically Cross Linked Polyethylene**. IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol. 15, pp. 23-25, 1999.

J. Li; X. Tong; G. Yin; S. Li; J. Zhao; B. Ouyang. **The effect of accelerated water tree ageing on the properties of XLPE cable insulation**. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol 18, pp. 1562-1569, 2011.

S. Kageyama, M. Ono and S. Chabata. **Microvoids in crosslinked polyethylene insulated cables**. IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems, pp. 1258-1263, 1975.

Shoshi Katakai. **Design of XLPE cables and soundness confirmation methods to extra high voltage XLPE cables.** IEEE/PES Transmission and Distribution Conference and Exhibition 2002: Asia Pacific, Vol 2, pp. 1411-1415, 2002.

C. Katz, B. Fryszczyn, A.M. Regan, W.A. Banker and B.S. Bernstein. **Field monitoring of parameters and testing of EP and TR-XLPE distribution cables.** IEEE Transactions on Power Delivery., Vol. 14, 679-684, 1999.

Arthur V. Pack. **Service aged medium voltage cables – A critical review of polyethylene insulated cables.** IEEE International Symposium on Electrical Insulation, Indianapolis, in USA, 19-22 September 2004. pp. 532-535.

M. Fu and G. Chen, **Space charge measurement in polymer insulated power cables using flat ground electrode PEA system.** IEE Proc.- Science, Measurement & Technology, Vol. 150, pp. 89-96, 2003.

J.V. Gulmine JV and L. Akcelrud. **Correlations between the processing variables and morphology of crosslinked polyethylene.** Journal of Applied Polymer Science, Vol. 94, pp. 222-230, 2004.

A.T. Bulinski, J-P. Crine, B. Noirhomme, R.J. Densley and S. Bamji. **Polymer oxidation and water treeing.** IEEE Transactions on dielectrics and electrical insulation. Vol. 5, pp. 558-570, 1998.

N. Hozumi, H. Suzuki, T. Okamoto, K. Watanabe and A. Watanabe. **Direct observation of time-dependent space charge profiles in XLPE cable under high electric fields.** IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul., Vol. 1, pp. 1068 – 1076, 1994.