

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DA BORRACHA NATURAL SOB AÇÃO DO OZÔNIO¹

Caroline Inês Lisevski²
Camila Mariana de Oliveira Wolski²
Rafael Pires Machado³
Rafael Geha Sertá⁴
Ademar Osvaldo Borges⁵
Eduardo Otto Filho⁶
Edemir Luiz Kowalski⁶
Marilda Munaro⁶

Resumo

Materiais poliméricos são empregados para confecção de equipamentos de proteção individual e/ou coletiva, especialmente no setor elétrico pelas suas características isolantes. Para que suas propriedades dielétricas e mecânicas ofereçam segurança ao electricista, esses equipamentos são testados periodicamente e, durante os testes, são geradas descargas elétricas, que produzem ozônio. Neste trabalho corpos de prova tensionados e não tensionados mecanicamente, obtidos de uma formulação comercial de borracha natural utilizada em equipamentos de proteção de linha viva, foram submetidos à altas concentrações de ozônio e avaliados por meio de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ensaios de tração à ruptura. Foram observados que os corpos de prova sem estresse mecânico apresentaram microfissuras e pouca alteração nas propriedades mecânicas, enquanto que os materiais tensionados mecanicamente apresentaram rápida propagação de fissuras reduzindo abruptamente as propriedades mecânicas.

Palavras-chave: Borracha natural; Envelhecimento por ozônio.

STUDY OF NATURAL RUBBER PROPERTIES EXPOSED TO OZONE

Abstract

Polymeric materials are used to manufacture collective or individual protective equipment, especially for the electrical sector due its insulating characteristics. In order to provide security though its dielectric and mechanical properties to the electrician, these equipments are periodically tested. The evaluation generates electrical discharge that generates ozone. In this study samples with and without tensile, obtained from comerciais line-life equipment, manufactured with natural rubber, were submitted to high concentration of ozone and evaluated by scanning electronic microscopy (SEM), optical microscopy and mechanical tests. It was observed that samples without mechanical tensile presented crazes and a little change in its mechanical properties. In the other hand samples over mechanical tensile presented fast crack propagation decreasing abruptly its mechanical properties.

Key words: Natural rubber; Ozone ageing.

¹ Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. Mestranda em Engenharia e Ciência dos Materiais – Lactec

² Doutoranda em Engenharia e Ciência dos Materiais – Lactec

³ Engenheiro Ambiental – Lactec

⁴ Engenheiro – Copel

⁵ Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais – Lactec

1 INTRODUÇÃO

A estrutura química da borracha natural lhe confere propriedades como excelente flexibilidade, elasticidade, resistência à tração,⁽¹⁾ assim como isolamento elétrico, o que faz com que esta seja amplamente empregada no setor elétrico. Neste setor, a borracha natural é utilizada na fabricação de ferramentas para manutenção de linhas vivas como luvas, mangas e lençóis isolantes.

Apesar de suas excelentes propriedades dielétricas e mecânicas, a borracha natural apresenta baixa resistência à degradação quando exposta a ação do ozônio, o qual promove o aparecimento de fissuras alterando suas características iniciais.^(2,3)

Para garantir que os equipamentos de segurança encontrem-se em perfeitas condições de uso, são realizadas inspeções visuais e ensaios elétricos, regulamentados por normas nacionais e internacionais.^(4,5) Os testes elétricos, devido às descargas elétricas de corrente alternada (AC), ionizam o ar por Descarga Corona,⁽⁶⁾ gerando altos níveis ozônio,⁽⁷⁾ que reduzem o tempo de vida útil dos equipamentos, podendo destruir os mesmos.

O ozônio (O_3) reage com as duplas ligações da molécula de borracha natural, causando quebra e/ou rearranjo das cadeias poliméricas,⁽²⁾ o que pode diminuir as suas propriedades mecânicas e o isolamento elétrico, comprometendo a segurança dos técnicos durante a manutenção das redes elétricas.

Neste trabalho será apresentado o estudo realizado em equipamento confeccionado em borracha natural, utilizado na manutenção de redes de energia elétrica energizadas, sob concentrações de O_3 observadas durante os ensaios elétricos periódicos de inspeção.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Neste trabalho foi utilizada uma formulação comercial de borracha natural empregada no setor elétrico, para confecção de lençol isolante, que apresenta as características, observadas na Tabela 1:

Tabela 1. Características a borracha natural utilizada no estudo.

Temperatura de Transição Vítrea ^a (°C)	Teor de material polimérico ^b (%)	Teor de cargas Inorgânicas ^b (%)
-67	63,8	36,2

^a Obtido por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC); ^b Obtido por Análise Termogravimétrica (TGA)

2.2 Métodos

2.2.1 Geração de ozônio e condicionamento das amostras

O ozônio foi gerado a partir do ar atmosférico, sugado por bomba, com umidade retirada através de sílica, impulsionado para um gerador e então introduzido na câmara, onde as amostras se encontram. A concentração de O_3 no interior da câmara é controlada por um analisador, modelo APOA-360 da marca Horiba, com limite de detecção mínima de 0,0005 ppm e precisão de 0,001 ppm, com leitura da concentração a cada dois segundos.

A contração de O_3 foi de 30 ± 2 ppm, determinada com base nas medições feitas durante o ensaio elétrico periódico.

As amostras foram expostas conforme descrito na Tabela 2.

Tabela 2. Descrição dos tempos e condições de exposição ao ozônio

Amostra	Descrição
LIN	Sem envelhecimento.
LI30	Envelhecida 30 minutos em ozônio.
LI90	Envelhecida 90 minutos em ozônio.
LI120	Envelhecida 120 minutos em ozônio.
LI240	Envelhecida 240 minutos em ozônio.
LIT15	Envelhecida 15 minutos em ozônio sob 10% de deformação.
LIT30	Envelhecida 30 minutos em ozônio sob 10% de deformação.
LIT45	Envelhecida 45 minutos em ozônio sob 10% de deformação.

Os corpos de prova foram mantidos com deformação constante por meio de dispositivo mostrado na Figura 1.

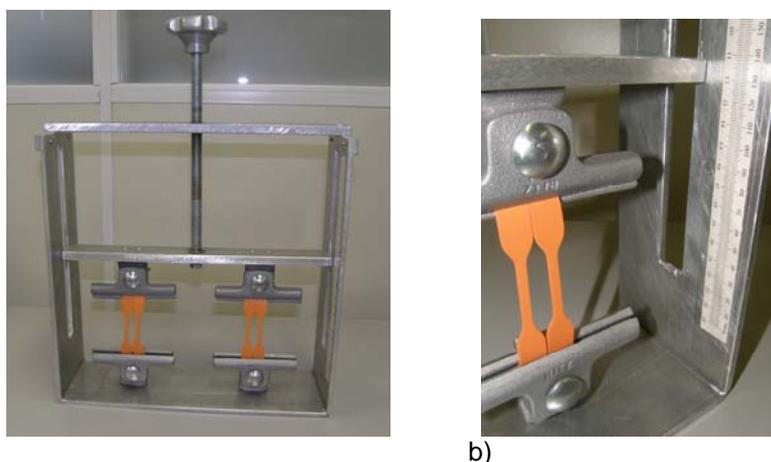


Figura 1. Dispositivo utilizado para deformar as amostras a serem expostas ao ozônio: a) visão global e b) detalhe do dispositivo.

2.2.2 Microscopia óptica

Para observar as alterações macroscópicas nas superfícies das amostras expostas ao ozônio e nova, foi utilizado o microscópio digital da marca Dino-Lite modelo 313T.

2.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi observada a superfície do material antes e após o envelhecimento. As amostras foram metalizadas em aparelho de marca BAL-TEC modelo SCD 005. Neste ensaio foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura Philips, modelo XL30.

2.2.4 Tração à ruptura

O alongamento e a tensão de ruptura foram obtidos através de ensaio de tração foi realizado conforme a norma ASTM D 412, em equipamento Instron modelo 4467, com célula de carga de 100 kN. Os corpos de prova foram obtidos a partir do lençol isolante, sendo gravatas modelo NBR NM-IEC 60811-1-1. O ensaio foi realizado na velocidade de 50 mm por minuto e L_0 de 20 mm, medido a 20°C e 66% de umidade relativa do ar.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Microscopia Óptica

Imagens de microscopia óptica foram obtidas para amostras sob tensão mecânica, por apresentarem fissuras macroscópicas, o que não foi observado para as amostras expostas ao ozônio sem tensão. Ainda, as amostras sob tensão mecânica foram expostas no máximo por 45 minutos, pois no tempo 60 minutos se romperam, inviabilizando a avaliação.

Na Figura 2 estão apresentadas imagens, da superfície das amostras, sob estresse mecânico, antes e após a exposição ao ozônio. Nota-se a presença macrofissuras que se tornam mais profundas com aumento do tempo de exposição para uma mesma deformação aplicada.

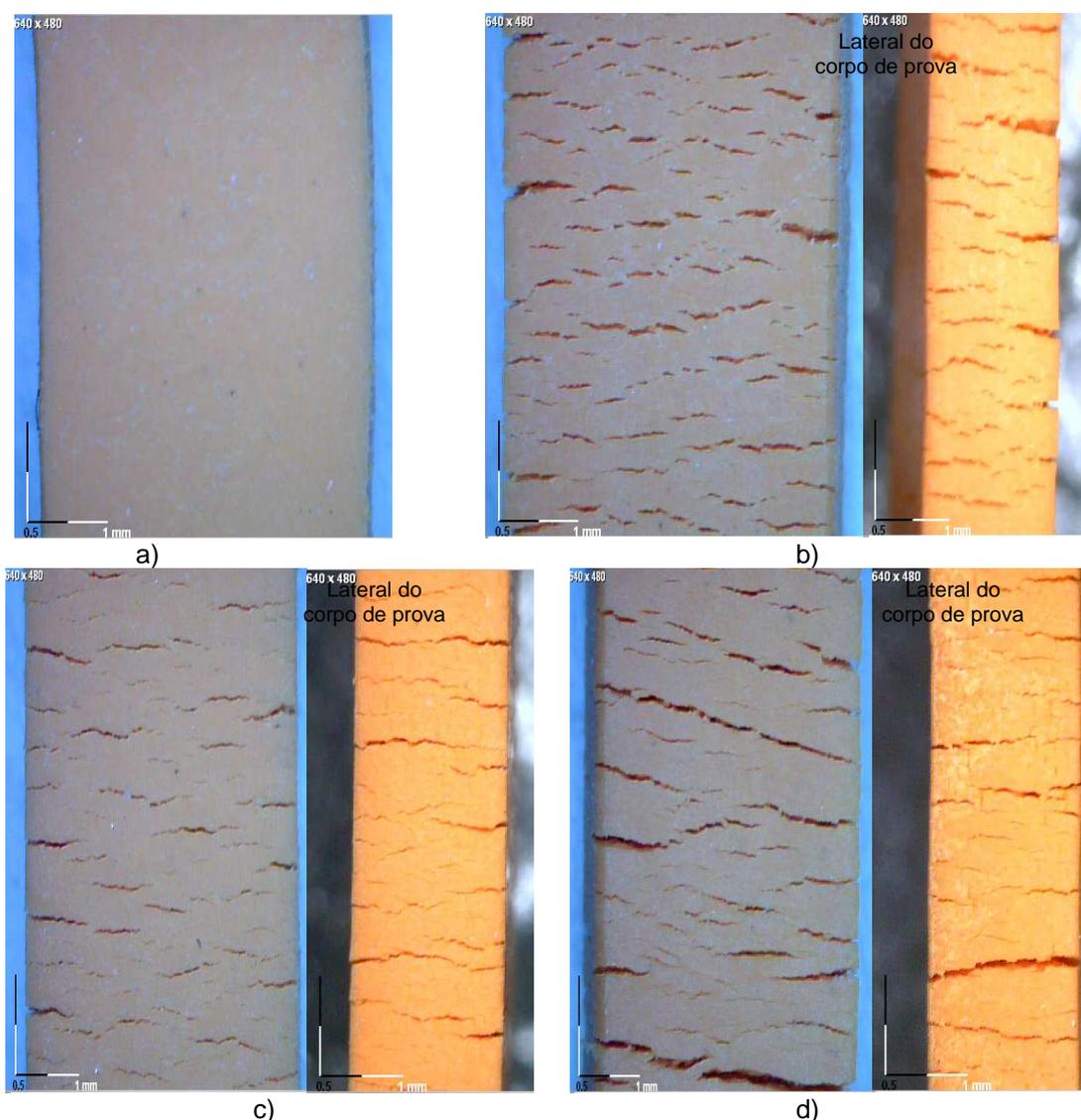


Figura 2. Imagens obtidas por microscopia óptica das amostras: a) LIN, b) LIT15, c) LIT30 e d) LIT45, todas com ampliação de 50 vezes.

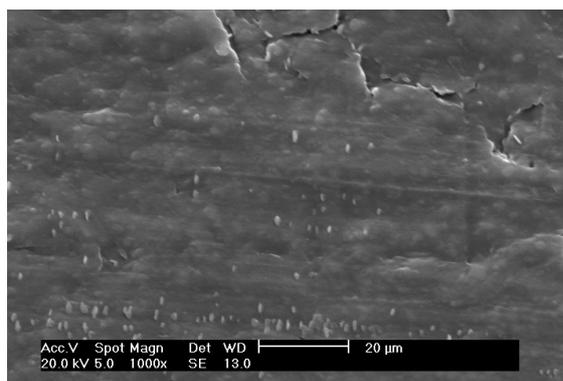
3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens obtidas por microscopia eletrônica estão apresentadas na Figura 3. A amostra nova não apresenta fissuras, apenas rugosidade, e percebe-se também a presença de alguns cristais em sua superfície. O material exposto por 30 minutos ao ozônio, sem deformação mecânica, possui microfissuras e um número maior de cristais quando comparado à amostra não exposta ao ozônio (Figura 3 b).

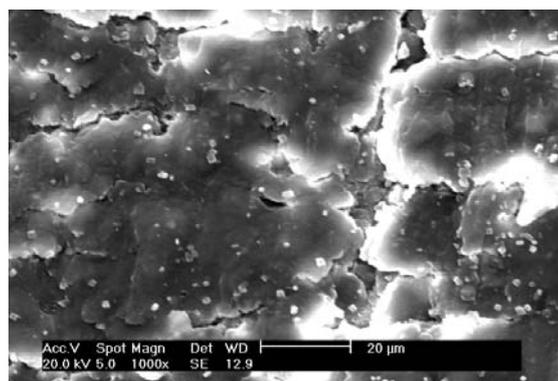
A presença de microfissuras pode ser devido à quebra de cadeias e/ou formação de novas ligações cruzadas, resultado da ozonólise.

Os cristais na superfície possuem a geometria ortorrômbica, típica de cristais de enxofre,⁽⁸⁻¹⁰⁾ elemento utilizado na vulcanização de muitas formulações de borracha natural.

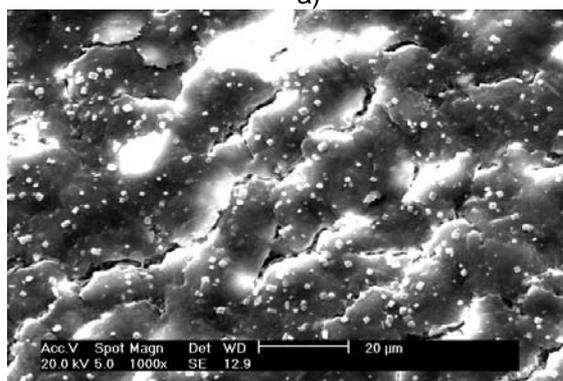
A borracha natural exposta por 90 minutos ao ozônio sem deformação apresenta um sutil aumento do número de fissuras e evidencia a presença dos cristais na sua superfície (Figura 3 c). As amostras expostas por 120 minutos apresentaram fissuras maiores em sua camada superficial e a redução da quantidade de cristais (Figura 3 d). No material exposto por 240 minutos não foram observados cristais e a topografia da amostra foi totalmente alterada, com a visível deterioração da superfície (Figura 3 e).



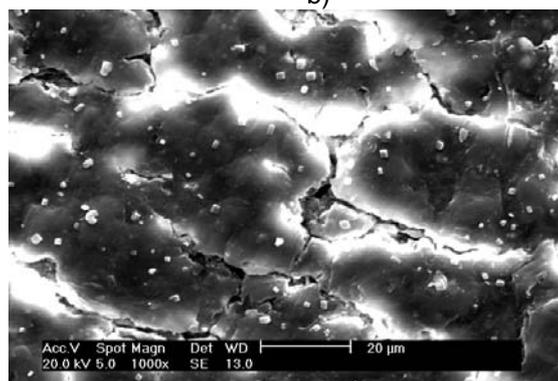
a)



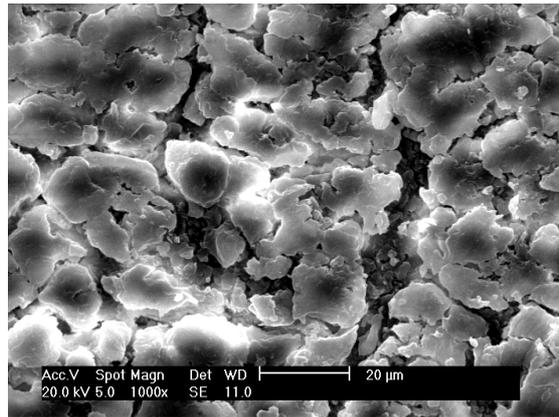
b)



c)



d)



e)

Figura 3. Imagens obtidas através de MEV das amostras: a) LIN, b) LI30, c) LI90, d)LI120 e e) LI240; todas com ampliação de 1.000X.

Foi realizada a análise química da superfície das amostras nova e envelhecida por 240 minutos em ozônio sem deformação, através de análise dispersiva de raios-x (EDX), como pode ser observado na Figura 4. Nota-se a presença do elemento enxofre (S) com maior intensidade para a amostra nova, confirmando a vulcanização pelo mesmo. Provavelmente, devido ao excesso do agente vulcanizante,⁽⁸⁻¹⁰⁾ ocorre a migração do mesmo, formado cristais do elemento na superfície das amostras.

A redução da intensidade do pico do elemento enxofre, no espectro de EDX, da amostra nova para a envelhecida 240 minutos, indica redução da concentração do elemento na superfície da amostra, em acordo com as imagens obtidas, que mostram redução do número de cristais na camada superficial.

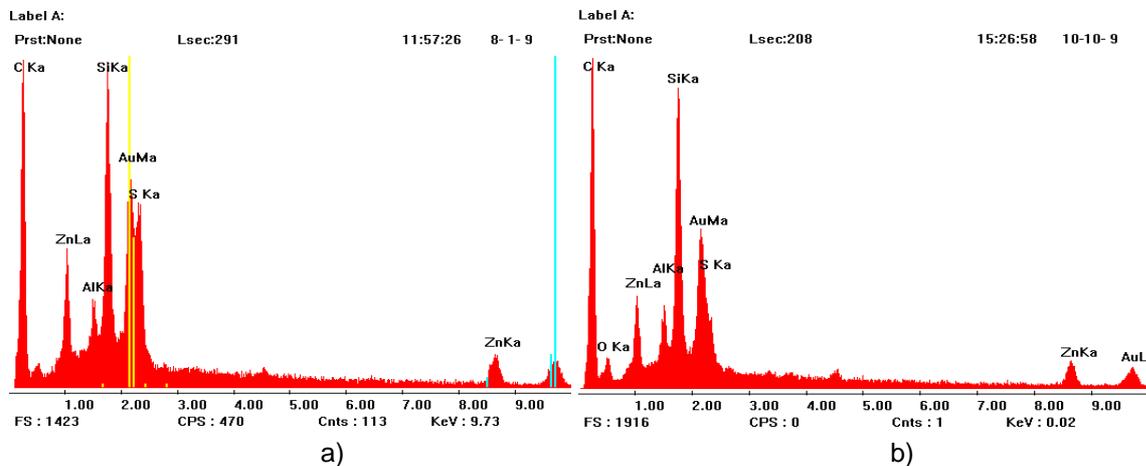


Figura 4. EDX das amostras: a) nova e b) exposta por 240 minutos ao ozônio, sem deformação.

O material envelhecido sob 10% de deformação apresentou fissuras em toda a área sob stress mecânico. Assim, foi realizado o MEV na superfície dessas amostras em regiões distantes das microfissuras e as imagens podem ser observadas na Figura 5. Observam-se irregularidades e poucas microfissuras na amostra exposta 15 minutos ao ozônio. Nas amostras expostas por 30 e 45 minutos as microfissuras se apresentaram mais profundas, apenas na amostra exposta por 30 minutos percebe-se maior quantidade de cristais de enxofre (Figura 5 c).

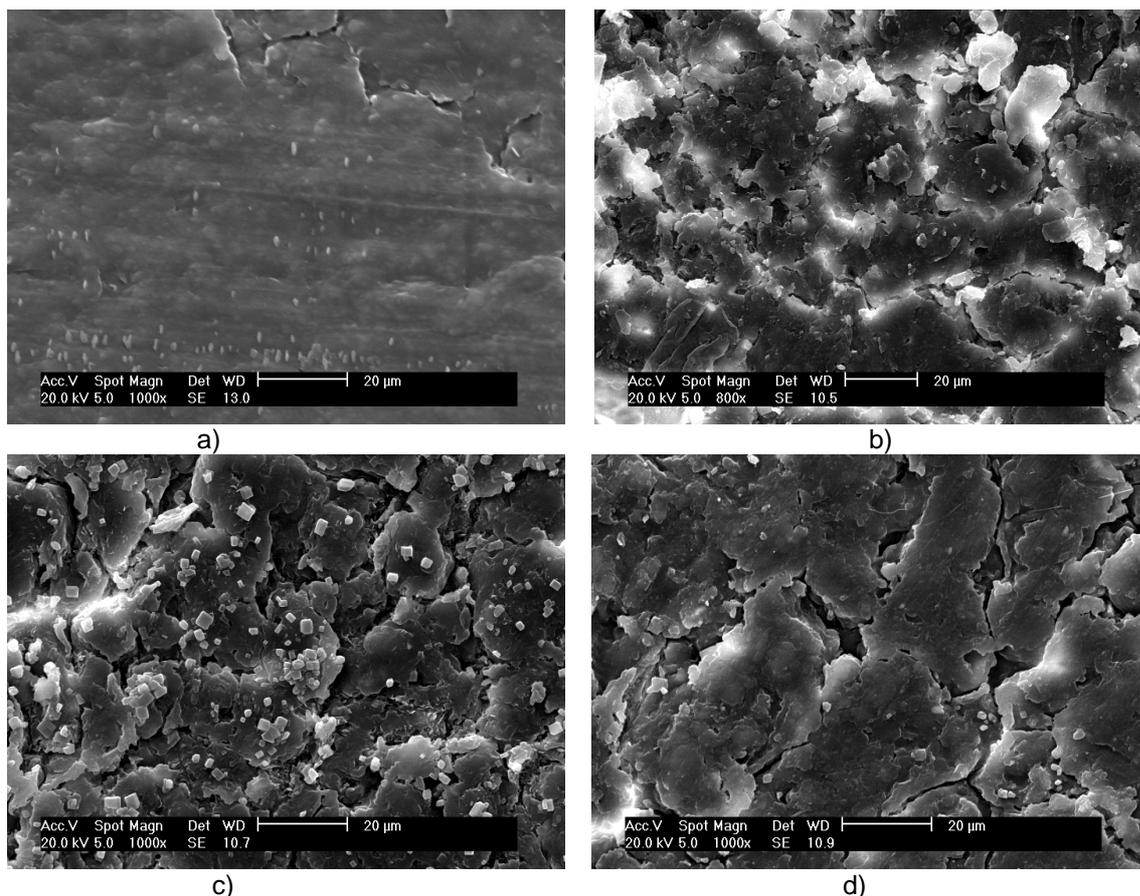


Figura 5. Imagens obtidas através de MEV das amostras: a) LIN, b) LIT15, c) LIT30 e d) LIT45; todas com ampliação de 1.000X.

3.3 Tração à Ruptura

Na Figura 6 estão os gráficos comparativos entre as amostras expostas ao ozônio sem tensão mecânica e sob tensão mecânica. O alongamento máximo, para as amostras envelhecidas sem deformação, apresentou variação pouco significativa, enquanto, para as amostras expostas ao ozônio deformadas, há grande diminuição, mesmo para pequenos intervalos de tempo de exposição. Na tensão máxima ocorre comportamento semelhante, apenas ocorrendo para as amostras sem tensão observa-se pequena variação indicando alteração nas características originais da amostra.

As variações apresentadas pelas amostras expostas ao ozônio sob tensão, provavelmente, são devidas a presença de fissuras macroscópicas.

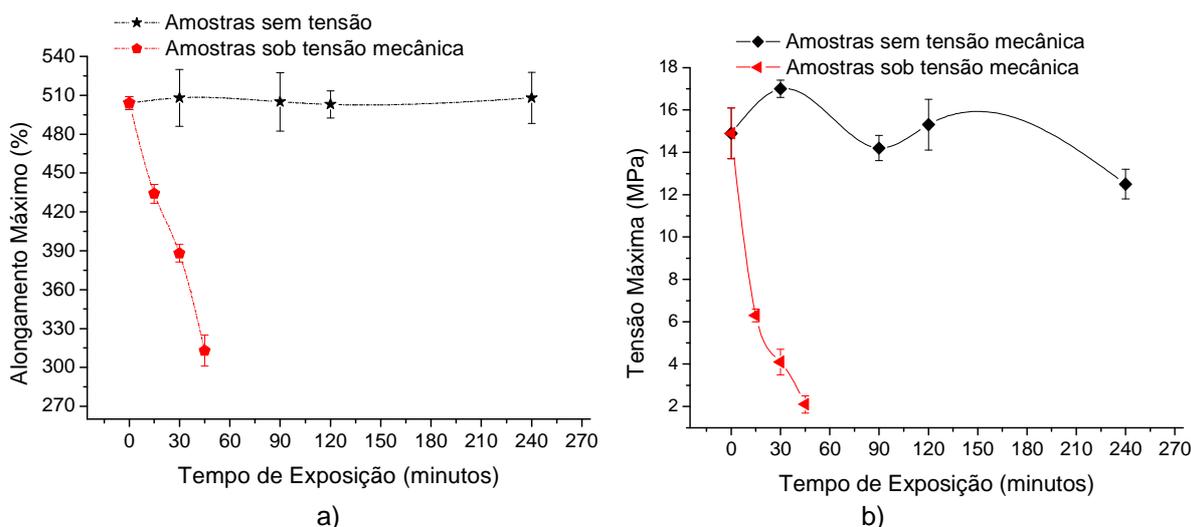


Figura 6. Variação: a) alongamento e b) tensão máxima em função do tempo de exposição ao ozônio.

4 CONCLUSÃO

O material exposto ao ozônio sem estresse mecânico apresentou degradação superficial, com o aparecimento de microfissuras, o que não afetou significativamente as propriedades mecânicas.

O material envelhecido sob esforço mecânico apresentou fissuras macroscópicas, que se tornaram mais profundas com o tempo de exposição ao ozônio reduzindo abruptamente as propriedades mecânicas.

As ferramentas de linha viva necessitam de ensaios periódicos para garantir a segurança dos eletricitistas, porém, durante esses ensaios, elas são expostas ao ozônio e muitas vezes sob tensão mecânica, o que, como foi demonstrado, resulta na danificação do equipamento. Para prolongar sua vida útil, é necessário reduzir a concentração, o tempo de exposição do material ao ozônio e/ou proteger o material da ação do ozônio.

Agradecimentos

Os autores agradecem à COPEL, ANEEL, LACTEC, CNPq, UFPR pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

- SOMERS, A. E. *et al.* Quantifying rubber degradation using NMR. In: POLYMER DEGRADATION AND STABILITY 70 (2000), 31-37.
- RADHAKRISHNAN, C. K. *et al.* Thermal, ozone and gamma ageing of styrene butadiene rubber and poly(ethylene-co-vinyl acetate) blends. In: POLYMER DEGRADATION AND STABILITY 91 (2006), 902-910.
- RODRIGUES, F. H. A *et al.* Ozonation of unstretched natural rubber film from *Hevea brasiliensis* studied by ozone consumption and ¹³C NMR. In: POLYMER INTERNATIONAL, v. 53, p. 733-739, 2004.
- Manual de Instruções Técnicas COPEL. MANUTENÇÃO DE REDES DE DISTRIBUIÇÃO. Módulo: Procedimentos de Ensaios de Ferramentas e Equipamentos de Linha Viva. COPEL, 2006.
- IEC 60903. Live Working – Gloves of Insulating Material. 2002.

- 6 KREUGER, F. H. PARTIAL DISCHARGE DETECTION IN HIGH-VOLTAGE EQUIPMENT. Butterworths, 1989.
- 7 KOLCIO, N. Electrical Aspects of Testing Insulating Gloves. In: IEEE TRANSACTIONS ON POWER APPARATUS AND SYSTEMS, vol. PAS-102, n. 7, July 1983.
- 8 QUAGLIANO, J. V., VALLARINO, L. M. Química, Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1979.
- 9 MACHADO, F.B.; MOREIRA, C.A.; ZANARDO, A; ANDRE, A.C.;GODOY, A.M.; FERREIRA, J. A.; GALEMBECK, T.; NARDY, A.J.R.; ARTUR, A.C.; OLIVEIRA, M.A.F.de. Enciclopédia Multimídia de Minerais. [on-line].ISBN: 85-89082-11-3 Disponível na Internet via WWW. URL: <http://www.rc.unesp.br/museudpm>. Arquivo capturado em 19 de março de 2010.
- 10 TEIXEIRA, C. *et al.* Crescimento de Cristais por Nucleação Heterogênea: “On the Rocks” Revisited. Ciência e Tecnologia dos Materiais, vol.19, nº 1 / 2, 2007.