UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

TAMY KOREEDA

**Caracterização Termoanalítica e Estudo de Cura
de Compósito de Resina Epóxi e Mica com
Propriedades Elétricas Isolantes aplicado em
Máquinas Hidrogeradoras**

**Versão corrigida da Dissertação de Mestrado conforme Resolução CoP Gr 5890
O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP.**

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
20/04/2011

TAMY KOREEDA

**Caracterização Termoanalítica e Estudo de Cura de
Compósito de Resina Epóxi e Mica com Propriedades
Elétricas Isolantes aplicado em Máquinas
Hidrogeradoras**

*Dissertação apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Mestre em Química (Química Analítica)*

Orientador: Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos

São Paulo
2011

Tamy Koreeda

Caracterização Termoanalítica e Estudo de Cura de Compósito de Resina Epóxi e Mica com Propriedades Elétricas Isolantes aplicado em Máquinas Hidrogeradoras

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Mestre em Química (Química Analítica).

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

*Aos meus exemplos de vida,
meus pais,
Luiz e Olga,
e às minhas irmãs queridas,
Lívia e Luiza.*

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Jivaldo do Rosário Matos, pela orientação e ensinamentos proporcionados durante o período do mestrado, e também pela sua amizade, extrema dedicação, paciência e compreensão, acreditando no meu trabalho e na minha competência.

À minha família pelo incentivo, suporte e dedinhos cruzados, sempre torcendo e comemorando junto minhas conquistas e realizações.

Ao meu bonitinho, Maurício, pelo amor, carinho e paciência nunca diminuídos pelos incontáveis finais de semana na USP e horas gastas com experimentos infinitos. Pela calma que só ele consegue me fazer ter.

À colega de trabalho e amiga Dra. Camila dos Santos Gonçalves, por todo o incentivo e ajuda dentro e fora da empresa para que esse trabalho fosse realizado. Pelas discussões, constatações e sugestões no projeto, além da cumplicidade e das “conversas de carro” no laboratório, tão necessárias e engraçadas.

A todos os colegas do LATIG, Professora Dra. Lucildes, Hélio, Dulce, Elder, Naty, Carina, Beth, entre outros, pela ajuda, apoio e interesse, tanto em assuntos relacionados ao mestrado quanto nos cafés da tarde na copa do laboratório de síntese.

Às minhas queridas amigas de colégio, Bia e Aninha, pelos anos de amizade duradoura e pela presença sempre incondicional.

Aos meus amigos da Unicamp, Marcel, Paula, Vivi, Ana Lúcia, Carol Valinhos, Celina, Rebeca, Carol, sempre presentes, mesmo estando em outra cidade, estado ou país, pelo apoio, amizade e compreensão das minhas ausências.

Aos colegas e amigos da Voith Hydro Ltda., Egídio, Marcelo, Tomás, João, Fernando, Lauro e Tatu, pelo apoio, incentivo e por todas as valiosas dicas e dúvidas respondidas tão prontamente.

À Voith Hydro Ltda., por possibilitar meu desenvolvimento profissional e pessoal, por fornecer os recursos necessários para o desenvolvimento deste trabalho e pelo incentivo à pesquisa em nosso país.

À FAPESP, CAPES e CNPq pelo auxílio financeiro para a realização deste projeto.

“The core of mans´spirit comes from new experiences.”

Christopher McCandless
Into the Wild (2007)

SUMÁRIO

	Página
Resumo	i
Abstract	ii
Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	vii
Lista de Abreviaturas e Siglas	viii
Lista de Símbolos e Unidades	ix
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. A máquina hidrogeradora e seus componentes	3
1.2. O processo Micalastic®	6
1.3. A isolação principal	9
1.4. Polimerização	11
1.4.1. A Resina Epóxi	12
1.4.2. Cura	13
1.4.3. Vitrificação e Gelificação	16
1.4.4. Temperatura de transição vítrea (T_g)	18
1.5. Técnicas de caracterização	19
1.6. Análise Térmica	20
1.6.1. TG/DTG.	22
1.6.2. DSC.	23
1.6.3. Aplicação da análise térmica a polímeros	24
1.6.4. Métodos cinéticos.	25
1.6.4.1. Método isotérmico	25

1.6.4.2. Método não-isotérmico ou dinâmico	26
1.6.4.3. Cinética de decomposição térmica	29
2. OBJETIVOS	33
3. MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1. Materiais	34
3.1.1. Matérias - primas	34
3.1.2. Compósito isolante elétrico	35
3.2. Métodos	37
3.2.1. TG/DTG.	38
3.2.2. DSC.	38
3.2.3. Espectroscopia de absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).	39
3.2.4. Difractometria de Raios X (DRX).	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1. Aspectos Gerais	41
4.2. Caracterização dos componentes puros	45
4.3. Avaliação de possíveis interações químicas entre os componentes da isolação.....	52
4.4. Caracterização e cura do compósito	63
4.5. Influência da quantidade de acelerador na cura do sistema	68
4.6. Tipos de impregnação e cura	70
4.7. Evolução da cura do compósito	77
4.8. Determinação da T_g do compósito pela metodologia ASTM D3418-08.	81
4.9. Estudo cinético da decomposição do compósito	82

4.9.1. Método isotérmico	82
4.9.2. Método dinâmico	87
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	91
6. PERSPECTIVAS	92
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
GLOSSÁRIO	96
LISTA DE ANEXOS	98

RESUMO

Koreeda, T. **Caracterização Termoanalítica e Estudo de Cura de Compósito de Resina Epóxi e Mica com Propriedades Elétricas Isolantes aplicado em Máquinas Hidrogeradoras**. 2011. 103p. Dissertação - Programa de Pós-Graduação em Química Analítica. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Atualmente, a participação da energia elétrica na matriz energética mundial é um assunto em evidência. O estudo do compósito isolante da barra estatórica, um dos componentes principais da máquina hidrogeradora, permite a obtenção de informações físico-químicas relevantes ao aperfeiçoamento do sistema, e também de estudos de comportamento térmico quando este é exposto à alta temperatura, por diferentes intervalos de tempo submetidos a estresses mecânicos, elétricos e/ou químicos. O sistema em estudo é o MICALASTIC[®], desenvolvido pela empresa Siemens em 1960.

Neste trabalho, as propriedades térmicas do compósito isolante, formado por uma fita de mica, resina epóxi (DGEBA), endurecedor (MHHPA) e acelerador naftenato de zinco (N-Zn) foram estudadas. Utilizando-se as técnicas termoanalíticas Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimetria e Termogravimetria Derivada (TG/DTG), o comportamento térmico de cada um dos materiais foi avaliado. As curvas DSC e TG/DTG também evidenciaram as possíveis interações químicas entre os componentes.

Os estudos referentes à cura do material e da degradação térmica do compósito curado foram realizados. Observou-se claramente a influência da quantidade de acelerador na polimerização do sistema. A partir das curvas DSC, observou-se dois mecanismos de cura diferentes coexistentes, um com menor quantidade de N-Zn e outro com concentração maior, resultando em eventos de cura com início em temperaturas diferentes. Esse fato ainda não havia sido estudado desde a origem do sistema. Além disso, a perda de massa referente à evaporação do endurecedor no início do processo de cura foi confirmada a partir da caracterização do compósito por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, comparando-se os espectros antes e após o fenômeno.

Na prática, dois perfis de impregnação, o *Homogêneo* e o *Heterogêneo*, de barras condutoras são utilizados, e uma diferença significativa entre eles foi observada. Os estudos desenvolvidos devem ser associados a testes elétricos específicos para o melhor entendimento da relação entre a aplicação do material e suas propriedades teóricas termoanalíticas. Além disso, foi realizado o estudo cinético da decomposição térmica do compósito curado por métodos termogravimétricos, isotérmico e dinâmico.

Palavras-chave: compósito mica-epóxi, isolamento elétrica, TG/DTG e DSC, epóxi-anidrido, cura, cinética de decomposição térmica.

ABSTRACT

Koreeda, T. **Thermoanalytical Characterization and Cure Study of an Epoxy resin and Mica Composite with Insulating Electrical Properties applied in Hydrogenerators Machines.** 2011. 103p. Masters Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Currently, the electric energy participation in the world energy matrix is a significant issue. The insulating composite in stator bars, which are one of the most important components in hydrogenerator machines, allows the attainment of relevant physical and chemical information to system optimization, in addition to study thermal behavior when the material is exposed to high temperatures, for different time intervals and mechanical, chemical and/or electrical stress. The studied system is MICALASTIC®, developed by Siemens Company in 1960.

In this work, thermal properties of this insulating composite, composed by mica tape, epoxy resin (DGEBA), hardener (MHHPA) and zinc naphthenate (N-Zn) as accelerator, were studied. Using thermoanalytical techniques as Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetry and Derivative Thermogravimetry (TG/DTG), thermal behavior of each material was evaluated. DSC and TG/DTG curves evidenced chemical interactions between components.

The study relative to material curing and cured composite thermal degradation were described. It was clearly observed the N-Zn amount influence in the cure of system, and through DSC curves, it was possible to observe two distinct polymerization coexisting mechanisms, one with lower quantity of N-Zn and another one with bigger concentration, resulting in cure events starting in different temperatures. This fact has not been studied yet since the system has been originated. Besides that, the weight loss related to hardener evaporation starting with curing process was confirmed by composite characterization by FTIR spectra, before and after phenomenon.

In practice, two impregnation patterns (*Homogeneous* and *Heterogeneous*) of conductive bars are used and a significant difference between them was observed. The developed studies have to be associated to electrical tests to a best understanding about material application and theoretical thermoanalytical properties. In addition, it was performed thermal decomposition of cured composite kinetic study by isothermic and dynamic thermogravimetric methods.

Keywords: mica-epoxy composite, electrical insulation, TG/DTG and DSC, epoxy-anhydride system, thermal decomposition kinetics.

LISTA DE FIGURAS

	<i>Página</i>
Figura 1.1. Esquema ilustrativo de uma usina hidrelétrica e seus principais componentes.	3
Figura 1.2. Esquema ilustrativo da estrutura molecular da resina epóxi.	10
Figura 1.3. Esquema ilustrativo da estrutura molecular do endurecedor.	11
Figura 1.4. Esquema ilustrativo da estrutura molecular do polímero formado presente no compósito isolante.	11
Figura 1.5. Figura esquemática da evolução da cura de um termorrígido.	16
Figura 3.1. Fluxograma representativo da preparação das matérias-primas e do compósito.	37
Figura 4.1. Curvas TG/DTG do endurecedor puro obtidas sob atmosfera de N ₂ (10 mL min ⁻¹), cadinho de Al ₂ O ₃ e β=10 °C min ⁻¹ (m=20 ± 2 mg).	42
Figura 4.2. Curvas TG/DTG do endurecedor puro obtidas sob atmosfera de N ₂ (10 mL min ⁻¹), cadinho de Al ₂ O ₃ e β=10 °C min ⁻¹ (m=20 ± 2 mg) e curvas DSC obtidas sob atmosfera de N ₂ (50 mL min ⁻¹), cadinho de Al aberta (a) e fechado (b) e β=10 °C min ⁻¹ (m=5 ± 2 mg).	43
Figura 4.3. Curvas TG/DTG de cada matéria-prima do compósito obtidas sob atmosfera de N ₂ (10 mL min ⁻¹), cadinho de Al ₂ O ₃ e β=10 °C min ⁻¹ (m=20 ± 2 mg).	46
Figura 4.4. Curvas TG/DTG do acelerador N-Zn obtidas sob atmosfera de N ₂ (10 mL min ⁻¹), cadinho de Al ₂ O ₃ e β=10 °C min ⁻¹ (m=20 ± 2 mg).	47
Figura 4.5. Curvas DSC de cada matéria-prima do compósito obtidas sob atmosfera de N ₂ (50 mL min ⁻¹), cadinho de Al aberto e β=10 °C min ⁻¹ (m=5 ± 2 mg).	49
Figura 4.6. Fotos do experimento de fusão da resina DGEBA.	49

Figura 4.7.	Curvas TG das interações químicas entre resina, endurecedor e N-Zn (Grupo 1) sob atmosfera de N_2 (10 mL min^{-1}), cadinho de Al_2O_3 e $\beta=10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ($m=30 \pm 2 \text{ mg}$).	53
Figura 4.8.	Curvas DSC das interações químicas entre a resina e o N-Zn (Grupo 1, Int a) obtidas sob atmosfera de N_2 (50 mL min^{-1}), cadinho de Al parcialmente fechado e $\beta=10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ($m=15 \pm 2 \text{ mg}$) e curvas TG sob atmosfera de N_2 (100 mL min^{-1}), cadinho de Al_2O_3 e $\beta=10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ($m=30 \pm 2 \text{ mg}$).	56
Figura 4.9.	Curvas TG/DTG das interações químicas entre resina, endurecedor e fita de mica (Grupo 2) sob atmosfera de N_2 (10 mL min^{-1}), cadinho de Al_2O_3 e $\beta=10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ($m = 30 \pm 2 \text{ mg}$).	57
Figura 4.10.	Curvas DSC da interação química entre a resina e a fita de mica sem N-Zn (Grupo 2, Int a) obtidas sob atmosfera de N_2 (50 mL min^{-1}), cadinho de Al parcialmente fechado e $\beta=10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ($m=15 \pm 2 \text{ mg}$).	59
Figura 4.11.	Curvas TG/DTG do compósito com e sem N-Zn (Grupo 3) obtidas sob atmosfera de N_2 (10 mL min^{-1}), cadinho de Al_2O_3 e $\beta=10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ($m=30 \pm 2 \text{ mg}$).	60
Figura 4.12.	Curvas DSC do compósito com e sem N-Zn (Grupo 3) obtidas sob atmosfera de N_2 (50 mL min^{-1}), cadinho de Al parcialmente fechado e $\beta=10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ($m=15 \pm 2 \text{ mg}$).	62
Figura 4.13.	Curvas TG/DTG do compósito com e sem N-Zn após a cura obtidas sob atmosfera de N_2 (10 mL min^{-1}), cadinho de Al_2O_3 e $\beta=10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ($m=30 \pm 2 \text{ mg}$).	63
Figura 4.14.	Curvas TG/DTG do compósito após a impregnação obtidas sob atmosfera de N_2 (10 mL min^{-1}), cadinho Al_2O_3 e $\beta=10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ($m = 30 \pm 2 \text{ mg}$) e curvas DSC obtidas sob atmosfera de N_2 (50 mL min^{-1}), cadinho de Al parcialmente fechado e $\beta=10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ($m = 20 \pm 2 \text{ mg}$).	64
Figura 4.15.	Espectros absorção no FTIR do endurecedor puro (a), do compósito impregnado antes (b) e após (c) isoterma a $175 \text{ }^\circ\text{C}$. ..	66
Figura 4.16.	Curvas DSC de misturas de resina e endurecedor com	

	diferentes quantidades de N-Zn obtidas sob atmosfera de N_2 (50 mL min^{-1}), cadinho de Al parcialmente fechado e $\beta=10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ($m=15 \pm 2 \text{ mg}$).	69
Figura 4.17.	Esquemas ilustrativos da lavagem de mistura de impregnação pela espessura de isolamento dos perfis <i>Homogêneo</i> e <i>Heterogêneo</i>	71
Figura 4.18.	Curvas DSC do primeiro e segundo aquecimento das amostras do compósito isolante do perfil <i>Homogêneo</i> obtidas sob atmosfera de N_2 (50 mL min^{-1}), cadinho de Al parcialmente fechado e β de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$	72
Figura 4.19.	Curvas DSC do primeiro e segundo aquecimento das amostras do compósito isolante do perfil <i>Heterogêneo</i> obtidas sob atmosfera de N_2 (50 mL min^{-1}), cadinho de Al parcialmente fechado e $\beta=10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ($m=15 \pm 2 \text{ mg}$).	75
Figura 4.20.	Curvas DSC do primeiro aquecimento do compósito isolante obtido em laboratório em diferentes tempos de cura obtidas sob atmosfera de N_2 (50 mL min^{-1}), cadinho de Al parcialmente fechado e $\beta=10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ($m=15 \pm 2 \text{ mg}$).	78
Figura 4.21.	Curvas DSC do segundo aquecimento do compósito isolante obtido em laboratório em diferentes tempos de cura obtidas sob atmosfera de N_2 (50 mL min^{-1}), cadinho de Al parcialmente fechado e $\beta=10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ($m=15 \pm 2 \text{ mg}$).	78
Figura 4.22.	Curva DSC do compósito isolante obtido em laboratório obtida sob condições especificadas na norma ASTM D3418-08.	81
Figura 4.23.	Curvas TG isotérmicas da amostra do compósito isolante em pó obtidas sob atmosfera de N_2 (10 mL min^{-1}), cadinho de Al_2O_3 e $\beta=10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ($m=20 \pm 2 \text{ mg}$).	83
Figura 4.24.	Linearização de Arrhenius, equação da reta e coeficiente de determinação R^2 da amostra do compósito isolante em pó no estudo cinético isotérmico.	84
Figura 4.25.	Curvas TG da amostra do compósito pulverizado com diferentes β obtidas sob atmosfera de N_2 (10 mL min^{-1}) e cadinho de Al_2O_3	87

	($m=30 \pm 2$ mg).	
Figura 4.26.	Gráfico de Ozawa-Flynn-Wall, equação da reta e coeficiente de determinação R^2 da amostra pulverizada do compósito isolante no estudo cinético dinâmico.	88
Figura 4.27.	Curvas TG da amostra do compósito não pulverizado com diferentes β obtidas sob atmosfera de N_2 (10 mL min^{-1}) e cadinho de Al_2O_3 ($m=30 \pm 2$ mg).	89
Figura 4.28.	Gráfico de Ozawa-Flynn-Wall, equação da reta e coeficiente de determinação R^2 da amostra não pulverizada do compósito isolante no estudo cinético dinâmico.	89

LISTA DE TABELAS

	<i>Página</i>
Tabela 1.1. Classificação das principais técnicas termoanalíticas. (MATOS e MACHADO, 2004)	21
Tabela 4.1. Temperaturas de fusão, ebulição e/ou eventos térmicos dos componentes do compósito.	51
Tabela 4.2. Grupos de combinações e interações químicas entre os componentes do compósito isolante.	52
Tabela 4.3. Valores de Δ_{cura} das misturas de impregnação com diferentes quantidades de N-Zn.	70
Tabela 4.4. Tempos de cura, Δ_{cura} , α e T_g do compósito.	79
Tabela 4.5. Parâmetros de linearização da curva isotérmica de decomposição térmica do compósito.	84

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>Abreviatura ou Sigla</i>	<i>Descrição</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
DGEBA	<i>Diglycidyl ether of bisphenol A</i>
DMA	Análise termomecânica dinâmica
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTA	Análise térmica diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
EEW	<i>Equivalent epoxy weight</i>
EGA	Análise de gás desprendido
EGD	Deteção de gás desprendido
ETA	Análise térmica por emissão
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho com transformada de Fourier
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
MHHPA	<i>Methyl hexahydrophthalic anhydride</i>
N-Zn	Naftenato de zinco
OFW	Ozawa-Flynn-Wall
TBA	Análise de torção térmica
TD	Termodilatometria
TG	Termogravimetria
TL	Termoluminescência
TMA	Análise termomecânica
TS	Termossionimetria ou Termoacustimetria
VPI	Vácuo Pressão Impregnação

LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES

<i>Símbolos</i>	<i>Descrição</i>	
Al_2O_3	Alumina	
Al	Alumínio	
Bi^0	Bismuto Metálico	
KBr	Brometo de Potássio	
C-H	Ligação carbono - hidrogênio	
C-H _{AR}	Ligação carbono - hidrogênio aromática	
C=O	Ligação dupla carbono e oxigênio	
C-O _{éster}	Ligação carbono - oxigênio da função éster	
C_p	Capacidade calorífica	$[\text{J K}^{-1}]$
$C_{p \text{ líquido}}$	Capacidade calorífica do líquido	$[\text{J K}^{-1}]$
$C_{p \text{ vidro}}$	Capacidade calorífica do vidro	$[\text{J K}^{-1}]$
Cu	Cobre	
k	Constante da velocidade	$[\text{s}^{-1}]$
R	Constante dos gases	$[\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$
E_a	Energia de Ativação	$[\text{J mol}^{-1}]$
H	Entalpia	$[\text{J mol}^{-1}]$
ΔH_{cura}	Entalpia de reação de cura	$[\text{J mol}^{-1}]$
Sn^0	Estanho Metálico	
A	Fator pré exponencial de Arrhenius	$[\text{s}^{-1}]$
A	Grau de conversão da reação	
OH	Grupo hidroxila	
In^0	Índio Metálico	
m	Massa da amostra	[g]
M	Massa Molar	$[\text{g mol}^{-1}]$
N_2	Nitrogênio	
ZnO	Óxido de zinco	
O_2	Oxigênio	
Pt	Platina	
β	Razão de aquecimento	$[\text{°C min}^{-1}]$

T	Temperatura	[°C]
t	Tempo	[s] ou [min]
T _{cura}	Temperatura de cura	[°C]
T _{ebulição}	Temperatura de ebulição	[°C]
T _{decomposição}	Temperatura de decomposição	[°C]
T _{fusão}	Temperatura de fusão	[°C]
T _{onset}	Temperatura inicial extrapolada	[°C]
T _{iso}	Temperatura da isoterma	[°C]
T _{pico}	Temperatura de pico	[°C]
T _g	Temperatura de transição vítrea	[°C]
TWh	Potência energética (Terawatthora)	[TWh]
n	Unidade de repetição	
Zn ⁰	Zinco Metálico	

1. INTRODUÇÃO

O presente e o futuro pertencem à energia hidrelétrica. São conservadas assim nossas reservas de combustíveis fósseis para consumo em aplicações, como atividades de pesquisa e avanço tecnológico principalmente nas áreas de desenvolvimento científico, diferenciando-se do uso regular na extração de combustível de veículos. O potencial mundial hidrelétrico de rios e reservas movimentou 2998 TWh em 2006, correspondendo a somente 20 % da eletricidade mundial, 88 % proveniente de fontes renováveis de energia.

Há alguns anos, a tendência da substituição da energia não renovável por energias alternativas na matriz energética brasileira e mundial tem aumentado substancialmente. Além da energia elétrica oriunda das hidrelétricas, fontes como energia eólica e solar estão em evidência. A política de construção de grandes empreendimentos hidrelétricos iniciada a partir da primeira crise do petróleo fez com que a oferta de eletricidade aumentasse 7,5 % ao ano, entre 1978 e 1989, elevando sua participação de 8 para 13 % na matriz energética. Atualmente a participação da energia hidráulica é de 13,8 % no Brasil e dentro da energia elétrica, 73,15 % provém de energia de hidrelétricas. Além do grande apelo à chamada Energia Limpa, há a necessidade de um aumento da produção de energia elétrica, sendo imprescindível, para isso, o aperfeiçoamento das máquinas hidráulicas geradoras. Tanto no aspecto político-econômico quanto no técnico, devem ser incentivados investimentos para estudos na área, como pesquisa e desenvolvimento de novos materiais e aperfeiçoamento das máquinas, focando uma maior eficiência energética e também a modernização de máquinas através de sua repotenciação e aumento de produção.

As plantas energéticas estão sendo reestruturadas de acordo com a tendência global atual, que renova o conceito dos materiais isolantes, exigindo cada vez mais uma durabilidade maior pelo intervalo de tempo mais extenso possível, desde que o uso seja de maneira adequada. Essa busca por melhoras técnicas é favorecida por estudos cinéticos para o cálculo de sua expectativa de vida e da sua extensão da vida residual da isolação. Materiais isolantes orgânicos usados para essa função estão sujeitos ao envelhecimento e à degradação térmica. Portanto, é essencial a investigação do fenômeno de desgaste térmico, não somente para estimar seu tempo de vida em operação como também para melhorar sua eficiência elétrica, mecânica e térmica.

Estudos foram feitos relacionando a isolação elétrica a fenômenos e mecanismos de envelhecimento e é quase impossível revisar todos os problemas associados ao desgaste de materiais e sistemas isolantes (DAVID e LAMARRE, 2007; TANAKA, 2002; EMERY, 2002). Os compósitos com substâncias inorgânicas são amplamente aplicados em sistemas, de máquinas rotatórias e isolantes elétricos. Estes são constituídos geralmente de epóxi/fibra de vidro, epóxi/sílica e/ou alumina e sistemas epóxi/mica. Processos de envelhecimento térmico em geral, são complexos e derivados de múltiplos estresses simultâneos e/ou sequenciais. Dentre os desgastes, destacam-se os estresses elétricos, térmicos, mecânicos e ambientais. Alguns dos fenômenos estão associados à degradação por erosão e a perda de hidrofobicidade no caso de propriedades superficiais.

Tradicionalmente, os estresses elétricos como as descargas parciais e rastilhos elétricos são pontos clássicos de interesse, e o aperfeiçoamento dos sistemas isolantes com recursos informáticos tecnológicos para o cálculo de estresses elétricos, térmicos e mecânicos contribuíram para o estudo mais profundo e completo do sistema (OLLIER-DURBAULT e GOSSE, 1998).

1.1. A máquina hidrogeradora e componentes

A água represada no reservatório da usina possui energia potencial gravitacional que se converte em energia cinética, transferida às turbinas, movimentando o gerador. Essa ação converte a energia cinética em energia elétrica. O dispositivo capaz de transformar energia mecânica em energia elétrica é o gerador hidrelétrico (Figura 1.1).

Figura 1.1. Esquema ilustrativo de uma usina hidrelétrica e seus principais componentes.

Esse tipo de máquina elétrica rotativa é capaz de converter energia mecânica em elétrica quando operada como gerador e energia elétrica em mecânica quando operada como motor. Possui como partes principais o rotor e o estator, onde o rotor é a parte móvel da máquina, constituído de um material ferromagnético envolto em um enrolamento chamado enrolamento de campo, cuja função é produzir um campo magnético constante. O estator é a parte fixa da máquina, montada externamente ao rotor de forma que o mesmo possa girar em seu interior, também constituído de

material ferromagnético envolto em um conjunto de enrolamentos distribuídos ao longo de sua circunferência. No estator circula toda a energia elétrica gerada.

Os três principais componentes de um estator são seus condutores de corrente elétrica (feixes de fio de Cu, no caso dos hidrogeradores em questão), o núcleo do estator e a isolamento elétrica (STONE *et al.*, 2004). O Cu é o condutor da corrente elétrica do enrolamento do estator. Em um gerador, a corrente elétrica de saída do estator percorre o condutor de cobre como uma reação do campo magnético rotativo do rotor. Os condutores de cobre devem ter uma seção transversal de tamanho suficiente para suportar a corrente requerida sem haver superaquecimento.

O núcleo do estator concentra o campo magnético do rotor nos condutores de cobre do enrolamento, e consiste em finas placas de aço silício (liga metálica), direcionando esses campos do rotor para o estator ou vice-versa para um motor.

O componente final do enrolamento estatórico é a isolamento elétrica dos condutores de corrente. Ao contrário dos condutores de Cu e da liga de aço silício, que são componentes ativos no gerador, a isolamento é passiva. A espessura do composto isolante para projetistas de geradores é importante para a isolamento elétrica, uma vez que aumentando-se esse fator aumenta-se o tamanho da máquina e seu custo, respectivamente, reduzindo sua eficiência, sem a criação de torque ou corrente. A isolamento tem com uma proposta primária a prevenção de curtos circuitos entre os condutores ou com o fio terra. E sem esta, os condutores de cobre estariam em contato um com o outro, ou com o núcleo do estator aterrado, causando o fluxo de corrente por caminhos indesejados, impossibilitando a operação apropriada da máquina. Outro fator importante é que as máquinas resfriadas pelo ar requerem a isolamento como um condutor térmico, para que não haja superaquecimento do cobre. Finalmente, o sistema

de isolamento deve fixar os condutores de cobre em suas posições para prevenir vibrações.

Atualmente, em consequência dos avanços tecnológicos e materiais mais eficientes estudados no passado, a grande maioria dos enrolamentos usados em máquinas elétricas e dispositivos deve ter em sua composição um polímero termofixo devido a vários fatores operacionais (KOWALEWSKI *et al.*, 2000). O progresso na construção de sistemas elétricos tem envolvido a necessidade de uma ótima seleção de substratos para a produção de resinas de impregnação, além de materiais com uma alta resistência térmica.

O compósito aplicado na indústria para uso em isolamento elétrica está sujeito, além de suas condições operacionais normais, a vários tipos de estresses elétricos, térmicos, mecânicos e ambientais, por um longo tempo de operação. Mesmo em seu processo de fabricação, o material está suscetível a inclusões de vãos de ar, impurezas, delaminação e *micro-cracks*. O estresse elétrico pode causar descarga parcial, que superficialmente pode ser definido como um pequeno curto circuito localizado, que se forma dentro da isolamento principal devido à presença de interstícios de ar, sob uma condição de voltagem normal ou sobrecarga, degradando o compósito isolante e prejudicando sua função nos condutores elétricos.

Altas temperaturas e ciclos térmicos provocam desgaste térmico que também afetam os materiais isolantes. Pontos quentes provenientes de fontes internas ou externas de calor causam prejuízo local. Ciclos térmicos são responsáveis por tensões mecânicas além do envelhecimento térmico.

O estresse mecânico é dado na forma de compressão, tensão, estiramento, vibração e impacto. Os sistemas de isolamento sofrem fadiga principalmente por grande e longa exposição a vibração e estiramento, o que pode desencadear falhas elétricas.

O meio ambiente, ou seja, os aspectos climáticos e geológicos que atingem a isolamento principal são vários. Dentre outros, há a luz do sol, radiação por raios gama e raios X, umidade, contaminação de sal e poeira, chuvas ácidas e até mesmo a pressão atmosférica na região. Somando-se todos esses fatores, podem ocorrer fenômenos de envelhecimento como oxidação, decomposição, erosão, rastilhos e quebras (OLLIER-DURBAULT e GOSSE, 1998).

1.2. Processo Micalastic®

Um material isolante é um material não metálico com características dielétricas, capaz de suportar gradientes de tensão (diferenças de potencial) sem ser atravessado por correntes elétricas significativas. Todos os materiais conduzem eletricidade em algum nível. Assim, materiais isolantes são materiais condutores de elevadíssima resistividade, tão alta que a passagem de corrente por eles pode ser na maioria dos casos desprezada quando se trata de equipamentos elétricos de potência, caso das máquinas elétricas girantes.

A isolamento elétrica das barras de cobre que conduzem a corrente elétrica nas máquinas hidrogeradoras é o principal fator para sua durabilidade para a eficiência do processo. A isolamento é composta por um mineral que impede a propagação de correntes elétricas e de uma resina para o suporte desse mineral. O sistema de isolamento em questão é patente registrada da empresa Siemens AG, chamado de Micalastic®.

A característica comum compartilhada por todas as variações desse sistema de isolamento elétrica é o uso de uma fita de mica (papel de mica suportada em fibra de vidro) como material base e resinas sintéticas de cura térmica como material de reforço.

O processo de fabricação da isolação elétrica consiste na técnica VPI (vácuo/pressão/impregnação) em um ciclo controlado de temperatura, pressão reduzida e positiva. Os condutores do enrolamento do estator são enfitados com uma fita de mica que já contém o acelerador, responsável pela iniciação da polimerização da mistura de impregnação. A fita utilizada é composta por quatro elementos: o suporte de tecido falso de fibra de vidro, o papel de mica fina (composta de mica não-calcinada do tipo muscovita), o material aglutinante, com a função de unir o suporte à fita, e o acelerador, que nesse caso é um sal metálico. A fita de mica é enrolada por todo o comprimento do componente do enrolamento, sem que haja uma interface descontínua com qualquer região da barra estatórica.

O sistema isolante usando fita de mica acelerada com naftenato de zinco (N-Zn), e a resina não-catalisada foi desenvolvido em 1963, pela empresa Siemens, em Berlim (SIEMENS-SCHUCKERTWERKE AKTIENGESELLSCHAFT, 1965). Em 1968, W. Mertens *et al.*, propuseram uma mistura de impregnação com resina epóxi, o agente de cura anidrido hexahidroftálico e diferentes aceleradores como aminas terciárias, sais orgânicos de zinco e compostos de boro (MERTENS *et al.*, 1968). Em 1971, o mesmo pesquisador patenteou um sistema similar e relacionado com o Micalastic® (MERTENS, 1971). O primeiro registro do uso de fita para isolação elétrica de máquinas de alta voltagem foi feito em 1972 (MOSIMAN *et al.*, 1974) e dez anos depois, a empresa Kraftwerk Union patenteou a impregnação da fita de mica e descreveu o processo de manufatura (DIDZUN *et al.*, 1983) .

Após enfitado, a barra estatórica deve ser completamente impregnada com a mistura de resina e endurecedor em um processo com pressão reduzida. Ao entrar em contato com a fita, uma pressão positiva favorece a inserção da mistura nas camadas secas. Portanto, a fita empregada deve ser porosa e capaz de absorver a resina,

particularmente em compósitos com várias camadas de fita. A função do substrato é fornecer ao compósito a resistência mecânica necessária para suportar, além de outros, o estresse de operação.

O polímero obtido com a reação com N-Zn é aplicado com vantagem para preencher cavidades em materiais isolantes. Pode-se adicionar também à grande resistência elétrica, a enorme vantagem que os produtos de diferentes propriedades físicas são obtidos se a escolha do sal acelerador (ou combinação de metais) for apropriada com outras substâncias. Entre essas propriedades, a fusão, a solubilidade em solventes orgânicos, resinas e óleos, a resistência do polímero formado à quebra, sua flexibilidade e capacidade de adesão bastante elevada ao substrato podem ser destacadas.

Os motivos para a utilização do naftenato de zinco são devido a inúmeras razões. Por ordem de relevância ao setor industrial, o primeiro deles é seu baixo custo. No aspecto químico, é provável que seja devido à sua estabilização química, principalmente quando o material é exposto à degradação mecânica e térmica. O carboxilato naftênico é facilmente estabilizado. Além disso, o acelerador metálico inicia a cura das resinas epóxi apenas em temperaturas altas, acima dos 70 °C, permitindo a homogeneização da mistura e a armazenagem e manuseio em temperatura ambiente. A reticulação da resina com o agente de cura e compostos de zinco resulta em um produto final com ótimas propriedades mecânicas, boa resistência química, repelência à água, propriedades isolantes excelentes e proteção contra fungos e outros microorganismos.

No ponto de vista do sistema de isolamento, as mudanças das propriedades do material podem também definir uma classe de isolamento, mas esse critério não está contido nas normas internacionais. Devido ao aquecimento da máquina em operação,

algumas propriedades são modificadas, como por exemplo, a temperatura de transição vítrea (T_g), o valor de tensão de ruptura elétrica, a mudança da resistência elétrica superficial e a força mecânica, entre outras.

1.3. A isolação principal

Um compósito, por definição da IUPAC, é um material multicomponente compreendendo múltiplas fases (não - gasosas), no qual pelo menos um tipo de domínio é uma fase contínua. No caso do compósito polimérico, um dos componentes deve ser um polímero (WORK *et al.*, 2004).

Na fabricação de qualquer tipo de compósito, a matriz tem grande importância no desempenho desejado do produto final. Além de ser responsável pela forma geométrica e distribuir as tensões provenientes do carregamento mecânico para os elementos de reforços, é responsável pela resistência química e térmica. No caso do compósito em estudo, a função de isolante elétrica torna-se um de seus principais objetivos.

A técnica utilizada no processamento da resina no compósito neste trabalho consiste em inicialmente aplicar uma pressão reduzida no tanque onde serão inseridos os condutores já enfiados, para eliminar quaisquer interstícios de ar, seguida por uma imersão completa na mistura de resina e endurecedor permitindo o preenchimento de todos os vãos e camadas de fita, e uma pressão positiva para forçar a entrada do fluido. Uma das grandes vantagens do sistema é a obtenção de seções densas e totalmente preenchidas. Contudo, a cura do compósito faz com que o material tenda a expandir, criando vãos de ar, mesmo tomando-se todas as providências para estes serem evitados no início do processo (LEE, 1988).

A isolação principal é um compósito formado pela resina, endurecedor e fita de mica, acelerada pelo sal N-Zn, em seu processo de fabricação. As principais funções da isolação principal são divididas pela natureza do parâmetro. Mecanicamente, o material impede as vibrações nas barras do estator. Também atua como condutor térmico, impedindo o superaquecimento do cobre e finalmente, sua principal função é a elétrica, prevenindo a formação de curtos elétricos entre os condutores de cobre e com o fio terra, além de impedir que o fluxo da corrente elétrica desvie-se para lugares indesejados. A combinação das três principais funções mencionadas define a vida útil da máquina em operação, pois uma vez que a isolação elétrica de alguma das barras estatóricas se degrada fisicamente, em algum ponto, tornando-se menos espessa ou rompendo-se, a eficiência do sistema é prejudicada tornando-a incapaz de produzir energia, até que essa isolação seja restaurada.

Os componentes da isolação principal (compósito isolante) são:

- Fita de mica com acelerador N-Zn (0,1 a 0,4 % em massa). (MERTENS, 1971)
- Resina epóxi ou éter diglicidil de bisfenol A ou 2,2-bis(4-glicidiloxifenil)-propano (IUPAC) ou DGEBA. $M = 340 \text{ g mol}^{-1}$ (Figura 1.2).

Figura 1.2. Esquema ilustrativo da estrutura molecular da resina epóxi.

c. Endurecedor ou anidrido 4-metil-hexahidroftálico ou 5-metil-3a,4,5,6,7,7a-hexahidroisobenzofurano-1,3-diona (IUPAC) ou MHPA. $M = 168,2 \text{ g mol}^{-1}$ (Figura 1.3).

Figura 1.3. Esquema ilustrativo da estrutura molecular do endurecedor.

O

polímero formado pela reação entre os dois componentes (resina e endurecedor) e acelerado pelo N-Zn é um copolímero, pois sua unidade de repetição são dois monômeros distintos, unidos aleatoriamente. O nome do material e sua estrutura molecular estão na Figura 1.4.

Figura 1.4. Esquema ilustrativo da estrutura molecular do polímero formado presente no compósito isolante.

1.4. Polimerização

As propriedades finais de um polímero termorrígido dependem diretamente das condições sob as quais os monômeros iniciais foram submetidos para compor a rede reticulada final. Muitas técnicas têm sido desenvolvidas para curar vários tipos de polímeros termorrígidos disponíveis no mercado, mas todos os processos de cura

podem ser restritos a uma pequena variação de reações de polimerização. A polimerização em cadeia é um processo rápido, que uma vez ativado na presença de um iniciador e/ou da temperatura, continua com a adição dos monômeros, aumentando a cadeia. O polímero final é definido com algumas redes de propagação no início, até a cura total do material, com a formação da rede reticulada tridimensional final.

1.4.1. A Resina Epóxi

O desenvolvimento da resina epóxi foi bastante significativo no contexto polimérico mundial até o início de sua comercialização, no final da década de 40. Apesar de ter tido seu marco comercial em 1947, o material teve seus primeiros passos dados muito antes, com trabalhos preliminares sobre reações epoxídicas. Desde então, a resina epóxi foi objeto de estudos, patentes e incontáveis publicações. O grande interesse por esse material se deve à sua ampla aplicação em reações e em inúmeras combinações, em especial alinhando propriedades adequadas para cada utilização. São várias as características relevantes das resinas epóxi: adesão, baixa exotermicidade de cura e condutividade térmica. Eletricamente, a resina epóxi em geral é um bom material isolante. A temperatura de cura (T_{cura}), os materiais de preenchimento e o agente de cura são fatores que influenciam significativamente em suas propriedades elétricas (LEE, 1988).

A resina termorrígida é um material que muda irreversivelmente sob a influência de calor e/ou aditivos, tornando-se um material infusível e insolúvel, como uma consequência das reações químicas de reticulação que acompanham a cura (TURI, 1981). Nesse grupo de polímeros, a resina epóxi destaca-se por possuir propriedades únicas, como a não liberação de voláteis na cura (ODIAN, 1991), requerendo baixas

pressões positivas na fabricação. Devido ao menor grau de contração no processo de reticulação, o produto curado apresenta baixos níveis de tensões internas. Conhecendo-se os mecanismos de reação do sistema, é possível monitorar a temperatura e o tempo de cura com a finalidade de controlar o grau de reticulação, definindo as propriedades mecânicas, químicas e físicas do material (MAY, 1988).

Diversas mudanças de aplicação ocorreram na resina epóxi desde o início da sua comercialização. A união da resina termorrígida com fibras de reforço resultou em aplicações estruturais muito eficientes mecanicamente. As resinas epóxi são as mais utilizadas na fabricação de componentes elétricos e eletrônicos. A ótima adesão e a resistência a corrosão, boa estabilidade estrutural e baixa permeabilidade são ideais para essa aplicação, aliadas ao baixo custo do produto.

A rota sintética de maior valor comercial e a mais utilizada (cerca de 90 % da produção mundial) é a reação do bisfenol A com a epícloridrina, resultando no produto diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), que é a resina utilizada no processo de fabricação do compósito isolante em estudo. O peso molecular de resinas DGEBA pode variar de acordo com o valor da unidade de repetição (n) da cadeia polimérica (Figura 1.2). Esse número pode variar de 0 (resinas fluidas) até 25 (sólidos de alta dureza).

1.4.2. Cura

A cura é fundamental para a utilização dos termorrígidos, portanto a discussão sobre a natureza da reação é bastante importante. A polimerização de um termorrígido envolve várias etapas complexas. As propriedades úteis das resinas epóxis surgem somente após a cura, que transforma o material com baixo peso molecular a uma rede altamente reticulada tridimensional. Essa rede é composta por segmentos formados por

monômeros formados a partir da reação da resina epóxi e do agente de cura (endurecedor), no caso o anidrido. As propriedades químicas e físicas da resina curada são consequentes das estruturas moleculares e mecanismos da reação dos monômeros diepóxis ou poliepóxis e do agente de cura. Quando as cadeias de átomos atingirem a massa molecular correspondente a quatro átomos ou mais, a rede começa a apresentar propriedades de um copolímero tridimensional em bloco (KAELBLE, MOACANIN, GUPTA, 1988).

Por definição, as resinas epóxi caracterizam-se por apresentar um ou mais anéis contendo um átomo de oxigênio ligado a dois outros átomos quaisquer já unidos entre si. O nome do anel que possui carbonos no anel ligado ao oxigênio é epóxi ou oxirano. Comercialmente, elas são apresentadas em estruturas alifáticas, cicloalifáticas ou aromáticas. As diferentes estruturas da resina imprimem versatilidade à molécula pois seus anéis epóxi reagem com diversos tipos de substrato. Os grupos epóxi podem apresentar-se internamente, terminalmente ou através de estruturas cíclicas.

A abertura do anel epoxídico acontece devido à sua instabilidade e normalmente há mais de um sítio reacional por molécula. As propriedades finais são obtidas pela cura do material, formando uma rede tridimensional, através do uso de agentes de cura e acelerador. Para modificar as propriedades e facilitar o processamento, podem ser adicionados complementos no compósito, como plastificantes, aceleradores, cargas e solventes. Os três grandes grupos de resina epóxi são as resinas cicloalifáticas, onde os grupos ligados aos anéis epóxi fazem parte de um anel de seis membros, os óleos epoxidados, onde os grupos ligados ao anel epóxi são fragmentos de ácidos graxos insaturados e os glicidís, onde um grupo ligado ao anel epoxi é um hidrogênio e o outro é um polihidroxifenol.

Os anidridos ácidos pertencem à classe de agentes de cura que possibilitam a poliadição com a resina em estudo. A estequiometria reacional ideal para esse sistema é um grupo anidrido para cada grupo epóxi. Apesar de não serem tão amplamente utilizados como as poliaminas, estes são mais apropriados em aplicações que exigem maiores tempos de armazenamento, além das suas reações exotérmicas acontecerem em temperaturas mais baixas que outros endurecedores, conferindo excelentes propriedades elétricas. Porém o anidrido é higroscópico e sensível à umidade por períodos curtos de tempo. Sob condições normais de produção na fábrica, a absorção dessa umidade é praticamente inevitável. A água absorvida converte parte do anidrido ácido a ácido carboxílico, modificando propriedades físicas e mecânicas relacionadas com a temperatura (MIKA e BAUER, 1988).

A cura do material polimérico foi estudada por análise térmica. Um dos exemplos mais significativos e mais utilizados para verificar o progresso de polimerização é a determinação experimental do grau de conversão (α) da cura em um polímero a partir do calor da reação, empregando a calorimetria exploratória diferencial (DSC). A característica comum de todos os sistemas termorrígidos é a liberação de calor acompanhando a cura.

onde ΔH_{cura} é a entalpia de cura, ou seja, o calor de reação liberado por mol de grupos reativos. Para alguns sistemas, o calor de reação já foi definido empiricamente e pode ser utilizado para quantificar a reação na medida em que esta se completa, ou como uma referência para estudos isotérmicos. Assume-se que a taxa de reação $d\alpha/dt$ é diretamente proporcional à taxa de geração de calor dH/dt , cuja premissa é

verdadeira, se a reação de cura for o único evento térmico observado na curva DSC na temperatura e no tempo estudado (TURI, 1981).

1.4.3. Vitrificação e Gelificação

A química da reação de cura inicia-se pela formação e do crescimento linear das cadeias dos monômeros, em seguida a ramificação e reticulação da rede polimérica (Figura 1.5). Com a extensão da conversão da cura, o peso molecular aumenta rapidamente e várias cadeias unem-se em redes de peso molecular tendendo ao infinito. Essa transformação súbita e irreversível de um líquido viscoso a um gel elástico, que define a formação dessa rede, é chamada de ponto gel.

Figura 1.5. Figura esquemática da evolução da cura de um termorrígido.

A gelificação é um fenômeno dos termorrígidos e o ponto gel é uma de suas propriedades mais importantes. Do ponto de vista de processamento, o fenômeno é crítico uma vez que determina a fluidez do material, impedindo sua manipulação após o ponto gel. Este ocorre em um estágio bem definido e calculável na extensão da reação química. É dependente principalmente da funcionalidade, da reatividade e da estequiometria dos seus reagentes. O ponto gel ocorre tipicamente quando a reação está entre 55 a 80 % de conversão ($\alpha = 0,55$ a $0,80$).

Esse estágio não inibe o processo de cura, isto é, a taxa de conversão da reação permanece igual. Após o ponto gel, a reação prossegue para a formação da rede polimérica com alto peso molecular, resiliente às dimensões do recipiente onde está contida a mistura de componentes, com um aumento substancial da densidade de reticulação e da temperatura de transição vítrea (T_g), resultando nas propriedades físicas finais do polímero.

Outro fenômeno, distinto da gelificação e possível de se iniciar em qualquer momento durante a cura, é a vitrificação da rede polimérica ou das cadeias crescentes. Essa transformação de um líquido viscoso (ou gel elástico) a um vidro inicia-se quando a T_g da rede polimérica ou cadeias crescentes torna-se coincidente com a temperatura de cura (T_{cura}). O progresso da reação de cura após o estado vítreo é extremamente lento e, para todas as propostas práticas, a vitrificação causa uma pausa abrupta do processo, impedindo temporariamente a polimerização. No entanto, o estágio vitrificado é uma transição reversível e a cura pode ser reassumida por aquecimento para devitrificar o termorrígido parcialmente curado. O início do fenômeno transfere o controle químico a um controle de difusão da reação e pode ser observado pelo decaimento gradual da taxa de reação.

A manipulação, o processamento e o desenvolvimento das propriedades finais do polímero são muito dependentes da gelificação e vitrificação. Por exemplo, termorrígidos são frequentemente identificados em três estágios de cura: estágios A, B e C (Figura 1.5). O estágio A refere-se aos monômeros não reagidos. O estágio B, a um polímero parcialmente curado e um sistema geralmente vitrificado abaixo do ponto gel, necessitando somente de calor para a continuação da polimerização. E finalmente, o estágio C indica um polímero completamente curado.

Para prover o máximo aproveitamento dos termorrígidos, é necessário o conhecimento do processamento e da cura das resinas de base, incluindo informações como T_g s e o estudo da cinética de decomposição. A obtenção das propriedades do produto final, em especial a extensão da cura, os efeitos químicos e físicos das cargas de preenchimento, aceleradores e outros constituintes, e também a influência da umidade na reação de cura são essenciais para seu entendimento e aperfeiçoamento.

A análise térmica nos permite, além das propriedades já citadas, estimar o tempo de vida útil sob vários estresses mecânicos, químicos e elétricos, sob atmosferas diferentes, possibilitando o estudo da degradação e da decomposição térmica do compósito além de identificar e/ou quantificar as resinas poliméricas, cargas de preenchimento e outros constituintes, especialmente para controle de qualidade de processos e materiais (TURI, 1981).

1.4.4. Temperatura de Transição Vítreia (T_g)

O fenômeno de transição vítreia envolve modificações de diversas propriedades quando um sólido não-cristalino ou amorfo passa para a fase líquida. Essa transição se reflete macroscopicamente através de mudanças em vários tipos de propriedades termodinâmicas, como por exemplo: capacidade calorífica (C_p), coeficiente de expansividade térmica, coeficiente de compressibilidade, e em várias das propriedades mecânicas, dielétricas e viscoelásticas. As modificações não acontecem em uma temperatura específica, como é, por exemplo, o processo de fusão, mas em uma faixa de temperatura, o que leva alguns autores a sugerirem que a melhor denominação para a T_g seria um intervalo de temperatura de transformação vítreia. Como convenção, utilizou-se, neste trabalho, a denominação de T_g como um único valor de temperatura.

Os estudos existentes buscando uma definição para esse fenômeno ainda não estão completamente entendidos e teoricamente descritos (YAMAKI, PEDROSO e ATVARIS, 2002).

A T_g é temperatura na qual se inicia o movimento de segmentos da cadeia polimérica. O processo microscópico envolvido é o congelamento em larga escala da movimentação molecular sem mudanças na estrutura. Uma vez que a capacidade calorífica do vidro, $C_{p \text{ vidro}}$, é sempre mais baixa do que no líquido ($C_{p \text{ líquido}}$) em uma mesma temperatura, e não há calor latente nessa pausa da movimentação molecular, a transição vítrea se apresenta como uma transição termodinâmica de segunda ordem, e essa variação da C_p da amostra manifesta-se como uma variação da linha base da curva DSC (TURI, 1981).

A T_g depende do grau de conversão da reação, ou seja, da reticulação. O aumento da densidade de ligações cruzadas (*crosslinking*) reduz a mobilidade de segmentos da cadeia e, conseqüentemente, aumenta a temperatura de transição vítrea, diminuindo a intensidade do sinal observado na curva DSC.

1.5. Técnicas de Caracterização de Polímeros

Existem diversas técnicas de caracterização de polímeros. Pode-se citar algumas, como difratometria de raios X para determinar seu grau de cristalinidade, a ressonância magnética nuclear para o estudo de sua microestrutura, o espalhamento de luz para controlar a produção levando em conta as propriedades dos polímeros que variam conforme sua massa molecular ou sua distribuição por tamanho, entre outras, além de ensaios mecânicos, elétricos e físicos (MATOS, 2004). As principais técnicas

utilizadas no trabalho foram relacionadas com análise térmica e serão descritas mais detalhadamente a seguir.

1.6. 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 essa substância é submetida a uma programação controlada de temperatura e sob uma atmosfera específica. Essa definição implica que três critérios devem ser obedecidos para que uma técnica térmica seja considerada termoanalítica: uma propriedade física deve ser necessariamente medida, esta deve ser expressa direta ou indiretamente em função da temperatura e a medida deve ser executada sob um programa controlado de temperatura (MATOS e MACHADO, 2004).

A análise térmica é aplicada a uma grande variedade de materiais e para o desenvolvimento de uma enorme variabilidade de estudos, como estabilidade térmica relativa, polimerização e cura, cinética de reação, composição e caracterização dos materiais, mudança de estado e grau de cristalinidade. Termorrígidos, termoplásticos, compósitos, elastômeros, entre outros, são os diferentes tipos de polímeros que podem ser estudados.

A Tabela 1.1 lista algumas propriedades físicas medidas em função da temperatura, a técnica envolvida e a abreviatura aceitável:

Tabela 1.1. Classificação das principais técnicas termoanalíticas (MATOS e MACHADO, 2004)

Propriedade física	Principais técnicas	Abreviatura aceitável
Massa	Termogravimetria	TG
	Deteção de gás desprendido	EGD
	Análise de gás desprendido	EGA
	Análise térmica por emissão	ETA
Temperatura	Determinação da curva de aquecimento (*)	DTA
	Análise térmica diferencial	
Entalpia	Calorimetria exploratória diferencial (**)	DSC
Dimensões	Termodilatometria	TD
	Análise termomecânica	TMA
Características mecânicas	Análise termomecânica dinâmica	DMA
Características acústicas	Termossonimetria	TS
	Termoacustimetria	
Emissão de luz	Termoluminescência	TL

(*) Quando o programa de temperatura for no modo resfriamento, torna-se determinação da curva de resfriamento.

(**) A confusão surgida acerca desse termo parece ser melhor resolvida separando-se duas modalidades: DSC com compensação de Potência e DSC com fluxo de calor.

Além das técnicas citadas, existem inúmeras outras mais específicas envolvendo análise térmica. Frequentemente, novos nomes são empregados para descrever técnicas já conhecidas. Todos os instrumentos de análise térmica têm características em comum. De maneira geral, o que os diferencia é o tipo de transdutor empregado em cada um dos equipamentos, que tem a função de converter as propriedades físicas avaliadas em sinais elétricos.

Geralmente somente uma técnica termoanalítica isolada não é suficiente para descrever por completo uma substância, sendo necessárias metodologias físico-químicas em paralelo ao ensaio térmico (MACHADO e MATOS, 2004).

A ligação entre causa microscópica e efeito macroscópico pode ser estabelecida, e uma vez concluída pela análise térmica, a técnica não somente funciona como um instrumento de caracterização, mas pode fornecer informações detalhadas da estrutura,

da composição e do histórico térmico da amostra. Além disso, permite também, uma predição do comportamento termoanalítico sob diferentes condições de tempo, temperatura e atmosferas.

Atualmente, as técnicas mais empregadas dentro da análise térmica na aplicação em polímeros são TG/DTG e DSC.

1.6.1. TG/DTG

A termogravimetria (TG) é uma técnica termoanalítica na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada da temperatura. Essa técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas possuem composição química, fixa, definida e constante, até a temperatura em que começam a se decompor. Também é possível acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão e decomposição térmica, por exemplo.

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 (dm/dt), que é registrada em função da temperatura ou do tempo, isto é, conforme equação 9.

$$dm / dt = f (T \text{ ou } t) \quad (9)$$

Ou ainda, a derivada primeira da variação de massa em relação à temperatura (dm/dT) que é registrada em função da temperatura ou do tempo, isto é, conforme a equação 10.

$$dm/dT = f(T \text{ ou } t) \quad (10)$$

Independente do caso, a curva resultante é a derivada primeira da curva TG. Essa curva pode ser obtida por métodos de diferenciação manual da curva TG ou por diferenciação eletrônica do sinal de TG (MATOS, 2004).

1.6.2. DSC

A propriedade física medida é a diferença de energia entre a amostra e um material de referência (termicamente estável), enquanto ambas são submetidas a uma programação rigorosamente controlada de temperatura. No instrumento de DSC por fluxo de calor, utilizado neste trabalho, amostra e o material de referência são colocadas em cápsulas idênticas, posicionadas sobre um disco termoelétrico e aquecidas por uma única fonte de calor. O calor é transferido para ambas as cápsulas (amostra e referência), com o fluxo de calor diferencial entre elas sendo controlado por meio de termopares conectados ao disco, uma vez que a diferença de temperatura, em um dado momento, é proporcional à variação de entalpia, à capacidade calorífica e à resistência térmica total ao fluxo de calor.

Há também, o DSC de compensação de potência. São técnicas similares, porém, esse é um calorímetro que mede diretamente a energia envolvida nos eventos térmicos. A amostra e a referência são aquecidas em fornos separados idênticos. O princípio do funcionamento do equipamento pressupõe que amostra e referência sejam mantidas sempre em condições isotérmicas. Assim, se a amostra sofre alteração de temperatura promovida por um evento endo ou exotérmico, os termopares detectam a diferença de temperatura entre ela e a referência, e o equipamento, automaticamente, modifica a

potência de entrada de um dos fornos, de modo a igualar prontamente a temperatura de ambos (MATOS e MACHADO, 2004).

1.6.3. Aplicação da Análise Térmica a Polímeros

A análise térmica pode ser aplicada aos polímeros de inúmeras maneiras. Os ensaios envolvendo variação de uma propriedade física que sofre influência com a temperatura serão discutidos nesse item, para os termorrígidos. A cura e as propriedades de resinas não-curadas foram abordadas no item 1.4.

Comparações de perfis de curvas de decomposição térmica são métodos comuns para classificar materiais conforme sua estabilidade térmica relativa. A técnica TG permite o estudo da degradação térmica do compósito, como será detalhado nesse trabalho. O grau de conversão de reação para alguns polímeros termorrígidos através da perda de produtos eliminados, vaporizados durante a cura no ensaio de perda de massa também pode ser medido. Se essa perda de massa for utilizada como uma medida quantitativa do grau de conversão, a fonte de possíveis contaminantes deve ser identificada. Para isso, existem técnicas acopladas com outros equipamentos analíticos que possibilitam a interpretação desses fenômenos.

Complementando os estudos de DSC e TG, algumas técnicas como TBA (análise de torção térmica), DMA e TMA, são capazes de medir o aspecto mecânico e dinâmico do processo de cura dos termorrígidos e do polímero curado, além de monitorar a viscosidade durante a região de gelificação ou vitrificação (MATOS e MACHADO, 2004).

1.6.4. Métodos cinéticos

São dois os principais objetivos da maioria dos estudos cinéticos das reações. Um deles consiste na determinação de uma equação da taxa de reação, que descreve a extensão do consumo dos reagentes ou formação de produtos através do tempo, conforme se procede a reação, não necessariamente em temperatura constante. A segunda proposta da análise cinética é a determinação da influência da temperatura na taxa de reação (GALWEY e BROWN, 1998). Os estudos cinéticos no estado sólido podem ser agrupados em duas grandes categorias: a experimental e a computacional. Os métodos experimentais são agrupados em isotérmicos e não-isotérmicos. No primeiro caso, as amostras são submetidas a temperaturas constantes, enquanto no segundo, as razões de aquecimento (β) são diferentes. Os métodos isotérmicos produzem resultados dependentes do tempo (t) e utilizam a equação de Arrhenius para seus cálculos, enquanto aqueles não-isotérmicos produzem resultados dependentes da temperatura (T). Neste trabalho foi utilizada a associação dos estudos de Ozawa e Flynn-Wall (OZAWA, 1965; CHENG *et al.*, 2001; RODANTE *et al.*, 2002).

1.6.4.1. Método isotérmico

Em 1889, Arrhenius estabeleceu que somente aquelas moléculas possuindo energia maior que certa quantidade de energia de ativação (E_a) reagiriam quimicamente. A energia de ativação é definida como a energia necessária para o início de uma reação química, isto é, para promover o encontro dos reagentes através de uma “barreira energética” de forma que as moléculas interajam umas com as outras.

Além da E_a , outros parâmetros são normalmente utilizados para se prever o comportamento cinético térmico de um sistema tais como o fator pré-exponencial (A), que representa a frequência das colisões efetivas entre as moléculas e k , a constante da velocidade a uma determinada temperatura. Todos esses parâmetros podem ser obtidos por ensaios experimentais e a análise térmica é uma ferramenta útil para essas determinações. Muitos modelos cinéticos foram estudados, porém o assunto continua sendo extremamente controverso. A expressão de Arrhenius ainda é amplamente utilizada:

$$k = Ae^{(-E_a / RT)} \quad (2)$$

1.6.4.2. Método Não-isotérmico ou dinâmico

Ozawa (1965) propõe um método de obtenção dos parâmetros cinéticos através de ensaios termogravimétricos. Nesse método há um peso ponderal do material reagente (W) e é expresso em função da quantidade estrutural (grupo, constituinte ou quebra de ligação), representada por x .

$$W = f(x) \quad (3)$$

Onde x varia de acordo com a equação cinética (4)

$$-\frac{dx}{dt} = Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} g(x) \quad (4)$$

Integrando a equação (4), obtém-se a equação (5), onde o x_0 é o valor de x em $t = t_0$

$$-\int_{x_0}^x \frac{dx}{g(x)} = A \int_{t_0}^t e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} dt \quad (5)$$

Quando a temperatura da amostra é elevada a uma razão constante, β , a mudança de x é dada por:

$$-\int_{x_0}^x \frac{dx}{g(x)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} dT \quad (6)$$

Sendo T_0 o valor da temperatura em $t = t_0$. Geralmente a taxa de reação é muito pequena a baixas temperaturas. No entanto, outra aproximação será válida, como observado a seguir.

$$-\int_{T_0}^T e^{\left(\frac{-\Delta E_a}{RT}\right)} dT = \int_0^x e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} dT = px \quad (7)$$

O valor do lado direito da equação (7) é expresso e tabelado por Doyle como função de p , como apresentado a seguir (equação 8)

$$\frac{E_a}{R} p\left(\frac{E_a}{RT}\right) = \int_0^x e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} dT = \frac{E_a}{R} px \quad (8)$$

Se $\frac{E_a}{RT}$ for maior que 20, $p\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$ pode ser aproximado pela equação (9)

$$\log p\left(\frac{E_a}{RT}\right) = -2,315 - 0,4567 \frac{E_a}{RT} \quad (9)$$

Se a massa da amostra diminuir para uma dada fração a temperatura constante, T_1 , para uma razão de aquecimento β_1 , e T_2 , para β_2 e prosseguindo, a equação (10) é obtida.

$$\frac{AE_a}{\beta_1 R} p\left(\frac{E_a}{RT_1}\right) = \frac{AE_a}{\beta_2 R} p\left(\frac{E_a}{RT_2}\right) = \dots \quad (10)$$

Finalmente, as relações lineares seguintes podem ser facilmente derivadas:

$$\log \beta_1 - 0,4567 \frac{E_a}{RT_1} = -\log \beta_2 - 0,4567 \frac{E_a}{RT_2} = \dots \quad (11)$$

Então, plota-se o $\log \beta$ versus $1/T$ para um dado valor de W e o resultado será uma reta, onde o coeficiente angular fornecerá o valor da E_a .

O método de Flynn e Wall também determina a E_a a partir de dados termogravimétricos. Esse método consiste em determinar o valor estudado diretamente das curvas TG em diferentes razões de aquecimento. A razão termogravimétrica é dada pela equação 12.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \left(\frac{A}{\beta} \right) f(\alpha) e^{\left(\frac{-E_a}{RT} \right)} \quad (12)$$

Sendo T a temperatura termodinâmica, β a razão de aquecimento constante, A o fator pré-exponencial da equação de Arrhenius, E_a a Energia de ativação, R a constante de gas e $f(\alpha)$ uma função de grau de conversão.

Supondo que A , $f(\alpha)$ e E_a são independentes de T e que A e E_a são dependentes de α . Integrando-se a equação, obtém-se:

$$\begin{aligned} F(\alpha) &= \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E_a/RT} dT \\ &= \left(\frac{AE_a}{\beta R} \right) \left\{ \frac{e^{-E_a/RT}}{(E_a/RT)} + \int_{-\infty}^{-E_a/RT} \left(\frac{e^x}{x} \right) dx \right\} \\ &= \left(\frac{AE_a}{\beta R} \right) p \frac{E_a}{RT} \quad x = \frac{E_a}{RT} \end{aligned} \quad (13)$$

A equação (13) expressa na forma logarítmica,

$$\log F(\alpha) = \log \left(\frac{AE_a}{R} \right) - \log \beta + \log p \left(\frac{E_a}{RT} \right) \quad (14)$$

Doyle encontrou que $\frac{E}{RT} \geq 20$ deve ser aproximado pela equação (15)

$$\log p \left(\frac{E}{RT} \right) \cong -2,315 - 0,457 \frac{E}{RT_i} \quad (15)$$

Consequentemente, a equação (15) torna-se:

$$\log F(\alpha) \cong \log \frac{AE}{R} - \log \beta - 2,315 - 0,457 \frac{E}{RT} \quad (16)$$

Diferenciando a equação (16) num grau de conversão constante, tem-se:

$$\frac{\Delta \log \beta}{\Delta_1 / T} \cong (0,457 / R) E \quad (17)$$

$$E = -(R/b) * \frac{\Delta \log(\beta)}{\Delta(1/T)} \quad (18)$$

Pode-se estimar a E_a , utilizando-se a equação (18), empregando-se o valor da inclinação da reta e fixando o valor de $0,457 \text{ K}^{-1}$ para b na primeira interação. Esse é um método iterativo, utilizando-se valores tabelados, compreendendo valores na faixa de $7 \leq \frac{E}{RT} \leq 60$ (LEIVA, 2005).

Os métodos descritos são chamados de métodos isoconversionais. Estes têm sido exaustivamente usados para calcular energias de ativação provenientes de experimentos termoanalíticos em uma razão de aquecimento constante. Sua popularidade é alta devido principalmente a potencialidade de render E_a independentemente do modelo cinético.

1.6.4.3. Cinética de decomposição térmica

Os materiais poliméricos submetidos a aquecimento passam por processos de decomposição térmica de uma ou várias etapas, dependendo da complexidade de suas estruturas. Para grau de comparação, os cálculos das estimativas de tempo de estocagem que geralmente requerem semanas ou meses, podem ser acelerados pela

análise cinética, possibilitando a obtenção de informações de forma rápida, adiantando seu processo de decomposição (RODANTE *et al.*, 2002).

A cinética de decomposição alerta aos problemas que o material em estudo pode sofrer em temperaturas elevadas e indica a direção mais favorável para resolvê-los. A exposição a alta temperatura pode influenciar na reatividade da substância ou de seus componentes ativos, tanto em misturas como em substâncias puras. Por esse e outros motivos, determinar a estabilidade térmica, ou ainda, a faixa de temperatura de operação que o compósito suporta e não decompõe é indispensável.

Predições de tempo de vida requerem dados experimentais já determinados entre tempo de falha e variáveis apropriadas que forcem a falha (temperatura ou meio). No caso do compósito isolante em estudo, a temperatura engloba os esforços elétricos, uma vez que a passagem de corrente elétrica provoca o aquecimento do condutor de cobre e os mecânicos, e esse desgaste térmico influencia na degradação mecânica do material. A variável mais comum que contribui para esse envelhecimento é a temperatura, que está relacionada ao tempo pela E_a . Para o teste acelerado ser válido, a mesma E_a deve controlar o teste e o processo de falha. Ainda, predições válidas de tempos de vida requerem, primeiramente, experimentos da relação correta entre tempo e variável forçada (E_a por temperatura), e depois, a identificação reproduzível do tempo de falha. Nenhum desses critérios é simples de satisfazer e nos estudos atuais, o sucesso das técnicas termoanalíticas foi marginal, por exemplo, a substituição de métodos mais convencionais e mais custosos ainda não foi bem sucedida (TURI, 1981).

Se um processo envolve várias etapas com diferentes energias de ativação, as contribuições relativas dessas etapas na reação total vão variar com a temperatura e a extensão da conversão. Isso significa que a energia de ativação efetiva, determinada pela análise dos resultados, também será em função dessas duas variáveis.

Para estudar a variação das propriedades físicas e químicas relacionadas aos processos não isotérmicos, é comum associar relações matemáticas com um modelo particular de mecanismo, mas são diversos os modelos oferecendo as mesmas expressões matemáticas e o mesmo modelo resultando em duas, três ou mais expressões alternativas.

Os parâmetros de Arrhenius podem ser calculados pelas duas relações lineares abaixo:

$$\ln \left[\left(\frac{\beta d\alpha}{dT} \right) / f(\alpha) \right] \text{ vs } \frac{1}{T} \quad (19)$$

$$\log [g(\alpha)] \text{ vs } 1/T \quad (20)$$

onde $f(\alpha)$ e $g(\alpha)$ são as expressões matemáticas relacionadas aos mecanismos de acordo com os dois métodos. Com o coeficiente angular e a interseção das regressões lineares podem ser calculados os parâmetros E_a e A . Para obter os valores de E_a , a equação Ozawa-Flynn-Wall (OFW) é aplicada para curvas TG isoconversionais não-isotérmicas, de acordo com a equação (16).

Então, para pequenos intervalos e considerando a mesma extensão de reação em uma série de experimentos com diferentes taxas de aquecimento, temos (RIBEIRO *et al.*, 2001):

$$E_a = - \left(\frac{R}{0,4567} \right) * \frac{d \log \beta}{d(1/T)} \approx -2,19 \frac{d \log \beta}{d(1/T)} \quad (21)$$

A comparação entre esses dois métodos, isotérmico e não-isotérmico, tem sido amplamente discutida (OZAWA, 2000). De forma geral, estes estudos têm demonstrado que o mais sensato e recomendável para análise completa da cinética de reações químicas seria a utilização destas duas metodologias, sendo aceitável uma diferença de

até 20 % entre os valores encontrados. Utilizou-se, nesse estudo, o método de Arrhenius para o estudo das isotermas e OFW para o estudo da cinética dinâmico.

2. OBJETIVOS

- Caracterização térmica de cada um dos componentes da isolação (resina, endurecedor, fita de mica e acelerador).
- Estudo de possíveis interações químicas entre cada componente, por TG/DTG, e DSC, se necessário.
- Caracterização térmica da cura do compósito, determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de decomposição térmica.
- Estudo da evolução da cura do compósito, por DSC.
- Cinética de decomposição térmica do compósito curado, por TG/DTG.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

3.1.1. Matérias-primas

i. Resina ou éter diglicidil de bisfenol A (DGEBA)

Possui o nome oficial de 2,2-bis(4-glicidiloxifenil)-propano (IUPAC) e foi adquirida do fornecedor Huntsman, com o nome comercial de HY-790. A resina é líquida com viscosidade de 4000 a 5000 mPa s⁻¹ (Brookfield, a 25 °C) e decai de 50 a 20 mPa s⁻¹ nas temperaturas de uso, de 60 e 70 °C. Cristaliza-se a temperatura ambiente, é bifuncional e apresenta um peso equivalente epoxi (EEW - *equivalent epoxy weight*) de 167 - 171 g eq⁻¹, ou seja, é a massa de resina em gramas que contém um equivalente-grama da função orgânica epóxi.

ii. Endurecedor ou anidrido 4-metil-hexa-hidroftálico (MHHPA)

Possui o nome oficial de 5-metil-hexa-hidro-2-benzofurano-1,3-diona (IUPAC) e foi adquirido também do fornecedor Huntsman, com o nome comercial de HY-1102. O material é líquido, de cor clara em temperatura ambiente (25 °C) com viscosidade de 40 a 60 mPa s⁻¹ (Brookfield, a 25 °C), possui um número ácido maior que 660 mg KOH g⁻¹ e um valor máximo de ácido livre total de 1 %. O índice de acidez corresponde à quantidade (em mg) de substância alcalina necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em um grama de material.

iii. Fita de mica

Fornecida pela empresa Von Roll, a fita de mica é formada por um papel de mica fina, tipo muscovita não calcinada, suportada em tecido falso de fibra de vidro com material aglutinante, que tem a função de unir os dois componentes da fita. Esse aglutinante é uma resina epóxi. Nos estudos descritos nesse trabalho, foi utilizada a fita padrão, com acelerador naftenato de zinco (N-Zn) (0,1 a 0,4 % em massa de fita) e também a fita sem acelerador.

iv. Acelerador ou Naftenato de zinco (N-Zn)

O acelerador puro é uma matéria-prima indireta utilizada para a fabricação de barras estatóricas para a máquina geradora, portanto não é obtido comercialmente pela Voith Hydro. O N-Zn foi adquirido do fornecedor Borchers com o nome comercial de Soligen® Zinc 11/12. Apresenta-se na forma líquida bastante viscosa, de coloração marrom clara, em óleo mineral parafínico.

Os componentes puros foram utilizados diretamente como recebidos do fornecedor, inclusive o acelerador N-Zn, que foi obtido em óleo mineral, antes de sua aplicação em papel de mica. As misturas de resina, endurecedor e acelerador, foram feitas em proporções utilizadas na prática e homogeneizadas manualmente.

3.1.2. Compósito isolante elétrico

Os compósitos utilizados para os experimentos de caracterização foram obtidos utilizando-se duas placas de aço inox presas com parafusos e espessura definida, para prensar dezesseis camadas de fita de mica. Esse molde foi submetido ao processo VPI,

que consiste em uma secagem sob pressão reduzida por pelo menos 10 horas para a eliminação completa de umidade, seguida de uma remoção do ar possivelmente úmido. Após a secagem, há a entrada da mistura de impregnação (resina e endurecedor em proporções iguais em massa) no tanque de impregnação aquecido sob condições do processo normal e uma sobrepressão de N_2 forçando a entrada do fluido por entre as camadas de mica. Após o ciclo VPI completo, o molde foi retirado do tanque, resfriado até a temperatura ambiente e as amostras foram cortadas no tamanho apropriado, para os ensaios TG/DTG, DSC e FTIR.

Para os experimentos do estudo da cinética de decomposição térmica, as amostras utilizadas foram curadas, conforme ilustrado na Figura 3.1. O corpo de prova foi curado em estufa, durante o tempo apropriado, conforme o processo da fábrica a fim de mimetizar uma situação real. Após o resfriamento do molde, as amostras foram retiradas e separadas em dois grupos. O primeiro consistia em frações do compósito inteiro, o qual foi cortado em tamanho apropriado conforme o cadinho a ser empregado. O outro grupo foi submetido à moagem para ser transformado em um pó fino. Foi empregado um moinho apropriado para moagem de aço, visto que o compósito tem uma rigidez muito alta devido ao suporte de mica, à fibra de vidro e principalmente, à própria resina termorrígida curada.

A preparação de amostras descrita anteriormente, tanto dos componentes puros quanto dos compósitos, está esquematizada no fluxograma da Figura 3.1.

Figura 3.1. Fluxograma representativo da preparação das matérias-primas e do compósito.

3.2. Métodos

Os experimentos de análise térmica foram realizados com os instrumentos e recursos disponíveis na empresa Voith Hydro Ltda. e no Laboratório de Análise Térmica Ivo Giolito (LATIG) do Instituto de Química da USP. O equipamento de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e o difratômetro de raios X (DRX) utilizados pertencem à Central Analítica do Instituto de Química da USP. A instrumentação utilizada está descrita nos itens 3.2.1 a 3.2.4.

3.2.1. TG/DTG

Nos experimentos foram obtidas as curvas em branco antes da obtenção das curvas das amostras para a subtração da linha base. Também, foram obtidas as curvas TG/DTG de uma amostra padrão de $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, que apresenta três etapas de perda de massa definidas, para verificar a calibração e adequação da instrumentação para execução dos ensaios.

Equipamentos utilizados:

1. Termobalança modelo TG 209 F3 Tarsus[®] da marca NETZSCH. As curvas TG/DTG foram obtidas na faixa de temperatura de 30 a 600 °C, utilizando-se massas de amostras de 30 ± 2 mg para o compósito e de 10 ± 1 mg no caso dos componentes puros em cadinhos de Al_2O_3 , sob atmosfera dinâmica de N_2 (10 mL min^{-1}) e com razão de aquecimento (β) de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Nos estudos de cinética de decomposição térmica, as β foram de 2,5; 5; 10; 15 e $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$
2. Termobalança modelo TGA-51 da marca SHIMADZU. As curvas TG/DTG foram obtidas na faixa de temperatura de 25 a 500 °C, utilizando-se massas de amostras de 20 ± 2 mg em cadinhos de Pt, sob atmosfera dinâmica de N_2 (50 mL min^{-1}) e β de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

3.2.2. DSC

Nos experimentos foram obtidas as curvas em branco antes da obtenção das curvas das amostras para a subtração da linha base.

Equipamento utilizado:

1. Célula calorimétrica modelo DSC 200 F3 Maia[®] da marca NETZSCH previamente calibrada com padrão de In⁰, Sn⁰, Bi⁰ e Zn⁰. As curvas DSC foram obtidas na faixa de temperatura de 30 a 500 °C, usando-se massas de amostras de 10 ± 1 mg para os componentes puros e em cadinhos de Al totalmente abertos. Para o compósito e misturas, as amostras foram de 15 ± 2 mg em cadinhos de Al parcialmente fechados, sob atmosfera dinâmica de N₂ (50 mL min⁻¹) e β de 10 °C min⁻¹. Para a determinação da T_g adotou-se procedimento conforme a norma ASTM D3418-08, utilizando-se β de 20 °C min⁻¹ e massas de amostras de 15 ± 2 mg.

3.2.3. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Equipamento utilizado:

Os espectros no FTIR foram obtidos com espectrômetro da marca Perkin Elmer, modelo 1750, com transformada de Fourier. Registraram-se os espectros com a amostra em pastilhas de KBr na faixa espectral de 4000 a 400 cm⁻¹.

3.2.4. Difractometria de Raios X

Equipamento utilizado:

Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando-se o método de difração de raios X pelo método do pó, em um equipamento Rigaku modelo Miniflex, na radiação Cu-K α ($\lambda = 1,542$ Angstrom) no intervalo de 4 a 90° (2 θ), com um passo de 0,05 (2 θ) e velocidade de varredura angular de 1 grau min⁻¹.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Aspectos Gerais

A apresentação dos resultados e discussão do trabalho será feita por tópicos, para melhor entendimento da técnica analítica, suas variáveis e parâmetros experimentais. Após esse item, discutir-se-ão em seguida os resultados, iniciando-se pela caracterização dos componentes puros, o estudo de possíveis interações químicas e, finalmente, o compósito. O item em questão abordará os aspectos gerais referentes às escolhas quanto ao tipo de cadinho, atmosferas e faixas de temperatura empregadas nos ensaios de análise térmica.

Cadinho

Para os experimentos de TG referentes à caracterização das matérias-primas, o cadinho empregado foi de Pt. Como as temperaturas de degradação térmica, assim como as de fusão e ebulição desses materiais tiveram que ser comparadas com os valores apresentados na literatura, um material com melhor e mais rápida condução de calor é mais apropriado, para maior exatidão e precisão. Esses experimentos exploratórios foram necessários para se conhecer as propriedades individuais de cada componente do compósito e principalmente, diferenciá-los por cada temperatura de degradação e identificar se ao serem misturados, há interação química ou simplesmente uma mistura física.

Após a caracterização térmica de cada um dos componentes puros da isolação, trocou-se o cadinho de Pt pelo cadinho de Al_2O_3 para a execução dos ensaios com as misturas e o compósito. O principal motivo dessa mudança deveu-se à disponibilidade

desse tipo de cadinho no amostrador automático (conjunto com 19 cadinhos), visto que os cadinhos de Pt são de maior custo e não estavam disponíveis em número suficiente. As curvas TG/DTG comparativas com um dos componentes (endurecedor) do compósito foram obtidas com os dois tipos de cadinho, como ilustrado na Figura 4.1.

Pode-se observar que houve um deslocamento da curva para maior temperatura, evidenciado pela temperatura de pico (T_{pico}) da DTG, no caso da curva obtida em cadinho de Al_2O_3 (linha verde), com $T_{\text{pico DTG}} = 367^\circ\text{C}$, como já esperado, visto que a condução térmica é mais eficiente em cadinhos de Pt (linha azul) com $T_{\text{pico DTG}} = 354^\circ\text{C}$. Contudo, essa diferença não é significativa para as interpretações, visto que os experimentos são comparativos.

Figura 4.1. Curvas TG/DTG do endurecedor puro obtidas sob atmosfera de N_2 (10 mL min^{-1}), cadinho de Al_2O_3 e $\beta = 10^\circ\text{C min}^{-1}$ ($m = 20 \pm 2 \text{ mg}$).

Com exceção dos componentes puros, cujas curvas de DSC foram obtidas empregando cadinhos totalmente abertos, no restante das curvas utilizou-se cadinhos parcialmente fechados. Os experimentos de DSC realizados empregando-se cadinhos abertos permitem um estudo comparativo direto entre os resultados de DSC e TG.

Observando-se as curvas TG/DTG e DSC do endurecedor sobrepostas (Figura 4.2.a e 4.2.b), os eventos associados com variação de energia e massa são evidenciados na mesma faixa de temperatura.

Figura 4.2. Curvas TG/DTG do endurecedor puro obtidas sob atmosfera de N_2 (10 mL min^{-1}), cadinho de Al_2O_3 e $\beta = 10 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$ ($m = 20 \pm 2 \text{ mg}$) e curvas DSC obtidas sob atmosfera de N_2 (50 mL min^{-1}), cadinho de Al aberto (a) e fechado (b) e $\beta = 10 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$ ($m = 5 \pm 2 \text{ mg}$).

No caso do cadinho aberto, Figura 4.2(a), a curva TG/DTG ilustra o início da evaporação aos 200°C e a perda de massa é quase total. A Figura 4.2(b) ilustra dois eventos endotérmicos na curva DSC. A curva TG foi obtida empregando-se um cadinho de Al similar ao empregado para os ensaios de DSC, fechado não hermeticamente, para permitir a liberação dos voláteis provenientes do endurecedor. A primeira perda de massa está relacionada com a evaporação do anidrido, que na curva DSC é evidenciado pelo primeiro evento endotérmico ($T_{\text{pico}} = 203\text{ °C}$). O outro evento bastante definido com $T_{\text{pico}} = 300\text{ °C}$ corresponde a liberação do endurecedor volatilizado que, pelo fato do cadinho estar tampado, apresentou uma elevação da pressão interna o suficiente para romper sua tampa. Na curva DSC esse evento corresponde a outro pico endotérmico. Após o ensaio o cadinho empregado foi pesado e a volatilização completa do material foi confirmada.

Atmosfera

Todos os experimentos foram feitos sob atmosfera dinâmica de N_2 ultrapuro. Como o sistema de isolamento elétrica em estudo ainda não havia sido caracterizado termoanaliticamente sob o aspecto de decomposição térmica e cura, a atmosfera inerte é mais apropriada para que se evidenciem fenômenos intrínsecos e característicos das reações de polimerização e despolimerização, sem a interferência da atmosfera oxidante.

Em estudos posteriores podem ser feitos experimentos sob atmosfera oxidante para se conhecer o comportamento térmico dos materiais sob a influência do ar sintético ou O_2 puro, provavelmente apresentando processos de decomposição térmica mais acentuados.

Faixa de temperatura

A faixa de temperatura utilizada nos ensaios de DSC foi escolhida após os ensaios exploratórios. Verificou-se que para alguns dos componentes puros ocorriam eventos de decomposição térmica indicados na curva DSC no limite máximo de operação do equipamento. No limite inferior da faixa de operação, observou-se que o evento em menor temperatura correspondeu ao ponto de fusão da resina ($T_{\text{pico}} = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$). Portanto, a faixa de temperatura escolhida para os experimentos de DSC foi entre 30 a 500 $^{\circ}\text{C}$.

Para os ensaios de perda de massa, as faixas de temperatura das curvas TG/DTG também foram definidas empiricamente. Em ambos os equipamentos, as faixas utilizadas (25 a 500 $^{\circ}\text{C}$ no equipamento da marca Shimadzu e 30 a 600 $^{\circ}\text{C}$ no equipamento da marca NETZSCH) podem ser consideradas equivalentes. Suas pequenas modificações foram devido ao dinamismo e praticidade dos equipamentos e ao amostrador automático, quando presente.

4.2. Caracterização dos Componentes Puros

Inicialmente, fez-se um estudo exploratório utilizando-se as técnicas termoanalíticas para caracterização de cada matéria-prima presente no compósito. Esse procedimento foi necessário para a confirmação das características térmicas de cada substância e sua concordância com aquelas relatadas na literatura. Nas curvas TG dos dois componentes da mistura de impregnação, resina (linha verde) e endurecedor (linha preta), é possível observar um único evento de perda de massa bem definido (Figura 4.3).

A T_{onset} (temperatura inicial extrapolada) da decomposição térmica nas curvas TG foi encontrada em 200 °C e 326 °C para a resina e o endurecedor, respectivamente.

Figura 4.3. Curvas TG/DTG de cada matéria-prima do compósito obtidas sob atmosfera de N_2 (10 mL min^{-1}), cadinho de Al_2O_3 e $\beta = 10 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$.

A perda de massa observada na curva TG da fita de mica entre 270 e 500 °C está relacionada à decomposição térmica do aglutinante presente no material, pois a fibra de vidro e a mica são componentes inorgânicos estáveis termicamente na faixa de temperatura em que foi realizado o experimento (FERNANDES, 2009). Esse aglutinante, responsável pela fixação da fibra de vidro ao papel de mica, é também uma resina epóxi com a mesma estrutura molecular da resina de impregnação (DGEBA), portanto deveria sofrer decomposição térmica na mesma faixa de temperatura. Porém, a diferença observada deve-se à maior unidade de repetição (n) em sua molécula, apresentando valor maior que 1. Portanto, a decomposição térmica da substância na fita de mica ocorreu numa faixa de temperatura maior do que a esperada, visto que o

maior número de repetições resulta em um material sólido, proporcionando a aderência do papel de mica e à fibra de vidro.

O acelerador N-Zn apresenta estequiometria indefinida, não podendo ser calculada sua massa molar exata, pois é sintetizado a partir de uma mistura de ácidos naftênicos. Esse sal metálico é oriundo de ácidos carboxílicos do petróleo que integram uma fração constituída por milhares de compostos diferentes (QIAN *et al.*, 2001), sendo mais comuns os ácidos monocarboxílicos com a carboxila ligada à uma cadeia alicíclica contendo um ou mais cicloalcanos geminados. A versão comercial utilizada neste trabalho é a mesma fornecida aos fabricantes de fita de mica, em óleo mineral. A aplicação do acelerador diluído em solvente apropriado é feita sobre o papel de mica.

Nas curvas TG/DTG do N-Zn (Figura 4.4) há um evento de perda de massa, correspondente a 11 %, entre 60 e 205 °C, que está relacionado à decomposição térmica do óleo parafínico presente na amostra. Os estudos encontrados na literatura mostraram que essa decomposição térmica ocorre entre 60 e 90 °C (SILVA, 2006).

Figura 4.4. Curvas TG/DTG do acelerador N-Zn obtidas sob atmosfera de N₂ (10 mL min⁻¹), cadinho de Al₂O₃ parcialmente fechado e $\beta = 10$ °C min⁻¹ ($m = 20 \pm 2$ mg).

Em seguida, a perda de massa prossegue de forma consecutiva entre 205 e 325 °C ($\Delta m = 21\%$) e pode ser atribuída à decomposição térmica da mistura de ácidos carboxílicos de menor massa molecular presentes no naftenato de zinco.

Entre 325 e 550 °C observa-se uma acentuada perda de massa ($\Delta m = 54\%$) correspondente, em grande parte, à decomposição térmica da mistura de ácidos carboxílicos de maior massa molecular presentes no acelerador. A porcentagem residual de 13,9 % da massa inicial refere-se ao ZnO, produto final da reação de decomposição térmica da substância em estudo. Esse produto apresenta-se como um pó branco e foi confirmado por difratometria de raios X (Anexo 1). O difratograma apresentou picos característicos do ZnO, com geometria hexagonal com picos de difração intensos em 2θ : 31,9; 34,5 e 36,5 correspondendo aos planos [100], [002] e [101], respectivamente (SILVA, MAGALHÃES e SANSIVIERO, 2010). A porcentagem de Zn⁰ obtida foi de 11,2 %, e a especificação do fabricante indica a faixa entre 11 a 12 %. Também foram obtidas as curvas DSC características de cada matéria-prima do compósito isolante, conforme ilustrado na Figura 4.5. A curva DSC da resina (linha verde) evidenciou um evento endotérmico correspondente à fusão do material com T_{pico} de 45 °C. Comparando-se a temperatura de fusão com àquela encontrada na literatura, observa-se uma diferença entre os valores (Tabela 4.1). Isso se deve à proporção de cadeias da molécula de DGEBA ter o número de repetição diferente, ($n=0$ a $0,2$), apresentando, portanto cadeias com $n=0$ e $n=2$, provocando esse deslocamento do ponto de fusão. Para a confirmação de que esse evento se trata realmente do ponto de fusão, foi feito um experimento simples, através da visualização da mudança de fase da resina sólida para o estado líquido em banho maria com temperatura controlada. A sequência experimental está ilustrada na Figura 4.6.

Figura 4.5. Curvas DSC de cada matéria-prima do compósito obtidas sob atmosfera de N_2 (50 mL min^{-1}), cadinho de Al aberto e $\beta = 10 \text{ °C min}^{-1}$ ($m = 5 \pm 2 \text{ mg}$).

Figura 4.6. Fotos do experimento de fusão da resina epóxi.

Observa-se que na temperatura de 22 °C a resina está sólida, como um material opaco de cor branca. Após o aquecimento em banho de água sobre uma chapa de aquecimento, a resina se funde, tornando-se líquida por completo na temperatura de 42 °C. A curva DSC revelou após essa fusão aos 45 °C, um evento endotérmico e outro exotérmico, relativos à evaporação da substância seguida da decomposição térmica.

Na curva DSC do endurecedor (linha preta) observou-se um evento endotérmico, entre 120 e 216 °C, com T_{pico} em 206 °C, referente à evaporação térmica da espécie.

Na curva DSC (linha azul) da fita de mica pode-se observar um evento endotérmico muito fraco próximo a 300 °C, atribuído à degradação térmica do aglutinante contido no material e um valor muito similar ao qual a resina pura de impregnação decompõe. Em seguida, são observados eventos exotérmicos muito intensos provavelmente referentes à decomposição da resina epóxi da fita e também com a resina de impregnação, que será estudado no item 4.3.

O N-Zn apresenta o início da degradação aos 60 °C, como observado na curva TG/DTG (Figura 4.4). Na curva DSC há um pequeno evento exotérmico a 250 °C, devido à decomposição térmica da fração da mistura de ácidos carboxílicos de maior massa molecular. Porém, não se observa a iniciação de eventos térmicos significativos até 380 °C.

É importante destacar que, a decomposição térmica pode ser caracterizada por eventos endo e exotérmicos, simultâneos e consecutivos. A unidade de energia liberada ou absorvida devido à degradação térmica nesse caso é pequena por unidade de tempo, podendo não haver eventos com amplitude energética significativa e definida. Ocorre, portanto, um conjunto de variações energéticas mínimas na linha base do equipamento, indicando a ocorrência das reações de decomposição das diferentes

estruturas moleculares da fração da mistura de ácidos carboxílicos, antecedida pela decomposição do óleo parafínico. Entre 380 e 500 °C, a curva DSC evidenciou eventos exotérmicos que podem ser atribuídos à degradação térmica do N-Zn para a formação do ZnO, cuja reação é espontânea, nessa faixa de temperatura. Os valores de temperatura relacionados aos diferentes eventos térmicos obtidos nas curvas DSC e TG/DTG estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Temp. de fusão, ebulição e/ou eventos térmicos dos componentes do compósito.

Componente	Experimental (°C)		Literatura (°C)	
	$T_{\text{fusão}}$	$T_{\text{decomposição}}$	$T_{\text{fusão}}$	$T_{\text{decomposição}}$
Resina	45	326	42	>300
Fita de mica	-	348	-	>300
	$T_{\text{ebulição}}$	$T_{\text{decomposição}}$	$T_{\text{ebulição}}$	$T_{\text{decomposição}}$
N-Zn	205	-	>250	-
Endurecedor	200	-	>200	-

Todos os componentes da isolação principal e o compósito polimérico foram caracterizados termicamente a partir das curvas TG/DTG e DSC. Os valores de temperatura de degradação térmica foram concordantes com os valores relatados na literatura. O N-Zn apresentou resultados um pouco diferentes devido à presença de ácidos carboxílicos com diferentes massas moleculares que compõem o acelerador. O ponto de fusão da resina, como mencionado anteriormente, depende da quantidade de moléculas de resina com determinada unidade de repetição. Com maior quantidade de cadeias com $n=0$, mais o valor experimental se aproxima daquele da literatura. Os valores de temperatura característicos, assim como os respectivos perfis das curvas

TG/DTG e DSC, foram essenciais para identificar cada um dos componentes puros e suas propriedades. Assim, o estudo de possíveis interações químicas foi realizado.

4.3. Avaliação de possíveis interações químicas entre os Componentes da Isolação

Os ensaios termoanalíticos de cada matéria-prima (item 4.2) possibilitaram a caracterização térmica de todas as substâncias, a partir das curvas DSC e TG/DTG, comparando-se as temperaturas de degradação e também a observação de eventos específicos de cada material, como por exemplo, a fusão da resina na curva DSC (Figura 4.5). Com a obtenção desses dados, foi possível o estudo de possíveis interações químicas química entre componentes do compósito, utilizando-se ambas as técnicas, simultaneamente ou a mais adequada em cada caso, dependendo da natureza do evento esperado. Para melhor visualização do comportamento térmico das misturas, estas foram avaliadas em 3 grupos distintos. As misturas de 2 ou 3 componentes foram preparadas obedecendo as proporções reais de cada item, simulando o processo de fábrica, conforme apresentado na Tabela. 4.2.

Tabela 4.2. Grupos de combinações e interações químicas entre os componentes do compósito isolante.

Mistura Componente	Grupo 1			Grupo 2		Grupo 3	
	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>a</u>	<u>b</u>
Resina	✓	✗	✓	✓	✗	✓	✓
Endurecedor	✓	✓	✗	✗	✓	✓	✓
N-Zn	✗	✓	✓	-	-	✓	✗
Fita de mica	-	-	-	✓	✓	✓	✓

As sobreposições das curvas termoanalíticas estão apresentadas nas Figuras 4.7 a 4.13 e para facilitar o entendimento, a discussão foi realizada grupo por grupo.

O Grupo 1 corresponde aos ensaios referentes às combinações binárias entre a resina, o endurecedor e o N-Zn. As curvas TG referentes a esses ensaios estão ilustrados na Figura 4.7. As combinações entre as matérias-primas mencionadas foram realizadas em duplas de componentes puros, para facilitar a visualização das curvas e a interpretação dos resultados.

Figura 4.7. Curvas TG das combinações entre resina, endurecedor e acelerador (Grupo 1) sob atmosfera de N_2 (10 mL min^{-1}), cadinho de Al_2O_3 e $\beta = 10 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$ ($m = 30 \pm 2 \text{ mg}$).

A curva TG (linha vermelha) da primeira combinação binária, identificada como a é referente à mistura de impregnação, resina e endurecedor, onde as perdas de massa relativas à decomposição térmica de cada material apresentam-se bem definidas. Ou seja, os componentes não sofrem quaisquer reações químicas visíveis que possam ser identificadas na curva TG, indicando que se trata unicamente de uma mistura física, não havendo a formação de novas espécies.

A primeira perda de massa, iniciando-se próximo a 150 °C corresponde à evaporação do endurecedor, perdendo massa em uma temperatura mais baixa que do que aquela requerida pela resina. Além disso, o anidrido possui pressão de vapor alta e evapora muito facilmente. O segundo evento nessa curva representa a degradação térmica da resina epoxídica. As perdas de massa bem definidas na primeira e segunda etapa com cerca de 50 % indica uma proporção em massa de 1:1 para ambas as substâncias. Essa proporção se deve à mistura estequiométrica indicada para utilização na impregnação do compósito, e conseqüentemente, para a reação de polimerização. Ou seja, a proporção molar é de uma molécula de resina ($MM = 340 \text{ g mol}^{-1}$) para duas de endurecedor ($MM = 168 \text{ g mol}^{-1}$), e isso corresponde a massas praticamente iguais na mistura de impregnação.

A curva TG referente à combinação **b**, que corresponde à mistura de endurecedor com o N-Zn (linha azul) assemelha-se àquela do endurecedor puro (Figura 4.3). É observado um único evento, muito bem definido, referente à evaporação do anidrido, que corresponde à mesma faixa de temperatura do composto puro. Nenhuma reação significativa entre os dois componentes foi observada, além do fato da mistura estudada apresentar uma proporção que corresponde àquela encontrada no compósito real. Dessa forma, o acelerador não está presente em quantidade suficiente para que seu perfil de degradação térmica seja visível na curva TG na escala apresentada. O processo de decomposição térmica ocorreu, porém está sobreposto e ofuscado pelo evento de maior intensidade referente ao endurecedor. Porém, uma ampliação da curva na região entre 350 e 450 °C permite a observação do evento de perda de massa mais intenso do N-Zn.

A curva TG (linha verde) corresponde à combinação **c** e representa a mistura da resina com o N-Zn. Em nível molecular, o acelerador reage abrindo os anéis epoxídicos

da resina epóxi, iniciando nesse caso, a homopolimerização, pois os únicos monômeros são as moléculas de resina. Essa reação ocorre devido à alta instabilidade do anel, favorecido pelo ânion propagador proveniente do sal metálico ou devido à alta temperatura. A formação do homopolímero pode ser facilmente comprovada a partir do segundo evento da curva TG, que mostra o início da decomposição térmica do polímero formado na temperatura de 385 °C, após a perda de massa correspondente à decomposição da resina. Esse evento de degradação térmica não é observado na curva da resina pura e nem naquela da mistura da resina com o endurecedor. Portanto, a perda de massa em questão fornece uma indicação incontestável de que o N-Zn reage com a resina, confirmando a interação química, isto é, uma reação de polimerização que envolve os dois componentes. A confirmação da reação pode ser observada a partir da sobreposição das curvas DSC dos componentes puros e da mistura em estudo.

Na Figura 4.8 pode-se observar as curvas TG e DSC sobrepostas, das substâncias puras (resina e N-Zn) e da mistura. Na curva DSC da mistura (linha marrom) dois eventos exotérmicos que se iniciam em aproximadamente 200 °C caracterizam a reação de polimerização. A faixa de temperatura correspondente a esses fenômenos não apresenta variações entálpicas nas duas outras curvas DSC das matérias-primas isoladamente. O objetivo desse ensaio foi evidenciar a polimerização com os dois componentes, portanto o estudo da cura e dos eventos pertinentes à reação química envolvida não foram profundamente analisados neste momento.

No entanto, pode-se afirmar que o evento referente à homopolimerização é evidenciado na curva DSC e a decomposição térmica do material formado corresponde à perda de massa observada entre 350 e 450 °C na curva TG.

Figura 4.8. Curvas DSC das combinações entre a resina e o N-Zn (Grupo 1, Interação c) sob atmosfera de N_2 (50 mL min^{-1}), cadinho aberto e $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ($m = 15 \pm 2 \text{ mg}$) e curvas TG sob atmosfera de N_2 (10 mL min^{-1}), cadinho de Al_2O_3 e $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ($m = 30 \pm 2 \text{ mg}$).

O Grupo 2 corresponde aos ensaios referentes a cada um dos componentes da mistura de impregnação, resina e endurecedor, com a fita de mica (sem N-Zn). A Figura 4.9 ilustra as curvas TG/DTG referentes às duas combinações (**a** e **b**). A influência do N-Zn na fita de mica com a mistura de impregnação será estudada posteriormente. As curvas tracejadas ilustram o comportamento termogravimétrico dos componentes puros e as curvas com linhas cheias das substâncias com a fita de mica.

Ambas as curvas TG mostram que as substâncias puras, independentes do material de reforço (fita de mica) estar presente, iniciam o processo de decomposição térmica na mesma faixa de temperatura de cada componente isolado. A perda de massa de ambos os constituintes com a fita de mica, obviamente, não é completa, quando comparada com as curvas TG/DTG dos componentes puros. Isso se deve à parte inorgânica da fita, visto que o papel de mica e a fibra de vidro são estáveis

termicamente na faixa de temperatura em que foram realizados os ensaios. O material de reforço corresponde aos 30 % de massa residual nas curvas obtidas.

Figura 4.9. Curvas TG/DTG das combinações entre resina, endurecedor e fita de mica (Grupo 2) sob atmosfera de N_2 (10 mL min^{-1}), cadinho de Al_2O_3 e $\beta = 10 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$ ($m = 30 \pm 2 \text{ mg}$).

Na curva TG da mistura **b** referente à combinação do endurecedor com a fita (linha preta cheia), há um deslocamento dos eventos para temperaturas ligeiramente maiores comparado com o observado na curva TG do composto puro (linha preta tracejada). Isto ocorre devido ao obstáculo físico que o suporte da fita impõe ao início da evaporação e decomposição térmica do anidrido.

Trabalhando-se com a substância pura em cadinho aberto, o material está livre e, portanto, não há impedimento para a sua evaporação e degradação que ocorrem mais rapidamente. A fita de mica absorve o endurecedor e dificulta a evaporação do

solvente durante o aquecimento da amostra, pois a superfície de contato do anidrido diminui e conseqüentemente há uma diminuição da velocidade do processo, deslocando o evento térmico para temperaturas maiores. Apesar dessa diferença, os eventos são idênticos e não há a indicação de interação química entre os componentes, a modificação é puramente física. A curva TG (linha cheia verde) da combinação da resina com a fita de mica (a), a primeira perda de massa está relacionada à degradação do componente da mistura de impregnação e comparando-se à curva TG do composto puro (linha tracejada verde), há um deslocamento do evento térmico para uma temperatura maior. Semelhantemente ao caso anterior, esse acontecimento deve-se ao impedimento físico provocado pela fita de mica. Já o evento de perda de massa observado na mesma curva na temperatura próxima aos 390 °C refere-se à degradação térmica de um material resultante da reação de polimerização dos dois compostos (resina e aglutinante da fita), cujo evento pode ser evidenciado na curva DTG com a T_{pico} em 426°C. A confirmação dessa reação pode ser observada a partir das curvas DSC da Figura 4.10 [a curva DSC da resina pura (linha azul) e a curva DSC da mistura da resina com a fita sem N-Zn (linha verde)].

A curva DSC (linha verde) da mistura evidencia um evento exotérmico bem definido a uma temperatura alta ($T_{\text{pico}} = 375$ °C), confirmando a ocorrência da decomposição térmica do polímero formado da resina com o material aglutinante da fita de mica. E as curvas TG/DTG revelam perda de massa que é característica da decomposição térmica da resina, que isoladamente aparece como um evento endotérmico na curva DSC.

Figura 4.10. Curva DSC da combinação da resina e da resina com o acelerador sob atmosfera de N_2 (50 mL min^{-1}), cadinho de Al parcialmente fechado e $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ($m = 15 \pm 2 \text{ mg}$) da resina com a fita sem acelerador.

No caso do Grupo 3 foram realizados ensaios do compósito (formado por resina, endurecedor e fita de mica) com e sem N-Zn, combinações a e b, respectivamente. As curvas TG/DTG estão ilustradas na Figura 4.11. As amostras foram preparadas de modo idêntico, diferenciando-se somente na fita utilizada, no primeiro caso com a fita padrão e no segundo aplicando-se a fita sem o N-Zn. As curvas TG/DTG que representam o tratamento térmico das combinações não curadas possuem perfis bastante diferentes. As curvas TG/DTG da combinação b, do compósito sem o N-Zn (linha verde cheia) apresentam um evento térmico entre 100 e 280 $^\circ\text{C}$, que corresponde a uma perda de massa de 18 %.

Figura 4.11. Curvas TG/DTG do compósito com e sem N-Zn (Grupo 3) obtidas sob atmosfera de N_2 (10 mL min^{-1}), cadinho de Al_2O_3 e $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ($m = 30 \pm 2 \text{ mg}$).

Essa perda de massa é de grande amplitude comparada àquela observada nas curvas TG/DTG (3 %) do compósito com N-Zn (linha azul cheia), referente à combinação a. O evento térmico representa a evaporação do anidrido presente no compósito, fenômeno coerente com os dados obtidos nas curvas TG das matérias-primas (Figura 4.3). Estudos relatados na literatura descrevem o mesmo comportamento em sistemas similares (MONTSERRAT, 1995). A perda de massa no compósito sem N-Zn é maior, pois grande parte da mistura dos componentes é física, sem a ocorrência de interação química. A ramificação tridimensional é resultado da reação da resina com o agente de cura, que pode ser iniciada pelo acelerador ou por ação da temperatura. No caso desse ensaio, a temperatura do experimento, e conseqüentemente a energia fornecida ao sistema, foi a mesma aplicada para o compósito padrão, uma vez que a β foi a mesma nos dois experimentos. Isso impediu que a reação de cura ocorresse exatamente da mesma maneira, devido a

características próprias de cada um dos sistemas. A reação na combinação a foi iniciada com N-Zn enquanto que na combinação b a temperatura alta forneceu a energia necessária para a polimerização. Observa-se nessa curva que o primeiro evento de perda de massa é relacionado com a evaporação do anidrido e o segundo ao da resina. Um terceiro evento de perda de massa observada nas curvas TG/DTG é correspondente à decomposição do produto de reação da resina pura e do aglutinante da fita de mica.

A curva do compósito com N-Zn apresentou uma perda de massa inicial de 3 %, correspondente à evaporação do endurecedor. Após esse evento, ocorreu a degradação térmica do compósito polimérico propriamente dito, a partir de 310 °C, até a perda total de compostos orgânicos, restando somente o tecido de fibra de vidro e a mica. Na etapa final do aquecimento houve, no entanto, diferentes graus de carbonização do material de acordo com a disposição da amostra dentro do cadinho (distribuição e forma de amostragem) fazendo com que a massa residual no final do experimento fosse também variável. A ocorrência da carbonização foi mais acentuada no sistema onde a polimerização foi maior. No compósito em estudo ocorreu a reticulação, promovida pelo endurecedor com a resina, e resultou em um material polimérico que decompõe em pelo menos duas etapas (sobreposição de eventos) a partir dos 320 °C. Com as curvas TG/DTG dos compósitos, com e sem N-Zn, é possível afirmar que os polímeros formados em cada um dos sistemas apresentam perfis de polimerização bem diferentes. Na cura dos sistemas, as curvas TG/DTG do compósito sem acelerador apresentam maior perda de massa em menor temperatura, comparado às curvas TG/DTG do compósito padrão, resultando também em uma maior perda de massa inicial, no final do experimento.

As curvas DSC de ambos os materiais (Figura 4.12) apresentam eventos exotérmicos característicos de cura, confirmando, portanto uma reação química. A curva DSC do compósito sem acelerador (linha verde) apresenta eventos exotérmicos sobrepostos, com T_{pico} em 298 °C, no evento mais significativo.

O compósito padrão (linha azul) apresentou dois eventos de cura consecutivos e sobrepostos sugerindo dois mecanismos de reação (T_{picos} em 171 °C e 215 °C). As curvas DSC dos compósitos demonstram que a cura dos dois sistemas são processos complexos, envolvendo mais de uma etapa.

Figura 4.12. Curvas DSC do compósito com e sem N-Zn obtidas sob atmosfera de N_2 (50 mL min^{-1}), cadinho de Al parcialmente fechado e $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ($m = 15 \pm 2 \text{ mg}$).

Os eventos em temperaturas distintas permitem diferenciar os compósitos em relação à quantidade de N-Zn empregada, visto que este diminui a E_a e, conseqüentemente, a temperatura necessária para o início da cura.

Para o estudo de estabilidade térmica dos sistemas, as amostras dos compósitos com e sem N-Zn foram curadas em estufa, nas condições padrão de tempo e temperatura de processo. As curvas TG/DTG estão ilustradas na Figura 4.13.

Figura 4.13. Curvas TG/DTG do compósito com e sem N-Zn após a cura obtidas sob atmosfera de N_2 (10 mL min^{-1}), cadinho de Al_2O_3 e $\beta = 10 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$ ($m = 30 \pm 2 \text{ mg}$).

As curvas TG/DTG do compósito padrão (linha azul cheia) curada não apresentam perda de massa até próximo a $200 \text{ } ^\circ\text{C}$. No entanto, as curvas TG/DTG do compósito sem N-Zn (linha verde cheia) evidenciam perda de massa a partir da temperatura ambiente. Comparativamente, nas duas curvas TG/DTG observou-se uma menor perda de massa no compósito padrão até $300 \text{ } ^\circ\text{C}$ em relação ao compósito sem N-Zn. Isto corresponde a uma maior estabilidade térmica, e consequentemente uma temperatura de trabalho e resistência à exposição térmica mais ampla do que o material sem o N-Zn.

4.4. Caracterização e Cura do compósito

A sobreposição das curvas DSC e TG/DTG do compósito ilustrada na Figura 4.14 [curvas DSC (linha cheia rosa), TG (linha cheia azul) e DTG (linha tracejada azul)] permite avaliar mais detalhadamente os eventos relacionados à reação de

polimerização e correlacioná-los, quando apropriado. A decomposição térmica do compósito por termogravimetria também foi possível de ser estudada.

A obtenção dessas curvas sobrepostas na figura e relacionadas à cura logo após a impregnação permite observar eventos de variação de fluxo de calor e de perda de massa na mesma faixa de temperatura. A primeira perda de massa nas curvas TG/DTG equivale a aproximadamente 3 % da massa inicial do compósito e corresponde à evaporação do endurecedor, conforme mencionado no item 4.3. Em seguida, há um patamar entre 210 e 290 °C e a partir dessa temperatura, uma acentuada perda de massa até 450 °C devido à decomposição térmica do compósito.

Figura 4.14. Curvas TG/DTG do compósito após a impregnação obtidas sob atmosfera de N_2 (10 mL min^{-1}), cadinho de Al_2O_3 e $\beta = 10 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$ ($m = 30 \pm 2 \text{ mg}$) e curva DSC sob atmosfera de N_2 (50 mL min^{-1}), cadinho de Al parcialmente fechado e $\beta = 10 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$ ($m = 15 \pm 2 \text{ mg}$).

Para confirmar a eliminação do anidrido por evaporação, duas amostras do compósito padrão foram caracterizadas por FTIR. A primeira amostra do compósito foi analisada logo após a impregnação e a outra foi submetida a um aquecimento na célula de DSC, a $10 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$, empregando cadinho aberto e mantido sob isoterma de 10 minutos na temperatura de 175 °C, que corresponde à temperatura de pico na DTG

(ponto onde a taxa de evaporação é máxima). Os espectros no FTIR estão ilustrados na Figura 4.15.

Observou-se no espectro FTIR do endurecedor, bandas de absorção características da carbonila do anidrido cíclico (Figura 4.15a), em 1860 e 1775 cm^{-1} . A banda de absorção da ligação C-O-C é observada em 1219 cm^{-1} , além das bandas correspondentes às ligações C-H alifáticas presentes na cadeia. No espectro FTIR da amostra do compósito logo após a impregnação e antes do aquecimento (Figura 4.15b), não se observa as bandas de absorção mencionadas que indicariam a presença do endurecedor. Porém são observadas duas bandas de absorção em 1712 e 1732 cm^{-1} , referentes às carbonilas do ácido formado pela reação da molécula de anidrido com a umidade do ar. Além da banda de absorção em 3640 cm^{-1} , característica da ligação O-H do ácido carboxílico. Essa banda também indica a presença do grupo álcool das moléculas de resina epóxi como grupos terminais da cadeia. Observou-se as bandas de absorção do agrupamento C-H na região de 2869 a 2949 cm^{-1} , características de grupos alifáticos. As bandas de absorção entre 1500 e 1600 cm^{-1} , confirmaram a presença do anel aromático.

A segunda amostra do compósito foi submetida ao aquecimento em DSC para possibilitar a cura do compósito com a eliminação dos 3 % de endurecedor conforme observado na curva TG. No espectro FTIR dessa amostra, ilustrado na Figura 4.15 (c), as bandas de absorção das ligações C-H_{AR} estão entre 2854 a 3098 cm^{-1} e juntamente com aquelas entre 1500 e 1600 cm^{-1} mostraram a presença do anel aromático.

grupo OH característico da presença de ácido, já que este foi consumido na polimerização, e aparece somente como grupos terminais.

É importante destacar que não houve somente a evaporação do endurecedor no sistema, mas também a reação de cura da resina epóxi com o anidrido, promovida pela presença do acelerador e da temperatura. A banda de absorção da carbonila referente a um éster, pertencente ao polímero formado pela reação do anidrido com a resina epóxi foi observada em 1742 cm^{-1} , além de uma banda de absorção em 1087 cm^{-1} , típica das ligações C-O_{éster}, também correspondentes a ésteres e éteres presentes no polímero formado.

Com as interpretações dos espectros no FTIR é possível afirmar que a perda de massa de 3 % é consequência da evaporação do anidrido e do seu consumo durante a reação de cura, conforme ilustrado na Figura 4.14.

Ainda, a partir da Figura 4.14 foi possível observar na curva DSC o evento exotérmico característico de cura do compósito. A polimerização apresentou dois eventos sobrepostos com T_{pico} em 171 e 215 °C, na mesma faixa de temperatura onde ocorreu a evaporação do anidrido. Deve-se mencionar que no processo de evaporação dever-se-ia observar um evento endotérmico, porém, esse evento foi mascarado pela reação de cura do compósito que é caracteristicamente exotérmica. A primeira perda de massa do compósito se iniciou com a evaporação do anidrido na temperatura de 170 °C e observou-se a decomposição térmica do compósito a partir de 323 °C.

Os sistemas epóxi-anidrido encontrados na literatura apresentam geralmente somente um pico indicativo da cura no ensaio dinâmico, dependente do tipo de acelerador usado e da razão de aquecimento empregada (HEBA-LAREF, MOUZALI e ABADIE, 1999; JAIN, CHOUDHARY e NARULA, 2007; BOQUILLON e FRINGRANT, 2000). O motivo pelo qual a curva DSC do compósito em questão apresente dois

eventos sobrepostos é característico do material em estudo, do compósito polimérico com o sistema Micalastic®. Para o estudo da influência do N-Zn nos eventos de polimerização, foi realizado o estudo apresentado no item 4.5.

4.5. Influência da quantidade de acelerador na cura do sistema

Pode-se observar que as etapas referentes aos dois eventos da reação de cura foram devido às diferentes concentrações de acelerador na mistura. Modificando-se a quantidade de N-Zn foi possível relacionar a diferença entre as temperaturas que os eventos estão presentes nas curvas DSC. Para estudar exatamente essa influência, fizeram-se combinações da mistura de resina e endurecedor com diferentes concentrações de acelerador (0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0 % em massa total de mistura de resina e endurecedor). Não foi adicionada a fita de mica a fim de se obter uma melhor homogeneização do sistema e se observar com maior precisão a influência do acelerador em cada combinação e no processo de cura do material polimérico. O efeito da quantidade de acelerador em sistemas de resina epóxi e anidrido é nítido conforme evidenciado nas curvas DSC do compósito com e sem acelerador, ilustradas na Figura 4.12. Porém, curvas com quantidades intermediárias foram necessários para completar os estudos. O resultado do experimento está ilustrado na Figura 4.16.

Pode-se observar que o primeiro evento de cura ocorreu em temperaturas muito menores quanto maior a quantidade do N-Zn. A extensão da reação e a posição do pico do evento dependem da quantidade de acelerador presente (MONTSERRAT, 1995).

Figura 4.16. Curvas DSC de misturas de resina e endurecedor com diferentes quantidades de N-Zn obtidas sob atmosfera de N_2 (50 mL min^{-1}), cadinho de Al parcialmente fechado e $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ($m = 15 \pm 2 \text{ mg}$).

É importante salientar que todas as curvas apresentaram dois eventos distintos, um iniciando-se em maior temperatura e outro em menor. Quanto mais próxima estiver, a quantidade de acelerador no sistema, dos extremos da faixa analisada (4 e 0,25 %), mais pronunciado se torna um dos eventos. Por exemplo, as curvas com maior concentração de acelerador apresentaram eventos de cura com T_{pico} abaixo de $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Quanto menor é a T_{pico} , menor é a energia necessária para que a cura ocorra, ou seja, para que as cadeias epoxídicas sejam abertas pelo N-Zn e a reação em cadeia prossiga. Na concentração máxima estudada (4 %), a T_{pico} do primeiro evento foi em $158 \text{ }^\circ\text{C}$. Com a diminuição dessa concentração, outro evento em maior temperatura tornou-se significativo, indicando um novo mecanismo de cura. Concentrações intermediárias apresentaram ambos os picos, indicando a presença dos dois eventos de cura. A área sob os picos equivale à energia necessária para a polimerização, ou

seja, a entalpia de cura (ΔH_{cura}). A Tabela 4.3 lista os valores de ΔH_{cura} para cada uma das misturas.

Tabela 4.3. Valores de ΔH_{cura} e da T_{pico} dos dois eventos das misturas de impregnação com diferentes concentrações de N-Zn

Concentração N-Zn em massa (%)	ΔH_{cura} (J g ⁻¹)	T_{pico} - 1ºevento (°C)	T_{pico} - 2ºevento (°C)
4,0	265	158	-
3,0	277	170	208
2,0	285	173	207
1,0	326	187	225
0,5	312	-	248
0,25	313	-	275

Quanto maior é a quantidade de acelerador, menor é a temperatura e a energia inicial necessária para que a reação se desenvolva. Porém, como existem dois eventos consecutivos com diferentes mecanismos, a energia total envolvida pode não ser diretamente proporcional ao somatório das áreas dos dois picos na curva DSC. A separação dos picos e a determinação de suas áreas foram prejudicadas pela sobreposição, portanto, as curvas podem apresentar valores diferentes quando medidas diretamente com os dois picos. Essa discordância pode ser a explicação das misturas com menor quantidade de N-Zn (0,5 e 0,25 %) apresentarem menores valores de ΔH comparado àquele obtido para a mistura de 1 % do acelerador.

4.6. Tipos de impregnação e cura

Na prática, são utilizados dois diferentes processos pelos quais a mistura de impregnação (resina e endurecedor) pode ser inserida nas camadas secas de fita de mica. A entrada do fluido nas barras isoladas com o compósito polimérico através da

absorção e inserção com pressão positiva produz dois perfis distintos, o *Homogêneo* e o *Heterogêneo* (Figura 4.17). A condição de existência de cada um é definida pelo Departamento de Produção da empresa Voith Hydro e ambos são utilizados para a fabricação de barras estatóricas. A avaliação de disponibilidade e resultados em testes elétricos determinam quando cada perfil é aplicável no processo da fábrica.

Figura 4.17. Esquemas ilustrativos da lavagem de mistura de impregnação pela espessura de isolamento dos perfis *Homogêneo* e *Heterogêneo* em corte transversal.

No perfil *Homogêneo*, a entrada axial da mistura de impregnação, ou seja, pelos terminais da barra estatórica em sentido paralelo aos fios de cobre, é muito similar à entrada radial da mistura na barra, através das camadas de fita de mica, por penetrabilidade e absorção. Apesar da entrada axial (setas verdes) ser ainda um pouco

menor do que a radial (setas azuis), por toda a extensão do compósito isolante, a impregnação é praticamente igual.

No caso da barra estatórica com perfil *Heterogêneo*, a entrada radial da mistura (setas azuis) é muito maior do que a axial (setas verdes), havendo menor lavagem pelos terminais. Portanto, a impregnação radial é maior do que a axial, nesse perfil.

As amostras de compósito foram obtidas e divididas em três regiões ao longo da sua espessura: *Superior*, *Meio* e *Inferior*. Foram obtidas as curvas DSC dos perfis descritos logo após o processo de impregnação. A partir da comparação entre elas, as diferenças entre os perfis *Homogêneo* e *Heterogêneo* em relação à quantidade de N-Zn foram evidenciadas e observou-se um comportamento térmico bastante característico e reproduzível de cada amostra, e em cada altura dos dois perfis. Na Figura 4.18 estão ilustradas as curvas DSC correspondentes ao primeiro e ao segundo aquecimento das três alturas no compósito isolante para o perfil *Homogêneo*.

Figura 4.18. Curvas DSC do primeiro e segundo aquecimento das amostras do compósito isolante do perfil Homogêneo obtidas sob atmosfera de N₂ (50 mL min⁻¹), cadinho de Al parcialmente fechado e $\beta = 10\text{ °C min}^{-1}$ ($m = 15 \pm 2\text{ mg}$).

As curvas DSC referentes às três espessuras de isolamento apresentaram um perfil térmico muito parecido, com predominância do segundo evento de cura, com T_{pico} variando entre 215 e 225 °C. Comparando-se com a Figura 4.16, que contém as curvas DSC das misturas de resina e endurecedor com diferentes quantidades de acelerador, os eventos obtidos no perfil *Homogêneo* mostram concentração de N-Zn próximas às quantidades entre 0,5 e 1,0 %.

Nesse caso, a alta temperatura requerida para que a reação ocorra é diretamente proporcional à E_a necessária para a reação de polimerização. As áreas sob os picos corresponderam à energia global para a reação ocorrer (ΔH_{cura}). Observando-se as áreas calculadas na Figura 4.18, a parte *Superior* do compósito (linha verde), ou seja, a parte mais externa do compósito isolante possui um $\Delta H_{\text{cura}} = 90 \text{ J g}^{-1}$ e $T_{\text{pico}} = 222 \text{ °C}$. A curva DSC da parte *Inferior* do compósito (linha azul), próxima ao cobre, apresentou um perfil muito parecido com a curva DSC da região superficial, porém com uma T_{pico} ligeiramente maior (225 °C) e uma área também maior (110 J g^{-1}). Finalmente, a curva representativa do *Meio* da espessura de isolamento (linha vermelha) apresentou um evento exotérmico visível em $T_{\text{pico}} = 150 \text{ °C}$, além do evento em maior temperatura ($T_{\text{pico}} = 215 \text{ °C}$). A área sob a curva de cura foi menor do que aquelas das outras regiões ($\Delta H_{\text{cura}} = 70 \text{ J g}^{-1}$), indicando uma menor energia necessária para a polimerização. A baixa temperatura na qual a cura ocorreu, em conjunto com a ΔH_{cura} menor, confirmou a maior quantidade de acelerador nessa região, principalmente pela presença do evento exotérmico no início da polimerização. Os dados obtidos, portanto, corroboram com a suposição de que a lavagem da mistura de impregnação no sistema com perfil *Homogêneo* concentra a maior quantidade de acelerador na região do *Meio* da altura do compósito isolante, visto que a lavagem axial é praticamente igual à radial.

O segundo aquecimento possibilita a visualização das T_g s nas curvas DSC de cada uma das alturas na espessura do compósito. A amostra da parte central da isolamento (linha vermelha) apresenta a T_g em 127 °C, enquanto que nas outras duas partes do compósito os valores são de 117 °C e 119 °C, na espessura superior e na inferior, respectivamente. Essa diferença de valores indica a formação de polímeros distintos ou diferença no grau de ligações cruzadas em cada espessura do compósito isolante.

Já no perfil *Heterogêneo* (Figura 4.19), o comportamento das curvas DSC das amostras nas diferentes alturas da espessura da isolamento mostrou-se bastante variável. Mais uma vez, as curvas DSC apresentaram dois eventos exotérmicos, em maior e menor temperatura, correspondentes à polimerização. No entanto, os perfis das curvas DSC das regiões *Superior* (linha verde) e *Meio* (linha vermelha) do compósito isolante apresentaram comportamentos similares (T_{picos} 220 e 230 °C) e um evento de menor intensidade com T_{pico} em 170 °C.

A área sob a curva DSC da região *Superior* da isolamento é maior que as demais, com valor de $\Delta H_{cura} = 122 \text{ J g}^{-1}$ (sendo de 72 e 101 J g^{-1} , para as curvas *Inferior* e *Meio*, respectivamente), correspondendo a uma alta energia necessária para a cura. Esse perfil da curva DSC da cura também indica um polímero com baixa concentração de N-Zn e a alta temperatura de pico observada corrobora com a maior E_a do sistema.

A curva DSC de cura da parte *Inferior* do compósito isolante (linha azul) evidenciou um evento exotérmico definido com T_{pico} em 158 °C sobreposto com outro de menor intensidade em maior temperatura ($T_{pico} = 197 \text{ °C}$). O valor de ΔH_{cura} desse evento (72 J g^{-1}) corresponde a um valor próximo da metade daquele encontrado nas curvas DSC das outras regiões do compósito, indicando uma menor energia necessária para o início da polimerização.

Figura 4.19. Curvas DSC do primeiro e segundo aquecimento das amostras do compósito isolante do perfil Heterogêneo obtidas sob atmosfera de N_2 (50 mL min^{-1}), cadinho de Al parcialmente fechado e $\beta = 10 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$ ($m = 15 \pm 2 \text{ mg}$).

Pode-se observar que a concentração de acelerador nessa região também é maior. Esse evento corrobora com o perfil de lavagem do sistema *Heterogêneo*, que devido ao fluxo característico da mistura de impregnação (Figura 4.17), concentra o N-Zn na região do compósito mais próxima ao cobre, na parte mais interna do compósito. Esse fato contribui, conforme observado na curva DSC, para a formação de um polímero com características de cura diferentes daqueles da região central ou da superfície, evidenciadas principalmente pelo primeiro evento exotérmico. A temperatura necessária para a reação de cura é menor e, conseqüentemente, a E_a necessária para o sistema em questão não é igual ao do perfil *Homogêneo*. No segundo aquecimento, a curva DSC ilustrou que a amostra da parte inferior da isolação (azul) apresenta o maior valor de T_g ($127 \text{ } ^\circ\text{C}$) entre as três alturas do compósito.

Analisando-se os dois perfis de impregnação, é possível afirmar que, apesar de serem utilizados atualmente na linha de produção, ambos apresentam propriedades

químicas de cura diferente. As curvas da polimerização de cada perfil diferem significativamente, inclusive em um mesmo compósito, ao longo da altura. O sistema *Homogêneo* ainda apresenta maior uniformidade entre as camadas, como podem ser observadas as curvas DSC (Figura 4.18) que evidenciaram comportamentos térmicos similares. A concentração de acelerador no *Meio* da isolação é ligeiramente maior, mas não é grande o suficiente para que a sua curva DSC se diferencie muito daquelas da superfície e da parte mais interna do compósito.

Já o perfil *Heterogêneo* tem as curvas DSC (Figura 4.19) das espessuras de isolação ligeiramente diferenciadas. A região *Inferior* é a que apresenta maior variação, com uma curva DSC característica de um compósito com maior quantidade de acelerador. Esse fato comprova que há também a lavagem, e mais uma vez, a formação de um polímero diferente no mesmo compósito.

Os dois perfis, *Homogêneo* e *Heterogêneo*, existentes no processo foram caracterizados e mostraram padrões distintos nas curvas DSC, como discutido anteriormente. Pode-se afirmar, também, através dos dados obtidos, que a E_a do sistema *Homogêneo* é maior que a E_a do sistema *Heterogêneo*.

A determinação dos parâmetros mencionados, até então desconhecidos, é de grande valia para a aplicação prática. A caracterização térmica dos fenômenos de cura, em diferentes espessuras em perfis de impregnação distintos, podem aperfeiçoar os ciclos de impregnação e de cura, assim como suas respectivas temperaturas de aplicação. Além disso, a determinação da quantidade de acelerador necessária na fita de mica, para que haja a formação de um polímero que responda com um comportamento elétrico adequado é de extrema importância para os estudos de pesquisa e desenvolvimento de novos materiais. Todas essas modificações no processo devem ser realizadas em conjunto com os testes elétricos.

4.7. Evolução da cura do compósito

O perfil *Homogêneo* foi escolhido como perfil padrão para o estudo da evolução da cura do compósito, devido à maior uniformidade dos eventos e reprodutibilidade das amostras. Além disso, o material obtido em laboratório apresenta um comportamento bastante semelhante ao perfil citado, idêntico às camadas superficiais da isolação. Apesar da reprodutibilidade, a quantidade de N-Zn presente na amostra não pode ser totalmente controlada, visto que a variação da quantidade de acelerador é ínfima. Portanto, as curvas DSC apresentam variações no primeiro pico, de menor temperatura, de acordo com a amostragem. Para esse ensaio, foi selecionada uma amostra que apresentou somente um pico, para que a área calculada sob o mesmo fosse representativa e comparável, sem a necessidade de separar os eventos computacionalmente. O processo de cura das amostras do compósito polimérico foi realizado em estufa na mesma temperatura da prática, por diferentes tempos. Após cada intervalo de tempo em que o compósito foi mantido em estufa na T_{cura} , as curvas DSC foram obtidas.

As curvas DSC correspondentes ao primeiro aquecimento estão ilustradas na Figura 4.20. Os valores de ΔH_{cura} são proporcionais às energias globais necessárias para completar as reações de cura remanescentes. A reação de polimerização que ocorre completamente apresenta o grau de conversão (α) igual a 100 % ou a 1.

Figura 4.20. Curvas DSC do primeiro aquecimento do compósito obtido em laboratório em diferentes tempos de cura sob atmosfera de N_2 (50 mL min^{-1}), cadinho de Al parcialmente fechado e $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ($m = 15 \pm 2 \text{ mg}$).

As curvas DSC do segundo aquecimento permitiram determinar os valores das T_g s correspondentes (Figura 4.21) aos compósitos parcialmente curados.

Figura 4.21. Curvas DSC do segundo aquecimento do compósito isolante obtido em laboratório em diferentes tempos de cura obtidas sob atmosfera de N_2 (50 mL min^{-1}), cadinho de Al parcialmente fechado e $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ($m = 15 \pm 2 \text{ mg}$).

A Tabela 4.4 lista os parâmetros da evolução do processo de cura, isto é, os tempos de cura, as ΔH_{cura} , os graus de conversão da reação (α) e as T_g s. Os valores de T_g dos compósitos foram determinados somente a partir de 6 horas de cura na estufa, que é o tempo mínimo necessário para que haja cura parcial e suficiente para se visualizar a faixa de temperatura de transição vítrea.

Tabela 4.4. Tempos de cura, α , ΔH_{cura} , e T_g do compósito.

Tempo de cura (h)	ΔH_{cura} ($J g^{-1}$)	Grau de conversão α (%)	Temperatura de transição vítrea T_g ($^{\circ}C$)
0	105	0,00	-
1	53	47	-
2	31	69	-
4	20	80	-
6	15	85	86
8	11	89	93
10	8	92	98
12	6	94	108
48	0,5	99,5	135

É possível observar que quanto maior é o tempo em que o compósito é mantido sob isoterma, menor é a área remanescente sob cada curva, indicando, portanto, o grau de extensão da cura. Consequentemente o α também varia, tendendo à cura total, isto é, 100 % ou 1 e apresenta um valor arbitrário de zero no início da reação (t_{zero}). O compósito foi submetido ao processo de cura com o mesmo intervalo de tempo empregado na fábrica. A curva DSC correspondente mostrou uma área remanescente de cura de $6 J g^{-1}$ e portanto α de 94 %.

Apesar dos corpos de prova terem sido preparados simulando-se exatamente o processo em fábrica, tanto no enfitamento quanto em sua impregnação, ainda assim são consideradas amostras de laboratório. Os diversos projetos de máquinas produzidos possuem barras estatóricas com diferentes espessuras da isolação principal, resultando, portanto, em lavagens de acelerador mais ou menos intensas. Porém, baseado nas informações obtidas e na confiabilidade dos testes, os resultados são representativos e podem ser extrapolados para uma média de amostras reais, atentando-se às respectivas variações características provenientes de variações de processo. Como esperado, os dados apresentados na Tabela 4.4 para 12 horas de tratamento térmico são similares a um compósito submetido a um processo de cura na fábrica, portanto, pode-se afirmar que esse tempo é insuficiente para conduzir à cura completa de uma amostra do compósito isolante.

No entanto, as condições de cura no sistema original Micalastic[®] foram definidos por parâmetros não conhecidos. Desde o desenvolvimento do sistema, o tempo e o grau de conversão da cura do compósito podem ter sido propositalmente escolhidos objetivando a polimerização parcial do material, especialmente devido às propriedades mecânicas, térmicas e elétricas adquiridas pelo sistema não totalmente curado. Ao longo do tempo de operação da máquina hidrogeradora em uma usina, a temperatura dentro do equipamento pode variar entre 70 °C (temperatura média de operação), com picos de até 130 °C. Empiricamente, o rendimento máximo em produção de energia é em aproximadamente 2 anos, tempo que sua eficiência e produção são ótimas. Essa condição também está relacionada à adequação e acomodação física do compósito de isolação nas barras estatóricas em operação, onde, além das condições térmicas, sofrem efeitos mecânicos vibracionais, resultante de um determinado período de envelhecimento térmico e mecânico da máquina.

4.8. Determinação da T_g do compósito pela metodologia ASTM D3418-08

Para a determinação da T_g , foi utilizada a norma ASTM D3418-08. O procedimento recomenda um primeiro aquecimento para eliminar a história térmica do compósito polimérico até uma temperatura maior que a T_g , e manter em isoterma por um intervalo de tempo suficiente, no caso em estudo, para garantir a cura total do material. Em seguida, a amostra foi resfriada e um segundo aquecimento foi realizado (Figura 4.22).

Figura 4.22. Curva DSC do compósito isolante obtido em laboratório obtida sob condições especificadas na norma ASTM D3418-08.

A T_g do compósito polimérico varia conforme o grau de cura do material e quando atinge a cura completa, corresponde à T_g característica da isolação elétrica. A primeira amostra em que foi determinado o valor de T_g foi aquela após 6 horas de tratamento térmico. Foi observado que mesmo após 2 dias (48 h) de tratamento térmico em estufa, o valor obtido ainda foi menor que o esperado, que é a temperatura de transição vítrea final. A T_g final do compósito preparado em laboratório, no perfil

Homogêneo, apresentou valor de 139 °C. Esse valor é característico do compósito polimérico e define a temperatura de trabalho e de cura do material do sistema Micalastic®, que não havia sido determinada em estudos anteriores.

4.9. Estudo cinético de decomposição térmica do compósito

O estudo da cinética de decomposição térmica avalia a estabilidade térmica do material e pode ser realizado por dois métodos distintos, conforme mencionado no item 1.6.3. No caso do método isotérmico, é possível a obtenção de um ajuste linear que permite estimar o tempo de vida do material em operação. Ambas as abordagens permitem o cálculo da E_a necessária para sua decomposição térmica.

Os ensaios termogravimétricos isotérmicos e dinâmicos foram realizados com amostras do compósito impregnado e já curado, preparadas conforme item 3.1.2. Inicialmente, as curvas TG/DTG exploratórias foram obtidas nas amostras pulverizadas e não pulverizadas, para a determinação das temperaturas iniciais de decomposição térmica e, através desses dados, escolher as temperaturas de isoterma (T_{iso}) nas quais os ensaios foram realizados.

4.9.1. Método isotérmico

Um dos objetivos iniciais desse trabalho foi a determinação do tempo de vida da isolação, ou seja, do compósito (produto final) nas barras condutoras, ao simular a condição de operação da máquina, em temperatura e atmosfera controlada, após o início do funcionamento da usina. O resultado empírico do tempo de funcionamento do sistema é, em média, de 30 anos e é o valor comparado para validar o método

isotérmico. O estudo cinético da decomposição térmica do compósito isolante é bastante útil para comparar processos, sistemas, além de questões de degradação térmica referentes ao grau de cura da isolação das barras estatóricas. A partir das curvas TG isotérmicas, foi possível construir o gráfico de Arrhenius ($\ln t$ vs $1/T$), que permitiu a obtenção de um valor de ajuste linear para se estimar o tempo de vida residual da isolação em variadas condições de temperatura.

Os primeiros ensaios foram realizados com as amostras pulverizadas, com maior superfície de contato. Para as temperaturas de isoterma (T_{iso}), foram utilizadas aquelas próximas à temperatura de decomposição térmica, ou seja, 180, 190, 195, 200 e 205 °C. As curvas TG isotérmicas estão ilustradas na Figura 4.23.

Figura 4.23. Curvas TG isotérmicas da amostra do compósito em pó obtidas sob atmosfera de N_2 (10 mL min^{-1}), cadinho de Al_2O_3 e $\beta = 10 \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$ ($m = 20 \pm 2 \text{ mg}$).

A partir de cada curva TG isotérmica foi determinado o tempo, em segundos, necessário para uma perda de massa de 1,5 %. Os dados obtidos estão listados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Parâmetros de linearização da curva isotérmica de decomposição térmica do compósito.

Massa (%)	Temperatura (°C)	Temperatura (K)	Tempo t (s)	$1/T$ (K ⁻¹)	$\ln t$
1,5	180	453	5910	2,21 E-03	8,6844
	190	463	2564	2,16 E-03	7,8493
	195	468	1772	2,14 E-03	7,4798
	200	473	1596	2,11 E-03	7,2226
	205	478	960	2,09 E-03	6,8669

A linearização correspondente à relação entre a perda de massa e o tempo, permitiu a construção do gráfico de Arrhenius (Figura 4.24).

Figura 4.24. Linearização de Arrhenius, equação da reta e coeficiente de determinação R^2 da amostra em pó do compósito no estudo cinético isotérmico.

A perda de massa constante da amostra pulverizada, a partir da temperatura ambiente, estendendo-se com o aquecimento, está relacionada à evaporação do endurecedor ainda presente na amostra, mesmo após a cura. A E_a calculada, portanto, é uma energia de ativação aparente, visto que a evaporação não é um fenômeno

químico e sim físico, não envolvendo quebra de ligação química. O cálculo da E_a da evaporação do anidrido, a partir do coeficiente angular do gráfico de Arrhenius, fornece o valor de 126 kJ mol^{-1} . O tempo de vida estimado para a temperatura média de operação da máquina (70°C), foi de aproximadamente 8 anos. Além do desgaste térmico que a isolação sofre na operação normal da máquina, algumas barras estatóricas sofrem um ciclo térmico, devido a um teste elétrico usual feito antes da liberação do produto para o cliente. Essa avaliação elétrica expõe o material à temperatura de 155°C , através da passagem de uma corrente elétrica, por diversas vezes em curtos intervalos de tempo. Pressupõe-se que, o tempo de vida residual para a isolação principal submetida a essa condição desgastaria significativamente o polímero no ponto de vista elétrico e também químico e mecânico, devido à decomposição térmica parcial. Para isso, um experimento mantido em isoterma a essa temperatura foi obtido a fim de simular uma condição extrema de exposição. O valor de tempo de vida extrapolado nesse ensaio foi de apenas 11 horas. Logicamente, essa condição extrema não é atingida pois estimando-se um tempo em que o material seria exposto a essa temperatura em uma situação real, o valor seria de 4 a 8 minutos. Essa faixa corresponde a uma perda de massa de 0,6 a 1,2 % da massa inicial do compósito, não atingindo a porcentagem de perda de massa significativa para danos elétricos. A diminuição das propriedades elétricas isolantes, contudo, podem se originar da pós cura do compósito. Esse fenômeno pode aumentar a T_g do material, além da rigidez do material. Esses fatos podem proporcionar condições a falhas elétricas. O valor do tempo de vida estimado em operação não foi compatível com àquele descrito, indicando que o método não é o adequado para a aproximação requerida no estudo.

Todas as curvas TG, mesmo deixadas em isotermas até 12 horas, estabilizaram sua perda de massa antes dos 2%, sendo, portanto, sempre correspondente à evaporação do endurecedor.

Para essa confirmação, registrou-se o espectro FTIR do compósito logo em seguida da simulação do processo de cura da fábrica e também após uma isoterma em 200 °C (temperatura na qual se detectou a evaporação máxima do anidrido no compósito curado), e a evaporação foi confirmada (Anexo 3). As bandas de absorção características do anidrido foram observadas (1748 e 1871 cm^{-1}) no compósito curado (Anexo 3a), antes do aquecimento. O espectro FTIR da amostra do compósito após a isoterma (Anexo 3b) apresenta ambos os picos com intensidade muito menor, indicando, portanto a evaporação da maior parte do anidrido durante o processo térmico.

As curvas TG isotérmicas das amostras não pulverizadas do compósito foram obtidas, porém não puderam ser utilizadas, pois as perdas de massa foram extremamente lentas e estabilizaram-se, em média, em patamares menores que 1 %, mais uma vez devido à evaporação do anidrido. As curvas TG da mesma amostra também apresentavam diferentes comportamentos térmicos, muitas vezes com valores de perda de massa variáveis, sem reprodutibilidade. Isso se deveu à região do compósito de onde a amostra foi extraída e devido à porcentagem de endurecedor presente ser pequena.

O método dinâmico mostrou-se mais apropriado para essa determinação, uma vez que os resultados puderam ser melhor estudados pois foi considerada somente a faixa de perda de massa referente à decomposição térmica do compósito, descartando a evaporação do anidrido.

4.9.2. Método dinâmico

O método dinâmico de estudo cinético é alternativo ao método isotérmico devido principalmente à sua rapidez na obtenção de dados para análise. As curvas TG obtidas em diferentes β possibilitam linearizações, similar ao método isotérmico, conforme norma a ASTM E-698-05. A partir do coeficiente angular obtido no gráfico pelo método de OFW foi possível calcular a E_a da decomposição térmica do compósito. As curvas TG dinâmicas obtidas com a amostra pulverizada ilustradas na Figura 4.25, evidenciaram que a primeira perda de massa refere-se à evaporação do endurecedor remanescente da cura incompleta. Portanto, o início da decomposição térmica da isolamento elétrica em uma máquina em operação se deve, efetivamente, a partir do segundo evento.

Figura 4.25. Curvas TG da amostra pulverizada com diferentes β obtidas sob atmosfera de N_2 (10 mL min^{-1}) e cadinho de Al_2O_3 ($m = 30 \pm 2 \text{ mg}$).

Fixou-se uma porcentagem de 5 % de perda de massa, a linearização foi traçada com o $\log \beta$ pelo inverso da T (K) (Figura 4.26) e a partir do coeficiente angular da equação da reta, calculou-se a E_a da decomposição térmica.

Figura 4.26. Gráfico de Ozawa-Flynn-Wall, equação da reta e coeficiente de determinação R^2 da amostra pulverizada do compósito no estudo cinético dinâmico.

Os cálculos com os fatores de correção obtidos da tabela da ASTM (Anexo 4) dos valores de $\frac{E_a}{RT}$ foram realizados e o valor da E_a foi igual a 129 kJ mol^{-1} .

A amostra do compósito não pulverizado apresentou perfis de curvas TG diferentes daquele obtido com a amostra em pó. Enquanto a amostra em pó apresentou perda de massa desde o início do aquecimento, o material não pulverizado mostrou um comportamento térmico com baixa perda de massa inicial, porém definida, indicando a evaporação do endurecedor, que é mais discreta devido à menor superfície de contato. O perfil da curva, perdendo massa de modo menos súbito indica uma maior estabilidade térmica. As curvas com diferentes razões de aquecimento podem ser observadas na Figura 4.27.

Figura 4.27. Curvas TG da amostra do compósito não pulverizado com diferentes β obtidas sob atmosfera dinâmica de N_2 de 10 mL min^{-1} e cadinho de Al_2O_3 ($m = 30 \pm 2 \text{ mg}$).

Linearizou-se os dados cinéticos de modo idêntico à amostra anterior (Figura 4.28), e fixou-se a porcentagem de perda de massa no valor de 5 %. A E_a da decomposição térmica calculada foi de 180 kJ mol^{-1} .

Figura 4.28. Gráfico de Ozawa-Flynn-Wall, equação da reta e coeficiente de determinação R^2 da amostra não pulverizada do compósito no estudo cinético dinâmico.

A diferença no valor de E_a do método dinâmico e isotérmico na amostra em pó foi esperado, uma vez que são metodologias diferentes, resultando em valores não comparáveis. Os valores de E_a da decomposição térmica dos diferentes tipos de amostragem, do compósito inteiro e dele em pó possuem valores um pouco diferentes no método dinâmico, 180 e 129 kJ mol⁻¹, respectivamente. A amostra em pó apresenta maior superfície de contato, justificando, portanto, sua E_a com um valor menor para a reação de degradação térmica. Assim, confirmou-se que a amostragem do compósito e sua superfície de contato influenciam de modo bastante significativo a inclinação da equação de decomposição térmica e, conseqüentemente, do cálculo da energia necessária para a perda de massa. Adotou-se como mais próxima do real, portanto, a E_a do compósito inteiro, pois é a forma onde há maior correlação com a prática, visto que o material que estará exposto aos estresses químicos, mecânicos e químicos na máquina hidrogeradora estará na forma íntegra, sem a superfície de contato alterada.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A caracterização térmica, empregando as técnicas de TG/DTG e DSC, foi realizada para todos os componentes do compósito polimérico. Os parâmetros termoanalíticos foram concordantes com aqueles relatados na literatura. Estes dados foram necessários para que os estudos das possíveis interações químicas pudessem ser realizados. As interações químicas foram estudadas, avaliando as reações químicas esperadas e não previstas entre os componentes e do compósito isolante completo.

Os estudos de cura a partir de curvas DSC com diferentes porcentagens de acelerador na composição do material foram determinantes no entendimento do sistema e em sua influência na caracterização dos perfis *Homogêneo* e *Heterogêneo* de impregnação das barras estatórias.

A pós cura indicou uma cura incompleta após o processo em fábrica, como esperado. A determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) e da energia de ativação (E_a) foram característicos do sistema, proporcionando uma visão mais científica de um processo empírico e fabril. Essas informações contribuirão para desenvolvimento de novos materiais e melhorias nas condições do processo.

Os resultados referentes aos estudos cinéticos foram satisfatórios. Uma vez que o método isotérmico não apresentou um resultado que pudesse ser comparado com uma situação real, foi escolhido o método dinâmico para o estudo de cinética de decomposição do compósito.

6. PERSPECTIVAS

A caracterização térmica do compósito isolante e de seus componentes foi realizada sob atmosfera inerte. Trabalhos mais específicos com o sistema Micalastic® ainda não haviam sido estudados e preferiu-se uma atmosfera que não mascarasse nenhum evento devido à presença de oxigênio ou qualquer outro agente. O processo em si é repleto de variáveis, e é interessante, portanto, controlar cada uma delas para que todas as influências sejam estudadas.

Um dos próximos passos é avaliar o comportamento da cura da isolamento elétrica e da decomposição térmica do material já polimerizado simulando-se uma situação real de operação sob atmosfera oxidante.

O estudo cinético isotérmico com a amostra curada já com o endurecedor evaporado está em andamento. Assim, valores de E_a poderão ser comparados e o tempo de vida extrapolado pode ser previsto.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BOQUILLON, N.; FRINGRANT, C. Polymer networks derived from curing of epoxidised linseed oil: influence of different catalysts and anhydride hardeners. **Polymer**, v.41, p.8603-8613, 2000.

CHENG, Y.; HUANG, Y.; ALEXANDER, K.; DOLLIMORE, D. A thermal analysis study of methyl salicylate. **Thermochimica Acta**, v.367/368, p.23-28, 2001.

DAVID, E.; LAMARRE, L. Low-frequency dielectric response of epoxy-mica insulated generator bars during multi-stress aging. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v.14, p.212-226, 2007.

DIDZUN, N.; KREMZER, G.; WICHMANN, A.; **Fita de mica fina impregnável bem como processo para a fabricação de uma tal fita de mica fina impregnável**. BR Pat. 8305097, 19 set. 1983. 12p.

EMERY, F.T. Partial discharge, dissipation factor, and corona aspects for high voltage electric generator stator bars and windings. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v.12, p.347-361, 2005.

FERNANDES, P.R.M. **Simulação do comportamento termoquímico de perfis pultrudidos de fibra de vidro (GFRP) em situação de incêndio**. Lisboa, 2009. 204p. Dissertação de Mestrado - Instituto Superior Técnico - Universidade Técnica de Lisboa.

GALWAY, A.K.; BROWN, M.E. Kinetic background to thermal analysis and calorimetry. In: GALLAGHER, P.K.; BROWN, M.E.; KEMP, R.B., eds. **Handbook of thermal analysis and calorimetry: principles and practice**. 2.ed. Amsterdam: Elsevier, 1998. v.1, cap.3, p.147-225.

HEBA-LAREF, F.; MOUZALI, M.; ABADIE, M.J.M. Effect of the crosslinking degree on curing kinetics of na epoxy-anhydride styrene copolymer system. **Journal of Applied Polymer Science**, v.73, p.2089-2094, 1999.

JAIN, R.; CHOUDHARY, V.; NARULA, A.K. Curing and thermal behavior of DGEBA in presence of dianhydrides and aromatic diamine. **Journal of Applied Polymer Science**, v.105, n.6, p.3802-3808, 2007.

KAELBLE, D.H.; MOACANIN, J.; GUPTA, A. Physical and mechanical properties of cured resins. In: MAY, C.A., ed. **Epoxy resins: chemistry and technology**. 2.ed. New York: Marcel Dekker, 1988. cap.6, p.603-652.

KOWALEWSKI, Z.; ZAWADZKA, J.; GÓRNICKA, B. Use of thermoanalytical methods in prediction of thermal endurance of insulating impregnating varnishes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.60, p.279-286, 2000.

LEE, S.M. Electrical and electronic applications. In: MAY, C.A., ed. **Epoxy resins: chemistry and technology**. 2.ed. New York: Marcel Dekker, 1988. cap.9, p.783-884.

LEIVA, C.R.M. **O emprego da termogravimetria na determinação da energia de ativação no processo de combustão de óleos combustíveis**. São Carlos, 2005. 102p. Dissertação de Mestrado - Escola de Engenharia de São Carlos - Universidade de São Paulo.

MACHADO, L.D.; MATOS, J.R. Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial. In: CANEVAROLO Jr., S.V., coord. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. p.229–262.

MATOS, J.R.; MACHADO, L.D. Análise térmica – termogravimetria. In: CANEVAROLO Jr., S.V., coord. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo, Artliber, 2004. p.209–228.

MAY, C.A. Introduction to epoxy resins. In: _____, ed. **Epoxy resins: chemistry and technology**. 2.ed. New York: Marcel Dekker, 1988. cap.1, p.1–8.

MERTENS, W.; MEYER, H.; BERGER, J. **Method of treating articles with polymerization or polyaddition reactionable systems**. US Pat. 3369947, 20 fev. 1968. 9p.

MERTENS, W.; MEYER, H.; BERGER, J. **Method of producing an insulating sleeve of mica tape impregnated with thermosetting epoxide impregnating resin mixture and product thereof**. US Pat. 3556925, 19 jan. 1971. 6p.

MIKA, T.F.; BAUER, R.S. Curing Agents and Modifiers. In: MAY, C.A., ed. **Epoxy resins: chemistry and technology**. 2.ed. New York: Marcel Dekker, 1988. cap.4, p.465–550.

MONTSERRAT, S.; FLAQUÉ, C.; CALAFELL, M.; ANDREU, G.; MÁLEK, J. Influence of the accelerator concentration on the curing reaction of an epoxy-anhydride system. **Thermochimica Acta**, v.269/270, p.213-229, 1995. [6th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry, 11-16 setembro 1994, apresentado em Grado, Itália].

MOSIMANN, H.; HEIM, P.; LUTZ, W. **Lapping tape for insulating electrical machinery**. US Pat. 3808086, 30 abr. 1974. 5p.

ODIAN, G. **Principles of polymerization**. 3.ed. New York: Wiley-Interscience, 1991. 792p.

OLLIER-DURBAULT, V.; GOSSE, B. Photo-oxidation and electrical aging of anhydride-cured epoxy resins. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v.5, p.935-943, 1998.

OZAWA, T. A new method of analyzing thermogravimetric data. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v.38, p.1881-1886, 1965.

OZAWA, T. Thermal analysis: review and prospect. **Thermochimica Acta**, v.355, p.35-42, 2000.

QIAN, K.; ROBBINS, W.K.; HUGHEY, C.A.; COOPER, H.J.; RODGERS, R.P.; MARSHALL, A.G. Resolution and identification of elemental compositions for more than 3000 crude acids in heavy petroleum by negative-ion microelectrospray high-field Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. **Energy & Fuels**, v.15, n.6, p.1505-1511, 2001.

RIBEIRO, C.A.; CRESPI, M.S.; GUERREIRO, C.T.R.; VERONEZI, A.M. Dehydration and volatilization non isothermic kinetic of the solid state aluminium 8-hydroxyquinolate. **Ecletica Química**, v.26, p.185-196, 2001.

RODANTE, F.; CATALANI, G.; VECCHIO, S. Kinetic analysis of single or multi-step decomposition processes; Limits introduced by statistical analysis. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.68, n.2, p.689-713, 2002.

RRUFF Project. Disponível em: <http://rruff.info/>. Acesso em: 11 nov. 2010.

SIEMENS-SCHUCKERTWERKE AKTIENGESELLSCHAFT. **Improvements in or relating to the manufacture of Insulating materials**. GB Pat. 1014895, 31 dez. 1965. 3p.

SILVA, A.C.M. **Microemulsões aplicadas ao tratamento de óleos isolantes**. Natal, 2006. 160p. Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

SILVA, G.C. **Descargas parciais estimuladas por raios x contínuo e pulsado em materiais dielétricos**: similaridades e diferenças. Curitiba, 2005. 165p. Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia - Universidade Federal do Paraná.

SILVA, S.S.; MAGALHÃES, F.; SANSIVIERO, M.T.C. Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO₂. testes fotocatalíticos. **Química Nova**, v.33, n.1, p.85-89, 2010.

STONE, G.C.; BOULTER, E.A.; CULBERT, I.; DHIRANI, H. **Electrical insulation for rotating machines**: design, evolution, aging, testing, and repair. Piscataway: IEEE; Roboken: Wiley-Interscience, 2004. 392p. (IEEE Press Series on Power Engineering).

TANAKA, T. Aging of polymeric and composite insulating materials: aspects of interfacial performance in aging. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, v.9, p.704-716, 2002.

YAMAKI, S.B.; PEDROSO, A.G.; ATVARIS, T.D.Z. O estado vítreo dentro da perspectiva do curso de graduação em química (físico-química). **Química Nova**, v.25, n.2, p.330-334, 2002.

WORK, W.J.; HORIE, K.; HESS, M.; STEPTO, R.F.T. Definitions of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials (IUPAC Recommendations 2004). **Pure and Applied Chemistry**, v.76, n.11, p.1985-2007, 2004.

GLOSSÁRIO

Termos elétricos

Ciclo térmico	O material é submetido a um determinado numero de ciclos de alta temperatura, a qual é atingida por meio de corrente elétrica.
Delaminação	Separação das camadas de isolamento de modo não proposital, devido à pobre aderência das camadas de mica entre si, bem como com o polímero isolante dos fios condutores de cobre.
Descarga parcial	Descarga elétrica que ocorre numa região do espaço sujeita a um campo elétrico, cujo caminho condutor formado pela descarga não une os dois eletrodos de forma completa. (SILVA, 2005)
Enrolamento estatórico	Sua função é de produzir a força magneto-motriz necessária a geração de um fluxo magnético.
Estator	Parte fixa da máquina, montada em volta do rotor de forma que o mesmo possa girar em seu interior, constituído de um material ferromagnético envolto em um conjunto de enrolamentos distribuídos ao longo de sua circunferência.
Estresse elétrico	Razão definida como a diferença de potencial entre dois pontos divididos pela distância entre eles.
<i>Micro-cracks</i>	A manifestação de uma falha, defeito ou ponto fraco na forma de uma pequena rachadura.

Repotenciação de uma máquina	Aumento de potência de uma máquina existente, pela substituição de alguns componentes.
Rastilho elétrico	É o fenômeno antes da ruptura elétrica. É um processo de degradação devido a descargas parciais e às isolações dielétricas sob estresse elétrico, cujos caminhos lembram os galhos de uma árvore.
Resistência elétrica	É a capacidade de um corpo qualquer se opor à passagem de corrente elétrica pelo mesmo, quando existe uma diferença de potencial aplicada.
Rotor	Parte girante da máquina, constituído de um material ferromagnético envolto em um enrolamento chamado de enrolamento de campo, que tem como função de produzir um campo magnético constante assim como no caso do gerador de corrente contínua para interagir com o campo produzido pelo enrolamento do estator
Sobrecarga	É um pico de tensão ou de corrente acima dos limites especificados para um determinado componente ou equipamento elétrico.
Superaquecimento	Aquecimento acima do nível do especificado por determinado projeto.
Tensão de ruptura elétrica	Tensão elétrica que leva a uma falha (ruptura) do material ou sistema de isolação.

ANEXOS

ANEXO 1 - SÚMULA CURRICULAR

DADOS PESSOAIS

Nome: Tamy Koreeda

Local e data de nascimento: São Paulo, 16 de dezembro de 1982

EDUCAÇÃO

Liceu Pasteur, São Paulo - SP, 2000.

Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 2004.

Graduação em Bacharelado em Química com Atribuições Tecnológicas.

Universidade de São Paulo, São Paulo - SP, 2010.

Mestrado em Química Analítica

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 2005.

Graduação em Licenciatura em Química.

OCUPAÇÃO

Química plena, Voith Hydro Ltda.

PUBLICAÇÕES

Resumos e apresentações em Congressos

- KOREEDA, T.; BRETAS, R. E. S.; GONÇALVES, C. S. .TGA Analysis of Epoxi-based High Voltage Electric Insulation System. Em: 14th ICTAC - International Congress of Thermal Analysis and Calorimetry, 2008, São Pedro - SP. Livro de Resumos, 2008. p. 396D. (pôster)

- KOREEDA, T.; MATOS, J. R. . Avaliação do comportamento térmico e da cinética de decomposição térmica do naftenato de zinco por termogravimetria (TG). Em: I Encontro de Pós - Graduação do IQ - USP, 2009, São Paulo - SP. (Apresentação oral e pôster)

- KOREEDA, T.; MATOS, J. R.; GONÇALVES, C. S. . Cure Kinetics of Epoxy Composite applied on Stator Bars Insulation. Em: VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria. São Pedro - SP. Livro de Resumos, 2010. p. 125G. (pôster)

- KOREEDA, T.; MATOS, J. R. . Thermal Characterization of Mica-Epoxy Composite used as Insulation Material for High Voltage Machines. Em: VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria. São Pedro - SP. Livro de Resumos, 2010. p. 114G. (Apresentação oral e pôster)
- GONÇALVES, C. S.; KOREEDA, T.; POLO, A. D.. Zinc Naphthenate effects evaluation over epoxy-based systems applied on insulation composites. Em: 240th ACS National Meeting & Exposition. Boston - Massachusetts, 2010.

Artigos completos publicados

- KOREEDA, T.; MATOS, J. R. . Thermal Characterization of Mica-Epoxy Composite used as Insulation Material for High Voltage Machines. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. (*em revisão*)

Artigos completos em processo de revisão

- KOREEDA, T.; MATOS, J. R.; GONÇALVES, C. S. . Cure Kinetics of Epoxy Composite applied on Stator Bars Insulation. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. (*em revisão*)

ANEXO 2 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DO RESÍDUO DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO N-Zn ISOLADO À 600 °C E DO PADRÃO DE ZnO (*)

(*) *RRUFF database*

ANEXO 2 - DADOS DE DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DO RESÍDUO DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO N-Zn ISOLADO A 600 °C

Sample : N-Zn		File : 49717.RAW		Date : Sep-23-10 11:15:42		Operator : Márcio					
Comment :		Memo : Padrao									
method : 2nd differential		Typical width : 0.174 deg.		Min. height : 29.53 cps							
Peak no.	2theta	FWHM	d-value	Intensity	I/Io	Peak no.	2theta	FWHM	d-value	Intensity	I/Io
1	31.250	0.118	2.8598	53	2						
2	31.950	0.294	2.7987	2527	60						
3	32.850	0.235	2.7241	41	1						
4	34.550	0.294	2.5938	1961	47						
5	36.450	0.353	2.4629	4224	100						
6	47.700	0.353	1.9050	907	22						
7	56.750	0.412	1.6208	1916	46						
8	63.000	0.412	1.4742	1441	35						
9	66.550	0.353	1.4039	218	6						
10	68.050	0.471	1.3766	1301	31						
11	69.200	0.471	1.3565	598	15						
12	72.600	0.353	1.3011	110	3						
13	72.800	0.118	1.2980	109	3						
14	73.050	0.118	1.2942	45	2						
15	76.500	0.118	1.2442	30	1						
16	76.950	0.118	1.2380	146	4						
17	77.100	0.176	1.2360	188	5						
18	77.300	0.176	1.2333	154	4						
19	81.500	0.294	1.1800	90	3						
20	81.700	0.176	1.1776	71	2						
21	89.450	0.118	1.0946	127	3						
22	89.650	0.176	1.0926	215	6						
23	89.800	0.118	1.0912	153	4						

ANEXO 3 - ESPECTROS DE FTIR DO COMPÓSITO SUBMETIDO A PROCESSO DE CURA NA FÁBRICA (a) E APÓS ISOTERMA NA TEMPERATURA DE 200 °C (b).

ANEXO 4 - TABELA DE VALORES DE $X = E/RT$ e D^*

$X = E/RT$	D	$X = E/RT$	D
5	1.4000	40	1.0500
6	1.3333	41	1.0488
7	1.2857	42	1.0476
8	1.2500	43	1.0465
9	1.2222	44	1.0455
10	1.2000	45	1.0444
11	1.1818	46	1.0435
12	1.1667	47	1.0426
13	1.1538	48	1.0417
14	1.1429	49	1.0408
15	1.1333	50	1.0400
16	1.1250	51	1.0392
17	1.1176	52	1.0385
18	1.1111	53	1.0377
19	1.1053	54	1.0370
20	1.1000	55	1.0364
21	1.0952	56	1.0357
22	1.0909	57	1.0351
23	1.0870	58	1.0345
24	1.0833	59	1.0339
25	1.0800	60	1.0333
26	1.0769	61	1.0328
27	1.0741	62	1.0323
28	1.0714	63	1.0317
29	1.0690	64	1.0312
30	1.0667	65	1.0308
31	1.0645	66	1.0303
32	1.0625	67	1.0299
33	1.0606	68	1.0294
34	1.0588	69	1.0290
35	1.0571	70	1.0286
36	1.0556	71	1.0282
37	1.0541	72	1.0278
38	1.0526	73	1.0274
39	1.0513	74	1.0270

* $D = -\frac{d(\ln \rho(x))}{dx}$, assumindo que $\rho(x) = (x+2)^{-1}(x^{-1})(e^{-x})$.