

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA E BIOLOGIA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

ANA PAULA MUNARO

**ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO DE BORRACHA DE SILICONE
UTILIZADA EM ISOLADORES PARA REDE ELÉTRICA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**CURITIBA
2016**

ANA PAULA MUNARO

**ESTUDO DA FOTODEGRADAÇÃO DE BORRACHA DE SILICONE
UTILIZADA EM ISOLADORES PARA REDE ELÉTRICA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para a conclusão do Curso de Bacharelado em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Juliana Kloss
Coorientadora: Dra. Marilda Munaro

CURITIBA
2016

*A minha família, pelo incentivo,
pelo carinho e por estarem
sempre ao meu lado.*

AGRADECIMENTOS

Mais uma etapa importante chega ao fim, cinco anos se passaram e gostaria de agradecer a todos que direta ou indiretamente tornaram isso realidade.

Primeiramente agradeço a Deus por ter me acompanhado nessa jornada, me auxiliando a definir objetivos e o que é realmente importante na vida.

A minha família, base para tudo, meus pais Avelino e Roseli, que sempre me mostraram o valor da educação, acreditaram em mim e torceram pelo meu sucesso, dando apoio e amor incondicional. Que Deus me permita ser para meus filhos, exemplo como vocês são para mim. Ao meu irmão Lucas pela amizade e incentivo que sempre me passou. Minha eterna gratidão e admiração por vocês.

À Dra. Marilda Munaro, minha orientadora no Lactec, pelo apoio, incentivo, confiança, paciência e carinho. Pelos ensinamentos valiosos que me transmitiu e pela oportunidade de trabalhar neste projeto.

À Profa. Dra. Juliana Kloss, excelente profissional e uma pessoa pela qual tenho muita admiração e carinho. Minha gratidão pelo apoio, orientação, paciência e dedicação ao longo deste trabalho.

Às minhas amigas Caroline Dalla Lasta, Caroline Dall' Agnol e Edione Canzi pelo apoio, companheirismo, pela amizade criada e as risadas em todos os momentos.

Às minhas queridas amigas de Santa Izabel do Oeste que sempre estiveram torcendo e me apoiando em todos os momentos da minha vida.

Aos colegas do Laboratório de Polímeros do Lactec, pela companhia no laboratório, pelos ensinamentos e apoio no desenvolvimento deste trabalho.

A todos os colegas e amigos do Lactec que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão deste trabalho.

Aos amigos da UTFPR de Pato Branco, onde iniciei esta caminhada, e da UTFPR de Curitiba, que estiveram comigo nos mais diversos momentos.

Aos professores que fazem este processo ser possível.

À Companhia Paranaense de Energia - Copel, ao Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento - Institutos Lactec, e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pelo suporte financeiro e viabilidade de execução deste trabalho.

RESUMO

MUNARO, Ana Paula. **Estudo da fotodegradação de borracha de silicone utilizada em isoladores para rede elétrica.** Trabalho de Conclusão de Curso. Bacharelado em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2016.

A combinação de propriedades apresentada pela borracha de silicone (SR) torna este material amplamente empregado no setor elétrico, notadamente na fabricação de isoladores para linhas de transmissão e distribuição, substituindo materiais de porcelana e vidro. Resistência mecânica e térmica, em conjunto com alta capacidade isolante e superfície hidrofóbica, caracterizam o desempenho desta classe de elastômeros. Os equipamentos da área elétrica devem manter as propriedades ao longo do tempo de utilização, lembrando que estarão submetidos a múltiplas solicitações como: radiação solar, umidade, ciclos de temperatura e poluição, os quais afetam diretamente a vida útil do artefato polimérico, podendo levar a falhas no fornecimento de energia. Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a fotodegradação do revestimento de SR utilizada em isoladores na rede elétrica. Para isso foi realizada extração das cadeias poliméricas de baixa massa molar (LMW) das amostras com tolueno. Amostras sem extração prévia juntamente com aquelas com extração via solvente, foram submetidas ao ensaio de envelhecimento em câmara de intemperismo artificial, durante 2000 horas. Avaliou-se o efeito deste fazendo-se retiradas periódicas a cada 500 horas, monitorando hidrofobicidade, dureza, porcentagem de cadeias de LMW extraídas e alterações químicas pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). Os resultados mostraram que após o envelhecimento ocorreu redução da porcentagem de cadeias poliméricas de LMW extraídas, o que pode ser atribuído à lixiviação das mesmas durante o ensaio. Verificou-se também um leve aumento do teor de cadeias de LMW para as amostras que já haviam sido submetidas à extração, bem como, recuperação da hidrofobicidade até certo período do envelhecimento, que pode ser atribuído à quebra das cadeias devido à fotodegradação e/ou migração das cadeias de LMW residuais. A dureza das amostras aumentou durante o ensaio, indicando a ocorrência de processo de entrecruzamento entre as cadeias, concomitantemente com os mecanismos de quebra. Os resultados obtidos por EDS reforçam esta afirmativa, por mostrarem uma tendência de diminuição do teor de carbono e aumento do teor de oxigênio no decorrer do envelhecimento.

Palavras-chave: Borracha de silicone. Isoladores poliméricos. Fotodegradação.

ABSTRACT

MUNARO, Ana Paula. **Photodegradation study of silicone rubber used in electric grid insulators.** Trabalho de Conclusão de Curso. Bacharelado em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2016.

The combination of properties provided by the silicone rubber (SR) makes this material widely used in the energy sector, especially in manufacturing insulators for transmission and distribution lines, replacing porcelain and glass materials. Mechanical and thermal resistance in conjunction with high insulating capacity and hydrophobic surface characterize the performance of this elastomers class. Such equipment must maintain the properties over time of use, remembering that they will be subjected to multiple requests as: solar radiation, humidity, temperature cycles and pollution, which directly affect the lifespan of the polymeric material and may lead to failure in the power supply. Therefore, this work evaluated the photodegradation of SR coating applied in insulators on electric grid. For this, there was the extraction of low molecular weight (LMW) polymer chains of the samples with toluene. Samples without prior extraction together with the samples with solvent extraction, they were subjected to aging in an artificial weathering chamber Weather-Ometer, for 2000 hours. It evaluated the effect of aging by making withdrawals every 500 hours, monitored to hydrophobicity, hardness, LMW chains extracted content and chemical changes by energy dispersive spectroscopy (EDS). The results showed that after aging there was a reduction in the percentage of LMW chains extracted, which may be attributed to leaching of LMW compounds during the test. Slight increase was observed in the content of LMW chains in the samples that had been subjected to extraction and recovery of hydrophobicity to a certain aging period, which can be attributed to the breaking of the chains during photodegradation and/or migration of residual LMW chains. The hardness of the samples increased during aging, indicating the occurrence of crosslinking process between chains concurrently with the breaking mechanisms. The results obtained by EDS reinforce this statement, they showed a tendency of reduction of carbon content and increased the oxygen content in the course of aging.

Keywords: Silicone rubber. Polymeric insulators. Photodegradation.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACOES

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATH	Alumina trihidratada
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i> (Refletância total atenuada)
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Calorimetria exploratória diferencial)
EDS	<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i> (Espectroscopia de energia dispersiva)
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia vibracional de absoro na região do infravermelho com transformada de Fourier)
GPC	<i>Gel Permeation Chromatography</i> (Cromatografia de permeao em gel)
HC	<i>Hidrophobicity Classes</i> (Classes de hidrofobicidade)
LMW	<i>Low Molecular Weight</i> (Baixa massa molar)
LSR	<i>Liquid Silicone Rubber</i> (Borracha de silicone líquida)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PDMS	Polidimetilsiloxano
SR	<i>Silicone Rubber</i> (Borracha de silicone)
STRI	<i>Swedish Transmission Research Institute</i>
Tc	<i>Crystallization Temperature</i> (Temperatura de cristalizao)
Tg	<i>Glass Transition Temperature</i> (Temperatura de transio vítrea)
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i> (Análise termogravimétrica)
Tm	<i>Melting Temperature</i> (Temperatura de fusão)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Etapas da obtenção do polidimetilsiloxano.....	16
Figura 2. Estrutura química do mero da borracha de silicone.....	17
Figura 3. Isolador polimérico.....	20
Figura 4. Método de produção de isolador polimérico.....	20
Figura 5. Isoladores com revestimento de SR na rede de energia elétrica.....	21
Figura 6. Superfície de um isolador com característica hidrofóbica.....	22
Figura 7. Superfícies com distintos graus de hidrofobicidade, nebulizadas com água.....	30
Figura 8. Câmara de intemperismo <i>Weather-Ometer</i> Atlas, modelo Ci4000.....	32
Figura 9. Curva termogravimétrica obtida para a amostra A.....	33
Figura 10. Curva termogravimétrica obtida para a amostra B.....	33
Figura 11. Curva termogravimétrica obtida para a amostra C.....	34
Figura 12. Curva calorimétrica exploratória diferencial obtida para a amostra A.....	35
Figura 13. Curva calorimétrica exploratória diferencial obtida para a amostra B.....	35
Figura 14. Curva calorimétrica exploratória diferencial obtida para a amostra C.....	35
Figura 15. Espectros de FTIR-ATR obtidos para as amostras A, B e C.....	36
Figura 16. Teor de cadeias poliméricas de LMW extraído na amostra A, sem extração prévia e com extração, antes do envelhecimento e após 500, 1000, 1500 e 2000 horas.....	37
Figura 17. Teor de cadeias poliméricas de LMW extraído na amostra B, sem extração prévia e com extração, antes do envelhecimento e após 500, 1000, 1500 e 2000 horas.....	38
Figura 18. Teor de cadeias poliméricas de LMW extraído na amostra C, sem extração prévia e com extração, antes do envelhecimento e após 500, 1000, 1500 e 2000 horas.....	38
Figura 19. Avaliação da hidrofobicidade da amostra A sem extração de cadeias poliméricas de LMW.....	39
Figura 20. Avaliação da hidrofobicidade da amostra A com extração de cadeias poliméricas de LMW.....	39
Figura 21. Avaliação da hidrofobicidade da amostra B sem extração de cadeias poliméricas de LMW.....	39
Figura 22. Avaliação da hidrofobicidade da amostra B com extração de cadeias poliméricas de LMW.....	39

Figura 23. Avaliação da hidrofobicidade da amostra C sem extração de cadeias poliméricas de LMW.	40
Figura 24. Avaliação da hidrofobicidade da amostra C com extração de cadeias poliméricas de LMW.....	40
Figura 25. Resultado do teste de dureza <i>Shore A</i> para a amostra A, sem extração prévia e com extração, antes do envelhecimento e após 500, 1000, 1500 e 2000 horas.....	41
Figura 26. Resultado do teste de dureza <i>Shore A</i> para a amostra B, sem extração prévia e com extração, antes do envelhecimento e após 500, 1000, 1500 e 2000 horas.....	41
Figura 27. Resultado do teste de dureza <i>Shore A</i> para a amostra C, sem extração prévia e com extração, antes do envelhecimento e após 500, 1000, 1500 e 2000 horas.....	42
Figura 28. Teor relativo percentual dos elementos químicos na superfície da amostra A.....	42
Figura 29. Teor relativo percentual dos elementos químicos na superfície da amostra B.....	43
Figura 30. Teor relativo percentual dos elementos químicos na superfície da amostra C.	43
Figura 31. Reação de degradação da borracha de silicone.	44

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	JUSTIFICATIVA.....	13
3	OBJETIVOS.....	15
3.1	Objetivo geral	15
3.2	Objetivos específicos.....	15
4	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
4.1	Silicone	16
4.2	Borracha de silicone	17
4.2.1	Sílica	18
4.2.2	Alumina trihidratada	18
4.3	Isoladores poliméricos.....	19
4.4	Estudo da fotodegradação dos isoladores poliméricos.....	23
4.4.1	Análise termogravimétrica.....	23
4.4.2	Calorimetria exploratória diferencial.....	23
4.4.3	Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho.....	24
4.4.4	Hidrofobicidade do isolador de borracha de silicone	24
4.4.5	Dureza <i>Shore</i>	25
4.4.6	Espectroscopia de energia dispersiva	25
4.4.7	Extração de cadeias poliméricas de baixa massa molar.....	26
5	METODOLOGIA	27
5.1	Materiais	27
5.2	Métodos	27
5.2.1	Caracterização das amostras	27
5.2.1.1	Análise termogravimétrica	27
5.2.1.2	Calorimetria exploratória diferencial	28
5.2.1.3	Espectroscopia na região do infravermelho	28
5.2.1.4	Hidrofobicidade.....	28
5.2.1.4	Dureza <i>Shore A</i>	30
5.2.1.5	Espectroscopia de energia dispersiva.....	31
5.2.2	Extração de cadeias poliméricas de baixa massa molar.....	31

5.2.3	Envelhecimento acelerado por <i>Weather-Ometer</i>	31
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
6.1	Análise termogravimétrica	33
6.2	Calorimetria exploratória diferencial	34
6.3	Espectroscopia na região do infravermelho.....	36
6.4	Extração de cadeias poliméricas de baixa massa molar	37
6.5	Avaliação da hidrofobicidade	39
6.6	Dureza <i>Shore A</i>	41
6.7	Porcentagem relativa dos elementos químicos na superfície	42
7	CONCLUSÃO	46
8	EVENTOS EM QUE O TRABALHO FOI APRESENTADO	47
9	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	48
	REFERÊNCIAS	49

1 INTRODUÇÃO

Um dos fatores que contribuem para a interrupção no fornecimento de energia elétrica é a falha no isolamento das linhas de transmissão, que pode ser causada pela diminuição da hidrofobicidade nos isoladores elétricos. Essa característica é muito importante quando se utiliza a borracha de silicone, pois esta tem a capacidade de repelir água, garantindo que sua resistividade elétrica superficial se mantenha elevada. A sua resistência ao molhamento decorre da presença de grupos metil ($-\text{CH}_3$) hidrofóbicos na estrutura química (ALI e HACKAM, 2009; THOMAZINI, 2009; ZHAO *et. al.*, 2009).

Materiais de silicone começaram a ser produzidos comercialmente no começo da década de 1940 e desde então sua utilização tem crescido no mundo inteiro, sendo aplicados em diversos setores, tais como: engenharia civil, engenharia elétrica, transporte, aeroespacial, cosméticos, indústria têxtil, etc. Entretanto, os isoladores poliméricos com revestimento de borracha de silicone começaram a ser instalados nas linhas de transmissão somente na década de 1980 (HALL, 1993).

O polímero dominante na indústria do silicone e, em especial, na fabricação dos isoladores poliméricos de borracha de silicone (SR) é o polidimetilsiloxano, por ser mais barato e pela facilidade de adicionar outros materiais, como por exemplo: cargas (GONZALES, 2001; FERREIRA *et. al.*, 2009; HAMDANI, 2009).

Os isoladores poliméricos com revestimento de borracha de silicone possuem diversas vantagens em relação aos isoladores de porcelana e de vidro, tais como: superfície altamente hidrofóbica, leveza, o que facilita o manuseio e instalação, alta resistência mecânica, boa resistência à radiação ultravioleta, boa resistência ao vandalismo, excelentes propriedades dielétricas e alta resistência à chama (COSER, 2009). No entanto, é uma tecnologia relativamente nova e pouco conhecida no setor elétrico. Por essa razão, torna-se importante o estudo de sua degradação uma vez que são expostos ao ambiente externo, onde estão submetidos a diversos fatores que afetam a vida útil do polímero.

Estudos têm indicado que uma forma de obter a informação do estado de envelhecimento e degradação de isoladores confeccionados com material polimérico é através da avaliação do consumo de componentes de baixa massa molar, os quais são responsáveis pelo elevado desempenho deste material. O princípio é que, após o consumo dos compostos de baixa massa molar, a velocidade de degradação do polímero aumenta, alterando as

propriedades elétricas e mecânicas do material, comprometendo a funcionalidade do equipamento em campo (VENKATESULU e THOMAS, 2011; ZHANG *et. al.*, 2012; CHEN *et. al.*, 2014; CHEN *et. al.*, 2015).

Diante do exposto este trabalho tem como finalidade apresentar uma revisão bibliográfica sobre borracha de silicone aplicada no setor elétrico, bem como, um estudo experimental sobre os efeitos da fotodegradação nas propriedades desse material. Também serão demonstrados os resultados obtidos para diferentes amostras comerciais de SR utilizada no revestimento de isoladores submetidas ao ensaio de envelhecimento em câmara de intemperismo artificial *Weather-Ometer*.

2 JUSTIFICATIVA

Para aplicação em isoladores para rede elétrica uma característica muito importante da borracha de silicone é a sua superfície altamente hidrofóbica (ZHAO *et. al.*, 2009). A hidrofobicidade de um material diz respeito à sua capacidade de repelir água, garantindo que sua resistividade elétrica se mantenha elevada. A borracha de silicone possui intrínseca resistência à degradação e peculiar capacidade de recuperação da hidrofobicidade, fatos estes que a tornam de grande utilidade na confecção de isoladores para uso em ambientes sujeitos a altos níveis de contaminação (ALI e HACKAM, 2009). Alguns estudos têm demonstrado que a redução da molhabilidade em isoladores está ligada ao consumo de cadeias poliméricas de baixa massa molar, causado pelas solicitações múltiplas ocorridas durante a utilização (radiação solar, umidade, poluição, ciclos de temperatura, etc.) (FERNANDO e GUBANSKI, 2010; DU e LIU, 2011; VENKATESULU e THOMAS, 2011).

No estudo de Chen, *et. al.* (2015) é sugerido que o processo de degradação do silicone envolve a perda de massa pela eliminação de grupos metil, levando a um aumento do grau de entrecruzamento das cadeias e a formação de estrutura cristalina. A avaliação foi feita em isoladores retirados do campo e não foi indicado claramente o tempo de exposição ao intemperismo, apenas foi mencionado o ano de fabricação dos isoladores. Nesse trabalho três camadas das saias que compõem um isolador foram avaliadas; uma externa e que apresentava gizamento (*chalking layer*), outra interna que não havia gizamento (*non-chalking layer*) e uma intermediária (*transition layer*) entre essas duas. Foi observado que o conteúdo de carbono (C) diminui à medida que o conteúdo de oxigênio (O) aumenta, no sentido que a amostragem vai da camada mais profunda para a camada mais superficial (mais exposta às intempéries). Por fim, foi concluído que a perda dos grupos orgânicos e o aumento da reticulação podem levar a perda da hidrofobicidade e redução do desempenho mecânico.

Em um estudo realizado por Chen *et. al.* (2014) foi observado em isoladores instalados na China, que o aumento da dureza causada pelo envelhecimento *outdoor* estava ligado à redução da resistência ao trilhamento e da hidrofobicidade. Sendo assim, indicou que a dureza pode ser outro parâmetro, não destrutivo, de avaliação do estado de degradação do isolador, no entanto seria necessário saber a dureza inicial da borracha de silicone usada. Neste trabalho também foi avaliado a composição dos elementos (C, O, Al e Si) na superfície das amostras e a análise foi feita por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) acoplada à microscopia

eletrônica de varredura (MEV). Os resultados dos testes mostraram que a dureza do silicone é alterada em função do conteúdo dos elementos C e O. O teor relativo do C diminui ao passo que o teor de O aumenta com o aumento da dureza.

A técnica de espectroscopia de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR) foi utilizada para o estudo da degradação de saias de borracha de silicone retiradas de isoladores instalados na China com 4, 8, 9, 11, e 13 anos de operação e os autores verificaram que ocorreram maiores quebras de ligações das saias mais próximas da alta voltagem e com maior tempo de envelhecimento (ZHANG *et. al.*, 2012). No estudo de Chen *et. al.* (2014) verificou-se que os grupos orgânicos (principalmente Si-(CH₃)₂) nas cadeias laterais da borracha de silicone líquida (LSR), são mais vulneráveis do que a cadeia principal durante o processo de degradação, assim a proporção do pico de absorção Si-O/Si-C pode ser aplicada para caracterizar o nível de degradação da LSR.

O presente trabalho de pesquisa foi parte do projeto de Pesquisa e Desenvolvimento (P&D) "Metodologia de manutenção preventiva para definir a periodicidade da substituição de equipamentos e acessórios poliméricos usados em redes aéreas protegidas e nuas" que vem sendo desenvolvido pelo Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento - Institutos Lactec com a Copel Distribuição.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Avaliar a fotodegradação de borracha de silicone, empregada na confecção de isoladores para rede elétrica.

3.2 Objetivos específicos

- Selecionar amostras de isoladores poliméricos com revestimento de borracha de silicone de três fabricantes diferentes;
- Caracterizar as amostras selecionadas através das técnicas de análise termogravimétrica, calorimetria exploratória diferencial, hidrofobicidade, dureza, espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho e espectroscopia de energia dispersiva;
- Submeter as amostras à extração de cadeias poliméricas de baixa massa molar (LMW), utilizando um solvente orgânico;
- Caracterizar as amostras após a extração através das técnicas de hidrofobicidade, dureza, quantidade de cadeias poliméricas de LMW extraída e espectroscopia de energia dispersiva;
- Realizar o teste de envelhecimento nas amostras selecionadas (amostras sem extração prévia de cadeias de LMW e com extração) utilizando uma câmara de intemperismo artificial, que contempla os efeitos da radiação ultravioleta, umidade e temperatura;
- Avaliar o estado de degradação dos isoladores poliméricos em diferentes períodos de envelhecimento (a cada 500 horas), monitorando a hidrofobicidade, dureza, quantidade de cadeias poliméricas de LMW extraídas e alterações químicas, por espectroscopia de energia dispersiva;
- Verificar a influência do consumo de componentes de baixa massa molar sobre as características do material polimérico.

4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 Silicone

Frederick Stanley Kipping é considerado o fundador da química do silicone. Já Berzelius em 1823, isolou o silício e juntamente com Wohler, sintetizaram os primeiros clorosilanos. Mas, somente em 1940 o processo direto de produção dos metilclorosilanos foi descoberto, o qual envolve a reação do cloreto de metila com silício obtido através da redução da sílica $-SiO_2$, na presença de um catalisador de cobre, sendo o principal produto o dimetildiclorosilano, que após purificação era hidrolisado obtendo-se uma mistura de polímeros lineares e cíclicos de baixa massa molar. O hidrolisado era polimerizado com um catalisador ácido, sendo os compostos cíclicos removidos numa etapa adicional de purificação. Com esse processo obteve-se o composto denominado de disiloxano, trisiloxano, etc., dependendo do número de átomos de silício (HOFMANN, 1989; COSER, 2009; GOMES, 2010).

Nesta classe de heteropolímeros, os átomos de silício são ligados uns aos outros através de átomos de oxigênio, apresentando a ligação $-Si-O-$ que forma a cadeia principal. As duas outras ligações do átomo de silício podem ser realizadas com radicais diferentes, produzindo vários tipos de silicones. Destes, o mais comum é o polidimetilsiloxano (PDMS), mais conhecido simplesmente por silicone, onde as valências livres do átomo de silício são ocupadas por dois radicais metil ($-CH_3$) (NOLL, 1968; CANEVAROLO JR., 2002). As etapas da obtenção da estrutura básica do polidimetilsiloxano são mostradas na Figura 1.

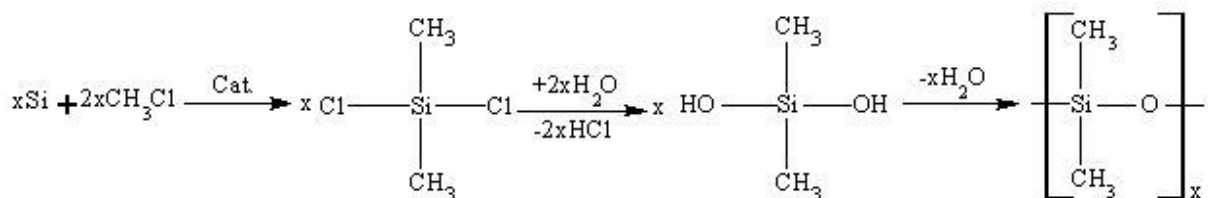


Figura 1. Etapas da obtenção do polidimetilsiloxano
 Fonte: Adaptado de Isenmann (2015).

Este material é extremamente versátil, podendo ser resina, elastômero e líquido. Além disso, os silicones possuem grande estabilidade mediante variações de temperatura entre -65 °C e 300 °C e são pouco inflamáveis sendo, por isso, bastante utilizados em recobrimentos de materiais onde se requer alta resistência ao calor (COSER, 2009; GOMES, 2010).

4.2 Borracha de silicone

A primeira borracha de silicone à base de polidimetilsiloxano foi desenvolvida em 1942 pela empresa *General Electric and Dow Corning* e foi comercializada em 1945 (HOFMANN, 1989; ISENMANN, 2015).

A cadeia polimérica principal da borracha de silicone (SR), diferente da maioria dos polímeros, não é constituída de carbono, mas de átomos de silício e oxigênio. Essa estrutura proporciona propriedades singulares à borracha de silicone tais como: desempenho sob baixas e altas temperaturas, excelentes propriedades de isolamento elétrico, excepcional biocompatibilidade, o que permite seu emprego em muitos artefatos médicos e farmacêuticos, lubrificação, resistência ao intemperismo, o que possibilita a sua utilização em diferentes campos como, aeroespacial, eletrônica, mecânica ou como material de construção (HOFMANN, 1989; ISENMANN, 2015).

A borracha de silicone mais comum no mercado é a de polidimetilsiloxano, a qual contém radicais metil ligados aos átomos de silício, com massa molar entre 300.000 a 700.000 g.mol⁻¹ (NOLL, 1968; COSER, 2009; HAMDANI *et. al.*, 2009). A estrutura do mero da borracha de silicone está representada na Figura 2.

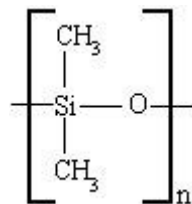


Figura 2. Estrutura química do mero da borracha de silicone.
Fonte: Coser (2009).

Eventualmente, a SR pode ser quimicamente modificada pela substituição dos radicais metil, para melhorar características, muitas vezes requeridas para aplicações específicas tais como: flexibilidade a baixa temperatura, resistência térmica e mecânica. As classes mais importantes são polidimetilsiloxano e polimetilfenilsiloxano, onde ambas podem conter uma pequena quantidade de grupos vinil (HOFMANN, 1989; ISENMANN, 2015).

A inclusão de grupos vinil proporciona melhoria na eficiência de reticulação (*crosslink*) com peróxidos orgânicos, o que resulta em maior resistência a óleos aquecidos e menor deformação permanente à compressão. A SR mantém flexibilidade a temperaturas de até -60 °C, porém, com a substituição parcial dos grupos metil por grupos fenil, a resistência a baixas temperaturas passa para próximo de -100 °C (GARBIM, 2012).

Em algumas composições com silicone também podem ser utilizadas cargas. A carga modifica algumas propriedades do material em que são misturados, normalmente refere-se a aditivos sólidos, geralmente materiais inorgânicos. São adicionadas para auxiliar no processamento e para melhorar as propriedades do polímero (HAMDANI *et. al.*, 2009).

Na borracha de silicone as cargas mais utilizadas são a sílica e a alumina trihidratada (ATH) (HILLBORGL e GEDDE, 1999; HUBER, 2015).

4.2.1 Sílica

A sílica é o material de enchimento mais comum utilizado no polidimetilsiloxano (PDMS), pois devido ao seu efeito de reforço induz ligações de hidrogênio entre o oxigênio da ligação Si-O-Si e hidrogênio dos grupos silanol na superfície da sílica. A sílica pode aumentar a estabilidade térmica do PDMS, além de melhorar a resistência à chama (LEVRESSE *et. al.*, 1998; HAMDANI *et. al.*, 2009).

4.2.2 Alumina trihidratada

A ATH é um produto inorgânico de origem sintética, que é adicionada à borracha de silicone como um retardante de chama e, também, como agente antitrilhamento.

A propriedade de retardamento de chama da ATH em polímeros é baseada na sua decomposição térmica, que ocorre entre 250-300 °C, como contém 35 % de água quimicamente combinada, quando aquecida a elevadas temperaturas se decompõe, absorvendo energia da fonte de calor e resultando na formação de óxido de alumínio e liberação de vapor d'água, proporcionando uma maior estabilidade aos isoladores de silicone (GONZALES *et. al.*, 2001; HAN, 2008; COSER, 2009). A reação endotérmica de desidratação é mostrada na equação 1.



A liberação do vapor d'água dilui os gases combustíveis na chama e a formação de Al_2O_3 age como uma camada protetora na superfície do produto, reduzindo a difusão de oxigênio para o meio reativo dificultando a troca de calor (RABELLO, 2011).

Este aditivo oferece inúmeros benefícios, pois é barato, seguro e facilmente incorporado em muitos polímeros, além de não produzir fumaça tóxica (LYNCH *et. al.*, 2003).

Devido à resistência a chama, o PDMS é muito utilizado em aplicações em alta temperatura tais como em materiais empregados na rede elétrica, como, por exemplo, os isoladores.

4.3 Isoladores poliméricos

Um isolador elétrico tem a finalidade de garantir o isolamento elétrico de fios ou cabos energizados, entre seus pontos de sustentação adjacentes. Portanto, exige-se que o isolador tenha grande capacidade de se opor à passagem de corrente elétrica, além de elevada resistência mecânica (THOMAZINI, 2009; MORA *et. al.*, 2010).

Os isoladores poliméricos começaram a ser utilizados na década de 1940 em ambientes fechados, quando foi fabricado o primeiro com material orgânico, neste caso, resina epóxi. Somente no início da década de 1980 os isoladores poliméricos foram aplicados em linhas de transmissão (HALL, 1993; NERI, 2005). Desde então estão substituindo

gradativamente os isoladores de vidro e porcelana, pois apresentam diversas vantagens técnicas e econômicas.

Os isoladores poliméricos são fabricados a partir de um bastão de fibra de vidro e resina epóxi. Esse bastão é fixado nas ferragens de conexão e, por fim, aplica-se o revestimento isolante de borracha de silicone (COSER, 2009). Na Figura 3 pode-se observar um isolador polimérico com alguns tipos mais comuns de terminais.

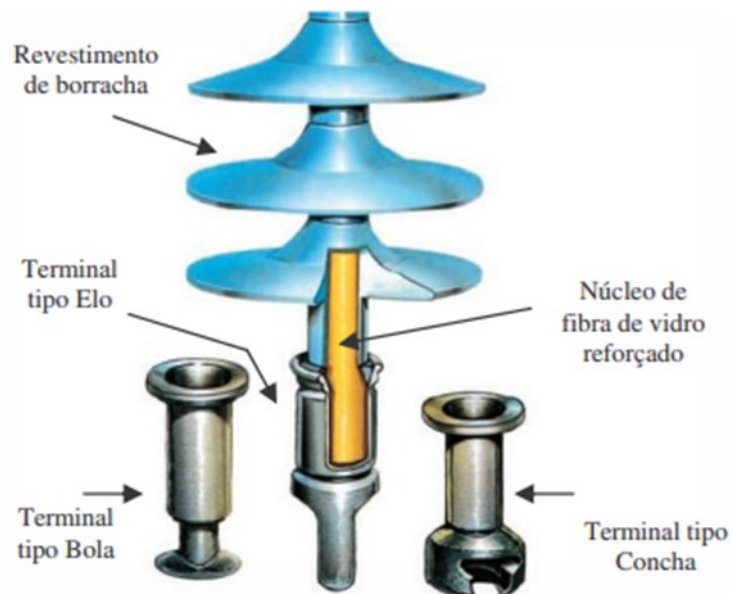


Figura 3. Isolador polimérico.
Fonte: Neri (2005).

Na Figura 4 está apresentado o método de produção do isolador polimérico, por injeção do elastômero no molde sobre o núcleo de resina e fibra de vidro, sendo aquecido para que ocorra o entrecruzamento.



Figura 4. Método de produção de isolador polimérico.
Fonte: Mora (2010).

O objetivo principal do isolador na rede elétrica (Figura 5) é evitar a passagem de corrente elétrica do condutor ao apoio (poste) (COSER, 2009).



**Figura 5. Isoladores com revestimento de SR na rede de energia elétrica.
Fonte: Souza (2015).**

Apesar de ser um equipamento simples, possui a importante função de isolar os condutores submetidos a uma diferença de potencial em relação à terra ou a outro condutor. No caso de ocorrer um curto circuito na rede, o sistema de proteção é acionado e, conseqüentemente, tem-se a interrupção do fornecimento de energia elétrica na região onde ocorreu o problema (MARTINS, 2015).

Uma das vantagens dos isoladores poliméricos em comparação aos de porcelana e de vidro, é a superfície hidrofóbica. A hidrofobicidade da SR leva a formação de gotas discretas de água e não a formação de um filme contínuo na superfície do polímero quando exposto à chuva ou umidade, reduzindo a incidência de correntes de fuga. Sua resistência ao molhamento decorre da presença de grupos CH_3 hidrofóbicos de baixa energia livre na superfície do material (COSER, 2009; THOMAZINI, 2009). Na Figura 6 é possível observar a superfície de um isolador com característica hidrofóbica.



Figura 6. Superfície de um isolador com característica hidrofóbica.

Com isso, isoladores poliméricos têm evitado graves falhas nas redes de energia elétrica (*flashover*), o que reduz o custo na manutenção nas linhas de transmissão e distribuição (XIDONG *et. al.*, 1999; YANG *et. al.*, 2008).

Os isoladores de porcelana com vinte saias pesam aproximadamente 40 kg, os de vidro 92 kg, enquanto que um isolador de borracha de silicone pesa 2,9 kg. Por essa razão também, a aplicação dos de borracha tem sido empregada, pois, além que requerer estruturas de sustentação menos robustas, facilitam o manuseio e instalação (THOMAZINI, 2009).

Outras vantagens são: alta resistência mecânica; boa resistência à radiação ultravioleta que é comprovada ser a mais nociva para os materiais poliméricos por ter a energia capaz de romper ligações químicas; menos susceptíveis ao vandalismo, que pode causar queda de uma linha de transmissão cujos isoladores tenham sido atingidos por projeteis de arma de fogo; excelentes propriedades dielétricas e alta resistência à chama (NERI, 2005; COSER, 2009; FERREIRA, 2009).

No entanto, a grande desvantagem dos isoladores poliméricos é a dificuldade de se observar indícios da deterioração desta peça ao longo da sua vida útil. Em materiais cerâmicos e vítreos, se observa claramente onde estão as rachaduras e as áreas que sofreram deterioração, enquanto que os materiais poliméricos muitas vezes não apresentam, aparentemente, indícios de que houve uma falha interna (MORA, 2010). Como o defeito é mais facilmente encontrado quando o isolador já está na iminência de apresentar falha, é difícil a detecção e planejamento da substituição do mesmo (MARTINS, 2015).

Outra desvantagem é que estes materiais ainda não têm uma vida útil tão longa quanto os de vidros e porcelanas, e não se tem muitos estudos relacionados com o comportamento

desses isoladores em longo prazo. Sendo assim, é difícil avaliar a expectativa de vida do isolador.

4.4 Estudo da fotodegradação dos isoladores poliméricos

As técnicas utilizadas para o estudo da fotodegradação da borracha de silicone estão descritas a seguir.

4.4.1 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) é uma técnica muito utilizada na caracterização de materiais poliméricos. Ela envolve a medida da variação da massa de uma amostra (perda ou ganho) em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura (COSER, 2009).

Essa técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento provoca nos materiais. As variações ocorrem devido a transformações químicas ou físicas, como perda de material por volatilização, decomposição ou vaporização (CANEVAROLO JR., 2007).

4.4.2 Calorimetria exploratória diferencial

Na calorimetria exploratória diferencial (DSC) é medida a variação do fluxo de calor entre a amostra e uma referência (termicamente inerte), enquanto ambas são submetidas a uma programação controlada de temperatura. A amostra e a referência são colocadas em cadinhos idênticos que ficam posicionados sobre um disco termoelétrico e aquecidos por uma fonte de calor. O fluxo de calor diferencial entre ambos os cadinhos é controlado por termopares conectados aos discos (CANEVAROLO JR., 2007).

As diferenças de energia observadas na curva de calorimetria indicam as transformações ocorridas na amostra. Essa técnica tem sido utilizada para determinar transições térmicas como a temperatura de fusão (T_m), de cristalização (T_c) e de transição vítrea (T_g) (CANEVAROLO JR., 2007; COSER, 2009).

4.4.3 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho

A espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier com acessório para reflexão total atenuada (FTIR-ATR), é frequentemente utilizada para a análise de superfície dos materiais, inclusive borracha de silicone (ZHANG *et. al.*, 2012). A vantagem da FTIR-ATR é que não requer uma preparação particular da amostra e as informações do grupo funcional podem ser adquiridas com uma amostra limpa pressionada contra a placa de cristal do instrumento (CHEN *et. al.*, 2015).

4.4.4 Hidrofobicidade do isolador de borracha de silicone

A hidrofobicidade presente nos materiais poliméricos quando novos, proporciona diminuição da incidência de corrente de fuga superficial e aumento da suportabilidade a descargas disruptivas, melhorando como consequência o desempenho dos isoladores em campo. Assim, quando presente, pode ser vista como uma propriedade que reforça a capacidade isolante de um material (THOMAZINI, 2009; ABNT, 2010).

Apesar desta vantagem, os isoladores poliméricos são susceptíveis ao envelhecimento causado pelas influências climáticas (ALLAN *et. al.*, 1992), ao contrário do vidro e da porcelana, sendo a superfície hidrofóbica, ao decorrer do tempo, alterada parcialmente ou totalmente (REY *et. al.*, 1999; TOROTO *et. al.*, 2000).

Tendo em vista que a redução dos níveis de hidrofobicidade aumenta o risco de ocorrências de interrupção no abastecimento de energia pela ruptura do isolamento, torna-se importante o estudo desta propriedade correlacionada ao envelhecimento.

Atualmente é utilizada a classificação do *Swedish Transmission Research Institute* (STRI) para pesquisas na área de hidrofobicidade em isoladores elétricos. Essa classificação é dividida em sete divisões (HC1-7), onde HC1 corresponde à superfície mais hidrofóbica e HC7 corresponde a mais hidrofílica. Esta metodologia fornece valores para o estado de molhamento das superfícies dos isoladores, sendo de verificação rápida e fácil, porém depende da avaliação subjetiva do operador (THOMAZINI, 2009).

4.4.5 Dureza Shore

O durômetro é um dispositivo amplamente utilizado para determinar a dureza de elastômeros. Um equipamento com escala *Shore A* é específico para medição da dureza relativa em borracha macia, enquanto que para amostras mais duras usa-se o *Shore D* (HOFMANN, 1989).

O método é baseado na penetração vertical de um indentador normalizado no corpo de prova. A dureza é inversamente proporcional à penetração e depende do módulo elástico e do comportamento viscoelástico do corpo de prova. Se o indentador penetra completamente no material, a leitura obtida é zero, característico de um material extremamente macio. Se não ocorrer penetração, a leitura é 100, característico de um material extremamente duro (HOFMANN, 1989).

4.4.6 Espectroscopia de energia dispersiva

A espectroscopia de energia dispersiva (EDS) é um método de microanálise que estuda a composição elementar na superfície da amostra. A vantagem da técnica é que pode ser usada em conjunto com a microscopia eletrônica de varredura (MEV), de modo que se adquire a composição elementar de uma área específica e compara os resultados dos testes para diferentes áreas para estudar a relação entre aparência microestrutural e a composição elementar (CHEN *et. al.*, 2014).

4.4.7 Extração de cadeias poliméricas de baixa massa molar

Uma forma de obter a informação do estado de envelhecimento e degradação de isoladores confeccionados com revestimento de borracha de silicone é através da avaliação do consumo de compostos de baixa massa molar (LMW). O princípio é que, após o consumo desses compostos a velocidade de degradação do polímero aumenta, alterando as propriedades elétricas e mecânicas do material e comprometendo o desempenho ou funcionalidade do equipamento em campo (VENKATESULU e THOMAS, 2011).

Além dessa premissa, a migração das cadeias de baixa massa molar é também indicada como mecanismo dominante na recuperação da hidrofobicidade, sendo assim, torna-se importante conhecer o teor desse material na borracha de silicone (VIRLOGEUX *et. al.*, 2004).

O ideal é realizar a extração em Soxhlet, porém é necessário que a amostra seja picada para que ocorra extração efetiva não permitindo que se realizem outros ensaios com as amostras que foram extraídas as cadeias de LMW. Dessa forma, normalmente, a extração é realizada em frasco, uma vez que devido ao tamanho da amostra permite o ensaio de hidrofobicidade após esse processo, o que não é possível pela extração com extrator Soxhlet.

5 METODOLOGIA

5.1 Materiais

Foram adquiridos isoladores comerciais com revestimento de borracha de silicone atualmente empregados pelas concessionárias de distribuição de energia elétrica. Para comparação foram utilizados três fabricantes diferentes, denominados genericamente de A, B e C:

- Isolador 15 kV do fabricante A;
- Isolador 15 kV do fabricante B;
- Isolador 15 kV do fabricante C.

5.2 Métodos

5.2.1 Caracterização das amostras

5.2.1.1 Análise termogravimétrica

Foi realizada a análise termogravimétrica (TGA) nas amostras dos três isoladores para examinar se existiam diferenças entre os materiais dos fabricantes. As análises de TGA foram feitas em um equipamento da Netzsch, modelo TG 209, no Laboratório de Análises Térmicas do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento - Institutos Lactec, sob atmosfera de nitrogênio (N₂) da temperatura ambiente (25 °C) até 550 °C seguido de atmosfera de oxigênio (O₂) até 900 °C, com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, segundo a norma ASTM D6370.

5.2.1.2 Calorimetria exploratória diferencial

As amostras foram analisadas em um calorímetro da Netzsch, modelo DSC 204 F1, no Laboratório de Análises Térmicas do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento - Institutos Lactec. O ensaio foi realizado em atmosfera inerte, de -100 °C a 25 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min., segundo a norma ASTM D3418.

5.2.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros foram obtidos no espectrofotômetro de infravermelho, Bruker, modelo Tensor 27, com acessório para ATR da Bruker, Platinum Diamon, no Laboratório de Polímeros do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento - Institutos Lactec, os corpos de provas foram analisados na faixa de 4000 a 500 cm^{-1} , com 32 scans, segundo a norma ASTM E1252.

Os espectros de FTIR foram utilizados para analisar alguns grupos funcionais, mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Principais bandas observadas na análise de borracha de silicone.

Grupo	Número de onda (cm^{-1})
Si (CH ₃) ₂	850-750
Si-O-Si	1110-1000
Si-CH ₃	1270-1255
C-H do Si-CH ₃	2963-2960
-OH do Si-OH e da ATH	3700-3200

Fonte: CHEN *et. al.* (2015).

5.2.1.4 Hidrofobicidade

Foi feita a avaliação da hidrofobicidade, conforme indicado no guia do *Swedish Transmission Research Institute* (STRI), nas amostras sem extração prévia e com extração de

cadeias poliméricas de LMW, antes do envelhecimento e após cada retirada (500, 1000, 1500 e 2000 horas). Esta classificação é dividida em sete classes (HC1-7), onde HC1 corresponde à superfície mais hidrofóbica, ou seja, a superfície não é molhada pela água, e HC7 corresponde à superfície mais hidrofílica, ou seja, a superfície é totalmente molhada pela água (STRI, 1992; THOMAZINI, 2009).

O método não é destrutivo e os equipamentos necessários para realização do ensaio são um borrifador de líquidos, o qual produz uma fina névoa de água destilada e uma câmera fotográfica. Este consiste em borrifar água na superfície do isolador a uma distância de (25 ± 10) cm por um período de 20 a 30 segundos.

A classificação da hidrofobicidade deve ser feita até 10 segundos após a névoa ter sido dispersada. A aparência da superfície do isolador após a exposição à névoa é identificada dentre umas das sete classes de hidrofobicidade, que compõem o guia do STRI. Os critérios das diferentes classes são apresentados no Quadro 1. Fotos características de superfícies com diferentes classes são mostradas na Figura 7.

C	Descrição
1	Apenas gotas discretas são formadas. Sua forma, quando observadas perpendicularmente à superfície, é praticamente circular.
2	Apenas gotas discretas são formadas. A maior parte da superfície é coberta por gotas com a forma, quando observadas perpendicularmente à superfície, ainda regular, mas com desvios da forma circular.
3	Somente gotas discretas são formadas. A maior parte da superfície é coberta por gotas com forma irregular. Menos de 10% da área é coberta por filmes de água.
4	Tanto gotas discretas quanto traços de molhabilidade para fios ou filmes de água são observados. Menos do que 10% da área é coberta por fios os filmes de água.
5	Tanto gotas discretas quanto traços de molhabilidade a partir de filmes de água são observados. Mais de 10% mas menos de 90% da área é coberta por fios os filmes de água.
6	Mais do que 90% da área é coberta por fios ou filmes de água.
7	Filmes contínuos de água são formados sobre toda a área observada.

Quadro 1. Critérios de determinação da classe de hidrofobicidade.

Fonte: ABNT (2010).

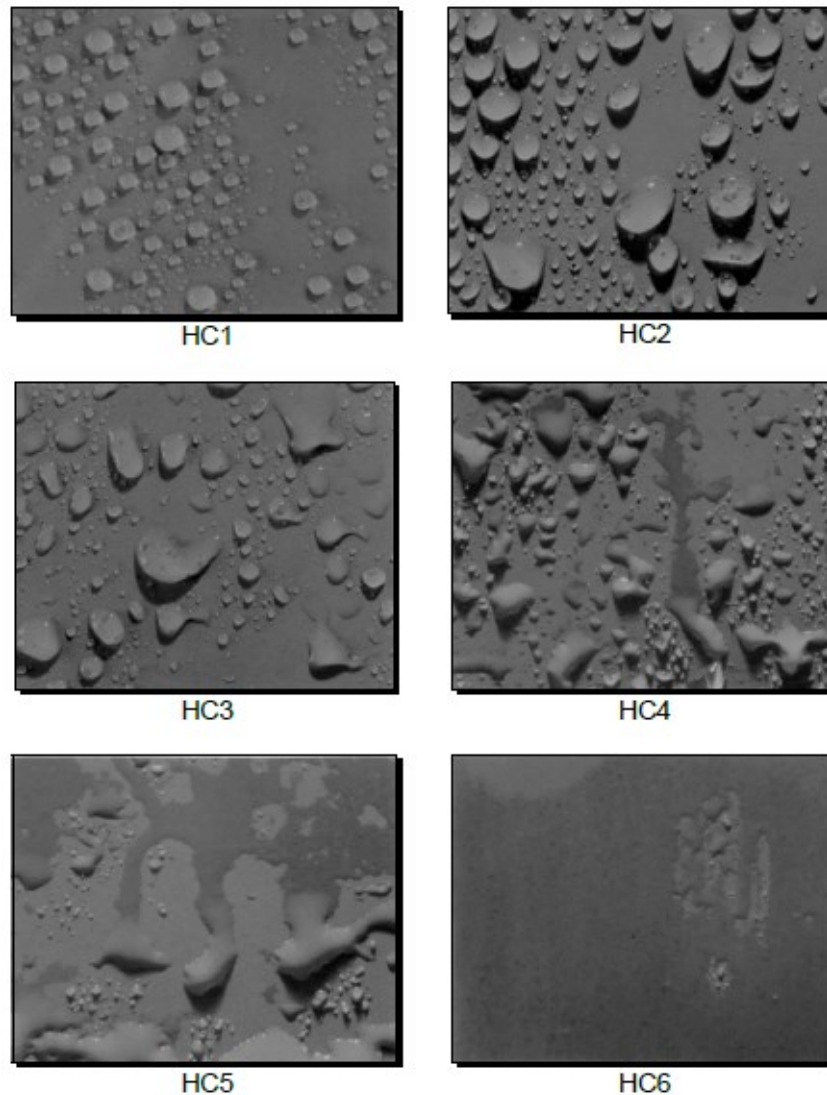


Figura 7. Superfícies com distintos graus de hidrofobicidade, nebulizadas com água. Fonte: STRI (1992).

5.2.1.4 Dureza Shore A

O aumento de dureza leva a uma diminuição da resistência ao trilhamento e erosão (CHEN *et. al.*, 2014), sendo assim é importante o monitoramento durante o processo de envelhecimento. A dureza das amostras antes e depois do envelhecimento, para a amostra sem e com extração por solvente, foi medida por um durômetro Asker CL-150 - *Shore A*, conforme a norma ASTM D2240, a leitura foi feita após 5 segundos de penetração do indentador no corpo de prova. Esses ensaios também foram realizados no Laboratório de Polímeros do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento - Institutos Lactec.

5.2.1.5 Espectroscopia de energia dispersiva

Foram realizadas análises do mapeamento da superfície pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva utilizando um equipamento para microanálise química (EDS), Oxford, modelo X-ACT, acoplado a um microscópio eletrônico de varredura Tescan, modelo Vega 3 LMU. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento - Institutos Lactec.

5.2.2 Extração de cadeias poliméricas de baixa massa molar

A extração foi realizada em frasco de vidro. Inicialmente as amostras foram pesadas e imersas em tolueno por 72 horas à temperatura ambiente, em seguida, removidas do solvente e mantidas em ambiente livre de poeira para permitir que o tolueno evaporasse até massa constante (cerca de 48 horas). A alteração na massa da amostra, antes e depois da imersão, indica a quantidade de cadeias poliméricas de baixa massa molar extraída.

Foi realizado o ensaio antes do envelhecimento e para todas as amostras que foram periodicamente retiradas da câmara de intemperismo.

5.2.3 Envelhecimento acelerado por *Weather-Ometer*

As amostras originais juntamente com as amostras com extração prévia com solvente, após a caracterização, foram expostas a envelhecimento em câmara de intemperismo artificial *Weather-Ometer*. O ensaio foi realizado no Laboratório de Condições Climáticas e Intemperismo Artificial do Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento - Institutos Lactec, em um equipamento da marca Atlas, modelo Ci4000 (Figura 8), com sistema de lâmpada de arco de xenônio (4500-6500 W) refrigerada por água, tendo intensidade de radiação de $(0,35 \pm 0,05) \text{ M/m}^2$ a 340 nm, conforme a norma ASTM G155 (ciclo 1).



**Figura 8. Câmara de intemperismo *Weather-Ometer* Atlas, modelo Ci4000.
Fonte: Atlas – *Material Testing Solutions*.**

Foi realizado o envelhecimento por um período de duas mil horas (2000 horas), sendo realizadas retiradas periódicas de amostras sem extração prévia e com extração, a cada quinhentas horas (500 horas), para avaliação da degradação desses materiais. As amostras foram submetidas aos ensaios de hidrofobicidade, dureza, MEV-EDS e extração de cadeias poliméricas de baixa massa molar, conforme descrito anteriormente. O monitoramento do envelhecimento foi feito pela comparação das amostras resultantes de cada retirada com as amostras que não sofreram o processo de envelhecimento.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Análise termogravimétrica

Nas Figuras 9 a 11 estão apresentados os resultados obtidos através da análise termogravimétrica. Foi possível observar através das perdas de massa que os materiais não são iguais. Nota-se que as três amostras apresentam estabilidade térmica até a temperatura de 200 °C, porém a amostra B apresentou maior variação de massa na primeira perda do que as amostras A e C. Na segunda perda a amostra C se destacou, apresentando variação de massa maior.

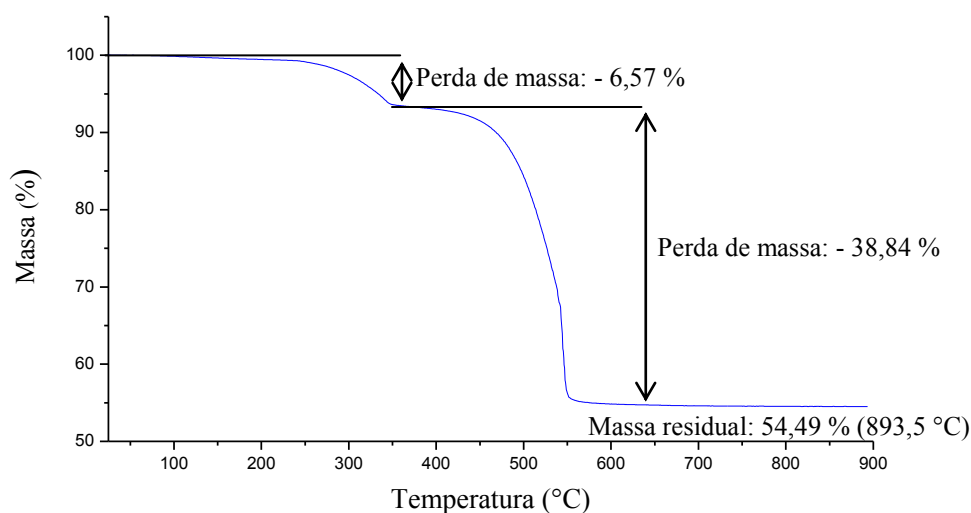


Figura 9. Curva termogravimétrica obtida para a amostra A.

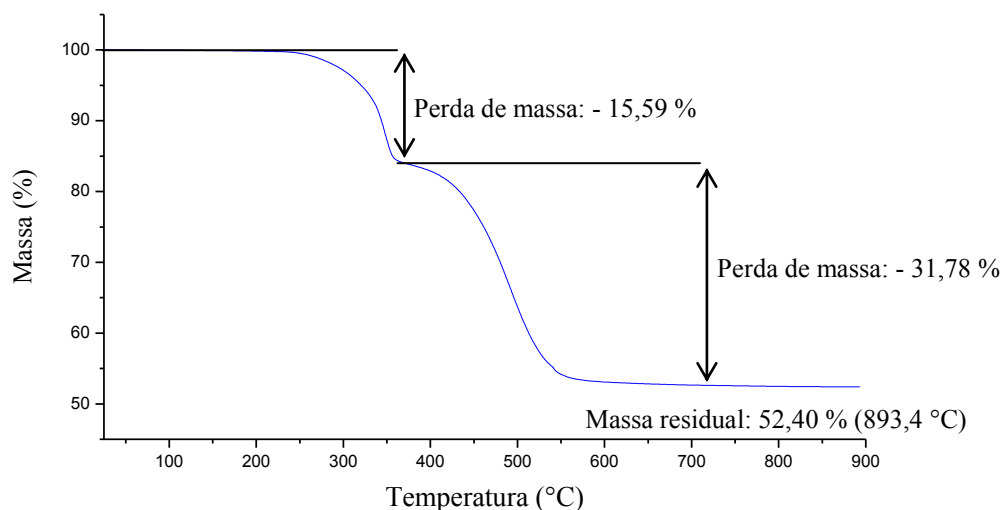


Figura 10. Curva termogravimétrica obtida para a amostra B.

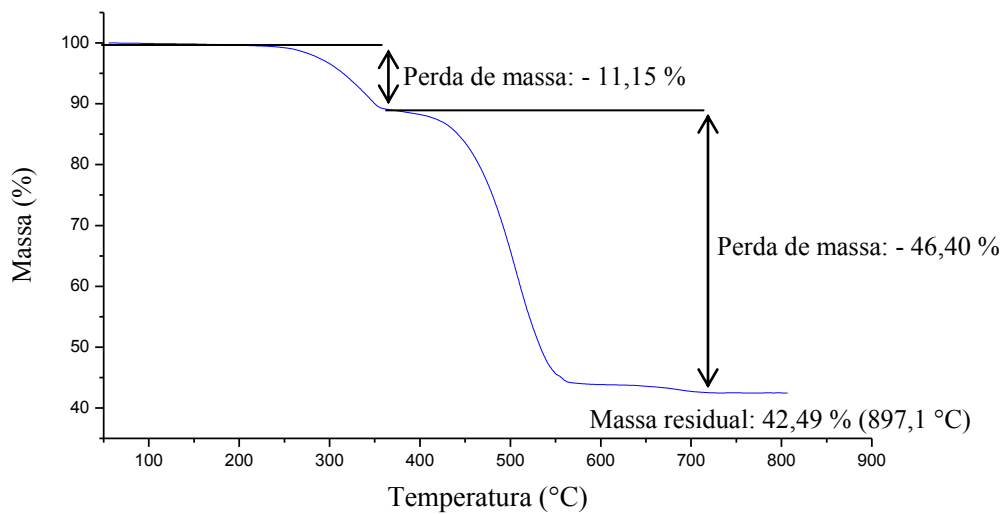


Figura 11. Curva termogravimétrica obtida para a amostra C.

A primeira perda de massa entre 200 °C e 350 °C, provavelmente, refere-se à reação endotérmica que resulta na perda de água de hidratação da alumina trihidratada (ATH), usada para melhorar a resistência ao trilhamento elétrico e como agente retardante de chama, bem como outros componentes de baixa massa molar. A segunda perda é devido à decomposição do polímero e a massa residual corresponde a cargas inorgânicas como a ATH e óxido de silício formado na decomposição do silicone (XIDONG *et. al.*, 2008).

6.2 Calorimetria exploratória diferencial

Foram realizadas análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC) nas amostras dos isoladores e os resultados estão apresentados da Figura 12 a 14. Por meio desta técnica foi possível obter a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão (T_m) de cada amostra.

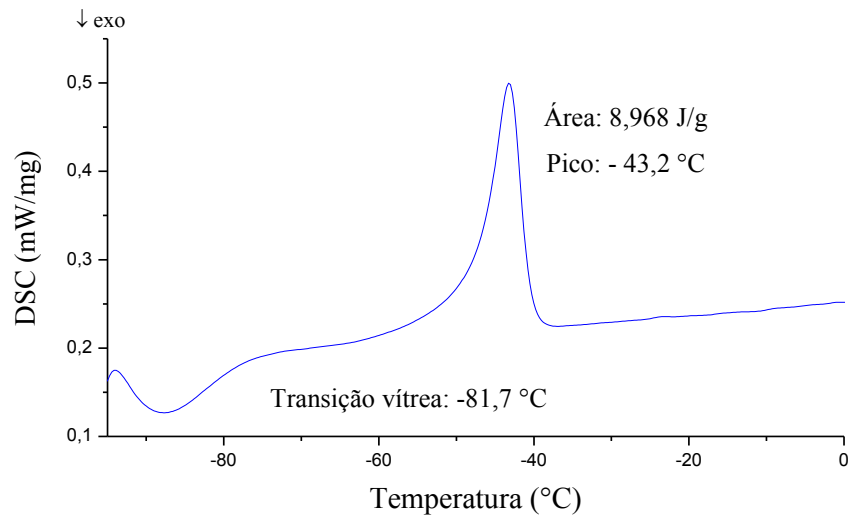


Figura 12. Curva calorimétrica exploratória diferencial obtida para a amostra A.

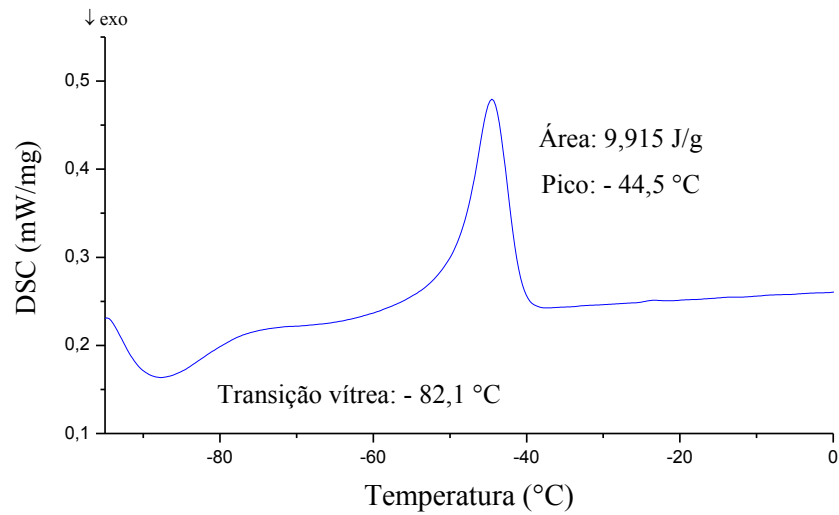


Figura 13. Curva calorimétrica exploratória diferencial obtida para a amostra B.

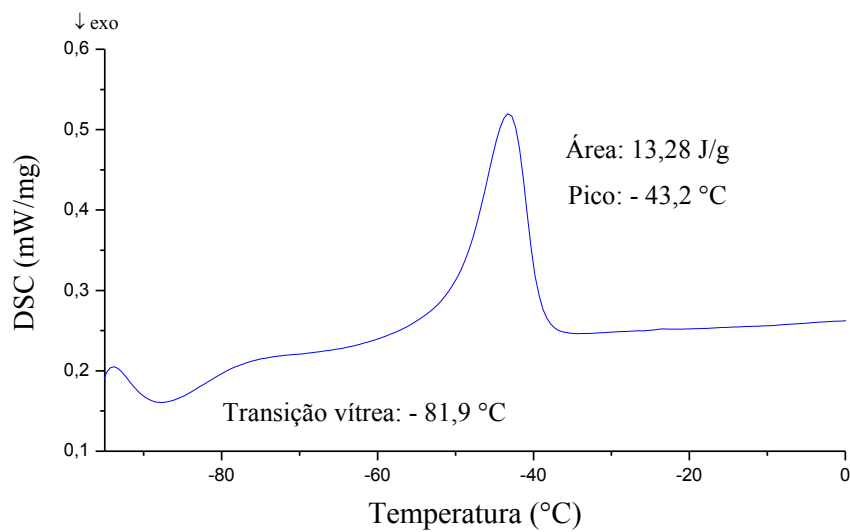


Figura 14. Curva calorimétrica exploratória diferencial obtida para a amostra C.

Embora os materiais não sejam idênticos, conforme mostrado nas curvas termogravimétricas, foi possível observar pelas transições nas curvas de DSC que se trata do mesmo polímero base usado nos equipamentos dos três fabricantes. Observa-se em todas as curvas de DSC um deslocamento da linha base na região de $-83\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ que é atribuído à temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero e um pico endotérmico na região de $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$ que é atribuído ao processo de fusão (T_m).

6.3 Espectroscopia na região do infravermelho

A análise exploratória aplicada a espectros de reflexão total atenuada na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR), foi realizada para confirmar que o polidimetilsiloxano é realmente o polímero base nos materiais e ainda, para analisar diferenças entre os fabricantes. A Figura 15 apresenta os espectros de FTIR-ATR obtidos para as amostras A, B e C.

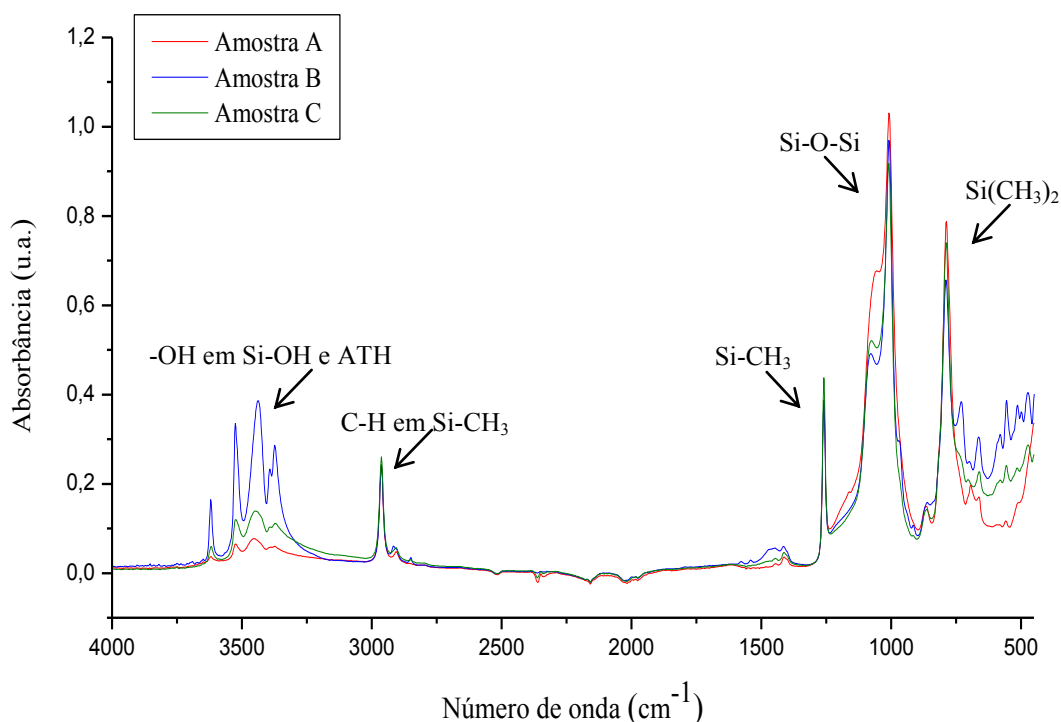


Figura 15. Espectros de FTIR-ATR obtidos para as amostras A, B e C.

As bandas que aparecem em 2960 e 1270-1255 cm^{-1} são atribuídas às vibrações da ligação C-H e Si-CH₃, respectivamente, que envolvem os grupos laterais CH₃, enquanto que a banda em 1110-1000 cm^{-1} é atribuída à vibração da ligação Si-O-Si, pertencentes à cadeia principal (COSER, 2009).

Observa-se que houve uma diferença entre os materiais dos três fabricantes na região de 3700 a 3200 cm^{-1} , que é associada ao estiramento assimétrico das ligações OH atribuída à presença de alumina trihidratada ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ (ATH)), uma carga mineral presente na formulação da borracha de silicone.

6.4 Extração de cadeias poliméricas de baixa massa molar

Foi realizada a extração das cadeias poliméricas de LMW para as amostras antes do envelhecimento e estas, juntamente com as amostras sem extração, foram submetidas ao envelhecimento em câmara de intemperismo artificial. A cada 500 horas de envelhecimento retiraram-se amostras da câmara e realizou-se novamente a extração para avaliar o teor de cadeias poliméricas de LMW extraído conforme descrito anteriormente na parte experimental, os resultados obtidos estão apresentados da Figura 16 a 18.

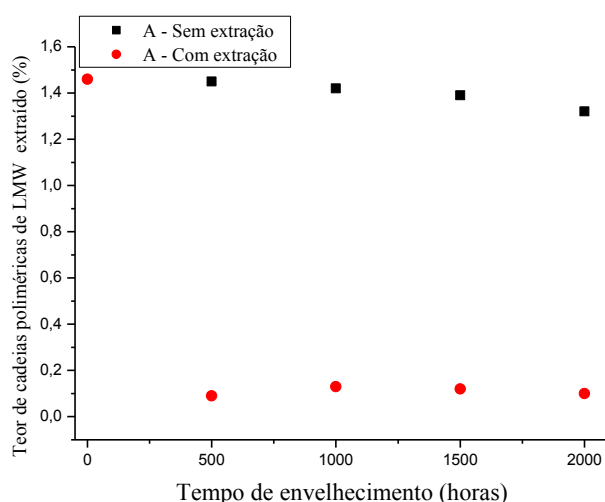


Figura 16. Teor de cadeias poliméricas de LMW extraído na amostra A, sem extração prévia e com extração, antes do envelhecimento e após 500, 1000, 1500 e 2000 horas.

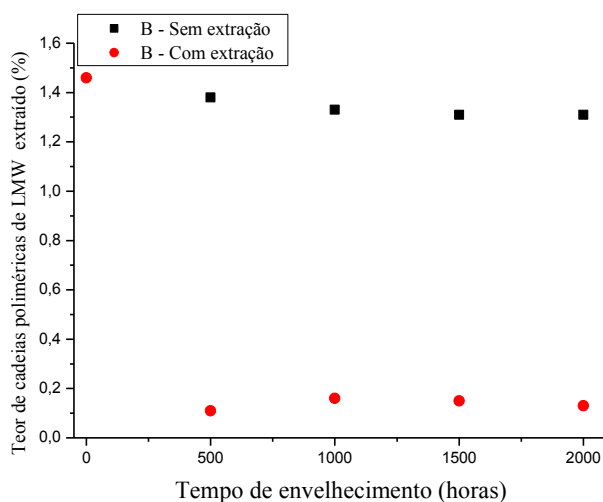


Figura 17. Teor de cadeias poliméricas de LMW extraído na amostra B, sem extração prévia e com extração, antes do envelhecimento e após 500, 1000, 1500 e 2000 horas.

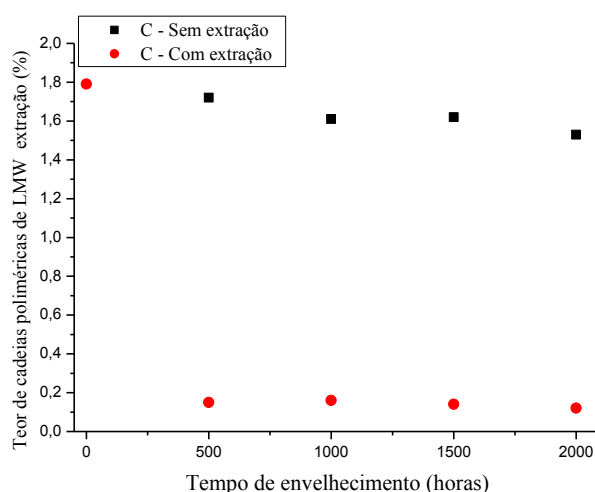


Figura 18. Teor de cadeias poliméricas de LMW extraído na amostra C, sem extração prévia e com extração, antes do envelhecimento e após 500, 1000, 1500 e 2000 horas.

Nota-se que com o envelhecimento ocorreu redução da quantidade de cadeias poliméricas de LMW extraídas para as amostras que não tinham sido submetidas à extração prévia, que pode ser atribuído à lixiviação das mesmas durante o ensaio e/ou devido ao entrecruzamento das cadeias devido à fotodegradação.

Para as amostras, que já haviam sido submetidas à extração, verificou-se um leve aumento de cadeias de LMW até 1000 horas de envelhecimento, que pode ser causado pela quebra das cadeias poliméricas durante o tempo de envelhecimento juntamente com componentes de LMW não extraídos na extração inicial. Após esse período ocorreu redução

indicando que processos de lixiviação das cadeias de LMW superficiais pela condição do envelhecimento e/ou entrecruzamento das cadeias podem ser dominantes.

6.5 Avaliação da hidrofobicidade

Foi feita a avaliação da hidrofobicidade nas amostras antes e após as extrações das cadeias de LMW e repetiu-se o teste com as amostras depois de 500, 1000, 1500 e 2000 horas de envelhecimento, os resultados estão apresentados da Figura 19 a 24.



Figura 19. Avaliação da hidrofobicidade da amostra A sem extração de cadeias poliméricas de LMW.

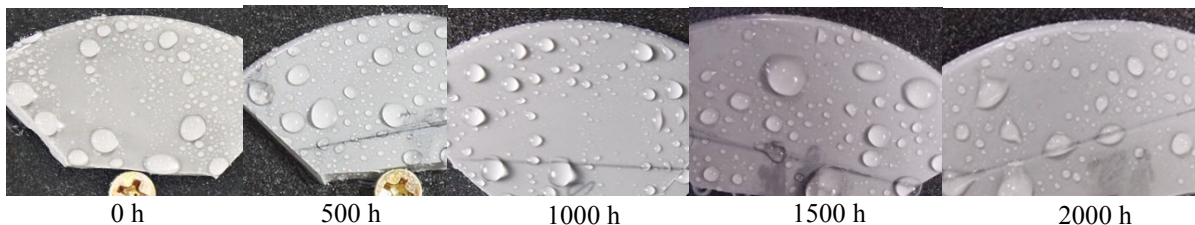


Figura 20. Avaliação da hidrofobicidade da amostra A com extração de cadeias poliméricas de LMW.

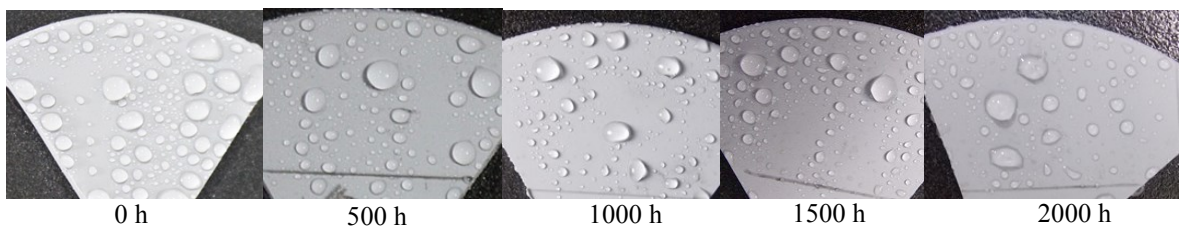


Figura 21. Avaliação da hidrofobicidade da amostra B sem extração de cadeias poliméricas de LMW.

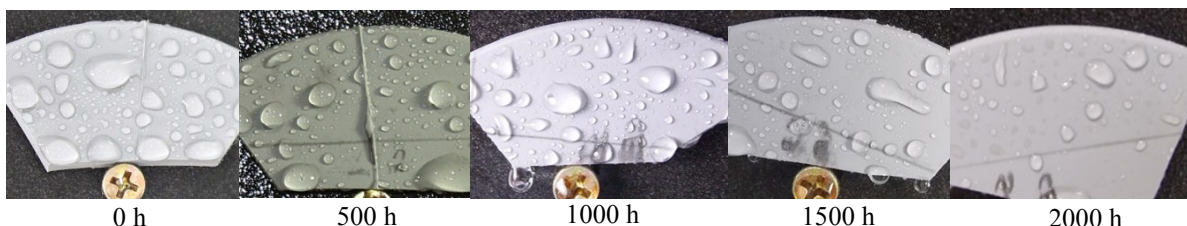


Figura 22. Avaliação da hidrofobicidade da amostra B com extração de cadeias poliméricas de LMW.

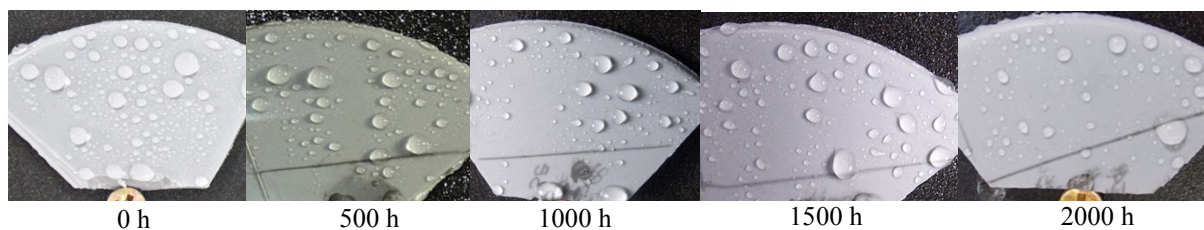


Figura 23. Avaliação da hidrofobicidade da amostra C sem extração de cadeias poliméricas de LMW.

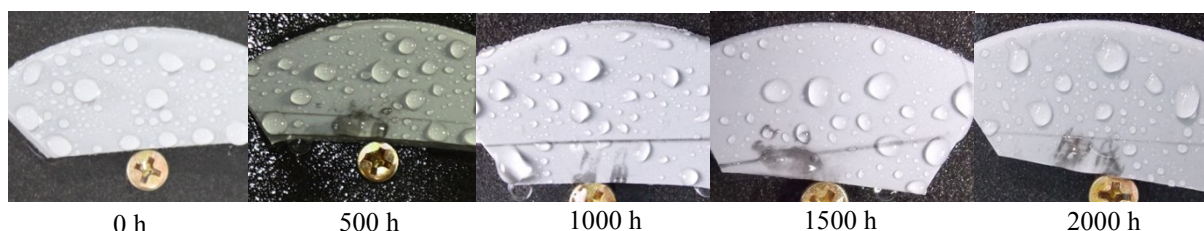


Figura 24. Avaliação da hidrofobicidade da amostra C com extração de cadeias poliméricas de LMW.

Nota-se que para amostra A e B sem extração de LMW ocorreu variação da hidrofobicidade depois de 2000 horas de exposição na câmara, alterando-se da classificação HC1 para HC2, a diminuição pode ter sido causada pela lixiviação das cadeias de LMW e/ou o entrecruzamento de cadeias poliméricas devido à fotodegradação. A amostra C não apresentou alteração significativa, sua classificação ficou HC1 durante todo o envelhecimento.

As amostras A e B, sem envelhecimento, que foram submetidas à extração das cadeias de LMW apresentaram redução de hidrofobicidade se comparado às amostras A e B sem extração e sem envelhecimento, essa alteração se deve, provavelmente, à remoção dos compostos de LMW da superfície das amostras.

As amostras A e B sem envelhecimento que foram submetidas à extração apresentaram classificação como HC2 e HC3, respectivamente. Com 500 horas tiveram leve recuperação, sendo mais nítido em 1000 horas para a amostra A, podendo ser ambas classificadas entre HC1 e HC2 e a partir desse tempo diminuem a hidrofobicidade chegando a HC3. A recuperação da hidrofobicidade se deve, provavelmente, à migração de cadeias de LMW do interior para a superfície, bem como à formação de cadeias de LMW oriundas da cisão de cadeias maiores durante a fotodegradação. A amostra C novamente não apresentou alteração significativa.

6.6 Dureza Shore A

Com os resultados do ensaio de dureza apresentados nas Figuras 25 a 27, observou-se que, de maneira geral, houve pequeno aumento na dureza durante o envelhecimento, indicando que ocorreram alterações no polímero como o entrecruzamento das cadeias.

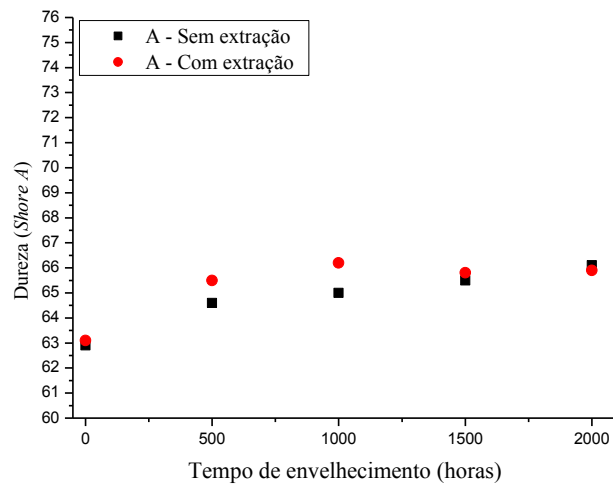


Figura 25. Resultado do teste de dureza Shore A para a amostra A, sem extração prévia e com extração, antes do envelhecimento e após 500, 1000, 1500 e 2000 horas.

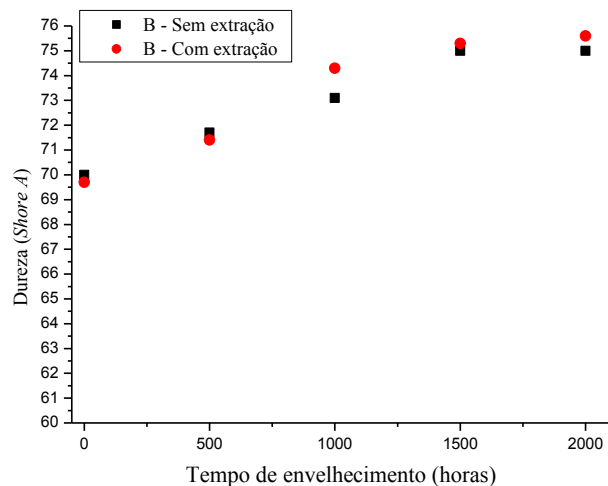


Figura 26. Resultado do teste de dureza Shore A para a amostra B, sem extração prévia e com extração, antes do envelhecimento e após 500, 1000, 1500 e 2000 horas.

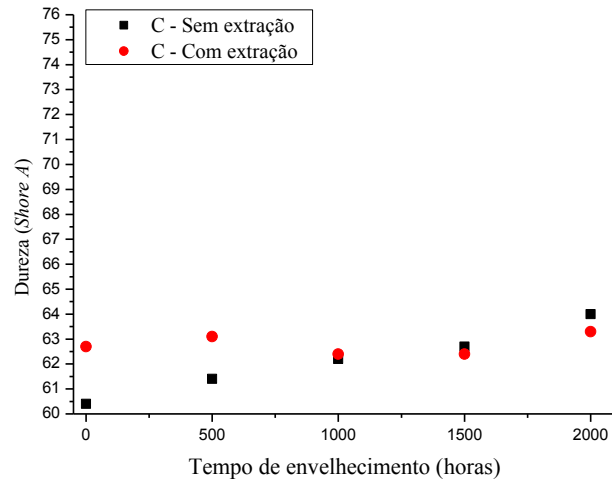


Figura 27. Resultado do teste de dureza *Shore A* para a amostra C, sem extração prévia e com extração, antes do envelhecimento e após 500, 1000, 1500 e 2000 horas.

6.7 Porcentagem relativa dos elementos químicos na superfície

Os resultados obtidos por EDS, da porcentagem relativa dos elementos químicos na superfície das amostras estão apresentados das Figuras 28 a 30.

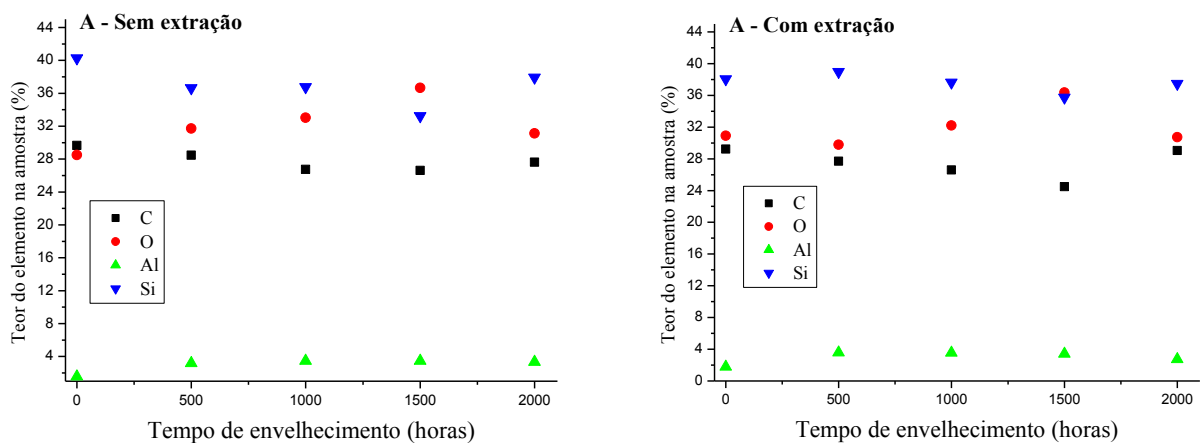


Figura 28. Teor relativo percentual dos elementos químicos na superfície da amostra A.

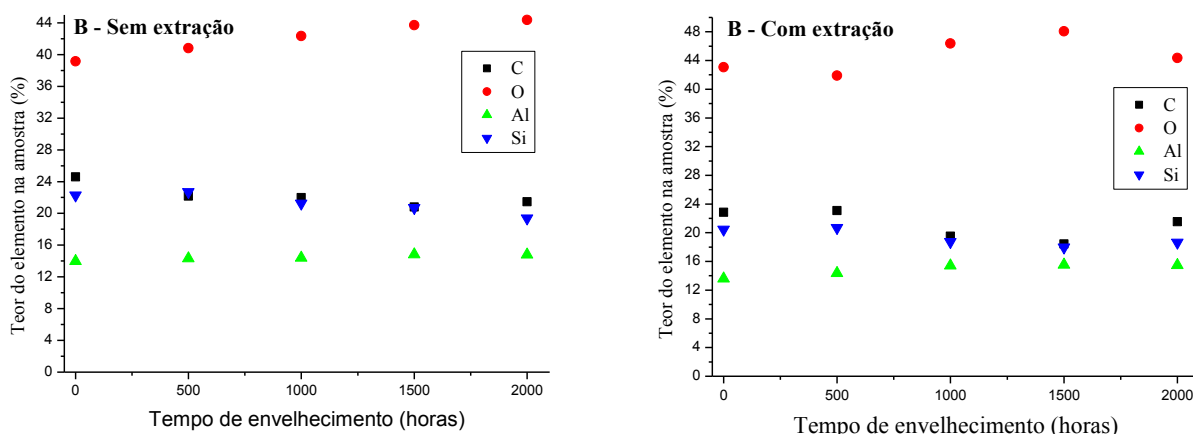


Figura 29. Teor relativo percentual dos elementos químicos na superfície da amostra B.

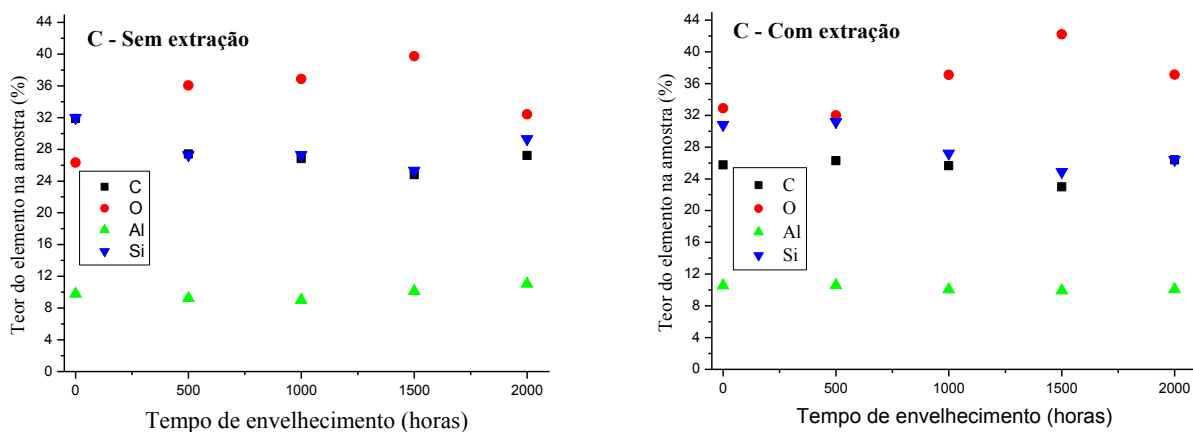


Figura 30. Teor relativo percentual dos elementos químicos na superfície da amostra C.

Notou-se que houve tendência de diminuição do teor de carbono (C) e aumento do teor de oxigênio (O) no decorrer do envelhecimento, tanto para as amostras sem extração prévia como para as amostras que foram submetidas à extração antes do envelhecimento, o que pode indicar que a fotodegradação promoveu a saída dos grupos metil presentes na cadeia do silicone e/ou lixiviação das cadeias poliméricas de LMW expondo as cargas inorgânicas presentes nas formulações do silicone.

Com base nos resultados obtidos e em literaturas consultadas, acredita-se que um dos prováveis mecanismos que ocorre com a fotodegradação seja o mostrado na Figura 31.

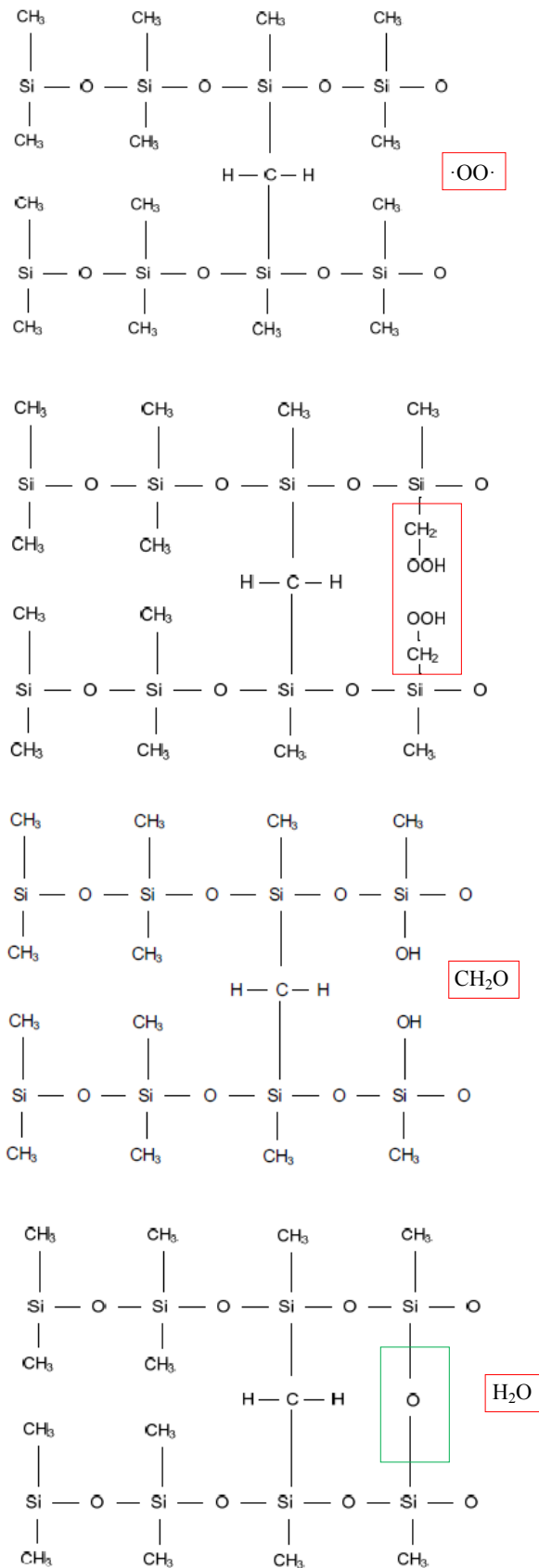


Figura 31. Reação de degradação da borracha de silicone.
Fonte: Adaptado de CHEN *et. al.* (2015).

Os fatores ambientais tais como calor, luz solar e oxigênio (condições simuladas dentro da câmara) podem levar à formação de radicais livres de oxigênio e esses radicais livres reagem facilmente com a ligação Si-C, o que provoca a remoção dos grupos orgânicos -CH₃ ou outros grupos funcionais orgânicos e leva a formação de novos pontos de reticulação.

Como resultado desse mecanismo ocorre à diminuição dos grupos orgânicos e o grau de reticulação aumenta, e esses fatores podem levar a perda de hidrofobicidade e redução do desempenho mecânico (CHEN *et. al.*, 2015).

7 CONCLUSÃO

Verificou-se que os isoladores comerciais avaliados apresentaram comportamentos semelhantes em todos os ensaios realizados. Os resultados indicaram que o envelhecimento das amostras na câmara de intemperismo artificial ocasionou processos como quebra e reticulação das cadeias, bem como lixiviação das cadeias poliméricas de LMW.

Para alguns dos isoladores analisados houve recuperação da hidrofobicidade até certo período do envelhecimento, que pode ser atribuída à formação de cadeias poliméricas de LMW oriundas da cisão de cadeias maiores durante a fotodegradação, bem como, migração desses compostos de LMW do interior para a superfície da amostra exposta. Foi observado, também, que com a redução das cadeias de LMW ocorreu redução da hidrofobicidade.

A dureza das amostras aumentou durante o envelhecimento, indicando a ocorrência de processos de entrecruzamento entre as cadeias concomitantemente com os mecanismos de quebra. Os resultados obtidos por EDS reforçam esta afirmativa, pois mostraram tendência de diminuição do teor de carbono e aumento do teor de oxigênio no decorrer do envelhecimento para as amostras sem e com extração de cadeias de LMW.

Os resultados demonstraram que o processo de envelhecimento durante duas mil horas não foi suficiente para alterar significativamente as características das amostras avaliadas, por essa razão o mesmo será, posteriormente, realizado com tempo maior.

8 EVENTOS EM QUE O TRABALHO FOI APRESENTADO

26 e 27 de setembro - 2º Colóquio sobre materiais dielétricos e técnicas emergentes de ensaios e diagnósticos (II CMDT). Instituto de Engenharia do Paraná, Curitiba (PR).

03 a 07 de outubro - 24º Evento de Iniciação Científica e 9º Evento de Inovação Tecnológica da Universidade Federal do Paraná (24º EVINCI/9º EINTI), realizado durante a 8ª Semana Integrada de Ensino, Pesquisa e Extensão (8ªSIEPE). Universidade Federal do Paraná, Curitiba (PR). Trabalho que foi classificado em 1º lugar na Banca 152 EINTI-LACTEC.

06 a 10 de novembro - 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (22º CBECiMat). Hotel Holiday Inn, Natal (RN).

9 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTUROS

A partir dos resultados obtidos foi possível observar que o envelhecimento durante 2000 horas não foi suficiente para alterar significativamente as características das amostras, por essa razão será realizado esse mesmo ensaio com mais tempo.

Além do envelhecimento em câmara de intemperismo artificial *Weather-Ometer*, será realizado o envelhecimento térmico em estufa e o envelhecimento acelerado em câmara QUV (UVA+UVB).

Uma vez que o método de determinação da hidrofobicidade, segundo o guia do STRI pelo método do pulverizador, depende da interpretação subjetiva do avaliador, para as próximas retiradas após 2000 horas, bem como para os outros tipos de envelhecimento, será feita a medição da hidrofobicidade nas superfícies dos isoladores também pelo método do ângulo de contato.

Também se pretende fazer análise por cromatografia de permeação em gel (GPC) para avaliar o tamanho dos compostos de baixa molar que são extraídos.

REFERÊNCIAS

- ALI, M.; HACKAM, R. Recovery of hydrophobicity of HTV silicone rubber after accelerated aging in saline solutions. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**. v. 16, p. 842-852, 2009.
- ALLAN, D. *et al.* New techniques for monitoring the insulation quality of in-service high voltage apparatus, **IEEE Transactions on Electrical Insulation**. v. 27, n. 3, p. 578-585, 1992.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT. IEC/TS 62073: **Guia da medição da hidrofobicidade nas superfícies de isoladores**. Rio de Janeiro, 2010.
- ASTM D2240 – 15** – Standard Test Method for Rubber Property – Durometer Hardness.
- ASTM D3418 – 15** – Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry.
- ASTM D6370** – Standard Test Method for Rubber — Compositional Analysis by Thermogravimetry.
- ASTM E1252** – Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis.
- ASTM G155 – 13** – Standard Practice for Operating Xenon Arc Light Apparatus for Exposure of Non-Metallic Materials.
- ATLAS – Material Testing Solutions. **Ci4000 Weather-Ometer**. Disponível em: <<http://atlas-mts.com/products/product-detail/pid/225/>>. Acesso em: 25 abr. 2016.
- CANEVAROLO JR., S. V. **Ciências dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Atiliber Ltda, 2002.
- CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2007.
- CHEN, C. *et al.* Micro Characterization and Degradation Mechanism of Liquid Silicone Rubber Used for External Insulation. **IEEE Transaction on Dielectrics and Electrical Insulation**. v. 22, n.1, p. 313-321, 2015.
- CHEN, Z. *et al.* Non-destructive Condition Assessment of silicone rubber composite insulators. **Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP)**.p. 494-497, 2014.
- COSER, E. **Caracterização da borracha de silicone utilizada em isoladores para rede elétrica**. 2009. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

DU, B. X.; LIU, Y. Pattern analysis of discharge characteristics for hydrophobicity evaluation of polymer insulator. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**. v. 18, n. 1, p. 114-121, 2011.

FERNANDO, M. A. R. M.; GUBANSKI, S. M. Ageing of silicone rubber insulators in coastal and inland tropical environment, **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**. v. 17, n. 2, p. 326-336, 2010.

FERREIRA, C. A. *et al.* Análise cinética de borracha de silicone com envelhecimento térmico. In: **10º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS**. Foz do Iguaçu: 10ºCBPol, 2009.

GARBIM, V. J. **Borrachas de silicone: características, compostos e aplicações**. 2012. Disponível em: <<http://www.elastotec.com.br/Elastotec-Publicacoes-Tecnicas.html>>. Acesso em: 15 maio 2016.

GOMES, M. M. **Borracha de silicone (Q)**. [2010]. Disponível em: <www.rubberpedia.com/borrachas/borracha-silicone>. Acesso em: 25 mar. 2016.

GONZALES, E. G. C. *et al.* Propriedades dielétricas de composições de silicone para uso em isoladores de Linhas de Transmissão. In: Seminário Nacional de Produção e Transmissão de Energia Elétrica, 2001. **Grupo III Linhas de Transmissão, GLT 009**. Campinas: XVI SNTPEE, 2001.

HALL, J. F. History and Bibliography of Polymeric Insulators for Outdoor Applications. **IEEE Transactions on Power Delivery**. v. 8, n. 1, p. 376-384, 1993.

HAMDANI, S. *et al.* Flame retardancy of silicone-based materials. **Polymer Degradation and Stability**. v. 94, n. 4, p. 465-495, 2009.

HAN, D. *et al.* Characteristics of electrical insulation in PDMS-ATH composite for high voltage insulators. **Polymer Bulletin**. v. 61, n. 5, p. 611-617, 2008.

HILLBORGL, H.; GEDDE, U. W. Hydrophobicity Changes in Silicone Rubbers. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**. v. 6, n. 5, p. 703-717, 1999.

HOFMANN, W. **Rubber Technology Handbook**. Hanser, New York, 1989.

HUBER ENGINEERED MATERIALS. **Silicone Rubber**. [2015]. Disponível em: <<http://www.hubermaterials.com/products/alumina-trihydrate-ath-magnesium-hydroxide-mdh/flame-retardants-smoke-suppressants/flame-retardant-smoke-suppressant-applications/rubber-applications/silicone-rubber.aspx>>. Acesso em: 09 abr. 2016.

ISENMANN, A. **Silicones: síntese, propriedades e usos**. 2015. Disponível em: <http://www.timoteo.cefetmg.br/site/sobre/cursos/quimica/repositorio/artigos/arq/Silicones_02-2015.pdf>. Acesso em: 25 abr. 2016.

LEVRESSE, P. *et al.* Analysis of the formation of bound poly(dimethylsiloxane) on sílica. **Polymer**. v. 39. n. 17. p. 3919-3924, 1998.

LYNCH, T. J. *et al.* Advances in ATH benefit composite products. **Reinforc Plastics**. n 330, p. 44-46. September 2003.

MARTINS, R. **Desenvolvimento de um isolador polimérico inteligente**. 2015. 104 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2015.

MORA, N. D. *et al.* **Materiais Elétricos: Compêndio de Trabalhos**. v. 1. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Foz do Iguaçu, 2010.

NERI, M. G. G. **Avaliação de técnicas de monitoramento de isoladores poliméricos**. 2005. 71 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Centro de Ciências e Tecnologia – CCT. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2005.

NOLL, W. **Chemistry and Technology of Silicones**. Germany: Academic Press, 1968.

RABELLO, M. **Aditivção de polímeros**. São Paulo: Atiliber Ltda, 2011.

REY, J. P. *et al.* Review of aging recovery of silicon rubber insulation for outdoor use, **IEEE Trans. on Dielectric and Electrical Insulation**. v. 6, n. 5, p. 620-631, 1999.

SOUZA, W. A.. **Estudo do comportamento de estruturas de redes de distribuição compactas frente a sobre tensões impulsivas**. 2015. 104 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) – Escola de Engenharia. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

SWEDISH TRANSMISSION RESEARCH INSTITUTE (STRI). **Hydrophobicity Classification Guide. 1, 92/1**, 1992.

THOMAZINI, D. **Classificação da hidrofobicidade em isoladores elétricos poliméricos de alta tensão**. 2009. 149 f. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) - Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

TOROTO, T. *et al.* Image analisys of hidrophobicity of polymer insulators by observing at microscopic area, In: CONFERENCE ON ELECTRICAL INSULATION AND DIELECTRIC PHENOMENA, **Proceedings...** p. 226-229, IEEE, 2000.

VENKATESULU, M. J.; THOMAS, M. J. Long-term accelerated weathering of outdoor silicone rubber insulators. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**. v. 18, p. 418-424, 2011.

VIRLOGEUX, F. *et al.* Evaluation of cross-linking after accelerated photo-ageing of silicone rubber. **Polymer International**. v. 53, p. 163-168, 2004.

XIDONG, L. *et al.* Development of composite insulators in China. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**.v.5, p. 586-594, 1999.

YANG, L. *et al.* Research on the silicone rubber sheds performance of composite insulator. **International Conference on High Voltage Engineering and Application**. p.134-135, 2008.

ZHANG, H. *et al.* Study on Aging Characteristics of Silicone Rubber Insulator Sheds using FTIR. **IEEE International Symposium on Electrical Insulation (ISEI)**.p. 83-86, 2012.

ZHAO, L. *et al.* Online hydrophobicity measurement for silicone rubber insulator on transmission lines. **IEEE Transaction on Power Delivery**. v.24, p. 806-813, 2009.