



**XXIV SNPTEE
SEMINÁRIO NACIONAL DE PRODUÇÃO E
TRANSMISSÃO DE ENERGIA ELÉTRICA**

CB/GTM/19

22 a 25 de outubro de 2017
Curitiba - PR

**GRUPO-XIII
GRUPO DE ESTUDO DE TRANSFORMADORES, REATORES, MATERIAIS E TECNOLOGIAS EMERGENTES -
GTM**

**AValiação Dielétrica de Nanomateriais Compósitos de Matriz Polimérica
Para Aplicação em Isoladores e Isolamento Elétricos**

**Natalia Emerich Ladeira
UFRJ**

**Elen Beatriz A. V. Pacheco
UFRJ**

**José Geraldo de Melo Furtado(*)
CEPEL**

RESUMO

Com os atuais desenvolvimentos em nanotecnologia, a utilização de nanopartículas como cargas em compósitos poliméricos, constituindo nanocompósitos, tem sido objeto de intensas pesquisas visando o incremento da estabilidade físico-química e do desempenho desses materiais compósitos na área elétrica, notadamente quanto ao comportamento dielétrico, resultando no desenvolvimento de nanocompósitos dielétricos ou nanodielétricos.

Nesse contexto, o presente trabalho apresenta os principais resultados de um estudo acerca das características dielétricas de materiais compósitos com matriz de polietileno de alta densidade (HDPE) e com micro e nanocargas (partículas) de óxidos de titânio (TiO_2) e de silício (SiO_2). Os melhores resultados foram obtidos com o uso de 4% de óxido de titânio em escala nanométrica, alcançando-se valores de rigidez dielétrica de até 34,6 kV/mm e redução de carga espacial de até 65% em relação ao comportamento dielétrico do HDPE puro.

PALAVRAS-CHAVE

Nanocompósitos, Nanomateriais, Nanodielétricos, Isolamento Elétrico, Caracterização Dielétrica

1.0 - INTRODUÇÃO

Materiais poliméricos para isolamento elétrico, tais como os polietilenos, os elastômeros de silicone e as resinas epoxídicas, encontram diversas aplicações no setor elétrico e em diferentes níveis de tensão elétrica, seja na constituição de isolamento de cabos elétricos, em revestimentos isolantes e em isoladores, cruzetas e espaçadores ou outros componentes empregados em subestações e em linhas de transmissão e distribuição de energia elétrica. O uso de cargas ou reforços, sob a forma de partículas ou fibras, têm proporcionado o aperfeiçoamento das propriedades termomecânicas e elétricas dos polímeros base, resultando, então, nos compósitos de matriz polimérica (CMP) (1, 2).

Os CMP são, assim, materiais heterogêneos formados por pelo menos uma fase contínua (matriz polimérica) e outra dispersa ou descontínua. Em muitas aplicações dielétricas a fase dispersa possui dimensões micrométricas e a concentração ou teor dessas microcargas pode ser, por vezes, maior do que 50% em massa (3). Contudo, com os recentes desenvolvimentos em nanotecnologias, tem sido observado que polímeros com baixas concentrações mássicas de nanopartículas, tipicamente entre 1 e 10%, podem apresentar propriedades semelhantes ou superiores àquelas dos isolantes poliméricos convencionais com micropartículas (4, 5, 6). Tal fato se deve, fundamentalmente, ao grande aumento do volume interfacial polímero/partícula devido ao uso de nanopartículas, as quais têm ao menos uma de suas dimensões menor do que 100 nm (nanômetros, $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). A presença de nanopartículas, atuando como barreiras ao fluxo de cargas livres e reduzindo a polarização interfacial, tende a alterar fatores estruturais dos

(*) Avenida Horácio Macedo, n° 354 – sala 121 – DTE – CEP 21.941-911 Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Tel: (+55 21) 2598-6069 – Fax: (+55 21) 2280-3537 – Email: furtado@cepel.br

nanocompósitos, o que pode influenciar significativamente as propriedades e o comportamento eletrotérmico desses materiais compósitos (3, 7, 8).

Do ponto de vista dielétrico, os maiores benefícios advindos do uso de nanopartículas têm sido observados no incremento da resistência ao trilhamento/erosão e no aumento do tempo para ocorrência de ruptura dielétrica sob uma dada tensão (tempo de arborescência) (6, 9). Dessa forma, as atividades de P&D que buscam produzir nanocompósitos com alto desempenho dielétrico – mediante o desenvolvimento de microestruturas mais homogêneas e com otimizada dispersão das nanopartículas através de aperfeiçoamentos dos processos de fabricação dos nanocompósitos –, apresentando, então, elevadas rigidez dielétrica e estabilidade eletrotérmica, além de boa condutividade térmica, poderão proporcionar a redução da espessura dos materiais isolantes, de modo a reduzir o tamanho e o peso de equipamentos e dispositivos.

Nesse contexto, o presente trabalho apresenta os principais resultados de um estudo acerca das características dielétricas de nanocompósitos com matriz de polietileno de alta densidade (HDPE) e com nanocargas (partículas) de óxidos de titânio (TiO_2) e de silício (SiO_2), com tamanhos de partícula inferiores a 50 nm, em comparação aos resultados obtidos com o emprego de microcargas dos óxidos considerados (com tamanhos de partícula submicrométrico) ou apenas do próprio polímero, bem como à luz dos principais trabalhos disponíveis na literatura.

2.0 - MATERIAIS E MÉTODOS

Os estudos foram efetuados com compósitos (micro e nano) de matriz de polietileno de alta densidade e cargas que são partículas de óxidos de titânio e de silício conforme o método de preparação considerado a seguir. Foram preparadas amostras de diferentes características no que diz respeito às cargas (tipo e tamanho), as quais foram posteriormente avaliadas, principalmente quanto às principais propriedades dielétricas, e de forma complementar quanto às características microestruturais.

2.1 Materiais, Processamento e Preparação de Amostras

O polietileno de alta densidade (HDPE) utilizado como matriz apresenta índice de fluidez de 7,2 g/10 min (190°C/2,16kg) (ASTM D 1238) e densidade igual a 0,959 g/cm³ (ASTM D 792). As fases dispersas dos nanocompósitos foram partículas dos óxidos de titânio e de silício (reagentes de alta pureza, 99,9%, Sigma Aldrich). Os nanocompósitos foram obtidos via processamento por extrusão e posterior injeção em moldes de aço e massas das respectivas formulações, usando-se como cargas, em escalas micro ou nanométrica, correspondentes a 2% e a 4% em massa dos respectivos compósitos, os óxidos supracitados. As cargas ou partículas dos óxidos empregados apresentam as características básicas conforme as informações da Tabela 1.

Tabela 1 – Características dos pós de óxidos metálicos utilizados como cargas no presente trabalho segundo seus fornecedores

Denominação ⁰	Material	Granulometria ¹	Densidade	Const. Dielétrica ²
T-Micro-2	dióxido de titânio (TiO_2), grupo espacial P42/mnm	dp = 0,85 μm , d ₉₀ = 1,32 μm	4,23 g/cm ³	100 – 110
T-Micro-4		dp = 24,2 nm, d ₉₀ = 35,5 nm		
T-Nano-2				
T-Nano-4				
S-Micro-2	dióxido de silício (SiO_2), grupo espacial P3z21	dp = 0,68 μm , d ₉₀ = 1,20 μm	2,65 g/cm ³	3,9 – 4,5
S-Micro-4		dp = 19,5 nm, d ₉₀ = 32,6 nm		
S-Nano-2				
S-Nano-4				

0: T (TiO_2), S (SiO_2), 2 e 4 – são teores (% mássica) nos compósitos. 1: dp - Tamanho médio de partícula, d₉₀ do pó. 2: A 20°C.

Após a mistura manual dos componentes (o HDPE e as cargas), as respectivas misturas resultantes foram processados em extrusora dupla-rosca modelo Haake Thermo Scientific Poly Lab QC (140°C a 200°C, 50 rpm de velocidade da rosca), originando compósitos com teores de carga de 10% a 20% em massa. Em seguida os compósitos obtidos foram diluídos, através da adição de HDPE, em extrusora dupla-rosca modelo DCT-20 Tectril (100° a 200°C, 300 rpm), dando origem aos compósitos de concentrações iguais a 2% e 4% em massa. As amostras ou corpos de prova para os estudos e caracterizações subsequentes foram injetados a partir dos compósitos extrusados, com temperatura de injeção de 160° a 195° C, volume de dosificação de 62 cm³, volume de comutação de 5 cm³, pressão de recalque 900 bar, pressão de injeção de 1200 bar, velocidade de injeção de 22 cm³/s e temperatura inicial do molde igual a 90° C e, após o resfriamento, de 14° C. A injeção teve como objetivo produzir corpos de prova mais homogêneos e com boa estabilidade dimensional. As dimensões das amostras foram iguais a, comprimento de 25 mm, largura de 20 mm e espessura de 6 mm, exceto para as amostras submetidas aos ensaios

para determinação da resistência ao trilhamento elétrico, as quais seguiram as recomendações das normas ABNT NBR 10296 (1998) e ASTM D 2303-13.

2.2 Técnicas e Métodos de Caracterização

A caracterização eletrotérmica e a avaliação dos comportamentos dielétricos dos micro e nanocompósitos analisados foram efetuadas a partir de medições e análises por espectroscopia de impedância e dielétrica (Solartron-Schlumberger 1255, Agilent 4294A) de cinco amostras de cada sistema (formulação) estudado ou mediante ensaio específico (trilhamento e rigidez dielétrica), mas com o mesmo número de amostras. Dessa forma, foram determinadas as principais propriedades e características dielétricas, como permissividade elétrica, rigidez dielétrica, resistividade elétrica, módulo elétrico e perdas dielétricas; bem como a distribuição de densidade de cargas elétricas e os tempos de relaxação envolvidos, os quais permitiram caracterizar as contribuições dos diferentes constituintes dos compósitos, em especial da zona interfacial, para o comportamento dielétrico global. A Figura 1 ilustra alguns dos equipamentos, instrumentação e portas-amostras empregados na caracterização elétrica. A caracterização microestrutural foi efetuada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada ao detector EDS (espectroscopia de raios-X por dispersão de energia) para realizar microanálise química elementar e por microscopia eletrônica de transmissão (MET).



FIGURA 1 – Equipamentos de instrumentação (a) impedâncímetro, (b) forno de caracterização eletrotécnica com registrador automático de dados, (c) Osciloscópio e eletrômetro e porta-amostras, (d) porta amostra para medições com controle de temperatura e (e) porta amostra para medições em camada fina utilizados na caracterização elétrica dos compósitos estudados.

3.0 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ainda que o presente trabalho tenha como foco o comportamento dielétrico e as principais propriedades dielétricas dos compósitos avaliados, essas propriedades e as características eletrotérmicas correspondentes são fortemente dependentes das características microestruturais dos referidos compósitos, principalmente da homogeneidade da estrutura, incluindo a uniformidade da dispersão das cargas na matriz polimérica, sejam elas micrométricas ou nanométricas. Nesse sentido, como exemplo dos sistemas estudados, a Figura 2 apresenta algumas fotomicrografias obtidas por MEV do sistema compósito HDPE-TiO₂.

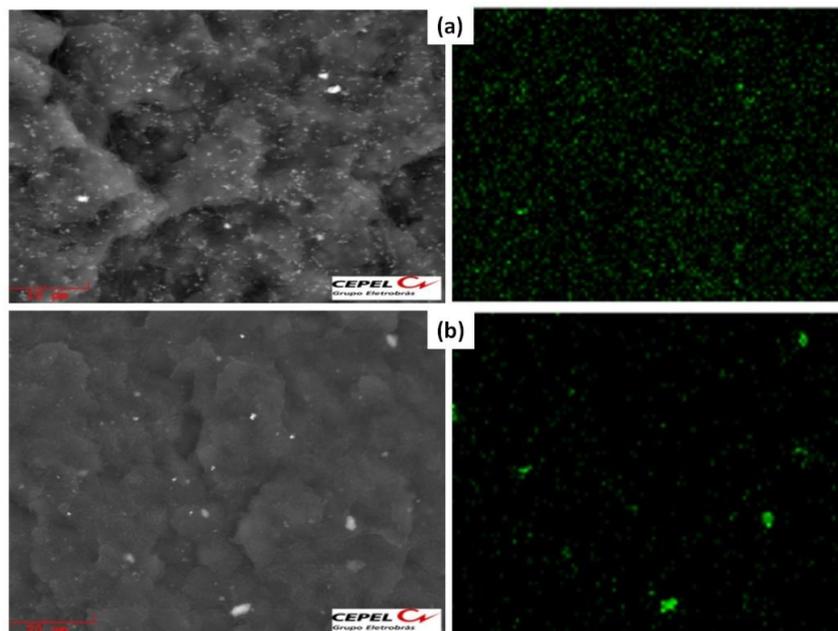


FIGURA 2 – Fotomicrografias (MEV) e mapeamento por EDS de amostras do sistema nanocompósito HDPE com nanopartículas (a) e micropartículas (b) com 2% de TiO_2 : (a) ampliação de 6.100 vezes; (b) ampliação de 3.400 vezes.

Nota-se claramente a partir das imagens (fotomicrografias e mapeamento por EDS) mostradas na Figura 2 que embora exista boa dispersão das cargas consideradas, há certamente margem para o aperfeiçoamento dessa dispersão, uma vez que também é notada a presença de aglomerados, em especial com tamanhos da ordem de 1,0-1,5 μm , os quais são deletérios para as propriedades dos compósitos. Certamente, isso é um aspecto fundamental da pesquisa em nanomateriais ou em materiais nanoestruturados, os quais são fortemente dependentes de aperfeiçoamentos nas tecnologias de dispersão, no sentido de incrementar a homogeneidade e uniformidade estrutural e composicional (3, 5, 8).

Adicionalmente, as imagens mostradas na Figura 3 evidenciam mais claramente a questão da dispersão das partículas. Através de fotomicrografias com diferentes ampliações foi possível observar diferentes formações e arranjos das nanopartículas. A imagem de MEV tratada digitalmente mostrada na Figura 3(a) apresenta, no caso, as nanocargas de TiO_2 em diferentes arranjos estruturais, desde em nanopartículas bem isoladas, o que é o ideal, passando pela formação de junções de partículas, pequenos grupos de cargas e formação de clusters até de aglomerados significativamente maiores. A Figura 3(b), obtida por MET, evidencia uma dessas situações ou arranjos de partículas, na qual existem contatos entre as partículas em questão, mas não se forma um aglomerado típico, o que é uma situação intermediária tendo em vista a otimização das propriedades dos compósitos e de seu desempenho.

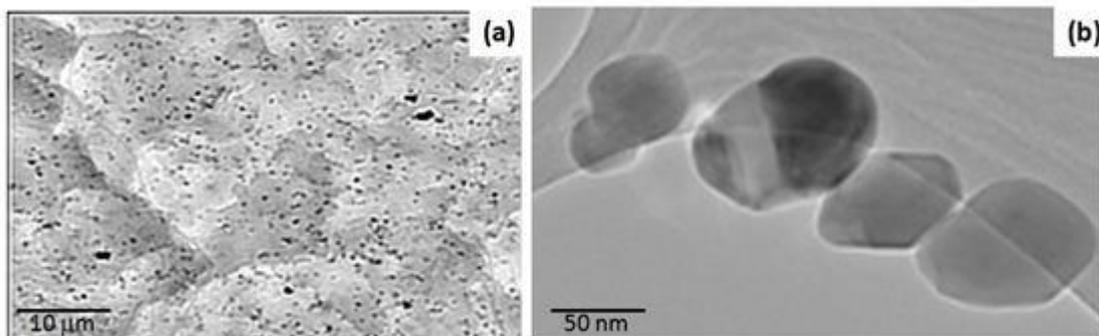


FIGURA 3 – Fotomicrografias de amostras do sistema nanocompósito HDPE- TiO_2 com 2% de nanopartículas: (a) tratamento digital sobre imagem de MEV evidenciando a dispersão das nanocargas; (b) nanopartículas em destaque a partir da análise por microscopia eletrônica de transmissão (MET) evidenciando também a forma das nanopartículas.

Certamente esses aspectos estruturais se refletirão sobre as propriedades dielétricas e os comportamentos eletrotérmicos dos compósitos considerados. A Figura 4 apresenta a parte real da permissividade elétrica em função da frequência para os compósitos de matriz de HDPE avaliados. Com base nesses resultados, se verifica que tanto para as cargas de TiO_2 quanto para as de SiO_2 tem-se, praticamente, a mesma tendência quanto à polarização dos compósitos analisados. De fato, em ambos os casos, o HDPE apresenta um comportamento intermediário em relação aqueles dos compósitos estudados, tendo os microcompósitos apresentado maiores valores de permissividade elétrica, ao longo de toda a faixa de frequência considerada, em relação ao polímero base puro; ao passo que os nanocompósitos sempre exibiram os menores valores, também ao longo de toda a faixa de frequência.

Em relação à natureza química das cargas, nota-se, com base na Figura 4, que a permissividade elétrica é ligeiramente maior para os compósitos (tanto micro quanto nano) com SiO_2 (Figura 4(b)) em comparação aos com TiO_2 (Figura 4(a)). Já quanto aos efeitos do tamanho de partícula (ou seja, da granulometria ou distribuição de tamanhos de partícula, aqui representado essencialmente pelo tamanho médio de partícula, cf. Tabela 1) se verifica que os compósitos com microcargas apresentam valores de permissividade elétrica bem maiores dos que os característicos dos compósitos com nanocargas, em geral, de 1,4 vezes até o dobro dos respectivos valores na relação micro/nano para o mesmo material e a mesma concentração mássica de carga.

Com efeito, em relação ao teor de cargas, também a partir dos resultados mostrados na Figura 4, tem-se que, para as cargas micrométricas, o teor igual a 4% em massa (tanto de TiO_2 quanto de SiO_2) resultou em maiores valores de permissividade elétrica em relação ao teor de 2%. Mas, quando se considera os nanocompósitos, ou seja, para as cargas nanométricas, o resultado mostrou justamente o contrário, com o teor de 2% em massa resultando em maiores valores de permissividade elétrica, especialmente para a carga de TiO_2 , pois para a carga de SiO_2 praticamente não se observa diferença significativa de comportamento do nanocompósito em relação à concentração mássica das cargas (cf. Figura 4(b)).

De forma complementar em relação à caracterização dielétrica a Figura 5 apresenta os resultados das perdas dielétricas, ou fator de dissipação de calor, em função da frequência para os mesmos sistemas compósitos estudados no presente trabalho. As observações anteriores essencialmente se mantêm, uma vez que também o polímero puro exhibe um comportamento intermediário em termos de perdas dielétricas quando comparado ao pior comportamento dos microcompósitos e ao melhor comportamento dos nanocompósitos, para ambos os tipos de cargas avaliados.

Ressalta-se que, nesse caso, tanto para as cargas de TiO_2 quanto para as de SiO_2 , os comportamentos dos nanocompósitos, tanto com 2% quanto com 4% em massa da respectiva carga, se apresentaram muito próximos, de forma que praticamente não se distingue a influência da concentração mássica no comportamento dos nanocompósitos. Estes, em geral, também apresentaram um comportamento das perdas dielétricas muito superior aos dos microcompósitos e, novamente, a carga de TiO_2 resultou em melhor comportamento em relação aos respectivos sistemas com cargas de SiO_2 . Particularmente, a 60 Hz, tem-se para o HDPE um valor do fator de dissipação de cerca de 0,026 e para os nanocompósitos um valor da ordem de 0,010, mas superior ao valor igual a 0,04 para os microcompósitos (7, 9).

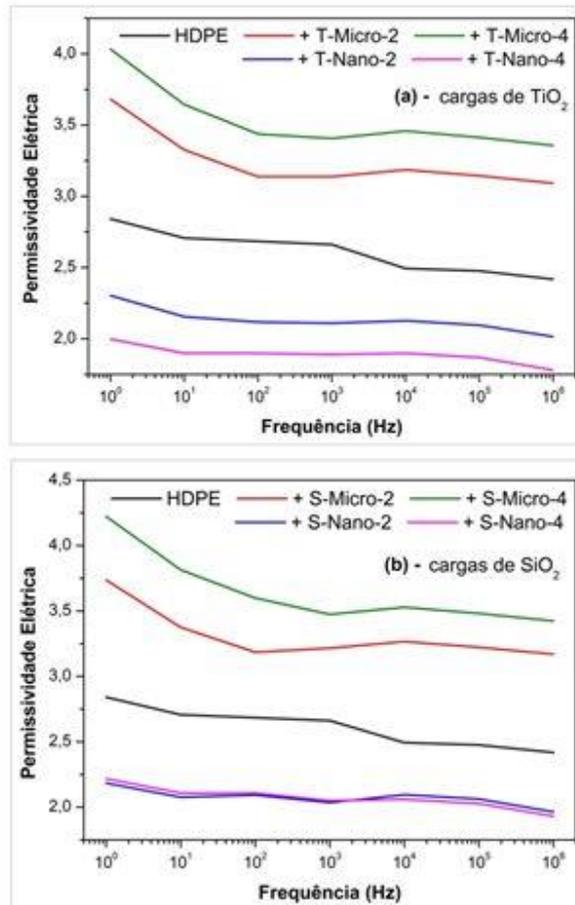


FIGURA 4 – Parte real da permissividade elétrica em função da frequência para os compósitos de matriz de HDPE avaliados (a 25°C): (a) com cargas de TiO_2 ; (b) com cargas de SiO_2 .

Assim, esses resultados de caracterização dielétrica mostrados nas Figuras 4 e 5 indicam que, para os sistemas compósitos analisados, os nanocompósitos apresentaram comportamentos dielétricos superiores (tanto em relação ao polímero puro quanto aos microcompósitos) e que o parâmetro tamanho de partícula exerceu maior influência sobre as características elétricas avaliadas do que a natureza química das cargas ou a concentração mássica dessas cargas. Tais resultados indicam, contudo, maior estabilidade eletrotérmica para os nanocompósitos, sendo ligeiramente melhor para a concentração de carga igual a 4% m/m.

De forma complementar, a Tabela 2 apresenta alguns valores das propriedades dielétricas: rigidez dielétrica, resistência ao trilhamento e carga espacial (densidade volumétrica de cargas). Com base nesses resultados percebe-se que, em geral, o compósito HDPE- TiO_2 -nano-4% exibiu, de fato, as melhores propriedades dielétricas, ainda que em termos de resistividade elétrica a diferença em relação a outros casos/formulações não seja significativa.

Com efeito, em termos de valores médios, este nanocompósito apresentou os maiores valores para a rigidez dielétrica, a resistência ao trilhamento, além da própria resistividade elétrica; mas também quando se considera as respectivas faixas de dispersão dos resultados, nesse pequeno universo de amostras, nota-se que o nanocompósito com TiO_2 -2% e mesmo o microcompósito com TiO_2 -2% apresentam resultados que podem ser bem próximos, dentro da maior faixa de variação, de 30,2 a 34,6 kV/mm, a qual engloba também a faixa do HDPE puro, de 30,5 a 33,5 kV/mm; o que não ocorre quando se considera apenas a amplitude da faixa relativa ao HDPE- TiO_2 -nano-4%, de 31,8 a 34,6 kV/mm. Em média, em relação ao HDPE puro, os nanocompósitos com TiO_2 possibilitaram um incremento da

ordem de 3,1% na rigidez dielétrica. Tais resultados denotam mesmo a tendência do nanocompósito com TiO_2 -4% exibir as melhores características, mas também indicam que ainda há significativa variabilidade dos resultados considerados em conjunto, o que certamente dá margem para estudos acerca do aperfeiçoamento do processamento e da estabilização das características dielétricas. O mesmo vale para os compósitos com carga de SiO_2 , os quais, em geral, apresentaram menores valores para a rigidez dielétrica, mas também com destaque para a formulação nano com 4% m/m.

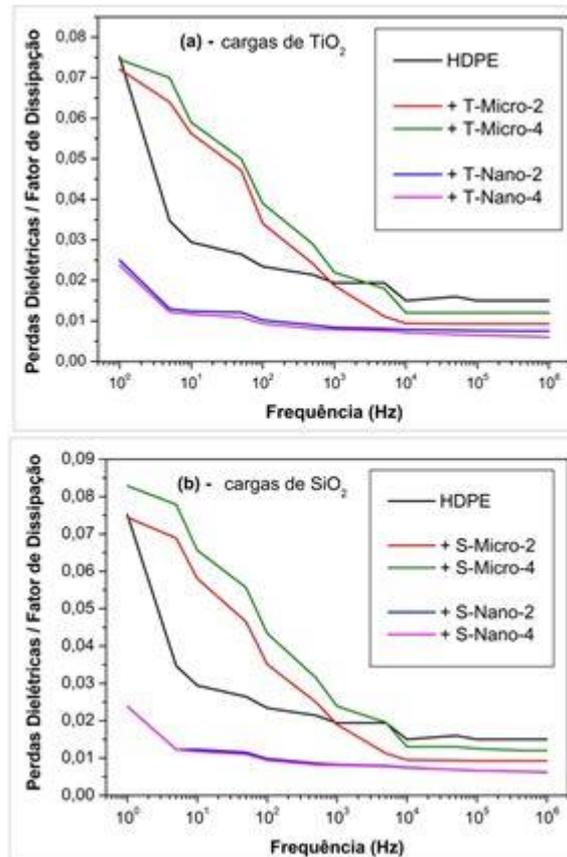


FIGURA 5 – Perdas dielétricas ou fator de dissipação de calor em função da frequência para os compósitos de matriz de HDPE avaliados (a 25°C): (a) com cargas de TiO_2 ; (b) com cargas de SiO_2 .

Tabela 2 – Resultados de propriedades dielétricas para o HDPE e os sistemas compósitos estudados

Sistema/Compósito	Rigidez Dielétrica (kV/mm)	Resistência ao Trilhamento (kV)	Resistividade Elétrica ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Carga Espacial (C/m^3)
HDPE	$32,0 \pm 1,5$	$3,25 \pm 0,25$	$(6,3 \pm 3,8) \times 10^{16}$	$22,5 \pm 0,5$
com TiO_2 :				
Micro – 2%	$32,3 \pm 2,1$	$3,25 \pm 0,50$	$(5,1 \pm 4,7) \times 10^{16}$	$26,5 \pm 1,2$
Micro – 4%	$30,6 \pm 2,5$	$2,75 \pm 0,50$	$(5,3 \pm 4,5) \times 10^{16}$	$28,7 \pm 1,3$
Nano – 2%	$32,8 \pm 1,5$	$3,25 \pm 0,25$	$(6,0 \pm 4,5) \times 10^{16}$	$10,4 \pm 0,8$
Nano – 4%	$33,2 \pm 1,4$	$3,50 \pm 0,25$	$(6,8 \pm 3,8) \times 10^{16}$	$8,7 \pm 0,9$
com SiO_2 :				
Micro – 2%	$31,8 \pm 2,3$	$2,75 \pm 0,50$	$(4,9 \pm 4,5) \times 10^{16}$	$28,7 \pm 1,5$
Micro – 4%	$29,9 \pm 2,7$	$2,50 \pm 0,55$	$(5,4 \pm 4,3) \times 10^{16}$	$31,6 \pm 1,6$
Nano – 2%	$30,4 \pm 1,6$	$3,25 \pm 0,25$	$(6,1 \pm 4,9) \times 10^{16}$	$14,8 \pm 0,6$
Nano – 4%	$31,5 \pm 1,5$	$3,15 \pm 0,35$	$(6,5 \pm 5,0) \times 10^{16}$	$12,7 \pm 1,0$

Ainda com base nos resultados mostrados na Tabela 2, quando se considera os valores de resistência ao trilhamento tem-se também resultados condizentes com os anteriores. Trilhamento é a propriedade que denota a erosão superficial do material submetido a um campo elétrico. O processo de degradação da matriz polimérica provoca a

ruptura da rigidez dielétrica do material isolante, fazendo com que ocorram descargas elétricas através do material. A propriedade de trilhamento elétrico indica então, sob condições padronizadas, a tensão elétrica associada ao início do processo de erosão superficial do material submetido a um campo elétrico. Novamente, o compósito HDPE-TiO₂-nano-4% apresentou o melhor valor médio (3,50 kV) e com menor faixa de dispersão. Mas é interessante notar que mesmo o microcompósito com TiO₂-2% novamente pode atingir o valor mais elevado dessa faixa, a qual é superior àquela do HDPE puro. Da mesma forma como observado nas análises anteriores os resultados para os sistemas com SiO₂ são inferiores aqueles com os compósitos com titânia, mas também com destaque para os nanocompósitos.

Efetivamente, na literatura sobre trilhamento elétrico, muitos trabalhos concentram-se na descrição do mecanismo em altas tensões, como nos trabalhos de Jamail *et al.* (10), Park (11) e Kurnianto *et al.* (12), nos quais os autores realizaram ensaios utilizando tensões superiores a 10 kV, em geral, em sistemas poliméricos com matriz epoxídica e sílica. Ou ainda, na utilização de outros métodos de avaliação de trilhamento, como nos trabalhos de Jae-Jun (13) e Niedernhuber e Kindersberger (14). Em todos esses trabalhos, observou-se que a adição de nanopartículas de diferentes tipos e em diferentes concentrações, resultou no incremento da propriedade elétrica de resistência ao trilhamento, tal como a tendência dos resultados mostrados na Tabela 2, no presente trabalho, com matriz de polietileno, também indica.

Já acerca da resistividade elétrica, para os sistemas compósitos avaliados, os resultados (Tabela 2) mostram que, em média, existe apenas um pequeno incremento do caráter resistivo em relação ao polímero puro, mas, diferentemente das propriedades anteriores, agora com destaque para os nanocompósitos com SiO₂. De qualquer forma, os próprios valores para os microcompósitos foram ligeiramente inferiores ao do polímero base puro. Mas, em geral, todos os valores obtidos para a resistividade elétrica são condizentes com parâmetros tipicamente considerados na literatura para os polietilenos (7, 15).

Uma das características mais interessantes e que também está contemplada nos resultados mostrados na Tabela 2 diz respeito à polarizabilidade dos materiais, estando diretamente relacionada ao comportamentos das cargas elétricas no interior do material, uma vez que a geração e o transporte de cargas elétricas no material sob condições de polarização, denominados acumulação e transporte de carga espacial, condicionam o comportamento do campo elétrico em micro e nano regiões no cerne do material e, portanto, controlam os processos de ionização, descargas parciais e arborescência (16). Tais processos, por suas vezes, estão na base dos mecanismos de degradação e das falhas elétricas que ocorrem no interior do dielétrico. Assim, a carga espacial ou densidade volumétrica de carga, é um parâmetro ou propriedade que permite mensurar quanto de cargas elétricas estão acumuladas no interior do material dielétrico. Dessa forma, os resultados mostrados na Tabela 2 indicam claramente que os nanocompósitos estudados proporcionaram decréscimos de carga espacial em relação ao polímero puro. Isso vale tanto para os nanocompósitos com TiO₂ quanto para os com SiO₂, sendo que os primeiros resultaram numa redução média da ordem de 61%, ao passo que no segundo caso essa redução foi da ordem de 42%. Novamente o melhor resultado foi obtido para o compósito HDPE-TiO₂-nano-4%, que alcançou o valor de $(8,7 \pm 0,9) \text{ C/m}^3$, representando uma redução média de carga espacial igual a 65,3% em relação ao HDPE puro.

Também é interessante notar que os resultados de carga espacial para todos os microcompósitos avaliados foram superiores àquele valor característico encontrado para o polímero base puro (sem cargas), o que é condizente com os demais resultados de caracterização dielétrica obtidos no presente trabalho para os sistemas avaliados, em especial quanto à permissividade elétrica e as perdas dielétricas analisadas em função da frequência (Figuras 4 e 5). De fato, o conjunto de resultados obtidos, permite considerar que no caso dos microcompósitos, possivelmente, não se alcançou uma condição de dispersão e homogeneidade satisfatória, dado à formação de aglomerados observada, de forma a proporcionar uma interface polímero-sólido (partícula e/ou aglomerados) mais estável. Ou, o que é mais fundamental, tais interfaces, mesmo quando formadas, não apresentaram características intrínsecas que permitiriam, ao menos em tese, o incremento das propriedades dielétricas.

Por outro lado, com os nanocompósitos, o processamento efetuado parece ter proporcionado melhores condições de estabelecimento e de estabilidade das respectivas zonas interfaciais, uma vez que, em geral, tais sistemas apresentaram melhores comportamentos e propriedades dielétricas em comparação com aqueles dos microcompósitos ou do polímero puro, em especial quando se considera os nanocompósitos com carga de TiO₂. Nesse caso, a significativa redução de carga espacial mostrada na Tabela 2 para estes nanocompósitos, apresenta algum contraste com os menores graus de aperfeiçoamento das demais propriedades dielétricas destes sistemas materiais; o que, em última instância, permite mesmo considerar que os sistemas analisados no presente estudo não estão ainda em suas condições ótimas de processamento e de comportamento dielétrico. O que corrobora os resultados estruturais exemplificados nas Figuras 2 e 3, de forma que há considerável margem para novos estudos e aperfeiçoamentos, em especial quanto à dispersão das cargas (micro e nano), ao uso de cargas mistas, bem como ao emprego de aditivos e de agentes interfaciais que permitam estabilizar as melhores condições das regiões interfaciais. De qualquer forma, para o presente estudo, os melhores resultados foram obtidos, em ordem decrescente, para os sistemas HDPE-TiO₂-nano-4%, HDPE-TiO₂-nano-2% e HDPE-SiO₂-nano-4%.

4.0 - CONCLUSÃO

O presente trabalho apresentou os principais resultados de um estudo acerca das características dielétricas de materiais compósitos com matriz de polietileno de alta densidade (HDPE) e com micro e nanocargas (partículas) de óxidos de titânio (TiO_2) e de silício (SiO_2). Foram avaliadas as propriedades de permissividade elétrica, rigidez dielétrica, resistividade elétrica, perdas dielétricas e de carga espacial, bem como algumas características estruturais. Em geral, os nanocompósitos apresentaram melhores comportamentos e propriedades dielétricas em comparação com aqueles dos microcompósitos ou do polímero puro, em especial quando se considera os nanocompósitos com carga de TiO_2 .

Os melhores resultados foram obtidos com o uso de 4% de óxido de titânio em escala nanométrica, alcançando-se valores de rigidez dielétrica de até 34,6 kV/mm, resistência ao trilhamento elétrico de até 3,75 kV e redução de carga espacial de até 65% em relação ao comportamento dielétrico do HDPE puro. Contudo, o presente trabalho também evidencia que há margem para prosseguimento dos estudos de formulação, processamento e otimização do comportamento dielétrico dos compósitos avaliados, em especial quanto à dispersão das cargas (micro e nano), ao uso de cargas mistas, bem como ao emprego de aditivos e de agentes interfaciais que permitam estabilizar as melhores condições e estruturas das regiões interfaciais que condicionam o comportamento e o desempenho dos compósitos.

5.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) RAMIREZ, I., CHERNEY, E. A., JAYARAM, S. AND GAUTHIER, M.; IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 15, pp. 228-235, 2008.
- (2) XU, Songbo; TANGPONG, X. W.. Review: Tribological behavior of polyethylene-based nanocomposites. Journal Of Materials Science, [s.l.], v. 48, n. 2, p.578-597, 28 set. 2012.
- (3) TANAKA, T., MONTANARI, G. C., MULHAUPT, R. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 11 pp. 763-784, 2004.
- (4) TUAN, Vu Manh et al. Using Rutile TiO_2 Nanoparticles Reinforcing High Density Polyethylene Resin. International Journal Of Polymer Science, [s.l.], v. 2014, p.1-7, 2014.
- (5) GONZALEZ, E. G. C. (Org.). Estado da arte dos nanocompósitos poliméricos como materiais dielétricos. Décimo Quinto Encontro Regional Ibero-americano do CIGRÉ (ERIAAC), 2013.
- (6) CIGRE WG D1.24, Polymer Nanocomposites – Fundamentals and Possible Applications to Power Sectors, CIGRE Technical Brochure, No. 451, 2011.
- (7) ZHONG, W-H., LI, B. (Editors). Polymer Nanocomposites for Dielectrics. Pan Stanford Publishing Pte. Ltd., 2017.
- (8) TANAKA, T., KOSAKO, M., FUSE, M., OHKI, Y. Proposal of a multi-core model for polymer nanocomposite dielectrics. Trans. IEEE DEI, vol. 12, pp 669-681, 2005.
- (9) WANG, Shichao; ZHANG, Jun. Effect of titanium dioxide (TiO_2) on largely improving solar reflectance and cooling property of high density polyethylene (HDPE) by influencing its crystallization behavior. Journal Of Alloys And Compounds, [s.l.], v. 617, p.163-169, dez. 2014.
- (10) JAMAIL, NOR AKMAL MOHD *et al.* DC Conductivity of Polymer Nanocomposites for Different Types and Amount of Nanofiller. International Journal on Electrical Engineering and Informatics, v. 5, pp.217-225, 2013.
- (11) PARK, J. Long-term and Short-term AC Treeing Breakdown of Epoxy/Micro-Silica/Nano-Silicate Composite in Needle-Plate Electrodes. Transactions on Electrical and Electronic Materials, 2012.
- (12) KURNIANTO, R. *et al.* Investigation of filler effect on treeing phenomenon in epoxy resin under ac voltage. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, v. 15, n. 4, pp.1112-1119, 2008.
- (13) JAE-JUN, PARK. Effect of Amino Silane Coupling Agent on the AC Electrical Breakdown Phenomena of Epoxy/Layered Silicate Nanocomposite in Needle-plate Electrodes. Transactions on Electrical and Electronic Materials, Korea, v. 13, n. 3, pp.143-152, 2012.
- (14) NIEDERNHUBER, J., KINDERSBERGER, J. Electrical treeing in insulating resins with silica nanofillers. IEEE International Conference On Solid Dielectrics, Bologna, p.828-831, 2013.
- (15) PEACOCK, A. Handbook of Polyethylene: Structures: Properties, and Applications. CRC Press, 2000.
- (16) SEPÚLVEDA, M. E., MARTÍNEZ-TARIFA, J. M., SANZ-FEITO, J. Ultra high molecular weight polyethylene: Dielectric strength and space charge characteristics. Conference on Solid Dielectrics (ICSD), IEEE International, 2013.

(17) CHEN, Xiaobo; LIU, Lei; HUANG, Fuqiang. Black titanium dioxide (TiO₂) nanomaterials. **Chem. Soc. Rev.**, [s.l.], v. 44, n. 7, p.1861-1885, 2015.

(18) MOURAD, A., MOZUMDER, M. S.; MAIRPADY A. , PERVEZ H. and KANNURI U. M.. On the Injection Molding Processing Parameters of HDPE-TiO₂ Nanocomposites. *Materials*, [s.l.], v. 10, n. 1, p.85-110, 20 jan. 2017.

(19) WANG, S., ZHANG, J., LIU L., YANG F., ZHANG Y.. Evaluation of cooling property of high density polyethylene (HDPE)/titanium dioxide (TiO₂) composites after accelerated ultraviolet (UV) irradiation. *Solar Energy Materials And Solar Cells*, [s.l.], v. 143, p.120-127, dez. 2015.

DADOS BIOGRÁFICOS



Natalia Emerich Ladeira

Mestrado (2014) em Ciência e Tecnologia de Polímeros: Instituto de Macromoléculas (IMA), Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Graduação (2007) em Engenharia Industrial: SENAI CETIQT.

Atualmente é doutoranda no IMA/UFRJ e tem experiência na área de nanotecnologia, técnicas de processamento e de caracterização estrutural, mecânica e elétrica de materiais poliméricos e compósitos de matriz polimérica.



Elen Beatriz Acordi Vasques Pacheco

Pós-doutorado no Lawrence Berkeley National Laboratory, Estados Unidos (2007/2008).

Doutorado (1999) e Mestrado (1993) em Ciência e Tecnologia de Polímeros: Instituto de Macromoléculas (IMA), Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Graduação em Engenharia Química (1986) e em Química Industrial (1989) pela Universidade Federal Fluminense (UFF).

Instituição: IMA/UFRJ, desde 2002.

Professora e pesquisadora, atuando nas áreas de tratamento de resíduos sólidos poliméricos, reciclagem de plásticos e borrachas, gerenciamento de resíduos, coleta seletiva, avaliação do ciclo de vida e logística reversa.



José Geraldo de Melo Furtado

Doutorado (2005) e Mestrado (2001) em Ciência e Engenharia de Materiais: COPPE/UFRJ. Graduação (1997) em Engenharia Química: Escola de Química, EQ/UFRJ.

Empresa: Eletrobras CEPEL – Centro de Pesquisas de Energia Elétrica, desde 2002.

Pesquisador do Departamento de Tecnologias Especiais (DTE), atuando nas áreas de materiais e sistemas energéticos, incluindo caracterização estrutural e eletromagnética de materiais e dispositivos empregados na área elétrica, modelagem e simulação de processos de cogeração, eletroquímica, sistemas de armazenamento de energia, tecnologias do hidrogênio, células a combustível, bioenergia e ciências térmicas.