

**UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS - PPGCEM
MESTRADO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ÊNIO BROGNI

**DESENVOLVIMENTO DE SENSORES TÉRMICOS
PARA DETECÇÃO DE PONTOS QUENTES EM CONECTORES
ELÉTRICOS DE SISTEMA DE DISTRIBUIÇÃO DE ENERGIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM da Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Gonçalves Dal Bó
Coorientador: Prof. Dr. Michael Peterson

**CRICIÚMA
2020**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

Z22s Brogni, Ênio.

Desenvolvimento de sensores térmicos para detecção de pontos quentes em conectores elétricos de sistema de distribuição de energia / Ênio

Brogni. - 2020.

108 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2020.

Orientação: Alexandre Gonçalves Dal Bó.

Coorientação: Michael Peterson.

1. Sensor de temperatura. 2. Conector elétrico. 3. Pigmento termocrômico microencapsulado. 4. Estatística - Planejamento. - I. Título.

CDD 23. ed. 620.11295

Bibliotecária Elisângela Just Steiner - CRB 14/1576

Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

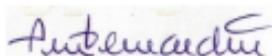
Ênio Brogni

Desenvolvimento de sensores térmicos para detecção de pontos quentes em conectores elétricos de sistema de distribuição de energia.

Esta Dissertação foi julgada adequada à obtenção do grau de Mestre (a) em Ciência e Engenharia de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM (Área de concentração: Tecnologia de Materiais) da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Criciúma, SC, 31 de agosto de 2020.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Kétner Bendo Demétrio
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC



Prof. Dr. Rogério Laus
Universidade do Estado de Santa Catarina - UDESC

Dedico àqueles que estiveram ao meu lado em toda minha trajetória. Minha amada família, Andréa, Otávio, Eduardo, Carolina e Vanessa.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Alexandre Gonçalves Dal-Bó, pela valiosa orientação, pelo incentivo constante e pelas discussões e sugestões para a realização desse trabalho.

Aos colegas pesquisadores da LAPPA onde contribuíram em inúmeras sugestões. Em especial aos Doutores Maykon Cargnin, Rodrigo Cercená, Fabiano da Silveira Santos, Emersom Colonetti, Rodrigo Duarte e Jose Luís Westrup e os mestrandos Edson de Oliveira Zalduer e Priscila Sayoko Wakabayashi.

Ao grupo de professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela transmissão de conhecimento que, de forma direta ou indireta, auxiliaram na construção desse trabalho e no crescimento do meu conhecimento.

Aos Professores Doutores Adriano Michael Bernardin, Michael Peterson (Coorientador) e Mestre Mateus Milanez pelo espaço e equipamentos concedidos para a execução desse trabalho.

Aos meus familiares que sempre me incentivaram, apoiaram e torceram pelo sucesso na realização desse trabalho.

A todos os membros da equipe da Divisão de Pesquisa e Desenvolvimento (DVEE) da CELESC Distribuição S.A pelo suporte financeiro do Projeto de P&D CELESC/UNESC - código ANEEL 5697-0717/2017, executado junto à Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC) e, as Centrais Elétricas de Santa Catarina (CELESC), sendo esta última a responsável pelo apoio financeiro do projeto.

“Penso noventa e nove vezes
e nada descubro; deixo de pensar,
mergulho em profundo silêncio e
eis que a verdade se me revela”.

Albert Einstein.

RESUMO

Atualmente, a detecção de sobreaquecimentos em componentes do sistema elétrico é realizada com base em diferentes mecanismos de transmissão de sinal. Um deles é a inspeção por câmeras termovisoras, os quais medem a radiação infravermelha emitida, e são dependentes de parâmetros de regulação *in loco*, o que exige habilidade do operador, além de condições climáticas, nos quais comprometem a correta identificação do componente com falha. Novas tecnologias têm sido desenvolvidas e utilizadas no monitoramento e detecção de pontos quentes, destacando-se o uso de sensores que utilizam materiais termosensíveis, pois produzem resposta óptica de fácil visualização. Neste sentido, foi desenvolvido um sensor de temperatura utilizando um revestimento termocrômico na forma de tinta esmalte dopada com pigmento termocrômico reversível microencapsulado. Afim de melhorar sua proteção solar foi realizado sobre a aplicação da tinta termocrômica uma camada de verniz, em outra situação foi adicionado dióxido de titânio nano P25 (TiO₂) e em uma última situação foi feito ambos os casos (adição de TiO₂ e aplicação de camada de verniz). Foram utilizados conectores cunha de alumínio como substrato. Para avaliação completa do desempenho desses sensores térmicos foram realizados ensaios de intemperismo artificial (resistência por exposição à névoa salina (ASTM B117), fotodegradação sob radiação ultravioleta (ASTM G154) e degradação térmica) além de intemperismo natural. O resultado de intemperismo artificial mais significativo (fotodegradação) foi observado por métodos espectroscópicos (FTIR e UV-Vis) e métodos térmicos (TGA e DSC). Na análise da perda de cor do revestimento termocrômico, foi calculada a variação de cor (ΔE), através das medições dos valores L, a e b, pelo método CieLab (ASTM 2244), por meio de espectrofotômetro portátil. A solução foi obtida por planejamento fatorial de 2³, com amostras em triplicatas em conjunto com as análises espectroscópicas (FTIR e UV-Vis) e térmicas (TGA e DSC), ciclagem termocrômica e visual. O intemperismo natural confirmou os resultados estatísticos do planejamento experimental, ou seja, o sensor com adição de TiO₂ apresentou o melhor desempenho na fotodegradação e estabilidade termoquímica, viabilizando seu uso na construção como sensor de temperatura.

Palavras-chave: Sensor de temperatura, Conector elétrico, Pigmento termocrômico microencapsulado, Planejamento estatístico.

ABSTRACT

Currently, the detection of overheating in components of the electrical system is carried out based on different signal transmission mechanisms. One of them is the inspection by thermal imager cameras, which measure the emitted infrared radiation, and are dependent on on-site regulation parameters, which requires skill from the operator, in addition to climatic conditions, in which the correct identification of the failed component is compromised. New technologies have been developed and used in the monitoring and detection of hot spots, with emphasis on the use of sensors that use thermosensitive materials, as they produce an easy-to-view optical response. In this sense, a temperature sensor was perfected using a thermochromic coating in the form of alkyd enamel paint doped with microencapsulated reversible thermochromic pigment. A layer of varnish was applied on the application of thermochromic paint, in another situation nano titanium dioxide additive P25 (TiO₂) was added and in a last situation both cases were added (addition of TiO₂ and application of varnish layer). Aluminum wedge connectors were used as a substrate. For complete evaluation of the performance of these thermal sensors, artificial weathering tests were performed (resistance to exposure to salt spray (ASTM B117), photodegradation under ultraviolet radiation (ASTM G154) and thermal degradation). The most significant weathering results (photodegradation) were observed by spectroscopic methods (FTIR and UV-Vis) and thermal methods (TGA and DSC). In the analysis of the color loss of the thermochromic coating, the color variation (ΔE) was calculated by measuring the L, a and b values, CieLab method, (ASTM 2244), using a portable spectrophotometer. The solution was obtained by factorial design of 2³, with samples in triplicates together with spectroscopic (FTIR and UV-Vis) and thermal (TGA and DSC) analyzes indicating the titanium dioxide sensor the best performance in photodegradation and thermochemical stability, enabling its use in the construction of a temperature sensor.

Keywords: Temperature sensor, Electrical connector, Microencapsulated thermochromic pigment, Statistical design of experiments.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Imagens de conectores tipo cunha com diferentes materiais: (a) liga especial de alumínio, (b) liga de cobre e (c) cobre estanhado... 28	28
Figura 2 – Imagens de conectores cunha, identificação dos componentes e montagem correta. 28	28
Figura 3 - Câmera termográfica de modelo FLIR T620..... 29	29
Figura 4 - Possíveis problemas pelo uso de termovisores. 30	30
Figura 5 - Ilustração do processo de detecção..... 31	31
Figura 6 - Ilustração do fluxo de funcionamento de um sensor. 31	31
Figura 7 - Representação geral para um quimiossensor óptico seletivo para um dado analito. 36	36
Figura 8 - Representação de interação entre um quimiossensor e o analito 37	37
Figura 9 - Equilíbrio básico entre as espécies espiropirano e merocianina de uma espécie não substituída espiropirano..... 38	38
Figura 10 - Mesofases líquido-cristalina dos cristais líquidos. 40	40
Figura 11 - Espectros eletrônicos de alcóxidos de Vanádio (IV). 41	41
Figura 12 - Mecanismo proposto para a resposta termocrômica. 41	41
Figura 13 - Representação do equilíbrio ácido-base da lactona cristal violeta. O éster é a forma leuco e o ácido carboxílico apresenta coloração. 43	43
Figura 14 - Mecanismo dos pigmentos termocrômicos encapsulados. . 45	45
Figura 15 - Cromóforo azo na molécula de espirolactona..... 46	46
Figura 16 - Distribuição espectral da radiação solar. 49	49
Figura 17 – Diagrama esquemático da metodologia desenvolvida.. 53	53
Figura 18 – Tinta esmalte alquídica amarela ouro (a) pura e (b) dopada com pigmento termocrômico.. 55	55
Figura 19 - Conectores cunha limpos usados como substrato para os sensores. 55	55
Figura 20 – Sensores prontos para testes..... 57	57
Figura 21 - Espaço de cor $L^*a^*b^*$ 59	59
Figura 22 - Câmara de radiação UV a $45\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ com exposição de 480 horas. 62	62
Figura 23 - Estande de teste de resistência ao intemperismo natural. ... 63	63
Figura 24 - Espectros de FTIR do pigmento termocrômico. 65	65
Figura 25 - Curvas de TGA e DTG do pigmento <i>black</i> 66	66
Figura 26 - Curvas de DSC (aquecimento e resfriamento) do pigmento. 67	67
Figura 27 - Estabilidade do pigmento termocrômico na suspensão coloidal na formulação da tinta esmalte dopada com pigmento	

termocrômico (verde) e amarela sem pigmento: a) 1 dia após a formulação e b) 5 dias após a formulação (ambos sem alterações).	67
Figura 28 - Estabilidade do sensor termocrômico: (a) temperatura de 25 °C (b) temperatura de 65 °C e (c) temperatura de 200 °C.	69
Figura 29 - Superfície de resposta da variação de cor (ΔE) em névoa salina para o tempo de exposição de 240 horas.	73
Figura 30 - Superfície de resposta da variação de cor (ΔE) em névoa salina para o tempo de exposição de 480 horas.	74
Figura 31 - Imagem visual de superfície dos sensores: (a) Sem exposição e (b) Após 480 h de exposição na câmara de névoa salina. .	75
Figura 32 - Superfície de resposta para a variação de cor (ΔE) para 240 horas de exposição em luz UV.....	77
Figura 33 - Superfície de resposta para a variação de cor (ΔE) para 480 horas de exposição em luz UV.....	78
Figura 34 - Espectros de FTIR dos sensores A1-4: (a) sem exposição (b) com 240 horas de exposição UV e (c) com 480 horas de exposição UV (fotodegradação).....	80
Figura 35 - Espectros de absorção na região UV-Vis dos sensores A1-4: (a) sem exposição (b) com 240 horas de exposição e (c) com 480 horas de exposição na câmara de fotodegradação UV-A e UV-B.....	82
Figura 36 - Termogramas de DSC dos sensores com aquecimento e resfriamento: (a) sem exposição (b) 240 horas e (c) 480 horas de exposição UV.....	84
Figura 37 – Ilustração dos termogramas de DSC após 480 horas de fotodegradação.....	85
Figura 38 - Termogramas de TGA dos sensores: (a) sem exposição (b) com exposição de 240 horas em câmara de radiação UV.....	86
Figura 39 - Superfície de resposta para a variação de cor (ΔE) no ensaio de termodegradação para 240 horas de exposição.	89
Figura 40 - Superfície de resposta para a variação de cor (ΔE) no ensaio de termodegradação para 480 horas de exposição.	90
Figura 41 - Amostras dos sensores em estande de teste de intemperismo natural: (a) Local: IPARQUE/UNESC/Criciúma (b) 05/08/2019 (Inicial) e (c) 04/09/2019 (30 dias).....	91
Figura 42 - Variação de cor (ΔE) dos sensores no ensaio de intemperismo natural.	92
Figura 43 - Variação de cor (ΔE) dos sensores no: (a) Intemperismo natural (b) Fotodegradação (c) Névoa salina (d) Termodegradação.....	93
Figura 44 - Ciclagem termocrômica do sensor A3 (TM + TiO ₂): (a) Após 110 ciclos com resfriamento ar ambiente e (b) Após 110 ciclos com resfriamento por água a 25 °C.....	95

Figura 45 - Temperatura de transição de cor do sensor A3 (TM + TiO ₂).	96
Figura 46 - Protótipo analisado por câmera termográfica.....	97
Figura 47 - Protótipo analisado por: (a) termômetro infravermelho (b) câmara termográfica. Conector cunha: (I) sem aquecimento e (II) com aquecimento	97
Figura 48 - Protótipo em tarjeta de alumínio instalado em chave seccionadora. (a) sem aquecimento (b) e (c) com aquecimento e (d) com aquecimento medido por câmera termográfica.	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Energias de ligação para algumas ligações químicas mais frequentes	47
Tabela 2 - Distribuição da radiação solar que atinge a superfície terrestre mostrando sua energia equivalente, irradiância e percentual.	49
Tabela 3 - Composição e informações sobre os ingredientes da tinta base	54
Tabela 4 - Distribuição (TiO_2 e verniz) nos sensores testados.	56
Tabela 5 - Formulação dos sensores termocrômicos reversíveis.	56
Tabela 6 - Matriz dos dados do planejamento experimental.	57
Tabela 7 - Valores do potencial zeta das formulações dos sensores.	69
Tabela 8 - Variação de cor (ΔE) após ensaios de intemperismo artificial.	70
Tabela 9 - Média (\bar{x}) e desvio padrão (S_x) dos (ΔE) e resultados dos sensores.	71
Tabela 10 - Análise da variância ANOVA para resposta (ΔE) na névoa salina.	72
Tabela 11 - Análise da variância ANOVA para resposta (ΔE) na fotodegradação.	76
Tabela 12 - Análise da variância ANOVA para resposta (ΔE) na termodegradação.	88
Tabela 13 - Variação de cor (ΔE) após ensaio de intemperismo natural.	92

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABS	Acrilonitrila butadieno estireno
ASTM	Sociedade americana para ensaios de materiais
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
BPA	Bisfenol A
CELESC	Centrais Elétricas de Santa Catarina
CL	Cristal líquido
DEC	Duração equivalente de interrupção por unidade consumidora
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
FEC	Frequência equivalente de interrupção por unidade consumidora
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
IPM	Incerteza-padrão da média
kV	Quilovolt (medida de tensão elétrica)
LAPPA	Laboratório de Processamento de Polímeros Avançados
m / m	Relação (razão) entre a massa do soluto e a massa da solução.
m / v	Proporção massa de soluto pelo volume da solução (g/ml ou kg/l)
pcm	Pé cúbico por minuto
P&D	Pesquisa e Desenvolvimento
PVC	Policloreto de vinila (IUPAC policloroeteno)
rpm	Rotações por minuto
RT- MPCM	Pigmento termocrômico microencapsulado;
Sx	Desvio padrão da amostra
TEF	Transferência eletrônica fotoinduzida
TGA	Análise termogravimétrica
TiO₂	Dióxido de titânio nano (P25)
UV / Vis	Ultravioleta / Visível
µm	Micrômetro
µV / °C	Microvolt por grau Celsius
ΔE	Variação de cor (Sistema CieLab)

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	7
1 INTRODUÇÃO	23
2.1 OBJETIVO GERAL	25
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
3 REFERENCIAL TEÓRICO	27
3.1 SETOR ELÉTRICO	27
3.2 SENSORES	31
3.2.1 Classificação dos sensores	33
3.2.1.1 – Sensores térmicos	34
3.2.1.2 – Sensores ópticos	35
3.2.1.3 – Quimiosensores	36
3.2.1.4 – Sensores de cristais líquidos	39
3.3 TERMOCROMISMO	40
3.4 PIGMENTO TERMOCRÔMICO MICROENCAPSULADO	44
3.5 COMPORTAMENTO DOS MATERIAIS ORGÂNICOS FRENTE À DEGRADAÇÃO TÉRMICA E POR ULTRAVIOLETA	47
4 MATERIAIS E MÉTODOS	53
4.1 MATERIAIS	54
4.1.1 Tinta base esmalte color amarela	54
4.1.2 Pigmento termocrômico de cor preta	54
4.1.3 Preparação da tinta termocrômica	54
4.1.4 Preparo dos substratos	55
4.1.5 Obtenção dos sensores térmicos	56
4.2 INSTRUMENTOS	57
4.3 MÉTODOS	58
4.3.1 Caracterização dos sensores térmicos:	58
4.3.2 Ensaio de intemperismo artificial	60
4.3.2.1 Ensaio de resistência à névoa salina	61
4.3.2.2 Ensaio de fotodegradação UV-A + UV-B	61
4.3.2.3 Ensaio de termodegradação	62
4.3.3 Ensaio de resistência ao intemperismo natural	63
4.3.4 Ensaio de ciclagem termocrômica	63
4.3.7.1 Ciclagem com resfriamento ar ambiente	63
4.3.7.2 Ciclagem com resfriamento por água ambiente	64
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS USADAS NOS SENSORES	65
5.1.1 Caracterização do pigmento termocrômico	65
5.1.2 Caracterização da tinta termocrômica (verde):	67

5.2 ANÁLISE DOS ENSAIOS DE INTEMPERISMO ARTIFICIAL	69
5.2.1 Análise do ensaio de resistência à névoa salina	71
5.2.2 Análise de ensaio de fotodegradação UV-A e UV-B	75
5.2.2.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR):	79
5.2.2.2 Espectroscopia da região do ultravioleta e visível (UV-Vis):	81
5.2.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	83
5.2.2.4 Análise termogravimétrica (TGA)	86
5.2.3 Análise de ensaio de termodegradação	88
5.3 ANÁLISE DO ENSAIO DE RESISTÊNCIA AO INTEMPERISMO NATURAL	91
5.4 ANÁLISE DE CICLAGEM E TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO DA COR	94
5.5 PROTÓTIPOS	97
6 CONCLUSÕES	99
REFERÊNCIAS	101

1 INTRODUÇÃO

A prestação do serviço de fornecimento de energia é um dos serviços mais desafiantes da sociedade moderna. Para que o consumidor disponha de energia no momento que aciona um interruptor ou conecta um aparelho elétrico na tomada é preciso que um vasto aparato composto por centenas de centrais geradoras, linhas de transmissão, subestações, linhas e transformadores de distribuição que devem permitir a transferência de energia, de forma contínua e sem interrupções (WHITE PAPER N°14, 2014 e BRAUNOVIC *et al.* 2006).

Os sistemas de distribuição de eletricidade contam com diversos componentes, os quais desempenham papéis importantes na passagem de corrente elétrica entre as superfícies de contato e na redução de perdas, de forma contínua e sem interrupções. Estes sistemas envolvem conexões elétricas entre circuitos, equipamentos e ramais. Entre fios e cabos de alumínio ou de cobre são instalados conectores do tipo cunha usando-se ferramentas de impacto apropriadas, com detonação de cartuchos de carga explosiva. (BRAUNOVIC *et al.* 2006 e CELESC, 2006).

O uso inadequado das ferramentas, ocasionando mau contato, e processos de corrosão, deposição de materiais particulados podem ocasionar sobreaquecimento nas conexões, que refletem um aumento das perdas e interrupções no fornecimento de energia elétrica, por consequência ocorre um comprometimento da qualidade dos serviços prestados e indicadores de desempenho de Frequência Equivalente de Interrupção por Unidade Consumidora (FEC) e Duração Equivalente de Interrupção por Unidade Consumidora (DEC). Em decorrência prejudica os padrões e parâmetros estabelecidos pela Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), sob pena de pesadas multas (ANEEL, 2016; BRAUNOVIC *et al.*, 2006; PELIZZARI *et al.*, 2006 e REVIE, 2011).

A fim de obter um melhor diagnóstico sobre a gestão da qualidade por parte das distribuidoras, a ANEEL exige que as concessionárias reportem os tempos médios de atendimento de forma segmentada, em três categorias, preparação, deslocamento e execução (ANEEL, 2016).

Porém, tempo de execução que compreende entre o instante em que a equipe chega ao local da ocorrência até o restabelecimento do fornecimento, depende da natureza da ocorrência, da qualidade das informações recebidas previamente sobre o defeito que gerou a ocorrência, e dos procedimentos utilizados para solucionar o problema, isto nem sempre é fácil, já que nem sempre os pontos específicos das

falhas são rapidamente identificados, devido a dificuldades na sua localização e/ou reparação. Em estudo relatado, Braunovic e colaboradores mostraram a importância da pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais e dispositivos que facilitem a identificação desses pontos de aquecimentos são necessários, não dependendo somente da inspeção da câmera termográfica (BRAUNOVIC *et al.* 2006).

Diante desse contexto, a identificação de sobreaquecimento em componentes dos sistemas de eletricidade é de grande interesse para as concessionárias, pois indicam pontos de possíveis falhas e interrupções no fornecimento de energia elétrica, como também prever manutenção preventiva e rápida (PELIZZARI *et al.*, 2006 e BRAUNOVIC *et al.*, 2006).

Atualmente, a detecção de sobreaquecimentos em componentes do sistema elétrico é realizada com base em diferentes mecanismos de transmissão de sinal. Um deles é a inspeção por câmeras termovisoras, os quais medem a radiação infravermelha emitida, são dependentes de parâmetros de regulagem *in loco*, o que exige habilidade do operador e posterior interpretação dos dados por pessoal especializado, e de condições climáticas, pois em dias com muita claridade ou dias chuvosos comprometem a correta identificação do componente com falha (CESCONETTO 2017; PELIZZARI *et al.*, 2006 e REVIE, 2011).

Novas tecnologias têm sido desenvolvidas e utilizadas no monitoramento e detecção de pontos quentes, destacando-se o uso de sensores que utilizam materiais termosensíveis, pois produzem resposta óptica de fácil visualização. (CESCONETTO 2017).

Neste sentido, foi desenvolvido um sensor de temperatura utilizando um revestimento termocrômico na forma de tinta esmalte com resina alquídica dopada com pigmento termocrômico reversível de baixo custo. Para identificação a “olho nu” de pontos com aquecimento anormal de forma direta, sem a necessidade de utilização de câmeras termográficas ou equipamentos auxiliares para a manutenção preventiva da rede de distribuição elétrica.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolvimento de sensores térmicos a base de compostos termocrômicos de baixo custo para identificação a “olho nu” de pontos com aquecimento anormal de forma direta, sem a necessidade de utilização de câmeras termográficas ou equipamentos auxiliares para a manutenção preventiva da rede de distribuição elétrica.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para atingir o objetivo proposto acima, os seguintes objetivos específicos foram alvos deste estudo:

- Estudar o protótipo do sensor térmico para utilização em equipamentos elétricos;
- Estabelecer procedimentos de incorporação de aditivos (estabilizantes, adsorvedores, etc.) em misturas dos compostos termocrômicos;
- Verificar a estabilidade da mistura termocrômica por potencial zeta;
- Avaliar o desempenho dos sensores selecionados quanto ao intemperismo artificial, intemperismo natural, ciclagem termocrômica e à temperatura de transição da cor.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 SETOR ELÉTRICO

Visando manter a qualidade na prestação do serviço público de distribuição de energia elétrica, a ANEEL exige que as distribuidoras mantenham um padrão de continuidade e, para tal, edita limites para os indicadores coletivos de continuidade, DEC (Duração Equivalente de Interrupção por Unidade Consumidora) e FEC (Frequência Equivalente de Interrupção por Unidade Consumidora) (ANEEL, 2016).

Com base no DEC e FEC, anualmente é publicado o Indicador de Desempenho Global de Continuidade, que visa comparar o desempenho de uma distribuidora em relação às demais empresas do país. O indicador permite avaliar o nível da continuidade da distribuidora (valores apurados de duração e frequência de interrupções) em relação aos limites estabelecidos para a sua área de concessão (limites determinados pelas resoluções autorizativas da ANEEL) (ANEEL, 2016).

Neste contexto muitas empresas investiram na melhoria desses indicadores, ou seja, investiram no aumento da confiabilidade do sistema. Com relação ao DEC, que indica o tempo de interrupção, muitos estudos foram realizados principalmente na área de recomposição de sistemas, porém, seria mais vantajoso que a recomposição não precisasse ocorrer, ou seja, que o sistema não fosse interrompido ou que somente ocorressem interrupções planejadas, para a manutenção (ANEEL, 2016).

Com o objetivo de diminuir as interrupções não programadas, que são causadas principalmente por falhas no sistema e, com isso, melhorar o indicador FEC, o conceito de manutenção preditiva obteve grande destaque entre as concessionárias de energia, que são as empresas que possuem o direito de atuar no sistema elétrico brasileiro. Esse conceito, basicamente, consiste no monitoramento de máquinas e equipamentos de forma a obter dados que demonstrem que o mesmo está prestes a apresentar falha ou mau funcionamento. Com isso, é possível maximizar o tempo de utilização de máquinas e equipamentos diminuindo consideravelmente o risco de que os mesmos falhem durante a sua operação (ANEEL, 2016).

Os sistemas de distribuição de eletricidade contam com diversos componentes que devem permitir a transferência de energia, de forma contínua e sem interrupções. Estes sistemas envolvem condutores de eletricidade, transformadores, chaves seccionadoras, conectores do tipo

cunha, conforme mostrado na figura 1, e isoladores, os quais desempenham importante papel no funcionamento do sistema (ANEEL, 2016).

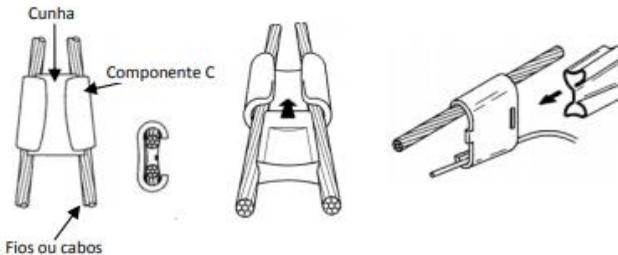
Figura 1- Imagens de conectores tipo cunha com diferentes materiais: (a) liga especial de alumínio, (b) liga de cobre e (c) cobre estanhado.



Fonte: CELESC, 2006 e JOARP, 2015.

Embora estes componentes satisfaçam as regulamentações técnicas para um bom desempenho, não estão isentos de falhas. Não é incomum problemas causados por montagens inadequadas (figura 2), envelhecimento dos componentes, depósitos de poluentes, e oxidações, o que levam a rupturas dielétricas ou correntes de fuga (OLDONI, 2009).

Figura 2 – Imagens de conectores cunha, identificação dos componentes e montagem correta.



Fonte: CELESC, 2006.

Quando estes componentes falham, o sistema de proteção da rede elétrica retira esta rede de operação restringindo o fornecimento de energia, o que prejudica seus indicadores de desempenho (FEC e DEC). Na sequência a concessionária é acionada para proceder a manutenção da rede elétrica e restaurar o fornecimento. Porém, isto nem sempre é fácil, já que nem sempre os pontos específicos das falhas são

rapidamente identificados, devido a dificuldades na sua localização e/ou reparação. Isso mostra que a pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais e dispositivos que facilitem a identificação desses pontos são necessários (OLDONI, 2009).

Atualmente a identificação dos pontos quentes em diferentes conectores é feita através de medições diretas e indiretas da temperatura com uso de câmeras termográficas, figura 3, termopares ou simplesmente inspeção visual (MCGRATH *et al.*, 2013).

Figura 3 - Câmera termográfica de modelo FLIR T620.



Fonte: FLIR, 2019

As medições diretas atuais utilizam termopares, detectores de resistência à temperatura e termômetros. O uso de extensa fiação, equipamentos, softwares e pessoal especializado, tornam esse processo caro e não viáveis como forma de manutenção preventiva. E dados coletados são transportados para um centro de aquisição e processamento (MCGRATH *et al.*, 2013).

O exame visual periódico das características principais das chaves seccionadoras em serviço, sem qualquer espécie de desmontagem é geralmente feita, observando-se a conexão dos contatos e a poluição das partes isolantes, corrosões, etc. Compreendendo também as operações de lubrificação e limpeza das partes que podem ser acessadas com a seccionadora em serviço, sendo difícil essa manutenção e somente inspeção visual não é possível prever o sobreaquecimento da peça (MCGRATH *et al.*, 2013).

No método indireto através de termovisores que medem a radiação emitida, o inconveniente está relacionado com valores de emissividade inadequado acarretando diagnóstico incorreto, ver figura 4. A variação de corrente de carga e componentes de pequena dimensão tornam difíceis a inspeção, além de equipamento de alto custo e a interpretação dos dados serem realizados por pessoal especializado. Tudo isto dificulta o seu emprego de forma direta e intensiva, sendo selecionados somente pontos críticos para avaliação de possíveis defeitos (MCGRATH *et al.*, 2013; AKISHINO, 2014)

Figura 4 - Possíveis problemas pelo uso de termovisores.



Fonte: AKISHINO, 2014.

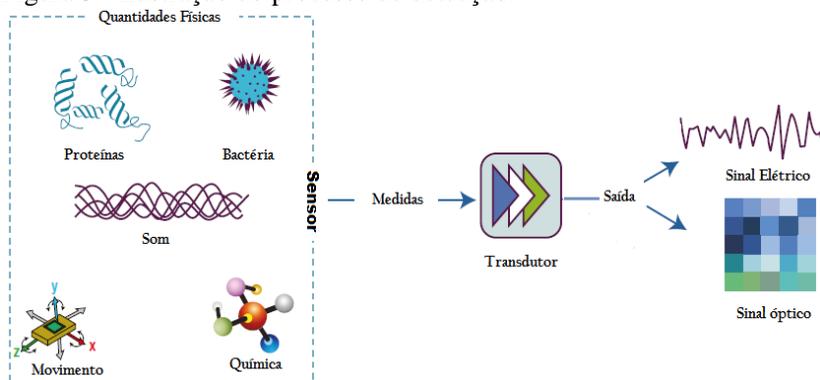
A possibilidade de aplicação desses sensores no sistema de distribuição permitirá manutenções planejadas (manutenção preventiva), de acordo com a real condição de uso e/ou estado de degradação do componente. Considerando que o sensor ajudará identificar o problema no conector antes do defeito, podemos afirmar que o electricista poderá aproveitar a preparação e o deslocamento da equipe para sanar problemas de forma preventiva.

Por fim, reforçamos que os produtos poderão ser utilizados não somente para as necessidades das distribuidoras de energia elétrica que constantemente demonstram preocupação com a eficiência e qualidade dos serviços prestados, dos indicadores coletivos de continuidade (DEC) e (FEC), mas também por outras empresas que tenham necessidade de indicação da temperatura em seus componentes elétricos e eletrônicos.

3.2 SENSORES

Sensores são dispositivos usados para medir ou detectar uma variedade de quantidades físicas, químicas e biológicas, incluindo proteínas, bactérias, gases, intensidade de luz, movimento, posição, som entre outros. As medições do sensor são convertidas por um transdutor em um sinal que representa a quantidade de interesse da medida como mostra a figura 5. Resumindo, um sensor é um dispositivo que recebe e responde a um sinal ou estímulo, ou seja, um conversor de energia (MCGRATH *et al.*, 2013).

Figura 5 - Ilustração do processo de detecção.



Fonte: MCGRATH *et al.*, 2013.

Pode-se entender que um sensor é um conversor de energia. A transferência de energia ocorre a partir do objeto de medição para o sensor, que por sua vez, transforma e transmite a informação também em forma de energia (FRADEN, 2010).

Baseado nessas definições a figura 6 ilustra o fluxo de funcionamento de um sensor.

Figura 6 - Ilustração do fluxo de funcionamento de um sensor.



Fonte: CESCONETTO *et al.*, 2017.

Quando um sensor de temperatura está em contato com um objeto aquecido, ocorre transferência de calor por condução e um elemento de detecção aquece e transmite a informação sob a forma de um sinal de saída. Um sensor pode ser construído com uma extensa variedade de materiais e empregar diversas técnicas de detecção e de resposta. (FRADEN, 2010).

Os sensores são divididos em naturais e artificiais. Dentro dos naturais temos aqueles encontrados em organismos vivos, geralmente respondem com sinais, tendo um caráter eletroquímico; isto é, a sua natureza baseia-se no transporte de íons. Nos artificiais, as informações são transmitidas e processadas de forma elétrica, no entanto, através do transporte de elétrons. Os sensores que são usados em sistemas artificiais devem falar o mesmo idioma que os dispositivos com os quais eles estão interligados. Esta linguagem é elétrica em sua natureza e um sensor artificial deve ser capaz de responder com sinais onde a informação é transportada por deslocamento de elétrons, ao invés de íons. Assim, deve ser possível conectar um sensor a um sistema eletrônico através de fios elétricos, invés de uma solução eletroquímica ou uma fibra nervosa (MCGRATH *et al.*, 2013).

Um sensor tem o objetivo de responder a algum tipo de propriedade física de entrada (estímulo) e convertê-lo em um sinal elétrico que é compatível com os circuitos eletrônicos. Podemos dizer que um sensor é um tradutor de um valor geralmente não elétrico em um valor elétrico. Portanto, um sensor possui propriedades de entrada (de qualquer tipo) e propriedades de saída elétrica (MCGRATH *et al.*, 2013).

Independentemente do que se queira medir, sempre terá uma transferência de energia do objeto de medição para o sensor. O termo sensor deve ser distinguido do termo transdutor. O último converte um tipo de energia em outra, enquanto o primeiro converte qualquer forma de energia em energia elétrica. Um exemplo de um transdutor é o alto-falante que converte um sinal elétrico em um campo magnético variável e posteriormente em ondas acústicas. Transdutores podem ser partes de sensores complexos. Por exemplo, um sensor químico pode ter uma parte que converte energia de uma reação química em calor (transdutor) e outra parte, uma pilha termoelétrica, que converte calor em um sinal elétrico. A combinação dos dois faz um sensor químico – um dispositivo que produz um sinal elétrico em resposta a uma reação química. Nesse exemplo, um sensor químico é um sensor complexo composto de um transdutor e outro sensor (calor). Isso sugere que muitos sensores

incorporam pelo menos um sensor do tipo direto e uma série de transdutores (FRADEN, 2010).

Os sensores diretos são aqueles que empregam efeitos físicos que fazem uma conversão direta de energia em geração ou modificação de sinal elétrico. Um sensor não funciona sozinho, este é sempre uma parte integrante de um grande sistema que pode incorporar muitos outros detectores, processadores de sinal, dispositivos de memória, entre outros. Um sensor é sempre parte de algum tipo de sistema de aquisição de dados. Muitas vezes, esse sistema pode ser parte de um sistema de controle maior que inclui vários mecanismos de resposta. Geralmente, o sinal de entrada do sensor (estímulo) pode ter quase todas as possíveis naturezas químicas ou físicas, entre essas, fluxo de luz, temperatura, pressão, vibração, posição, velocidades, entre outras (FRADEN, 2010).

3.2.1 Classificação dos sensores

A classificação dos sensores é muito variável e vai desde os muito simples aos mais complexos. Os sensores podem ser de dois tipos: passivo e ativo. Um sensor passivo não necessita de qualquer fonte de energia adicional e gera diretamente um sinal elétrico em resposta para um estímulo externo, ou seja, a energia do estímulo de entrada é convertida pelo sensor no sinal de saída. Exemplos são os termopares, fotodiodo e sensor piezelétrico (MCGRATH *et al.*, 2013).

Muitos dos sensores passivos são sensores diretos conforme definido anteriormente. Os sensores ativos requerem uma energia externa para sua operação que é chamado de um sinal de excitação que é modificado pelo sensor para produzir o sinal de saída. Os sensores ativos são muitas vezes chamados de paramétricos por que suas próprias propriedades mudam em resposta a um efeito externo e essas propriedades podem ser posteriormente convertidas em sinais elétricos (FRADEN, 2010).

Os sensores podem ser classificados em relação à referência em absoluto e relativo. Um sensor absoluto detecta um estímulo em referência a uma escala física absoluta independente das condições de medição, enquanto um sensor relativo produz um sinal que se relaciona com algum caso especial. Um exemplo de um sensor absoluto é um termistor: um resistor sensível a temperatura em que sua resistência elétrica é diretamente relacionada à escala de temperatura absoluta de Kelvin. Um exemplo de sensor relativo é o termopar que produz uma tensão elétrica que é função do gradiente de temperatura através dos fios do termopar. Assim, um sinal de saída do termopar não pode estar

relacionado a nenhuma temperatura específica sem referenciar uma linha de base conhecida. Outro exemplo de sensores absolutos e relativos é o sensor de pressão. Um sensor de pressão absoluto produz sinal em referência ao vácuo – um zero absoluto na escala de pressão, já um sensor de pressão relativo produz um sinal em relação à base de linha selecionado que não é a pressão zero, por exemplo, a pressão atmosférica (MCGRATH *et al.*, 2013 e FRADEN, 2010).

3.2.1.1 – Sensores térmicos

Os sensores térmicos dão um resultado de saída proporcional à temperatura. Muitos sensores de temperatura têm um coeficiente de temperatura positivo (desejado), significando que a saída desse sensor aumenta na medida em que aumenta a temperatura, porém muitos sensores têm um coeficiente de temperatura negativa, significando que a saída diminui com o aumento da temperatura. Muitos sistemas de controle requerem sensores de temperatura, e alguns tipos serão discutidos a seguir (FRADEN, 2010).

Termopar:

Foram desenvolvidos a mais de 100 anos atrás e são utilizados particularmente em situações de altas temperaturas. O termopar é baseado no efeito Seebeck, um fenômeno em que uma tensão proporcional à temperatura pode ser produzida a partir de um circuito constituído por dois fios metálicos de diferentes metais na extremidade de detecção. Uma tensão é criada quando há um gradiente de temperatura entre o elemento do sensor quente e o elemento de referência frio. Por exemplo, um termopar feito de ferro e uma liga (constantan) geram uma tensão de aproximadamente $63 \mu\text{V} / ^\circ\text{C}$. Em cada extremidade dos diferentes fios, produz uma tensão, assim a tensão líquida que é a diferença entre as tensões de junção (FRADEN, 2010).

Sensor de temperatura bimetálico:

Consiste em uma tira metálica em uma espiral. A tira bimetálica é um laminado de dois metais com diferentes coeficientes de expansão térmica. À medida que a temperatura aumenta, o metal no interior se expande mais do que o metal no exterior, e a espiral tende a endireitar-se. Esses sensores são tipicamente usados para controle liga/desliga como em um termostato doméstico onde um interruptor de mercúrio é movido de liga para desliga. Uma vantagem distinta deste sistema é que

a saída do interruptor pode ser usada diretamente sem condicionamento de sinal adicional (FRADEN, 2010).

Termistor:

É um dispositivo de dois terminais que altera a resistência com a temperatura. São fabricados de material semicondutor baseado em óxido e encontrados em uma variedade de tamanhos e formas. Termístores são não lineares, portanto, eles geralmente não são usados para uma leitura de temperatura precisa e sim para indicar uma mudança de temperatura, como no caso de um superaquecimento. Além disso, muitos termístores têm um coeficiente de temperatura negativa, que significa que a resistência diminui com o aumento da temperatura. A grande vantagem desse dispositivo é sua alta sensibilidade. Uma pequena mudança na temperatura pode produzir uma grande mudança na resistência (FRADEN, 2010).

Sensor de silício:

Esses sensores são feitos de silício, um semicondutor que é usado como material base para muitos microprocessadores eletrônicos. Nesse caso o sensor pode ser integrado juntamente durante o processo de fabricação dos dispositivos eletrônicos. Esses tipos de sensores podem ter sua própria memória, podem ter saída direta para dispositivos e podem converter sinais para leituras de temperaturas sem equipamento extra (FRADEN, 2010).

Termômetro de radiação:

Toda substância e objetos emitem radiação térmica quando sua temperatura é maior que o zero absoluto (0 K ou $-273,15\text{ }^{\circ}\text{C}$). Há uma relação entre temperatura e energia de radiação emitida que pode ser usada para calcular a temperatura da superfície do objeto. Nesse tipo de sensor, a temperatura de radiação é usada principalmente a uma distância do objeto de interesse e torna-se muito útil para medições de objetos difíceis de alcançar. Exemplo desses é uma câmera infravermelha, que mede comprimentos de ondas infravermelhas que emitem de um objeto (FRADEN, 2010).

3.2.1.2 – Sensores ópticos

Esse tipo de sensor funciona através da detecção de ondas ou fótons de luz, incluindo luz nas regiões espectrais do visível, infravermelho e ultravioleta (UV). Eles operam medindo uma mudança

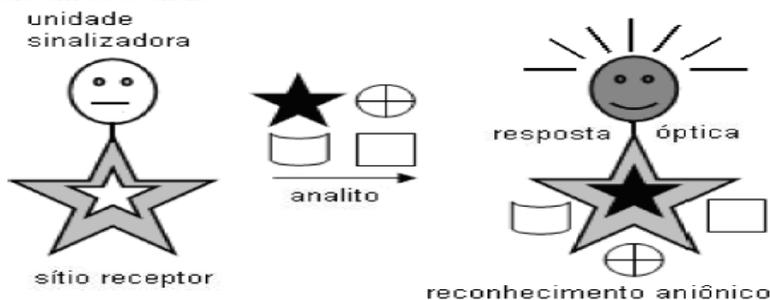
na intensidade da luz relacionada à emissão ou absorção de luz por uma quantidade de interesse. Eles podem medir mudanças de fase que ocorrem em feixes de luz devido à interação ou efeitos de interferência. Sensores baseados nesse princípio são comumente usados em portas e portões automatizados para garantir que nenhum obstáculo esteja presente em seu caminho de abertura (FRADEN, 2010).

São frequentemente utilizados em aplicações industriais para medição de níveis de líquidos em tanques ou na linha de produção para detectar a presença ou não de objetos. Os tipos mais comuns de sensores ópticos são o fotodetector, infravermelho, fibra óptica e os interferômetros (FRADEN, 2010).

3.2.1.3 – Quimiosensores

Quimiosensores são moléculas ou sistemas supramoleculares com capacidade para sinalizar a presença de outras substâncias ou de energia no meio. Para que um quimiosensor sinalize esta presença é necessário que o mesmo possua um sítio receptor, ao qual o analito deva se ligar e uma unidade que sinalize a presença do analito ligado, como por exemplo, grupos cromóforos, fluoróforos ou um centro ativo redox. A figura 7 faz uma representação genérica (DIMER *et al.*, 2008).

Figura 7 - Representação geral para um quimiossensor óptico seletivo para um dado analito.

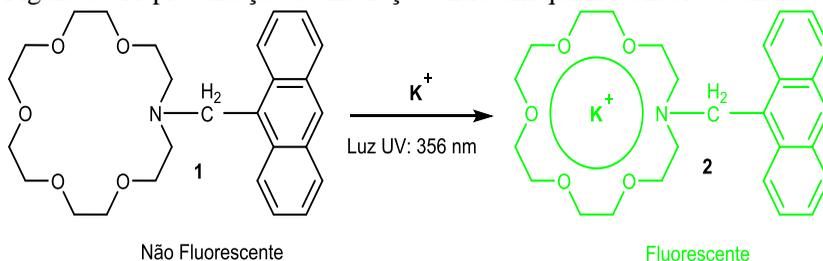


Fonte: DIMER *et al.*, 2008

Desta forma, a associação do analito ao sítio de ligação provoca uma perturbação no microambiente do sensor, que se traduz em mudanças nas propriedades da unidade de sinalização. Assim, se esta unidade de sinalização for um grupo cromóforo, a associação do analito ao sítio de ligação provoca uma perturbação no microambiente do

sensor que é indicada pela mudança de coloração devido à alteração das propriedades físicas da unidade sinalizadora, figura 8 (WARDLE, 2009).

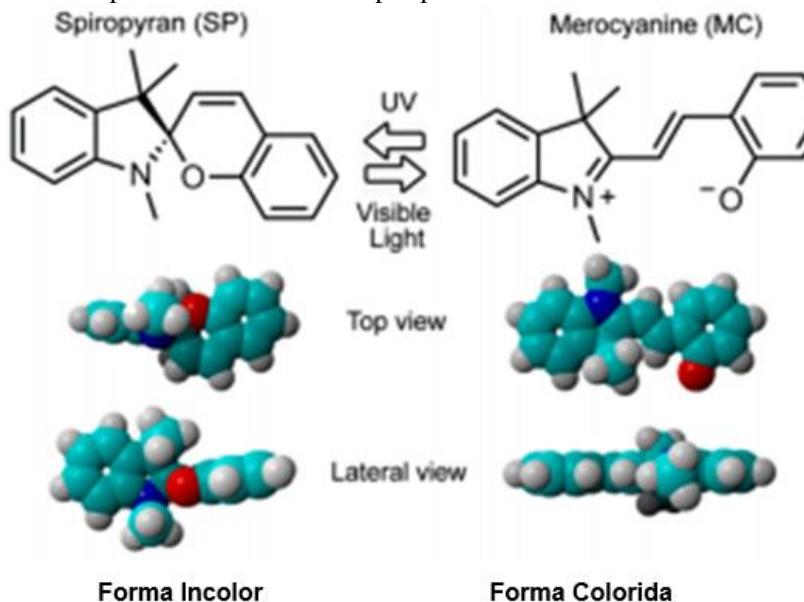
Figura 8 - Representação de interação entre um quimiossensor e o analito



Fonte: WARDLE, 2009

Os espiropiranos, constituem uma família de cromóforos conhecida por suas propriedades foto-, termo- e mais recentemente mecanocromicas, tem sido foco de muitos estudos por suas propriedades fotocromicas e termocromicas (BROWN, G. H., 1971; GUGLIELMETTI, R., 2003), em solução e, mais recentemente em polímeros sólidos (SMETS, G., 1971; DONATI, F. *et al.*, 2008; RADU, A. *et al.*, 2009; SCHEDERLEIN, H. *et al.*, 2013; MONIRUZZAMAN, M. *et al.*, 2007). Sua modificação estrutural relativamente fácil permite o controle de sua característica fotodinâmica em diferentes mídias (FEENEY, M.J. *et al.*, 2018; LI, X. *et al.*, 2004; SAMANTA, D. *et al.*, 2018) A diferença considerável nas propriedades físico-químicas dos espiropiranos entre a forma inicial e a fotoinduzida também é interessante (CUI, L. *et al.*, 2018; BYRNE, R. *et al.*, 2008; CRANO, J.C. *et al.*, 2002). Estas moléculas podem sofrer clivagem heterolítica da ligação C-O na forma espiro, resultando em uma abertura na forma zwitteriônica da merocianina, figura 9 (BERKOVIC, G. *et al.*, 2000).

Figura 9 - Equilíbrio básico entre as espécies espiropirano e merocianina de uma espécie não substituída espiropirano



Fonte: DUARTE *et al.*, 2020.

A forma espiro ortogonal não absorve a luz visível e é convertida em planar na forma de merocianina colorida por excitação sob luz ultravioleta. A transformação estrutural do espiropirano em merocianina é acompanhado por aumento da polaridade e a forma inicial é regenerada por absorção na região visual ou térmica (LEVITUS, M. *et al.*, 1997; BLETZ, M. *et al.*, 2002; CASADES, I. *et al.*, 2000).

São vários os mecanismos pelos quais a alteração no sinal óptico ocorre, como por exemplo, na ligação do ânion ao sítio receptor, podendo resultar de transferência de carga, transferência eletrônica fotoinduzida (TEF), transferência de energia de ressonância de fluorescência (TERF) ou de mudanças no microambiente do quimiossensor, como alteração do pH, alterações estruturais (corantes orgânicos) ou mudanças de fases anisotrópicas com o aumento da temperatura (cristais líquidos) (WARDLE, 2009).

3.2.1.4 – Sensores de cristais líquidos

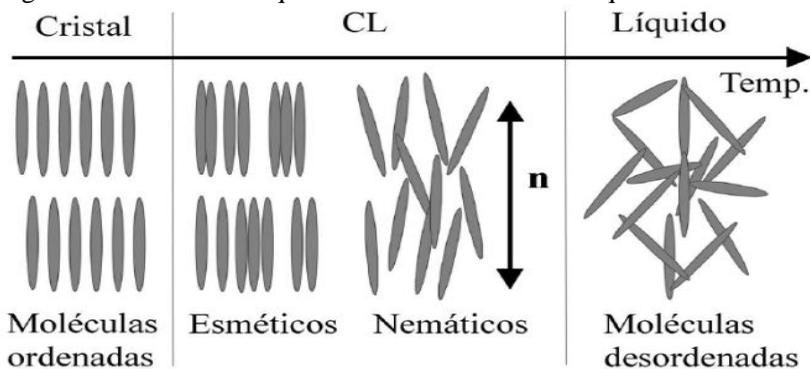
Um sensor pode ser construído com uma extensa variedade de materiais e empregar diversas técnicas de detecção e de resposta. Quando um sensor de temperatura está em contato com um objeto aquecido, ocorre transferência de calor por condução e um elemento de detecção aquece e transmite a informação sob a forma de um sinal de saída (FRADEN, 2010). Diversos setores, assim como de transporte, controle, automotiva, energia, medicina, alimentos, etc., estão se beneficiando da incorporação de sensores de temperatura. O uso de quimiossensores termosensíveis, que apresentam fenômenos crômicos, mudança de coloração, tem sido uma das opções. Dentre os muitos quimiossensores existentes, os cristais líquidos (CL) tornaram-se um material promissor para aplicações como sensores térmicos. Algumas espécies de CL são termotrópicas, isto é, eles exibem um conjunto de transições de fase com o aumento da temperatura (FRADEN, 2010).

Cristais líquidos encontraram um lugar importante na vida moderna, podendo ser vistos em aplicações comuns, tais como em relógios, telas de computadores, televisores, celulares, calculadoras, entre outras, quanto em aplicações mais exigentes, como moduladores de luz espaciais, lasers e sensores. Os cristais líquidos ocupam uma posição chave devido ao consumo de energia ser muito pequeno quando este muda seu estado sobre uma influência externa assim como temperatura, campo elétrico, tensão mecânica (LEV, 2011).

Cristal líquido é um termo usado para descrever materiais que possuem um grau de ordem molecular intermediária entre a fase sólida (ordenada) e a fase líquida (desordenada) e nesta fase intermediária as moléculas são livres para se movimentarem como se fossem um líquido, mas tendem a permanecer orientadas em uma direção preferencial semelhante à de um sólido cristalino, porém não tão perfeita, conforme apresentado na figura 10. As moléculas do cristal líquido ficam mais tempo alinhadas na direção de orientação (vetor n) do que nas outras direções (BECHTOLD, 2005).

Resumindo, os cristais líquidos apresentam a fluidez característica dos líquidos e as propriedades reservadas aos sólidos cristalinos, isto é, a anisotropia (propriedades dependem da direção em que são medidas) em suas propriedades óticas, elétricas e magnéticas. Devido a essas propriedades anisotrópicas, os cristais líquidos possuem importantes aplicações tecnológicas (BECHTOLD, 2005).

Figura 10 - Mesofases líquido-cristalina dos cristais líquidos.



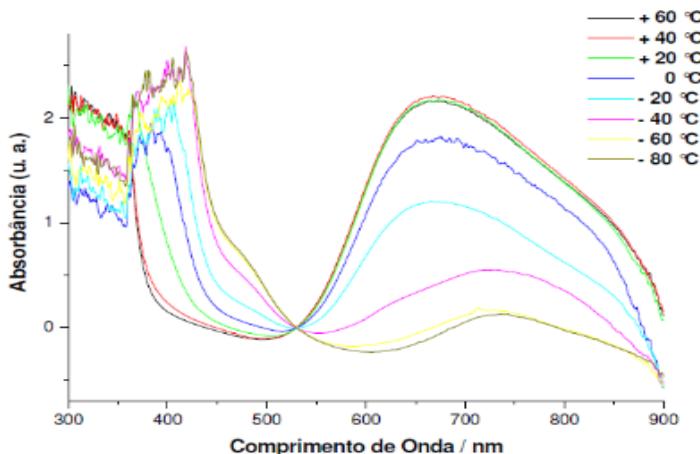
Fonte: BECHTOLD, 2005.

3.3 TERMOCROMISMO

É a mudança na coloração de um composto provocada pela alteração da temperatura, podendo ser observada tanto em compostos orgânicos quanto inorgânicos. De acordo com Freitas (2008) a termocromia em compostos inorgânicos pode ocorrer, dentre outros motivos, por variações na esfera de coordenação do composto, bem como por reações reversíveis. Há ainda a possibilidade de mudanças na geometria molecular. Já nos orgânicos podem ocorrer devido a reações químicas reversíveis, rearranjos moleculares ou mudanças conformacionais (AKISHINO, 2014).

Ao estudar o comportamento de complexos alcóxido de vanádio, Freitas (2008) mostrou por meio da espectroscopia de absorção molecular a variação dos comprimentos de onda absorvidos por um complexo termocrômico de vanádio em diferentes temperaturas. O espectro obtido pelo grupo de pesquisa é apresentado a seguir na figura 11.

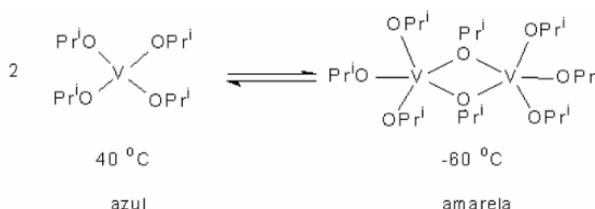
Figura 11 - Espectros eletrônicos de alcóxidos de Vanádio (IV).



Fonte: FREITAS, 2008.

No caso estudado, o grupo de pesquisa acredita que a mudança de coloração ocorra por um mecanismo em equilíbrio de agregação: quando em temperaturas mais baixas, o complexo em estudo possui uma estrutura binucleada, enquanto em temperaturas mais elevadas, o complexo forma uma estrutura com apenas um núcleo metálico. Na figura 12, a primeira estrutura possui coloração amarelada e a segunda, azulada. (FREITAS, 2008).

Figura 12 - Mecanismo proposto para a resposta termocrômica.



Fonte: FREITAS, 2008.

Em estudo recente Dal-Bó *et al.*, (2020), sintetizaram e caracterizaram nanoestruturas de dióxido de vanádio com propriedades termocrômicas obtidas por método hidrotermal, favorecendo uma redução em 22% na temperatura do MIT (transição metal-isolante)

usando o precursor pentóxido de vanádio, indicando possível dopagem na estrutura com efeitos de menores tamanhos de cristalitos em formas de barras. Os resultados obtidos neste trabalho mostraram uma perspectiva favorável à redução da temperatura de transição do VO₂ para temperaturas próximas à temperatura ambiente, demonstrando assim sua aplicação potencial em materiais como sensores termocrômicos e/ou janelas inteligentes. (DUARTE *et al.*, 2020).

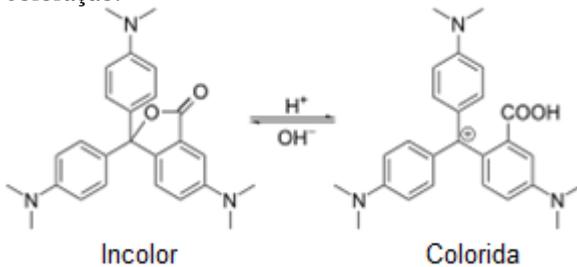
Os compostos termocrômicos podem ser divididos em diferentes classes, dentre as quais alguns exemplos são os cristais líquidos e os corantes leucos. Os primeiros são fluidos cuja organização das moléculas encontra-se em uma fase intermediária entre o estado sólido e o líquido. Os cristais líquidos frequentemente são ditos em mesofase e as moléculas, mesógenos. Podem ser divididos em três classificações: esméticos, nemáticos e colestéricos. Os nemáticos têm por característica que seus mesógenos são orientados em relação à direção de um eixo comum, denominados diretor. Entretanto, o posicionamento de um mesógeno em relação ao outro não apresenta regularidade. Já os esméticos têm sua organização em camadas bem determinadas, porém dentro da mesma camada, as posições dos mesógenos não apresentam regularidade. Os colestéricos apresentam uma organização semelhante à dos nemáticos, entretanto também apresentam uma organização em maior escala: os mesógenos estão arranjados formando macroestruturas helicoidais. Neste caso, as moléculas apresentam centros quirais, o que favorece interações intermoleculares de forma a “torcer” a macroestrutura, gerando a hélice. Mudanças na conformação da hélice podem provocar diferenças no espalhamento e reflexão de uma radiação que incida sobre o cristal líquido. Essa alteração pode ser causada pela temperatura, resultando na reflexão de diferentes comprimentos de onda. Se a radiação incidente for na faixa do visível, o aquecimento pode resultar na reflexão de diferentes cores. Este princípio está presente em diversos materiais que são utilizados em nosso dia a dia, como nos displays de celulares, computadores, laptops, televisores, relógios digitais, etc. Nestes dispositivos, a mudança de temperatura é controlada e ocasionada pela corrente elétrica (ELY, 2007).

Os corantes leuco são definidos como um corante que apresenta duas formas, uma colorida e uma incolor. Frequentemente, refere-se a este composto como cromogênico. Para um composto orgânico apresentar coloração, em sua estrutura devem estar presentes insaturações conjugadas. A radiação eletromagnética que incide sobre as ligações fornece energia para os elétrons, que estão no estado fundamental, levando-os para o estado excitado. Durante a relaxação, a

energia que foi absorvida é liberada. Se a energia absorvida corresponder a um comprimento de onda na faixa do visível, a molécula apresentará cor. Entretanto, a cor observada é a complementar à absorvida.

Diversas moléculas apresentam várias insaturações, sem no entanto possuírem coloração. Este fato se deve a algum grupo na molécula que impeça a conjugação destas ligações. Por vezes, esta pode ser obtida pela variação de parâmetros como pH, temperatura, mudanças conformacionais e reações reversíveis. Muitos corantes se apresentam na forma leuco em determinado pH, e em outro, possuem coloração. Um exemplo de corante leuco é a lactona cristal violeta, cuja estrutura está representada na figura 13 (ZHU *et al.*, 2005).

Figura 13 - Representação do equilíbrio ácido-base da lactona cristal violeta. O éster é a forma leuco e o ácido carboxílico apresenta coloração.



Fonte: ZHU *et al.*, 2005.

O grupo éster impede a conjugação, entretanto em meio ácido, há a formação de uma carboxila. A nova estrutura apresenta a conjugação das insaturações, produzindo um efeito visual corado. O efeito é revertido pela neutralização do meio ácido. As propriedades dos compostos termocrômicos são atraentes para diversos tipos de indústrias e esses compostos passaram a ser bastante utilizados para inovar a aparência de produtos rotineiros, como cerâmicas, camisetas, canecas e brinquedos. Freitas (2008) menciona as janelas inteligentes, nas quais um gel contendo pigmento termocrômico é aplicado entre duas camadas de vidro. À medida que a temperatura interna do recinto que contém a janela aumenta, o pigmento presente no gel escurece, diminuindo a incidência de radiação eletromagnética para o interior, provocando o resfriamento. À medida que o recinto esfria, o pigmento retorna à forma transparente, permitindo a incidência de radiação para o interior

do recinto. Além destas aplicações outras ainda podem ser citadas, PIPPI (2010) relatou a utilização destes compostos na indústria têxtil, como a Hypercolor nos anos 1980, inovou as camisetas ao utilizar estes pigmentos para produzir novos efeitos visuais. Cita também os termômetros em “tiras”, que eram materiais impregnados de pigmento termocrômico. Uma vez que entrassem em contato com a pele, acima de 37°C, mudavam de coloração, indicando febre. Entretanto, para se utilizar os pigmentos termocrômicos, tecnologias adicionais são necessárias: a microencapsulação (FREITAS, 2008 e PIPPI, 2010).

3.4 PIGMENTO TERMOCRÔMICO MICROENCAPSULADO

Os pigmentos termocrômicos compostos consistem em três componentes: um corante com pH sensível, um doador de prótons que atua como revelador da cor e um co-solvente hidrofóbico e não volátil. Para alcançar o efeito desejado, os componentes são misturados em proporções específicas e geralmente encapsulados para proteger o sistema em subsequentes aplicativos (AITKEN *et al.*, 1996).

Os corantes sensíveis ao pH, chamados de corantes leuco ou formadores de cor, comumente usados pertencem à classe da espirolactona, incluindo os diarilftaleto ou fluoranos. A abertura do anel das lactonas incolores sob protonação pelo (revelador de cor) ácido fraco forma a fase colorida. Muitos compostos foram reivindicados para uso como revelador de cor, incluindo parabenos, 1,2,3-triazóis, tolueno sulfonilureias, salicilatos de zinco, mas especialmente fenóis, como Bisfenol S e Bisfenol A. Desses, o Bisfenol A (BPA) tornou-se a opção tecno-comercial porque desenvolve cores vivas e alterações de alto contraste (BURKINSHAW *et al.*, 1999).

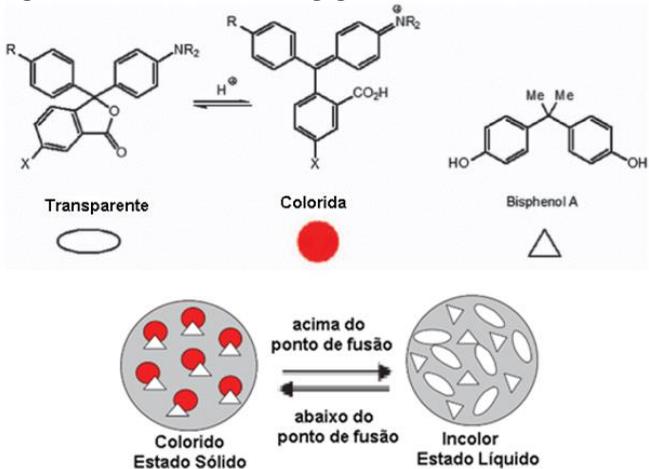
Os co-solventes mais frequentemente utilizados são ácidos graxos de baixa fusão, amidas e álcoois, como álcool estearílico. Na produção dos pigmentos, o formador de cor, revelador e co-solvente são fundidos e resfriados para que forme o pigmento colorido. O encapsulamento da mistura é essencial para uso comercial e isso é alcançado pelas técnicas padrão de coacervação ou polimerização interfacial (AITKEN *et al.*, 1996).

Os pigmentos termocrômicos obtidos apresentam as seguintes características: mudança de cor com precisão de alguns graus Celsius, temperatura de mudança de cor ajustável por seleção de co-solvente e uma ampla paleta de cores de amarelo a vermelho, azul, verde e preto. O pigmento é colorido em seu estado sólido, enquanto o corante reage com o revelador de cores através da formação do par de íons. O ponto de

fusão do compósito impede essa interação, o efeito termocrômico negativo ocorre e a coloração é perdida. Isso é mostrado esquematicamente na figura 14 (BAMFIELD e HUTCHINGS, 2018).

No passado, vários mecanismos possíveis para a mudança de cor eram examinados e, a partir de novas pesquisas, concluiu-se que não poderia ser explicado por uma simples abertura do anel lactona catalisada por ácido, em estudos recentes, está claro que no estado colorido o corante forma complexos com o desenvolvedor (AITKEN *et al.*, 1996 e BURKINSHAW *et al.*, 1998).

Figura 14 - Mecanismo dos pigmentos termocrômicos encapsulados.

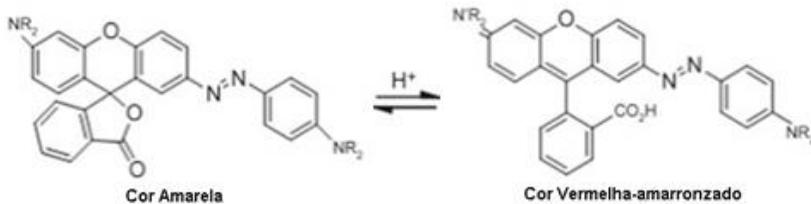


Fonte: BAMFIELD e HUTCHINGS, 2018

Com o desenvolvedor (revelador de cor), por exemplo, a lactona violeta cristalina (CVL) forma um complexo 1:4 com Bisfenol A (LUTTERN *et al.*, 2000). Em outro estudo, a lactona formou um complexo 1:3 com o desenvolvedor lauril galato no estado colorido, mas no estado incolor a temperatura mais alta, o revelador se associa ao solvente (MACLAREN *et al.*, 2003). Com base nesses resultados, foram propostas as seguintes regras para otimizar as propriedades reversíveis de pigmentos termocrômicos: "Contraste alto na diferença de cores, baixa densidade de cores no equilíbrio e taxas de descoloração rápida podem ser otimizadas selecionando combinações desenvolvedor (revelador) - solventes que mostram interações fortemente atraentes, exibindo preferencialmente a formação de compostos binários no estado sólido". (MACLAREN *et al.*, 2005).

A mudança de cor normal é de colorida para incolor, mas, pela seleção cuidadosa do corante sensível ao pH, também pode se obter uma outra cor. Também é possível usar misturas de pigmentos termocrômicos de diferentes pontos de fusão. À medida que um componente da tonalidade da mistura se torna incolor ao derreter, a cor muda para a do pigmento restante de fusão mais alta (SEEBOTH *et al.*, 2008). Alternativamente, um cromóforo secundário pode estar presente na molécula de espirolactona como no grupo azo na figura 15. (MACLAREN *et al.*, 2005).

Figura 15 - Cromóforo azo na molécula de espirolactona.



Fonte: SEEBOTH *et al.*, 2008 e MACLAREN *et al.*, 2005

Os compósitos também podem ser feitos para mostrar comportamento termocrômico incorporando corantes leuco, como lactona violeta cristalina, revelador e solvente em matrizes de termoplásticos, como polietileno e polipropileno (SEEBOTH *et al.*, 2008). Estes podem ser extrudados para formar folhas planas ou moldadas por injeção em plásticos nos quais o corante termocrômico é distribuído uniformemente no volume total de polímero, oferecendo temperaturas de comutação entre 0 e 70 °C e uma variedade de alterações de cor (THERMOCHROMIC-POLYMERS, 2019).

Os pigmentos termocrômicos encapsulados podem ser formulados para uma variedade de usos, especialmente como tintas, embora muitas empresas sejam apenas fabricantes primárias dos pigmentos. Podem ser feitos concentrados de pigmentos Masterbatch em plástico de ABS, poliestireno, polipropileno, PVC, nylon e poliéster. As tintas estão disponíveis para uso em uma variedade de substratos, incluindo metais, ABS, polipropileno, polietileno, PVC e poliestireno. As tintas podem ser desenvolvidas para muitos tipos de processos de impressão, como tela, rotogravura e flexografia, litografia *offset* e jato de tinta (LCRHALLCREST, 2019).

3.5 COMPORTAMENTO DOS MATERIAIS ORGÂNICOS FRENTE À DEGRADAÇÃO TÉRMICA E POR ULTRAVIOLETA

A degradação de um material pode ser entendida como qualquer reação química que altere características do material (PAOLI, 2008). Como resultado da degradação, os materiais podem apresentar mudanças nas suas propriedades mecânicas, ópticas ou elétricas (SINGH & SHARMA, 2008).

A combinação de vários fatores como estrutura química e molecular, composição e condições de uso, tem influência sobre a degradação de um material (FRIED, 2003; RABELLO, 2007). Fontes de calor, luz, radiação, tensão mecânica, ataque químico ou biológico, fornecem energia que podem promover cisão de uma ou mais ligações químicas (NICHOLSON, 1997; PAOLI, 2008; RANBY, 1989). Alguns exemplos das faixas de energias das ligações químicas mais comuns em materiais comerciais são mostrados na tabela 1.

Tabela 1 - Energias de ligação para algumas ligações químicas mais frequentes

Tipos de Ligação	Energia de Ligação/ kJ.mol⁻¹
C-H primário	432
C-H secundário	410
C-H terciário	390
C-H aromático	460
C-F	486
C-Cl	340
C-Br	285
C-I	214
C-C	348
C=C	612
C≡C	838
C≡N	893
C-O	419
O-CO	461
C=O aldeído	742
C=O cetona	746
C=O éster	750
C=O amida	750
S-S	226
O-O	136

O-H	465
N-CO	360

Fonte: PAOLI, 2008

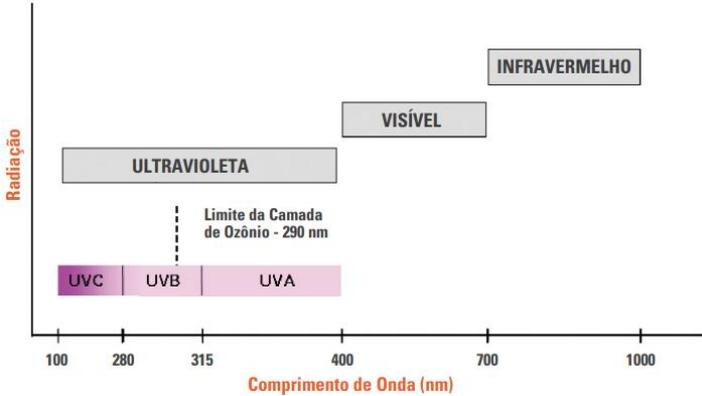
Normalmente um material é exposto simultaneamente sob diferentes formas de início de degradação. Entretanto, as formas de iniciação térmica e fotoquímica podem ocorrer de maneiras independentes e podem ser estudadas isoladamente (FRIED, 2003; PAOLI, 2008; RABELLO, 2007; RANBY, 1989). Essas formas representam diferentes tipos de fornecimento de energia para um material e promovem a cisão de ligações químicas e, conseqüente, degradação do mesmo (PAOLI, 2008; RANBY, 1989). Degradações fotoquímica e térmica são semelhantes e podem ser classificadas como degradações oxidativas (SINGH & SHARMA, 2008).

A degradação térmica ocorre principalmente na presença de oxigênio, sendo chamada de degradação termo-oxidativa. O rompimento de uma ligação química por efeito térmico é chamado de termólise. A energia da ligação dependerá, por exemplo, do número de ramificações do composto, do tipo de substituintes ao longo da cadeia, da estereoregularidade, da existência ou não de defeitos originados de polimerização (PAOLI, 2008). Da mesma forma, a temperatura de degradação térmica dependerá da energia das ligações químicas que constituem os materiais orgânicos. Cisões de ligações do material sob aquecimento também poderão ocorrer em um período de tempo curto ou longo, desde que uma energia igual ou superior seja fornecida (PAOLI, 2008).

Em fotodegradação, a cisão de ligação química ocorre por reação fotoquímica chamada fotólise. A cisão é causada por absorção de energia luminosa correspondente a uma transição eletrônica ou por transferência de energia de um sensibilizador em seu estado excitado (PAOLI, 2008; SINGH & SHARMA, 2008).

A composição da radiação solar que atinge a superfície da Terra seja constituída, principalmente de radiação na faixa de comprimentos de onda do visível, do infravermelho e do ultravioleta figura 16 (FRAGATA *et al.*, 2010). A radiação ultravioleta é dividida em três sub-regiões: ultravioleta A (UV-A) compreendida entre 315 e 400 nm, ultravioleta B (UV-B) entre 280 e 315 nm e ultravioleta C (UV-C) entre 100 e 280 nm.

Figura 16 - Distribuição espectral da radiação solar.



Fonte: FRAGATA *et al.*, 2010.

As faixas de comprimentos de onda das radiações que atingem a superfície terrestre apresentam valores de energia e irradiância equivalentes. A irradiância é definida como sendo a grandeza que quantifica o fluxo de radiação que atinge a superfície terrestre, dividido pela área exposta a esta radiação (OKUNO, 2005).

A Tabela 2 apresenta esses valores, bem como a distribuição percentual de cada uma das faixas de comprimento de onda presentes no espectro solar (FRAGATA *et al.*, 2010).

Tabela 2 - Distribuição da radiação solar que atinge a superfície terrestre mostrando sua energia equivalente, irradiância e percentual.

Faixa de comprimento de onda (nm)	Energia equivalente (kcal/mol)	Irradiância (W/m^2)	Percentual do total da radiação solar (%)
UV-C (100-280)	288-103	6,4	0,5
UV-B (280-315)	103-91	21,1	1,5
UV-A (315-400)	91-72	85,7	6,3
Visível (400-700)	72-41	532,0	38,9
Infravermelho (> 700)	< 41	722,0	52,8

Fonte: Adaptado de (FRAGATA *et al.*, 2010; OKUNO, 2005).

O comprimento de onda de uma dada radiação é inversamente proporcional à sua energia associada (OKUNO, 2005), portanto a energia da radiação UV-C é maior que a da UV-B, que por sua vez, é maior que a da UV-A. Sendo a irradiância definida como um fluxo de energia por unidade de área, para uma mesma região, a radiação UV-A tem um fluxo de energia maior que a radiação UV-B, e esta maior que a UV-C. Ou seja, entre as três, para uma mesma área, a radiação UV-A é aquela cuja energia atinge mais rapidamente a superfície terrestre (FRAGATA *et al.*, 2010).

Apesar de o Sol emitir radiação em uma ampla faixa de comprimentos de onda, aquela responsável pelos processos fotoquímicos de materiais orgânicos é a radiação ultravioleta compreendida entre 280 e 400 nm (FRAGATA *et al.*, 2010; RANBY, 1989). Por esse motivo, muitos ensaios fotodegradativos são conduzidos em câmaras que utilizam lâmpadas fluorescentes que emitem radiação no espectro característico da região do UV-B (280 a 315 nm) e do UV-A (315 a 400 nm) (FRAGATA *et al.*, 2010). Ainda, outro motivo se deve ao fato de ser possível encontrar na literatura, autores que relatam que toda a radiação UV-C é bloqueada pela camada de ozônio (GAO *et al.*, 2010; TERAMOTO, 2013).

O início de uma degradação está relacionado à cisão de uma ligação química covalente, seja ela na cadeia principal ou na cadeia lateral (CANEVAROLO, 2002; RANBY, 1989). Esse rompimento gera espécies reativas, na maioria dos casos radicais livres, que podem reagir com moléculas de oxigênio ou com outras moléculas reativas presentes no ar e/ou também, com fragmentos da própria molécula. Essas espécies reativas são as responsáveis pela propagação do processo de degradação (SINGH & SHARMA, 2008).

Os processos de degradação de um material podem ser detectados e acompanhados por métodos que fornecem informações sobre mudanças químicas ou físicas. A escolha dos métodos deve ser fortemente dependente às condições de degradação e da propriedade de interesse (WYPYCH, 2015). As respostas quanto à degradação podem ser feitas de forma comparativa a outro material ou ainda comparando ao seu estado natural (anterior ao início dos ensaios de degradação). Existem vários métodos instrumentais usuais para a detecção ou acompanhamento de processos de degradação, como os espectroscópicos e térmicos (WYPYCH, 2015). A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é o método predominante para análise de mudanças na degradação de materiais orgânicos (WYPYCH, 2015). Este método detecta vibrações das

ligações atômicas, que são diferentes entre si conforme o tipo de ligação e o componente ligante, informando os grupos funcionais presentes no composto e suas alterações diante de uma amostra padrão (STUART, 2004). Outra abordagem consiste em monitorar uma ou mais bandas de absorção em relação a uma banda que não mude durante o processo de degradação. Assim, aumento ou diminuição de absorção do material, no andamento da degradação, serão detectados e apresentados nos espectros (WYPYCH, 2013).

A espectrofotometria ultravioleta (UV-Vis) é uma técnica muito sensível e pode ajudar a resolver uma ampla gama de questões relacionadas com a determinação e o monitoramento da cinética de degradação. Essa técnica pode ser usada para detectar novos cromóforos formados por processo de degradação, acompanhar a permanência de absorvedores de radiação UV ou como técnica complementar para estudar a estabilização de um material orgânico (WYPYCH, 2013).

Dentro os métodos térmicos utilizados, a calorimetria diferencial de varredura (DSC), que é baseada na variação de entalpia do sistema necessária para transformação física, resulta em picos referentes às transições endotérmicas (absorção de energia) ou exotérmicas (liberação de energia) (CESCONETTO *et al.*, 2017). A intensidade na mudança de entalpia durante a transição de fase revela o tipo de mudança que ocorre em nível de ordem molecular entre as fases. Portanto, uma degradação no material, que promova mudança morfológica alterando a cinética e a termodinâmica das transições de fases, será detectada (CHALMERS & MEIER, 2008).

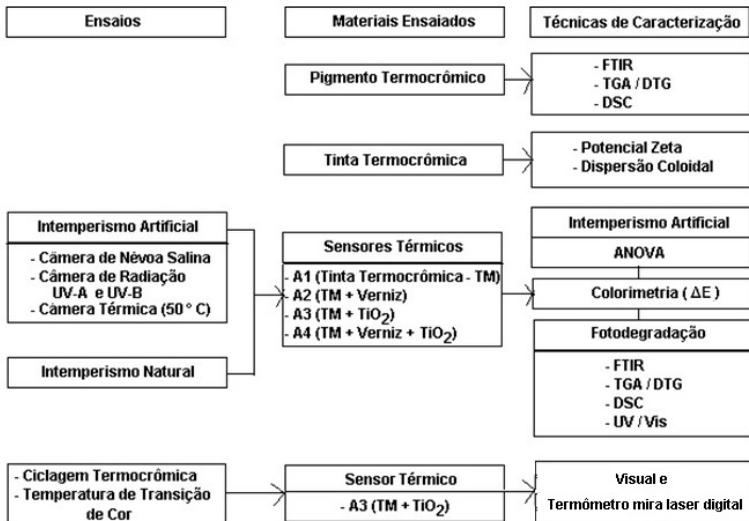
A análise termogravimétrica tem por objetivo identificar a influência das cargas utilizadas sobre as temperaturas de degradação dos compostos usados. É definida como um processo contínuo que envolve a medida de variação de massa de uma amostra em função da temperatura, ou o tempo a uma temperatura constante. Nesta análise uma balança ultrasensível é utilizada para medir as mudanças de massa em função da temperatura. Tais mudanças podem estar relacionadas com uma série de transformações como fenômenos de decomposição, desidratação, oxidação, etc (CESCONETTO *et al.*, 2017).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O pigmento termocrômico microencapsulado utilizado para o desenvolvimento desse trabalho apresenta o fenômeno de mudança de cor com temperatura (termocromismo). A alteração da cor visível “à olho nu” do pigmento apresentado pela variação da temperatura e o desenvolvimento dos sensores nesse trabalho, visou-se a identificação de pontos quentes em conexões elétricas decorrentes de falhas. Foram realizados ensaios de avaliação da degradação dos sensores frente ao intemperismo artificial (névoa salina, radiação ultravioleta e degradação térmica) e intemperismo natural. Esse pigmento orgânico microencapsulado foi adicionado em tinta esmalte alquídica e aplicado sob um substrato de alumínio (conector elétrico/conector cunha), reforçado com camada de verniz e dióxido de titânio (TiO_2) nanopartícula, como protótipos do sensor, simulando alguns fatores aos quais estarão expostos em serviço. A escolha do sensor com melhor desempenho foi obtida através de planejamento experimental fatorial 2^3 e confirmados por espectroscopia (FTIR e UV/Vis), métodos térmicos (TGA/DSC) e intemperismo natural.

O diagrama esquemático da metodologia está apresentado na figura 17.

Figura 17 – Diagrama esquemático da metodologia desenvolvida..



Fonte: Autor, 2020.

4.1 MATERIAIS

Nas etapas de desenvolvimento dos sensores termocrômicos foram usados materiais de pureza analítica e de procedência da Sigma-Aldrich Chemical Company e Vetec – Química Fina Ltda, dióxido de titânio nano P25, solução desengraxante/desoleante e verniz spray incolor divisão Colorgin da Sherwin-Williams, thinner e catalisadores foram adquiridos da linha da Sherwin-Williams Automotiva Lazzuril.

Recursos obtidos pelo Projeto de P&D CELESC/UNESC, código ANEEL 5697-0717/2017.

4.1.1 Tinta base esmalte color amarela

A tinta base usada para produção da tinta termocrômica foi uma tinta esmalte color amarelo ouro *standart* com resina alquídica da Resicolor, tendo sua composição descrita na tabela 3.

Tabela 3 - Composição e informações sobre os ingredientes da tinta base

Composição	%
Destilados de petróleo	13,25 - 39,75
Xileno	3,45 - 10,35
Dióxido de titânio	1,02 - 3,05
Octoato de cobalto	0,16 - 0,47

Fonte: RESICOLOR (FISPQ), 2018.

4.1.2 Pigmento termocrômico de cor preta

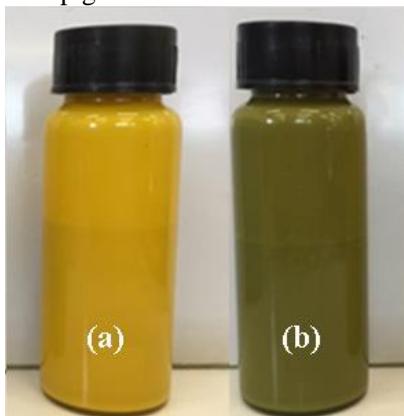
O pigmento termocrômico microencapsulado reversível de cor preta (*black*) foi previamente sintetizado e caracterizado quimicamente e estruturalmente no grupo do professor Dr. Alexandre Gonçalves Dal-Bó, projetos de pesquisa P&D 05697-0717/2017 e N° 5697- 8712/ 2012 Aneel/Celesc/Unesc e previamente publicado.

4.1.3 Preparação da tinta termocrômica

Optou-se pela dopagem da tinta à base de solvente, tinta esmalte color amarelo ouro, figura 18a, com o pigmento termocrômico microencapsulado reversível de cor preta na proporção de 10% a 12% (m/m) seguida de uma diluição com 17 a 18% de hexano (m/m).

Após a mistura dos componentes, a nova tinta de cor verde escura, figura 18b, foi mantida sob agitação constante, com o emprego de agitador mecânico Fizatom modelo 713D a 300 rpm para total homogeneização da mistura por um período de 2 horas. E em seguida realizou-se a filtração em peneira Wurth com malha de fio sintético e carga eletrostática, para retenção de partículas maiores que 8 μm .

Figura 18 – Tinta esmalte alquídica amarela ouro (a) pura e (b) dopada com pigmento termocrômico.



Fonte: Autor, 2020.

4.1.4 Preparo dos substratos

Os conectores cunha, figura 19, são formados de substrato de alumínio (99,9%), série vermelha, da Ominel, Intelli e Joarp. Todos receberam previamente uma limpeza para remoção de oleosidade ou graxa da superfície com uma solução desengraxante da linha da Sherwin Williams. Foram preparados 100 conectores cunha para os testes deste estudo.

Figura 19 - Conectores cunha limpos usados como substrato para os sensores.



Fonte: Autor, 2020.

4.1.5 Obtenção dos sensores térmicos

A preparação dos sensores foi realizada a partir de quatro modelos usando como base a tinta termocrômica (tinta esmalte amarela dopada de pigmento termocrômico preto). Realizando uma distribuição de aditivo (TiO_2) e aplicação de camada de verniz, conforme tabelas 4 e 5.

Tabela 4 - Distribuição (TiO_2 e verniz) nos sensores testados.

Sensores	Tinta termocrômica	Camada de Verniz	Dióxido de Titânio Nano P25 (aditivo)
A1	Com	Sem	Sem
A2	Com	Com	Sem
A3	Com	Sem	Com
A4	Com	Com	Com

Fonte: Autor, 2020.

Tabela 5 - Formulação dos sensores termocrômicos reversíveis.

Sensor Composição (%m/m)	A1		A2		A3		A4	
	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
Tinta Esmalte	80,0	70,9	80,0	70,9	40,0	70,4	80,0	70,4
Solvente (Hexano)	20,0	17,7	20,0	17,7	10,0	17,6	20,0	17,6
Pig. Termocrômico	12,9	11,4	12,9	11,4	6,1	10,7	12,5	11,0
Dióxido de Titânio	0,0	0,0	0,0	0,0	0,55	1,0	1,15	1,0
TOTAL	112,9	100	112,9	100	56,65	100	113,65	100

Fonte: Autor, 2020.

Para avaliar as interferências das variáveis utilizadas para a obtenção dos sensores térmicos na variação de cor (ΔE) aplicados em ensaios de intemperismo artificial (Névoa salina, fotodegradação UV-A e UV-B e termodegradação) realizou-se um planejamento estatístico com três fatores: camada de verniz, aditivo de TiO_2 e tempo de exposição. Este planejamento estatístico fatorial 2^3 resultou na adoção de diferentes níveis de análise para as variáveis independentes. A matriz de dados do planejamento está descrita na Tabela 6.

Tabela 6 - Matriz dos dados do planejamento experimental.

Experimento	Níveis			Fatores		
				Camada de verniz	Aditivo de TiO ₂ (%)	Tempo de exposição (h)
1	-1	-1	-1	Sem	0	240
2	1	-1	-1	Com	0	240
3	-1	1	-1	Sem	1	240
4	1	1	-1	Com	1	240
5	-1	-1	1	Sem	0	480
6	1	-1	1	Com	0	480
7	-1	1	1	Sem	1	480
8	1	1	1	Com	1	480

Fonte: Autor, 2020

As tintas termocrômicas foram aplicadas por meio de pistola de pintura Steula, modelo BC75-17, tipo HVLP com abertura do bico de 1.7 mm e copo de polipropileno por gravidade 600 mL, pressão de trabalho de 40 PSI, consumo de ar de 9,5 PCM a 40 PSI, taxa transferência de tinta de 60% ou mais, utilizando um compressor de pistão Schultz, modelo Pratic Air CSL 15/130 de potência do motor de 3 hp, volume do reservatório de 122 l, deslocamento teórico 425 l/min (15 pcm), pressão de operação máxima 125 lbf/pol² (8,6 bar), com 1 unidade compressora.

A figura 20 mostra os sensores prontos após pintura por pistola e secagem ao ar ambiente.

Figura 20 – Sensores prontos para testes.



Fonte: Autor, 2020.

4.2 INSTRUMENTOS

A caracterização dos compostos sintetizados foi realizada por espectroscopia de absorção na região do infravermelho, equipamento modelo IR Prestige 21, Shimadzu com sistema de registro computadorizado, na região de 4000 a 400 cm⁻¹ em pastilhas e/ou janela de brometo de potássio (KBr), no Laboratório de Processamento de

Polímeros Avançados – LAPP, da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

As propriedades térmicas foram determinadas por análise termogravimétrica, Shimadzu, modelo TGA-50, em atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de gás de $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, tendo como porta amostra cadinhos de platina. Para todas as análises foram adicionadas aproximadamente $(5 \pm 1,0)$ mg de amostra. As análises foram feitas no Laboratório de Processamento de Polímeros Avançados – LAPP, da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

As determinações das propriedades líquidas cristalina foram analisadas por calorimetria exploratória diferencial, Netzsch, modelo DSC 3500 Sirius® em atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de gás de entrada de $40 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e gás de purga de $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ com taxa de aquecimento de $10,0 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ foram adicionadas aproximadamente $(2,0 \pm 0,5)$ mg de amostra em cadinho de alumínio para à análise. As análises foram realizadas no Laboratório de Processamento de Polímeros Avançados – LAPP, da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

As propriedades ópticas foram analisadas por espectrofotometria de absorção na região do UV-Vis, Shimadzu, modelo UV 2450 com duplo feixe, utilizando como porta amostra cubetas em quartzo com caminho óptico de 10 mm e solventes com grau espectroscópico (Sigma-Aldrich) no Laboratório de Processamento de Polímeros Avançados – LAPP, da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

A estabilidade das formulações foram acompanhadas visualmente e por medidas de potencial zeta utilizando NanoBrook Omni da Brookhaven Instruments Corporation equipamento com controle de temperatura e laser padrão vermelho 640 nm de 40 mW. Na preparação das formulações das tintas, foram necessárias serem diluídas as mesmas na proporção de 1:30 em hexano e as leituras foram realizadas a 25°C . Foram realizados vinte ciclos com intervalo de 1 segundo para cada ciclo.

4.3 MÉTODOS

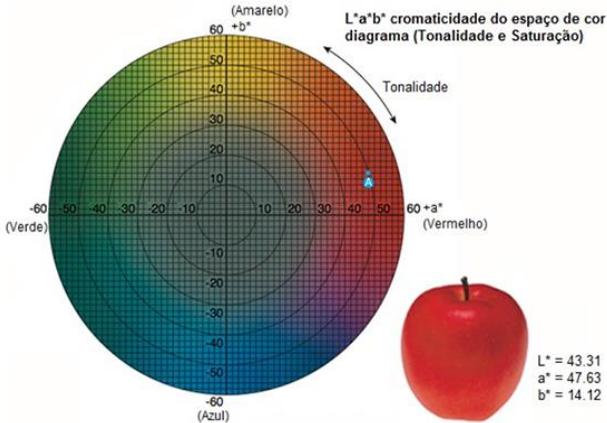
4.3.1 Caracterização dos sensores térmicos:

A cor é uma questão de percepção e subjetividade da interpretação. A cor precisa ser expressa de forma objetiva por meio de

números para garantir que o produto final esteja de acordo com suas especificações.

O espaço de cor $L^*a^*b^*$ foi criado após a teoria de cores opostas, onde duas cores não podem ser verdes e vermelhas ao mesmo tempo, ou amarelas e azuis ao mesmo tempo. Como mostrado na figura 21, o L^* indica a luminosidade e o a^* e b^* , são as coordenadas cromáticas.

Figura 21 - Espaço de cor $L^*a^*b^*$.



Fonte: SENAI SP, 2019.

As diferenças de cor são definidas pela comparação numérica entre a amostra testada e o padrão (amostra inicial). Ela indica as diferenças absolutas nas coordenadas de cor entre a amostra e o padrão e são conhecidas como deltas (Δ). Os deltas para L^* (ΔL), a^* (Δa) e b^* (Δb) podem ser negativas (-) ou positivas (+). A diferença total, delta E (ΔE), todavia, é sempre positivo.

Para determinar a diferença total de cor entre as três coordenadas é utilizada a fórmula presente na Equação 1 abaixo.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)} \quad (1)$$

Com o objetivo de identificar a degradação da camada de proteção nos sensores foi medida e calculada a variação de cor (ΔE) para cada ensaio de intemperismo artificial (Névoa salina, fotodegradação e termodegradação), com base na norma ASTM D2244.

Foi utilizado um espectrofotômetro portátil KYK, da Gardner GmbH, modelo Spectro-guide sphere gloss 6834, com fonte de luz

(D65), ângulo de observação (10°) em escala de medição CIELab. A calibração referência do branco foi (100) e do negro (0).

Adotaram-se amostras em triplicatas para cada tipo de sensor. As medidas iniciais para amostra padrão foram realizadas em cinco pontos diferentes (na mesma amostra) assim como nas amostras expostas em 240 e 480 horas após testes de intemperismo.

Pela fotodegradação ter apresentado a maior significância, ou seja, maior variação de cor (ΔE) nos ensaios de intemperismo artificial. Foi decidido avaliar os sensores térmicos, antes e após a fotodegradação por espectroscopia no infravermelho (FTIR), equipamento descrito no ítem (4.2 INSTRUMENTOS).

Também foram avaliados os sensores térmicos, antes e após a fotodegradação por espectroscopia de absorção de UV-Vis, sendo realizada em um espectrofotômetro Shimadzu UV2450 com esfera de integração ISR-2200 a 25 °C usando amostras sólidas.

As propriedades térmicas dos sensores, igualmente foram avaliadas antes e após exposições de fotodegradação. Foi utilizando um Analisador Termogravimétrico da Shimadzu – modelo TGA-50 e um Calorímetro Diferencial de Varredura – DSC da Netzsch modelo DSC 3500 Sirius® equipamento descrito no ítem (4.2 INSTRUMENTOS).

4.3.2 Ensaios de intemperismo artificial

A fim de analisar a perda de cor das amostras (sensores) e seus efeitos de degradação nas situações adversas ambientais, foram escolhidos três tipos de intemperismo artificial. O primeiro foi aplicado em câmara de resistência à névoa salina (ASTM B117, 2011), o segundo teste foi realizado em câmara de fotodegradação UV-A + UV-B (ASTM G154, 2008) e o último, por teste de termodegradação. Após 240 horas e 480 horas de exposição para cada teste foi analisado a variação de cor, obtido por espectrofotômetro portátil, além de análises espectroscópicas (FTIR, UV-Vis) e térmicas (DSC, TGA) para a fotodegradação.

Para cada um dos ensaios de intemperismo artificial (resistência a névoa salina, fotodegradação UV-A + UV-B e termodegradação) foi aplicado um planejamento experimental conforme indicado na Tabela 6 para analisar a interferência dos fatores na variação de cor.

4.3.2.1 Ensaio de resistência à névoa salina

A análise de névoa salina foi realizada em câmara de corrosão da Bass Equipamentos Ltda modelo USC-MP-02/2006, seguindo a norma ASTM B117 (ASTM B117, 2011). Uma solução salina de NaCl a 5% foi usada com pH entre 6 e 7. A temperatura do vapor foi de $35\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ (na câmara) e $49\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ (no topo da torre de saturação de ar) com pressão de névoa de $1,2\text{ kgf/cm}^2 \pm 0,2\text{ kgf/cm}^2$. Ensaios realizados no laboratório de caracterização de materiais - CECAM - LAMAT II / IPARQUE da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

As amostras foram colocadas na câmara interna, sendo que após 240 h e 480 h de exposição foram avaliados o grau de variação de cor da tinta/pigmento conforme norma ASTM D2244 (ASTM D2244, 2008).

4.3.2.2 Ensaio de fotodegradação UV-A + UV-B

Apesar de o sol emitir radiação em uma ampla faixa de comprimentos de onda, aquela responsável pelos processos degradativos dos revestimentos orgânicos está compreendida entre 280 - 400 nm. Por esse motivo, muitos ensaios são conduzidos em câmaras que utilizam lâmpadas fluorescentes que emitem radiação no espectro característico da região do UV-A 315 - 400 nm e do UV-B 280 - 315 nm. A escolha da lâmpada é feita de acordo com o tipo de radiação a ser utilizada para promover a degradação do material (HUMMEL, 1981).

Dados de resistência de materiais poliméricos frente à radiação ultravioleta são encontrados na literatura e mostram que, apesar do alto percentual de radiação UV-A presente no espectro solar, é a radiação UV-B a responsável por uma maior velocidade do processo de degradação dos revestimentos orgânicos, em especial os obtidos com tintas anticorrosivas (ANDRADY, 2003).

O objetivo deste ensaio foi mostrar, com base nos resultados obtidos, a influência das radiações UV-A e UV-B nas propriedades da tinta termocrômica, em especial, no pigmento termocrômico, notadamente no que diz respeito à proteção pelo verniz, TiO_2 e suas interações na variação de cor (ΔE). Para tal, corpos-de-prova pintados (sensores), foram expostos em uma câmara 'handmade', figura 22, para uma exposição à radiação ultravioleta, emitida por quatro lâmpadas fluorescentes tubulares da Glight. Com potência total de 15 W, duas lâmpadas de radiação UV-A (365 nm) e duas lâmpadas de radiação UV-B (312 nm), totalizando intensidade média de radiação $0,854\text{ mW/cm}^2$ ($8,54\text{ W/m}^2$). A câmara sem refrigeração sofreu aquecimento promovido

pelas lâmpadas atingindo uma temperatura de $45\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ em um total de 480 horas de exposição. Ensaios realizados no laboratório de caracterização de materiais - CECAM - LAMAT II / IPARQUE da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

Figura 22 - Câmara de radiação UV a $45\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ com exposição de 480 horas.



Fonte: Autor, 2020.

4.3.2.3 Ensaio de termodegradação

A termodegradação (ou degradação térmica) refere-se às mudanças químicas e físicas ocorridas devido à exposição do polímero a elevadas temperaturas. Este tipo de degradação pode ocorrer durante o uso do polímero, porém, é mais comum ocorrer durante o processamento. Dependendo da temperatura, pode ocorrer a reação do polímero com impurezas ou aditivos presentes. Do ponto de vista da estabilidade térmica, os polímeros se comportam de maneira diferente dos materiais inorgânicos, os quais são estáveis até temperaturas elevadas, eg., $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Para os polímeros, as temperaturas de utilização são bem mais baixas, na faixa de $100 - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (DE PAOLI, 2013, WEBER, 2010 e SEIXAS, 2013).

Como as amostras (sensores) foram revestidas em polímeros (tintas), foram submetidas a ensaios térmicos com temperaturas inferiores a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nesse ensaio, o efeito da parcela de perda de cor causado pela atuação do calor foi avaliado. Para tal fim, as amostras foram colocadas em triplicata dentro de uma estufa aquecida a $50\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 240 horas de exposição, e após resfriamento e medições de cor, mantidas até um total de 480 horas. A câmara térmica usada foi uma estufa de câmara à vácuo da Quimis, modelo Q319V, com sistema à vácuo (desligado). Ensaios realizados no laboratório de processamento de polímeros avançados – LAPP, da Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC.

4.3.3 Ensaio de resistência ao intemperismo natural

Para avaliar o efeito do intemperismo natural nas amostras, um estande em madeira para exposição solar com inclinação de 45° foi montado. Esse estande foi voltado para direção nascente do sol com leve inclinação para o pôr do sol a fim de receber a maior carga de radiação solar possível, conforme ilustra a figura 23. Ensaio realizado no IPARQUE-UNESC no período de 05/08/2019 a 04/09/2019.

Figura 23 - Estande de teste de resistência ao intemperismo natural.



Fonte: Autor, 2020.

4.3.4 Ensaio de ciclagem termocrômica

A ciclagem refere-se ao número de vezes onde o sensor sofre mudança de cor pelo aquecimento e resfriamento, chamado de ciclo.

Inicialmente as peças após ensaio de termodegradação foram aquecidas em uma câmara térmica (estufa) da Quimis com sistema à vácuo (desligado) e temperatura de $120\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$. O monitoramento da temperatura da amostra foi realizado por um termômetro pistola infravermelho digital com mira laser da Benetech, modelo GM-320. A ciclagem foi realizada sob uma taxa de aquecimento / resfriamento de 80 °C/min e as mudanças de coloração foram observadas e registradas através de fotos. Foram realizados ensaios de ciclagem com resfriamento ar ambiente (25 °C) e resfriamento água ambiente (25 °C).

4.3.7.1 Ciclagem com resfriamento ar ambiente

Inicialmente, a estufa foi aquecida à temperatura de $120\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ com taxa de aquecimento de 80 °C/min . Logo após a inserção da amostra na estufa ocorreu a mudança de cor verde para amarelo após 1 minuto de aquecimento (superior a 70 °C) e o resfriamento foi obtido retirando-se a peça da estufa e colocando-a em bancada de pedra (sala

de teste $T_{\text{ambiente}} = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$) de forma natural por 1 minuto atingindo temperatura (inferior a $58 \text{ }^{\circ}\text{C}$) voltando a cor original verde.

Cada repetição consistiu em 1 ciclo e foram realizados 110 ciclos (55 ciclos interrompidos no 1° dia e mais 55 ciclos sem interrupção no 2° dia).

4.3.7.2 Ciclagem com resfriamento por água ambiente

A estufa foi preparada de acordo com os mesmos parâmetros utilizados na ciclagem com resfriamento por ar ambiente. Logo após a inserção da amostra na estufa ocorreu a mudança de cor verde para amarelo após 1 minuto de aquecimento (superior a $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$) e o resfriamento ocorreu retirando a peça da estufa e colocando-a em um becker de 50 ml com água a temperatura ambiente ($T_{\text{água}} = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$) de forma natural por 1 minuto, atingindo temperatura inferior a $58 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e voltando a cor original verde.

Novamente foram realizados 110 ciclos divididos em dois dias.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

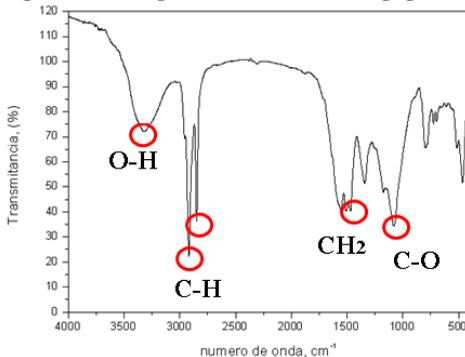
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS PRIMAS USADAS NOS SENSORES

A produção dos sensores se baseia na aplicação de revestimento termocrômico aplicado em conector elétrico (conector cunha 99,9% em alumínio) como substrato. A composição desse revestimento termocrômico é composta de tinta base (esmalte alquídico) cor amarela dopado com pigmento termocrômico microencapsulado reversível de cor preta. A adição da aplicação de verniz e aditivo de TiO_2 , foram usados para aperfeiçoar o sensor termocrômico principalmente como protetores UV.

5.1.1 Caracterização do pigmento termocrômico

O pigmento foi previamente sintetizado e caracterizado quimicamente e estruturalmente no grupo do professor Dr. Alexandre Gonçalves Dal Bó. A caracterização química estrutural por infravermelho, e análises térmicas, do pigmento com características termocrômicas antes de realizar as pinturas dos conectores térmicos. O espectro de FTIR do pigmento está apresentado na figura 24. Através da análise do espectro, observa-se existência de uma banda atribuída aos grupos hidroxílicos (estiramento O-H) em 3321 cm^{-1} , deformação axial dos grupos C-H em 2920 cm^{-1} e 2855 cm^{-1} , deformação angular dos grupos CH_2 em 1452 cm^{-1} , deformação angular de ligações C-O de alcoóis em 1087 cm^{-1} , utilizados para estabilizar o pigmento.

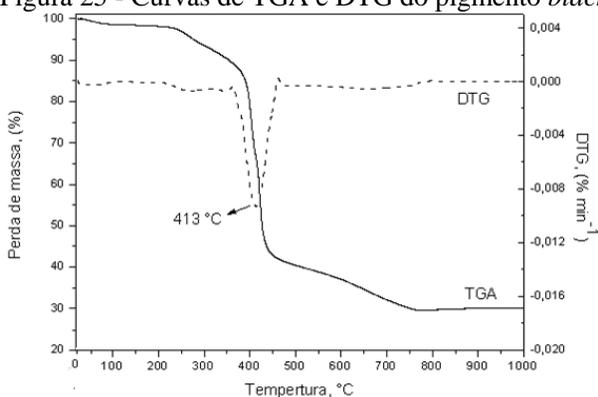
Figura 24 - Espectros de FTIR do pigmento termocrômico.



Fonte: Autor, 2020.

Na figura 25, são apresentadas as curvas de TGA e DTG (derivada) para o pigmento *black* e revelam a perda de massa do material quando aquecido. O termograma apresenta três etapas de degradação para o pigmento, mostrando que este é termicamente estável até a temperatura de 214 °C aproximadamente. Esse pigmento apresenta uma etapa de degradação principal na faixa de temperatura entre 360 °C e 465 °C com 58% e 70% de perda de massa (respectivamente até 465 °C e 750 °C) e um pico de temperatura de degradação máxima (Td) em 413 °C, mostrada na curva de DTG.

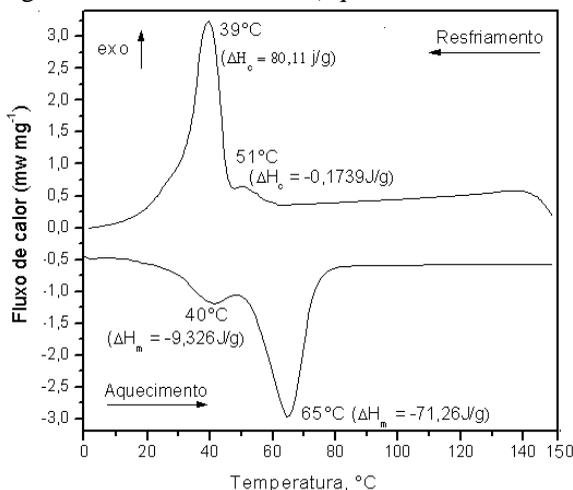
Figura 25 - Curvas de TGA e DTG do pigmento *black*



Fonte: Autor, 2020.

As curvas de DSC da segunda corrida de aquecimento e resfriamento do pigmento são mostradas na figura 26. O pico endotérmico em 40 °C pode estar associado à temperatura de fusão de estabilizantes a base dos ésteres de estearatos na composição do pigmento, o segundo evento térmico que inicia em 65 °C indica à temperatura termocrômica, ou seja, a temperatura de transição onde ocorre a mudança de cor do pigmento, figura 26. No processo de resfriamento a temperatura de transição mais baixa está associada solidificação da mistura dos ácidos graxos e seus respectivos ésteres para estabilizar o pigmento termocrômico, a mistura dos materiais. A faixa de temperatura pode ser ajustada para diferentes faixas com misturas binárias ou ternárias de diferentes materiais visto que o pigmento apresenta uma estabilidade a degradação térmica superior a 200 °C.

Figura 26 - Curvas de DSC (aquecimento e resfriamento) do pigmento.

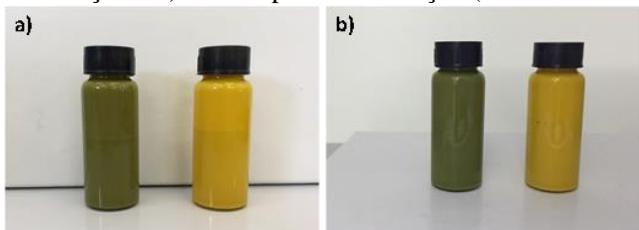


Fonte: Autor, 2020.

5.1.2 Caracterização da tinta termocrômica (verde):

A figura 27 ilustra a formulação A1 (TM) após agitação e estabilidade do pigmento termocrômico em suspensão. O teste dá uma previsão de tempo de estabilidade do pigmento na qual não ocorre nenhuma alteração na sua característica e na sua funcionalidade. Foram feitas algumas formulações com e sem estabilizantes fotoquímicos para realizar pinturas nos conectores cunhas para iniciar alguns testes de bancada.

Figura 27 - Estabilidade do pigmento termocrômico na suspensão coloidal na formulação da tinta esmalte dopada com pigmento termocrômico (verde) e amarela sem pigmento: a) 1 dia após a formulação e b) 5 dias após a formulação (ambos sem alterações).



Fonte: Autor, 2020.

As medidas de espalhamento de luz eletroforético (ELS) foram usadas também para determinar o potencial zeta médio da suspensão coloidal das amostras (A1, A2, A3 e A4). Optou-se por medir a mobilidade eletroforética (U_E) e converter o valor em potencial (mV) através da equação de Henry (equação 2):

$$U_E = \frac{2 \varepsilon \zeta f(ka)}{3 \eta} \quad (2)$$

Onde ε é a constante dielétrica do meio e η é a viscosidade. Além disso, $f(ka)$ é a função de Henry, que foi calculada através da aproximação de Smoluchowski $f(ka) = 1,5$.

Os fenômenos eletrocinéticos estão associados ao movimento de partículas carregadas através de um meio contínuo ou do movimento do meio contínuo sobre uma superfície carregada. Este efeito causado pela formação de cargas elétricas nas interfaces é chamado de Potencial Zeta. A análise do potencial zeta (ZP) é um indicador importante da carga da superfície coloidal e pode ser usada para prever e controlar a estabilidade dos sistemas coloidais. Os valores elevados de potencial zeta indicam partículas/sistemas coloidais estáveis em suspensão devido à repulsão entre partículas causadas pela carga superficial, o que evita processos de agregação.

Recomenda-se para evitar processos de agregação, separação e fase e/ou floculação, formulações e/ou suspensões com valores de Potencial Zeta superiores a + 25 mV ou inferiores a -25 mV. Ambas as formulações apresentaram valores de potencial zeta de negativos superiores -25 mV no dia da formulação e após 30 dias mostrando formulações estáveis, conforme é demonstrado na tabela 7. A tinta esmalte de partida já apresenta uma boa estabilidade coloidal, era esperado que as formulações apresentassem também a mesma estabilidade, visto que materiais utilizados em sua composição apresentam ácidos graxos de cadeia longa que podem em solvente orgânico estabilizarem na forma de micelas reversas. Porém um estudo mais detalhado se faz necessário ao longo prazo visto que as partículas microencapsuladas podem sofrer alterações em solventes orgânicos. Assim diminuindo a estabilidade das formulações não sendo somente um processo de separação de fase, caso vise formulações com fins comerciais, necessitando tempo de prateleira, uma opção poderia ser na forma de aerossóis (*spray*) ou ressuspensão do material antes de usar.

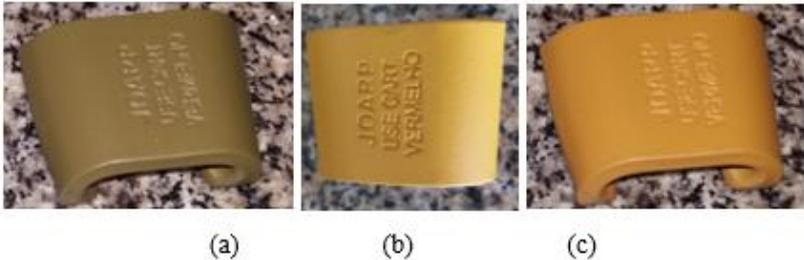
Tabela 7 - Valores do potencial zeta das formulações dos sensores.

Formulação da Tinta	PZ (mV)	PZ (30 dias)
Sensor A1	-30,04	-28,30
Sensor A2	-28,00	-27,80
Sensor A3	-33,14	-31,24
Sensor A4	-32,29	-29,03

Fonte: Autor, 2020.

Após realizar formulações, as peças foram pintadas e avaliadas, como cobertura e desempenho do sensor na estabilidade de suas propriedades termocrômicas. A figura 28 (b) ilustra o conector cunha a uma temperatura superior a 65 °C, ou seja, acima dessa temperatura de trabalho estarão amarelos e abaixo permaneceram verdes (figura 28-a). Ressalta-se que o pigmento apresentou uma boa estabilidade térmica até 200°C, ou seja, até 200°C (figura 28-c) manteve estável suas propriedades de mudança de cor (termocrômia).

Figura 28 - Estabilidade do sensor termocrômico: (a) temperatura de 25 °C (b) temperatura de 65 °C e (c) temperatura de 200 °C.



Fonte: Autor, 2020.

5.2 ANÁLISE DOS ENSAIOS DE INTEMPERISMO ARTIFICIAL

A variação de cor (ΔE), nos ensaios de intemperismo artificial (névoa salina, fotodegradação e termodegradação), (tabela 8), apresentaram na fotodegradação o efeito mais significativo, ou seja, a maior variação de cor (ΔE). Determinamos, então, somente análises espectroscópicas (FTIR e UV-Vis) e térmicas (DSC e TGA) para os

sensores testados na fotodegradação, visto que os efeitos deverão ser também mais representativos.

Tabela 8 - Variação de cor (ΔE) após ensaios de intemperismo artificial.

Ensaio de intemperismo artificial	Névoa Salina (ΔE)		Fotodegradação (ΔE)		Termodegradação (ΔE)	
	240h	480h	240h	480h	240h	480h
SENSOR A1	4,02	4,41	14,32	20,86	4,01	4,39
Conector Cunha	4,10	4,46	14,77	20,89	4,04	4,44
(TM)	4,02	4,42	14,63	20,96	4,03	4,43
Média:	4,05	4,43	14,57	20,90	4,03	4,42
SENSOR A2	1,22	2,53	13,17	19,22	1,77	2,98
Conector Cunha	0,62	2,72	12,79	18,91	0,84	2,93
(TM + VERNIZ)	0,90	2,59	12,96	19,04	0,98	2,65
Média:	0,92	2,61	12,97	19,06	1,20	2,85
SENSOR A3	1,53	1,41	9,92	14,85	1,46	1,63
Conector Cunha	1,89	1,37	10,52	14,79	1,61	1,30
(TM + TiO ₂)	2,17	1,74	10,17	14,77	1,48	1,44
Média:	1,86	1,51	10,20	14,80	1,51	1,46
SENSOR A4	0,67	1,30	10,42	14,16	0,75	1,28
Conector Cunha	1,25	0,61	10,59	14,43	1,61	1,34
(TM + VERNIZ + TiO ₂)	1,67	1,53	10,72	14,52	1,09	1,21
Média:	1,20	1,15	10,58	14,37	1,15	1,28

Fonte: Autor, 2020.

Quando a incerteza tenha sido avaliada experimentalmente a partir da dispersão de medições repetidas, pode ser expressa como desvio-padrão. Para a contribuição para a incerteza em medições singulares, a incerteza padrão é simplesmente o desvio-padrão observado; para médias de resultados, usa-se a incerteza-padrão da média (GUIA EURACHEM, 2019).

Considerando ΔE em parênteses (vermelho), tabela 9, como resultados dentro do desvio padrão da amostragem medida (para mesmo período de exposição), ou seja, dentro da incerteza-padrão da média (IPM), torna-se necessário afirmar que os comparativos entre esses sensores estão fora do grau de confiança. Mas todos os outros resultados que estão fora do desvio padrão representam resultados confiáveis.

Tabela 9 - Média (\bar{x}) e desvio padrão (Sx) dos (ΔE) e resultados dos sensores.

Ensaio Variação de Cor Tempos de exposição:	Névoa Salina ΔE		Fotodegradação ΔE		Termodegradação ΔE	
	240 h	480 h	240 h	480 h	240 h	480 h
A1 (\bar{x}):	4,05	4,43	14,57	20,90	4,03	4,42
(Sx):	$\pm 0,08$	$\pm 0,04$	$\pm 0,36$	$\pm 0,08$	$\pm 0,02$	$\pm 0,04$
A2 (\bar{x}):	(0,92)	2,61	12,97	19,06	(1,20)	2,85
(Sx):	$\pm 0,42$	$\pm 0,15$	$\pm 0,28$	$\pm 0,23$	$\pm 0,81$	$\pm 0,29$
A3 (\bar{x}):	(1,86)	(1,51)	(10,20)	14,80	(1,51)	(1,46)
(Sx):	$\pm 0,47$	$\pm 0,33$	$\pm 0,45$	$\pm 0,06$	$\pm 0,13$	$\pm 0,25$
A4 (\bar{x}):	(1,20)	(1,15)	(10,58)	14,37	(1,15)	(1,28)
(Sx):	$\pm 0,74$	$\pm 0,76$	$\pm 0,18$	$\pm 0,30$	$\pm 0,65$	$\pm 0,09$
Tempo de exposição	Névoa Salina		Resultados ^a Fotodegradação		Termodegradação	
	240 h	480 h	240 h	480 h	240 h	480 h
A1	4	4	4	4	4	4
A2	IPM	3	3	3	IPM	3
A3	IPM	IPM	IPM	2	IPM	IPM
A4	IPM	IPM	IPM	1	IPM	IPM

a Legenda dos resultados: (1) Melhor resultado (2) 2º melhor resultado (3) 3º melhor resultado (4) Pior resultado e (IPM) Incerteza-padrão da média (resultado dentro do desvio padrão de outros sensores).

OBS: Melhor resultado = menor variação de cor (ΔE) = maior estabilidade.

Fonte: Autor, 2020.

Conforme XUEGIN, *et al.*, 2017, na fabricação de material termocrômico a percepção visual no valor de variação de cor (ΔE) é considerado: 0 - 0,5 (imperceptível); 0,5 - 1,5 (ligeira mudança) e de 1,5 - 3,0 (mudança apreciável).

5.2.1 Análise do ensaio de resistência à névoa salina

A análise de variância do planejamento experimental ANOVA (tabela 10), para a variação de cor dos sensores termocrômicos (ΔE) sobre o intemperismo em névoa salina em um modelo de planejamento experimental 2^3 apresentou um coeficiente de correlação R^2 igual a 0,964. Neste modelo, a relação de significância dos fatores individuais para a aplicação de verniz, o uso de aditivo TiO_2 , tempo de exposição e

suas interações, apresentaram significância estatística, ou seja, os fatores contribuem para alterar as cores dos sensores termocrômicos. Os termos do modelo apresentaram valores “p” menores do que 0,05, com exceção para o efeito combinado dos três fatores analisados, que ficaram pouco maior que o nível de confiança (95%) adotado para a análise de ANOVA. Estes resultados podem ser observados na tabela 10.

Tabela 10 - Análise da variância ANOVA para resposta (ΔE) na névoa salina.

Fator	SS	df	MS	F	p
(1)	13,374	1	13,374	148,390	0,000
(2)	14,857	1	14,857	164,845	0,000
(3)	1,0563	1	1,056	11,720	0,003
1 por 2	5,764	1	5,764	63,955	0,000
1 por 3	0,985	1	0,985	10,931	0,004
2 por 3	2,315	1	2,315	25,689	0,000
1*2*3	0,383	1	0,383	4,251	0,056
Erro	1,442	16	0,090		
Total SS	40,177	23			

(1) Verniz

(2) TiO₂

(3) Tempo

$R^2 = 0,964$ $\alpha = 0,05$

Fonte: Autor, 2020.

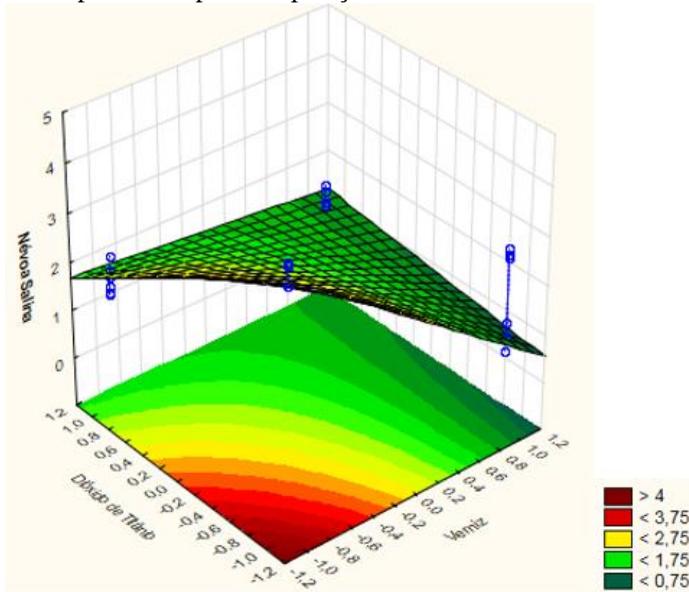
No gráfico da superfície de resposta, figura 29, obtido através do modelo dado pela equação (3) para um tempo de exposição de 240 horas nota-se que sem a aplicação do dióxido de titânio e a camada de verniz a variação da cor (ΔE) é superior a 4. A medida que o dióxido de titânio e a camada de verniz é aplicada sobre o sensor, ocorre uma diminuição da variação de cor do sensor, ou seja, isto faz com que aumente a resistência do mesmo ao intemperismo de névoa salina. Pela variação do modelo, uma maior camada de verniz, pode auxiliar no aumento da resistência à névoa salina

Para este tempo de exposição (240 horas), as variações de cor (ΔE) são consideradas pequenas, pois conforme XUEGIN, *et al.*, 2017, na fabricação de material termocrômico a percepção visual no valor de

variação de cor (ΔE) é considerado: 0 - 0,5 (imperceptível); 0,5 - 1,5 (ligeira mudança) e de 1,5 - 3,0 (mudança apreciável). Portanto, este tempo de exposição não foi capaz de provocar variações significativas na cor, mas os fatores analisados interferem significativamente na cor.

Esses resultados demonstraram que a variação de cor (ΔE), para névoa salina em 240 horas, apresentou valores muito próximos (baixa variação) entre os sensores analisados.

Figura 29 - Superfície de resposta da variação de cor (ΔE) em névoa salina para o tempo de exposição de 240 horas.



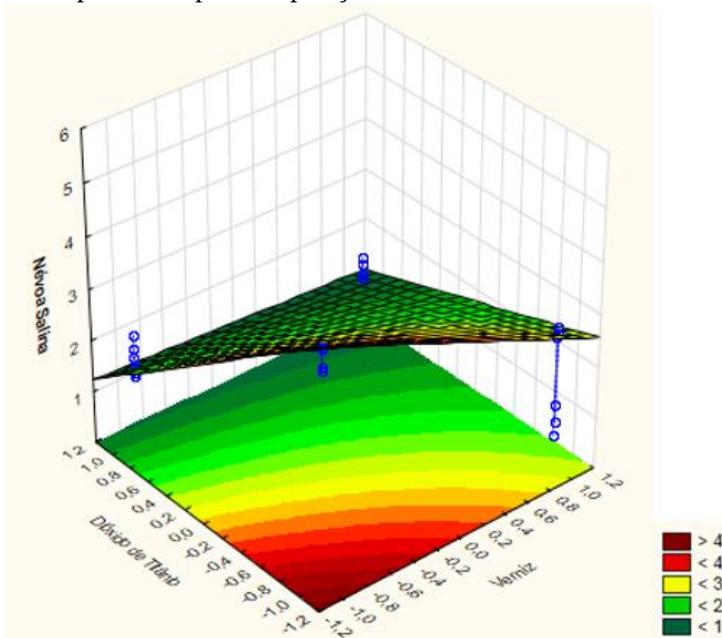
Fonte: Autor, 2020.

$$\begin{aligned}
 Z = & 2,215 - 0,746 * Verniz(x) - 0,787 * TiO_2(y) + 0,490 \quad (3) \\
 & * Verniz(x) * TiO_2(y) + 0,203 * (-1) \\
 & * Verniz(x) - 0,311 * (-1) * TiO_2(y) \\
 & - 0,126 * Verniz(x) * TiO_2(y) * (-1) \\
 & - 0,210
 \end{aligned}$$

No comparativo variação de cor (ΔE), a superfície de resposta obtida a partir do modelo estatístico dado pela equação (4) para o tempo de exposição de 480 horas, figura 30, mostra um comportamento semelhante ao tempo de exposição de 240 horas, onde sem a adição de

dióxido de titânio e a camada de verniz, ocorre um aumento de 9,4% na variação da cor (ΔE). Entretanto, quando o dióxido de titânio é adicionado a tinta termocrômica promove uma redução de 18,82% na variação de cor. Neste caso, a presença da camada de verniz não contribui para a diminuição da variação de cor, pois houve um aumento de 183,7% na variação de cor. Quando é adicionado o dióxido de titânio e a camada de verniz, a redução na variação de cor é de apenas 4,2%.

Figura 30 - Superfície de resposta da variação de cor (ΔE) em névoa salina para o tempo de exposição de 480 horas.

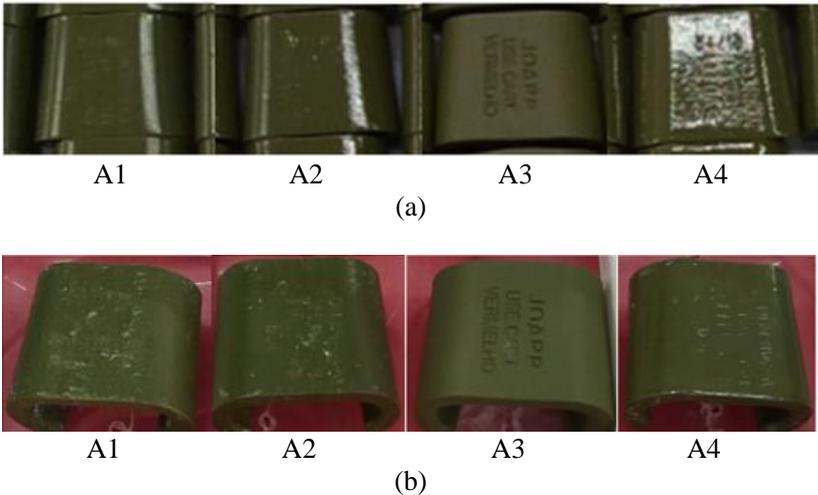


Fonte: Autor, 2020.

$$\begin{aligned}
 Z = & 2,215 - 0,746 * Verniz(x) - 0,787 * TiO_2(y) + 0,490 \\
 & * Verniz(x) * TiO_2(y) + 0,203 * (1) \\
 & * Verniz(x) - 0,311 * (1) * TiO_2(y) \\
 & - 0,126 * Verniz(x) * TiO_2(y) * (1) \\
 & + 0,210
 \end{aligned} \quad (4)$$

Numa análise visual dos sensores A1 (TM) e A2 (TM + verniz), figura 31 (b), após as 480 horas de exposição, observaram-se bolhas de superfície enquanto que os sensores A3 (TM + TiO₂) e A4 (TM + Verniz e TiO₂) não apresentaram tais defeitos. Essas alterações possivelmente é explicada pelo efeito de proteção anticorrosiva do TiO₂ (óxido metálico), explicada por, Veselý (2010), “óxidos de metais podem ser usados como pigmentos atribuindo função especial, como pigmentos anticorrosivos, ou como aditivos funcionais em tintas. O formato de suas partículas primárias afeta significativamente as propriedades mecânicas e anticorrosivas do filme de tinta resultante. Estes óxidos demonstram propriedades de inibição que acontecem principalmente através da sua habilidade de participar de reações químicas com substâncias ácidas que difundem através do revestimento, criando camadas protetivas através de reações eletroquímicas”.

Figura 31 - Imagem visual de superfície dos sensores: (a) Sem exposição e (b) Após 480 h de exposição na câmara de névoa salina.



Fonte: Autor, 2020

5.2.2 Análise de ensaio de fotodegradação UV-A e UV-B

A análise de variância do planejamento experimental por ANOVA para a variação de cor dos sensores termocrômicos sobre o ensaio de fotodegradação em UV-A e UV-B, em um modelo de planejamento experimental 2³ apresentou um coeficiente de correlação

R^2 igual a 0,998. Neste modelo, a relação de significância dos fatores individuais para a aplicação de verniz, o uso de aditivo TiO_2 , tempo de exposição e suas interações apresentaram elevada significância estatística, ou seja, os fatores contribuem para alterar as cores dos sensores termocrômicos. Os termos do modelo apresentaram valores “p” menores do que 0.05, com exceção para o efeito combinado dos três fatores analisados com o valor -p igual a 0,079, ficando pouco maior do que o nível de confiança (95%) adotado para a análise de ANOVA. Estes resultados podem ser observados na tabela 11.

Tabela 11 - Análise da variância ANOVA para resposta (ΔE) na fotodegradação.

Fator	SS	df	MS	F	p
(1)	4,595	1	4,595	139,208	0,000
(2)	115,500	1	115,500	3499,469	0,000
(3)	162,425	1	162,425	4921,207	0,000
1 por 2	4,296	1	4,296	130,169	0,000
1 por 3	0,418	1	0,418	12,673	0,003
2 por 3	6,073	1	6,073	184,012	0,000
1*2*3	0,116	1	0,116	3,514	0,079
Erro	0,528	16	0,033		
Total SS	293,951	23			

(1) Verniz

(2) TiO_2

(3) Tempo

$R^2 = 0,998$ $\alpha = 0,05$

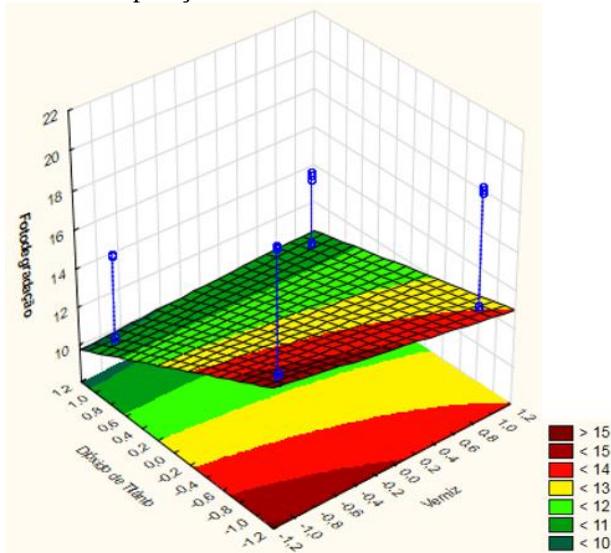
Fonte: Autor, 2020.

Na análise de variância ANOVA os fatores tempo de exposição e a adição de TiO_2 foram os mais significativos. Representando aos sensores analisados estabilidade ao intemperismo de fotodegradação UV e aos sensores com dióxido de titânio como os melhores resultados (menor variação de cor) comparado ao uso de verniz. O fator tempo de exposição é claramente explicado pelo efeito de desbotamento dos pigmentos termocrômicos que segundo Löttsch e Seeboth (2008) “a estabilidade à luz dos corantes leucos é fraca. Eles são sensíveis à luz visível e aos raios UV” e Han et al (2008) testaram nanóxidos de

blindagem UV (TiO_2 , ZnO , CeO_2) como opacificadores para próteses maxilofaciais de silicone e após o envelhecimento artificial, a melhor estabilidade da cor foi alcançada com pigmentos mistos e CeO_2 nano a 1% e TiO_2 nano a 2% e 2,5%.

O gráfico da superfície de resposta da variação de cor (ΔE) obtido pelo modelo dado pela Equação (5) em 240 horas de exposição na câmara de fotodegradação UV-A e UV-B (Figura 32), mostra que o sensor termocrômico é muito sensível aos efeitos da luz UV. Os sensores apresentaram variações de cor superiores a 10 pontos, mesmo com a presença do dióxido de titânio na tinta. Os sensores sem a camada de verniz e a adição de dióxido de titânio na tinta têm variações de cor (ΔE) maiores de 15 pontos, enquanto os sensores com a presença da camada de verniz juntamente com a adição do dióxido de titânio apresentam variações inferiores a 11 pontos.

Figura 32 - Superfície de resposta para a variação de cor (ΔE) para 240 horas de exposição em luz UV.

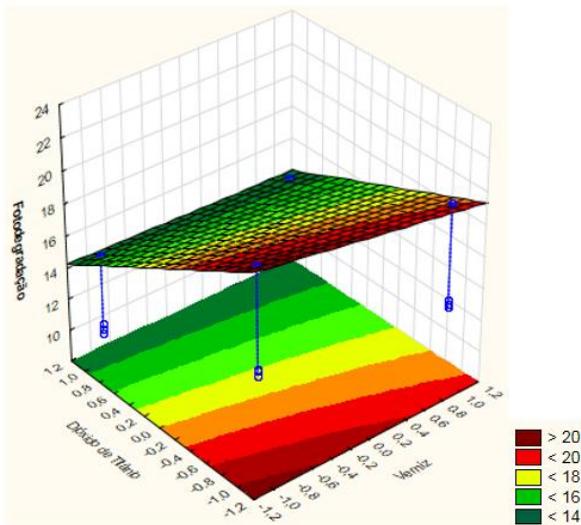


Fonte: Autor, 2020.

$$\begin{aligned}
 Z = & 14,683 - 0,438 * \text{Verniz} (x) - 2,194 * \text{TiO}_2(y) + 0,423 \quad (5) \\
 & * \text{Verniz} (x) * \text{TiO}_2(y) - 0,132 * (-1) \\
 & * \text{Verniz} (x) - 0,503 * (-1) * \text{TiO}_2(y) \\
 & - 0,070 * \text{Verniz} (x) * \text{TiO}_2(y) * (-1) \\
 & - 2,601
 \end{aligned}$$

O efeito provocado pela luz UV é intensificado pelo tempo de exposição, conforme pode-se observar a superfície de resposta dada pela figura 33, que para um tempo de exposição de 480 horas na câmara de fotodegradação UV-A e UV-B mostrou que as variações de cor são superiores a 14 pontos mesmo com a adição do dióxido de titânio e com a camada de verniz, ou seja, um aumento de 40% na variação de cor. Esta superfície de resposta foi obtida segundo o modelo dado pela equação (6).

Figura 33 - Superfície de resposta para a variação de cor (ΔE) para 480 horas de exposição em luz UV.



Fonte: Autor, 2020.

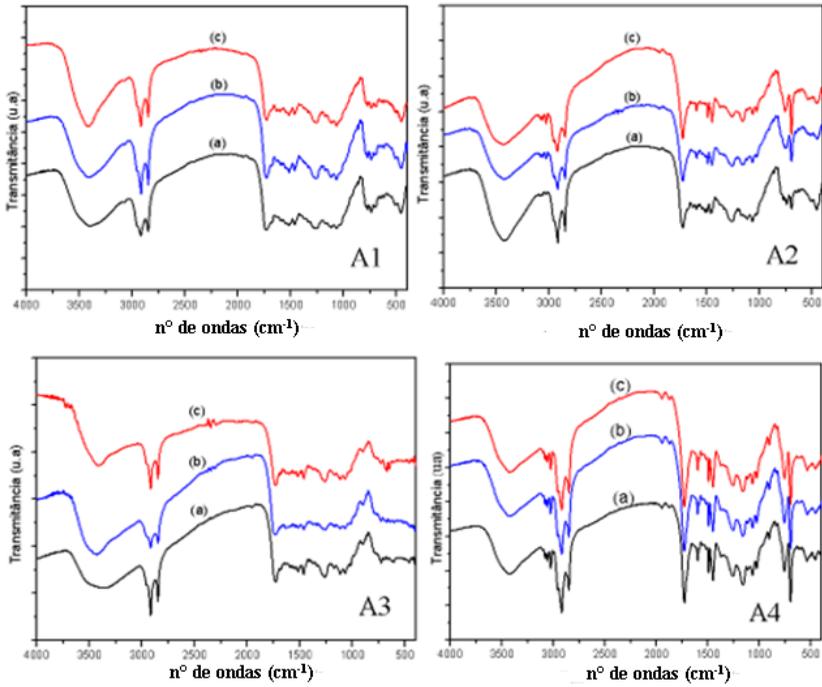
$$\begin{aligned}
 Z = & 14,683 - 0,438 * Verniz(x) - 2,194 * TiO_2(y) + 0,423 \\
 & * Verniz(x) * TiO_2(y) - 0,132 * (1) \\
 & * Verniz(x) - 0,503 * (1) * TiO_2(y) \\
 & - 0,070 * Verniz(x) * TiO_2(y) * (1) \\
 & + 2,601
 \end{aligned} \quad (6)$$

5.2.2.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

O FTIR é o método predominante para análise de mudanças na degradação de materiais orgânicos (WYPYCH, 2015). Este método detecta vibrações das ligações químicas, que são diferentes entre si conforme o tipo de ligação e o componente ligante, informando os grupos funcionais presentes no composto e suas alterações diante de uma amostra padrão (STUART, 2004). Outra abordagem consiste em monitorar uma ou mais bandas de absorção em relação a uma banda que não mude durante o processo de degradação.

E apesar da perda de cor nos sensores pela intensa exposição a radiação ultravioleta, foi observado que na análise espectroscópica (FTIR), figura 34 A1-4, os sensores não sofreram danos referente a degradação fotoquímica em sua estrutura química, na qual pode ser melhor observado pelos gráficos de FTIR o não desaparecimento de bandas, ou surgimento de nenhum pico tipo de degradação típicos de quando ocorre quebra homolítica de ligações químicas devido a energia da exposição, não ocorreu também a diminuição da intensidade dos picos de ligações atribuídas aos grupos hidroxílicos (estiramento O-H) entre 3400 a 3200 cm^{-1} , deformação axial dos grupos C-H (alquílicos e aromáticos) em 2920 cm^{-1} e 2840 cm^{-1} , deformação angular dos grupos CH_2 em 1452 cm^{-1} , deformação angular de ligações C-O de álcoois. Demonstrando boa estabilidade química no ensaio de exposição em câmara de radiação UV.

Figura 34 - Espectros de FTIR dos sensores A1-4: (a) sem exposição (b) com 240 horas de exposição UV e (c) com 480 horas de exposição UV (fotodegração).



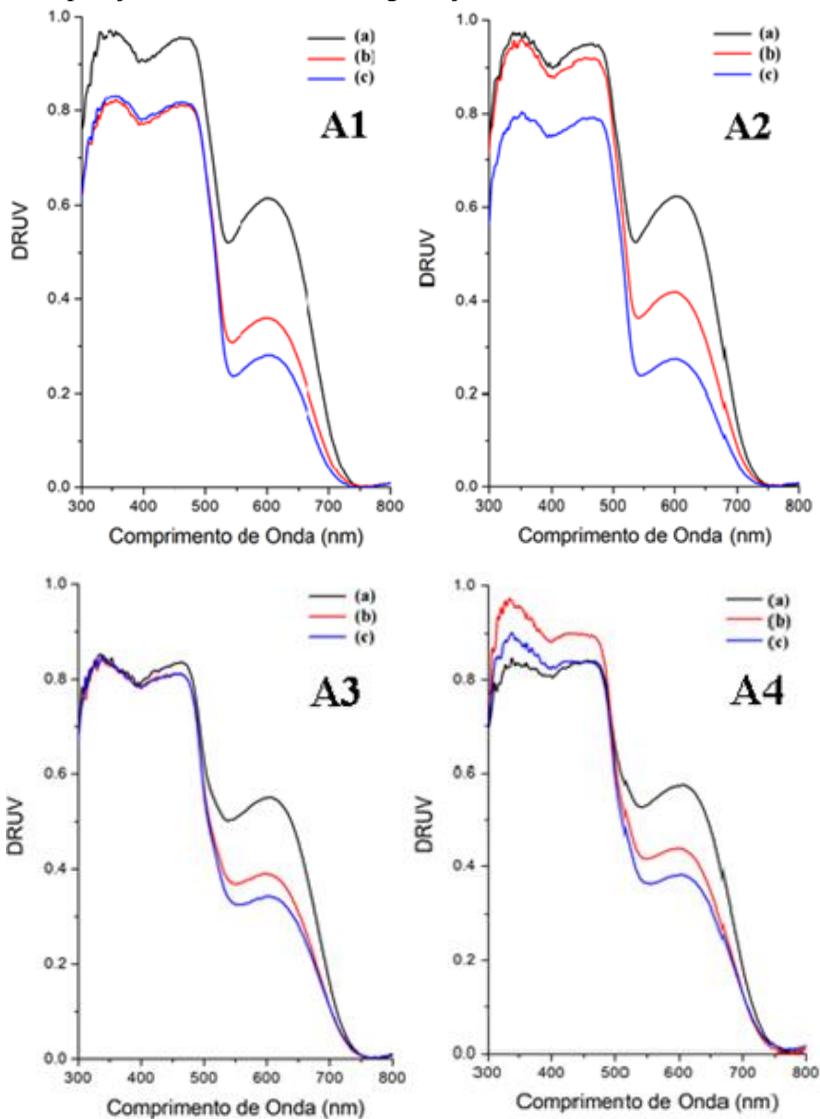
Fonte: Autor, 2020.

5.2.2.2 Espectroscopia da região do ultravioleta e visível (UV-Vis):

A espectroscopia do UV-Vis foi uma técnica usada na sequência para caracterização dos materiais expostos a exposição a degradação fotoquímica devido ser uma técnica muito sensível e pode ajudar a resolver uma ampla gama de questões relacionadas com a determinação e o monitoramento da cinética de degradação devido estar fortemente associada a análise de cromóforos, transições eletrônicas associadas as ligações químicas. Essa técnica pode ser usada para detectar novos cromóforos formados por processo de degradação, acompanhar a permanência de absorvedores de radiação UV ou como técnica complementar para estudar a estabilização de um material orgânico (CHALMERS, 2008). Na figura 35 A1-4, nos quatros tipos de sensores observou-se uma maior variação em A1 e A2 e menor variação para A3 e A4. Observou-se em todas as situações nos espectros de UV que não ocorreram um deslocamento batocrômico ou hipsocrômico, nem surgimento de outras bandas de absorção molecular, somente uma supressão da banda de absorção que está associada a diminuição da variação da cor, o fato de não ocorrer tais deslocamento, surgimento de novas bandas, evidencia o não surgimento de novos cromóforos que poderiam interagir com os atuais.

Na análise do espectro de absorção na região UV-Vis, quando os sensores A1-4 foram expostos à luz UV, a variação na absorção foi mais significativa na região de 500 a 700 nm, ou seja, na região entre o verde e amarelo, ocorrendo uma diminuição das bandas. Este efeito está associado a redução do pigmento termocrômico microencapsulado, em função de ser exposto a uma alta fonte de energia, ocasionando aos materiais que revestem (casca da microcápsula) redução de função, porém não degradaram, diminuindo somente a quantidade do material microencapsulado que apresenta-se na forma escura com isso absorvidade do material, principalmente para os sensores A1 (TM) e A2 (TM + verniz) e com menor intensidade para os sensores A3 (TM + TiO₂) e A4 (TM + verniz + TiO₂). E como A2 (TM + verniz) apresentou intensidade maior do que A3 (TM + TiO₂) podemos concluir que A4 (TM + verniz + TiO₂) obteve um bom resultado pelo efeito do TiO₂ e menor ação pelo verniz, ambos aditivos desempenhando seus papeis como bloqueadores UV.

Figura 35 - Espectros de absorção na região UV-Vis dos sensores A1-4: (a) sem exposição (b) com 240 horas de exposição e (c) com 480 horas de exposição na câmara de fotodegradação UV-A e UV-B.



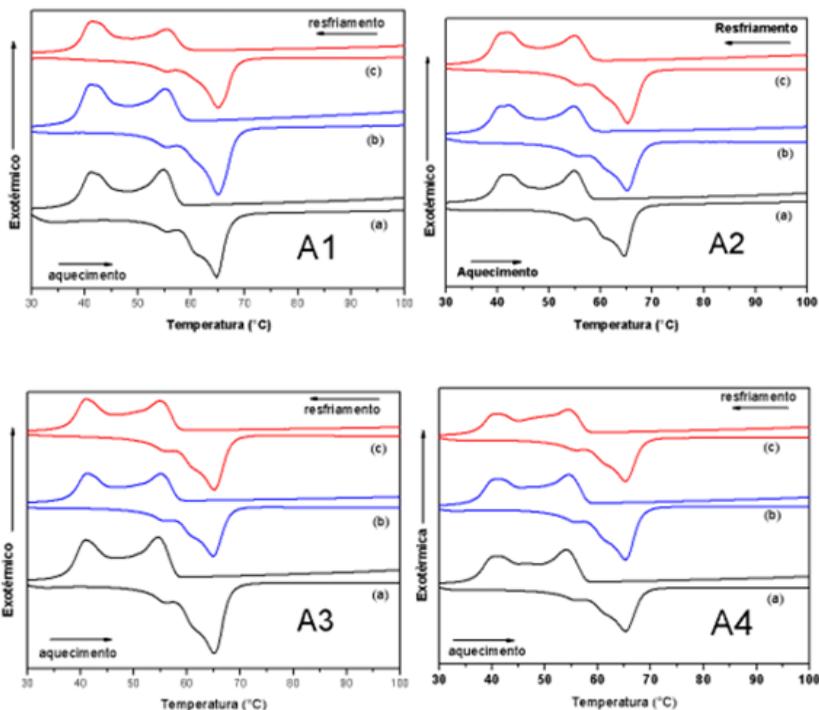
Fonte: Autor, 2020.

5.2.2.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A intensidade na mudança de entalpia durante a transição de fase revela o tipo de mudança que ocorre em nível de ordem molecular entre as fases. Portanto, uma degradação no material, que promova mudança morfológica alterando a cinética e a termodinâmica das transições de fases, será detectada (CHALMERS, 2008). Logo nas figuras 36 A1-4, os termogramas dos sensores testados não apresentaram alterações de estrutura química, pois não revelaram surgimento e/ou desaparecimento de transição de fase, sugerindo que não houve formação de novos compostos, indicando estabilidade do material em relação às condições exotérmico de metafase ou metacrômia em 55 a 57 °C, referente ao pigmento termocrômico microencapsulado. E 40 °C associado à temperatura de cristalização dos estabilizantes a base dos ésteres de estearatos na composição do pigmento permaneceram inalteradas em 240 e 480 horas de exposição na câmara de radiação UV-A e UV-B mostrando a reversibilidade do material termocrômico.

O evento endotérmico nas curvas de aquecimento que inicia em 65°C indica à temperatura de funcionamento do material termocrômico, ou seja, a temperatura que ocorre a mudança de transição de fase, na qual o material microencapsulado (pigmento termocrômico de cor preta) muda de fase, tendo uma melhor transmitância, mudando de cor escura para incolor, sendo possível ver a cor de fundo da tinta (amarela) utilizada (explicada na ilustração da figura 37). A temperatura de fusão, transição e fase, antes das exposições e após 480 h, mostraram o mesmo início de temperatura, significando não surgimento de nenhum outro evento térmico que pudesse demonstrar degradação do material.

Figura 36 - Termogramas de DSC dos sensores com aquecimento e resfriamento: (a) sem exposição (b) 240 horas e (c) 480 horas de exposição UV.

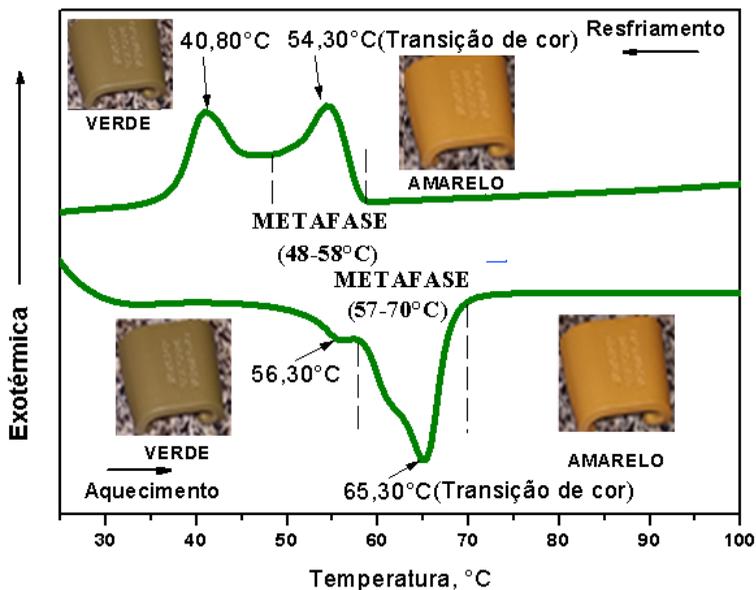


Fonte: Autor, 2020.

Os termogramas de DSC mostrados da figura 36 A1-4, podem ser descritos na Ilustração da figura 37, no qual a peça do conector cunha pintada tem seu funcionamento no aquecimento até 65 °C a coloração verde. Acima dessa temperatura ocorre a fusão do solvente das microcápsulas que envolve o pigmento que tem propriedade termocrômica, ocorrendo uma maior transmitância do material que muda do preto para o incolor, fazendo com que apareça a coloração da tinta de fundo de cor amarela. No processo de resfriamento ou perda da temperatura a transição de fase é pouco mais baixa que 65 °C, em torno de 58 °C, na qual a peça ainda mantém a cor amarela devido a associação ao processo de solidificação dos ácidos graxos e seus ésteres, os quais são mais lentos. Com isso o material mantém uma boa transmitância a uma temperatura inferior ao do aquecimento, ficando abaixo de 58 à 54 °C, voltando a ficar a peça verde e o segundo evento

está relacionado a total solidificação dos estearatos na qual ainda intensifica mais a coloração verde.

Figura 37 – Ilustração dos termogramas de DSC após 480 horas de fotodegradação.



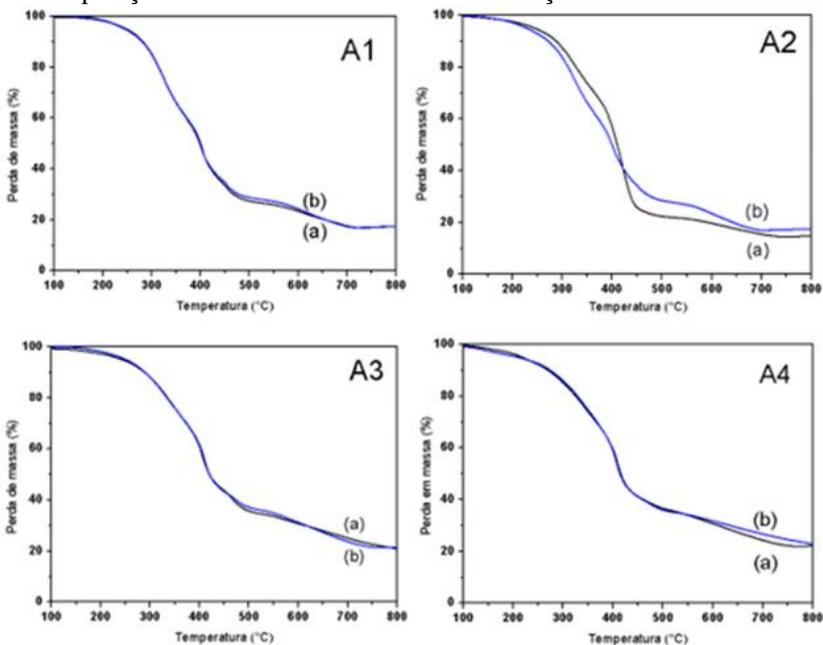
Fonte: Autor, 2020.

Importante salientar que no aquecimento do sensor na figura 37, a mudança completa visível a olho nu da cor verde para amarela ocorre na temperatura de aquecimento de 65 °C e no resfriamento a mudança inicial da cor amarela para verde inicia à 58 °C.

5.2.2.4 Análise termogravimétrica (TGA)

Na análise de TGA, das figuras 38 A1-4, os sensores são termicamente estáveis até aproximadamente 200 °C, na qual a primeira perda de massa está associada aos ésteres e ácidos graxos estabilizante dos pigmentos microencapsulado. O material em estudo mostrou uma boa estabilidade térmica e representou alta resistência térmica para nossos testes, visto que, a temperatura máxima para uso do conector cunha de alumínio (substrato do sensor) é de 93 °C (temperatura de recozimento do alumínio) podendo ocorrer a perda das propriedades mecânicas e de resistência à fricção do conector (DINIZ, e ANDRADE, 2013).

Figura 38 - Termogramas de TGA dos sensores: (a) sem exposição (b) com exposição de 240 horas em câmara de radiação UV.



Fonte: Autor, 2020.

He *et al.* (2019), em análises de TGA de pigmentos termocrômicos relatam que a curva de perda de massa dos pigmentos termocrômicos pode ser dividida em dois estágios, nos quais o primeiro estágio ocorre principalmente devido à perda de massa dos materiais do núcleo e o segundo estágio provavelmente causado pela decomposição de materiais de casca de 300 a 800 °C.

Geng *et al.* (2018), em análise da estabilidade térmica de pigmentos termocrômicos microencapsulado observou que a perda de massa da solução termocrômica reversível empregada como fase oleosa começou em torno de 170 °C e quase nenhum material residual permaneceu até 280 °C, indicando que a solução termocrômica reversível sofreu volatilização causada principalmente por gaseificação ou decomposição.

A perda de massa do invólucro da microcápsula melamina formaldeído (MF) começou a cerca de 90 °C e permaneceu outras impurezas até a reação completa em virtude de continuar perdendo massa. As curvas de perda de massa dos pigmentos termocrômicos apresentaram processo de perda de massa em duas etapas durante, o primeiro passo foi atribuído principalmente à decomposição das misturas termocrômicas ternárias que estavam na mistura termocrômica reversível, enquanto o segundo passo foi resultado da decomposição da concha melamina-formaldeído (MF), sob a condição de alta temperatura (GENG *et al.*, 2018).

A degradação total dos materiais orgânicos está associada a segunda perda de massa que varia na faixa de temperatura entre 300 °C e 550 °C com um pico de temperatura de degradação máxima (Td) em 400 a 425 °C, representando 60 a 65% em massa referente ao pigmento e a tinta esmalte usada na formulação o restante da massa é referente materiais estabilizantes inorgânicos da formulação da tinta. A elevada estabilidade térmica permite além de utilizar na variação de temperatura, em conectores do tipo cunha, chaves seccionadoras, da rede de distribuição de média tensão (25 kV) e em materiais de alta tensão ou adequar as temperaturas de trabalho com diferentes composições binárias ou ternários dos estabilizantes.

5.2.3 Análise de ensaio de termodegradação

A análise de variância do planejamento experimental por ANOVA para a variação de cor dos sensores termocrômicos sobre o ensaio de termodegradação, em um modelo de planejamento experimental 2^3 apresentou um coeficiente de correlação R^2 igual a 0,9738. Neste modelo, a relação de significância dos fatores individuais para a aplicação de verniz, o uso de aditivo TiO_2 , tempo de exposição e suas interações apresentaram elevada significância estatística, ou seja, os fatores contribuem para alterar as cores dos sensores termocrômicos. Os termos do modelo apresentaram valores “p” menores do que 0,05. Estes resultados podem ser observados na tabela 12.

Tabela 12 - Análise da variância ANOVA para resposta (ΔE) na termodegradação.

Fator	SS	df	MS	F	p
(1)	9,154	1	9,154	143,620	0,000
(2)	18,901	1	18,901	296,531	0,000
(3)	1,682	1	1,682	26,396	0,000
1 por 2	5,582	1	5,582	87,577	0,000
1 por 3	0,791	1	0,791	12,404	0,003
2 por 3	1,477	1	1,477	23,169	0,000
1*2*3	0,437	1	0,437	6,851	0,0187
Erro	1,020	16	0,064		
Total SS	39,043	23			

(1) Verniz

(2) TiO_2

(3) Tempo

$R^2 = 0,974$ $\alpha = 0,05$

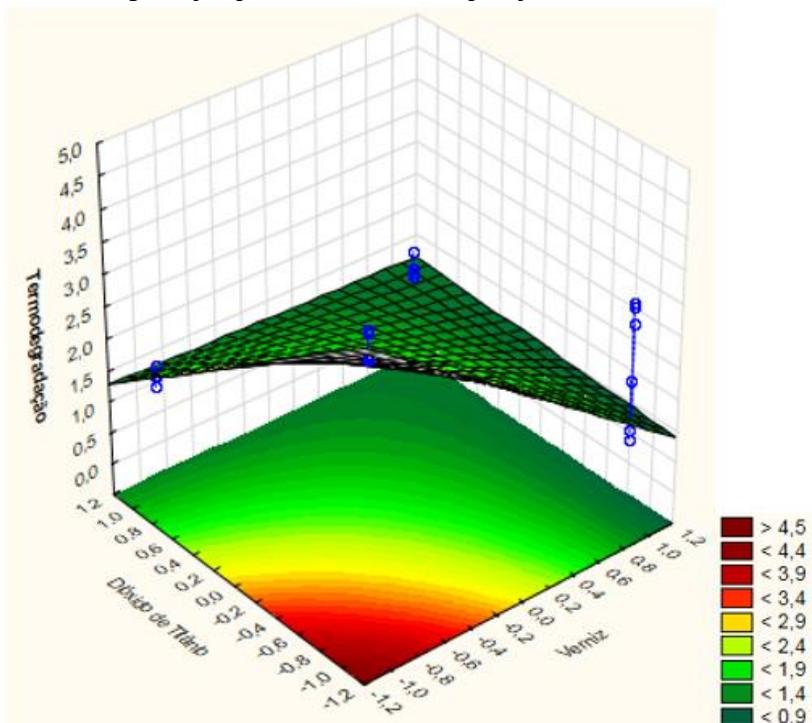
Fonte: Autor, 2020.

Importante salientar que nas 240 horas de exposição à termodegradação os sensores A4 (TM + verniz + TiO_2) e A2 (TM + verniz), o verniz apresentou um efeito de menor perda de cor superior ao efeito do TiO_2 , mas como a diferença de cor (ΔE) entre esses sensores ficou dentro da incerteza-padrão da média (IPM), tabela 9, ou seja, os sensores A2 (TM + verniz), A3 (TM + TiO_2) e A4 (TM + verniz + TiO_2)

apresentaram respectivamente (ΔE) de 1,20 ($\pm 0,81$), 1,51 ($\pm 0,13$) e 1,15 ($\pm 0,65$). Logo a interpretação comparativa do gráfico da superfície de resposta para 240 horas (termodegradação) (figura 39), foi considerada incerta.

A figura 39 mostra a superfície de resposta obtida pelo modelo dado pela equação (7) para um tempo de exposição de 240 horas. Nota-se que os sensores sem a camada de verniz e a adição do óxido de titânio na tinta apresentaram as maiores variações de cor (ΔE), ou seja, superiores a 4,5 pontos. Já quando os sensores têm a presença de um destes elementos, estes tornam-se mais resistentes as variações de cor promovidas pela temperatura, ficando com valores abaixo de 1,5 pontos.

Figura 38 - Superfície de resposta para a variação de cor (ΔE) no ensaio de termodegradação para 240 horas de exposição.

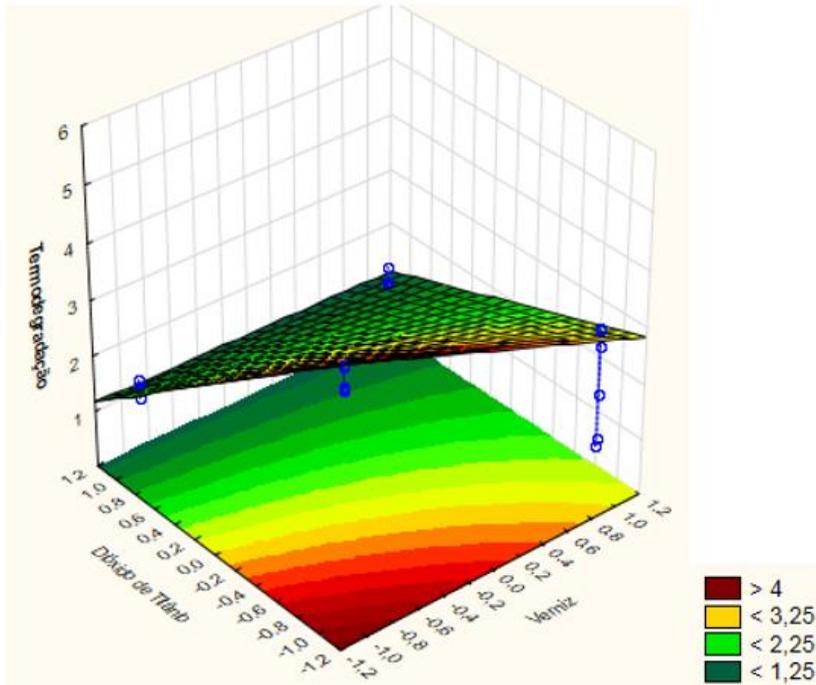


Fonte: Autor, 2020.

$$\begin{aligned}
 Z = & 2,237 - 0,618 * Verniz(x) - 0,887 * TiO_2(y) + 0,482 \quad (7) \\
 & * Verniz(x) * TiO_2(y) + 0,181 * (-1) \\
 & * Verniz(x) - 0,248 * (-1) * TiO_2(y) \\
 & - 0,135 * Verniz(x) * TiO_2(y) * (-1) \\
 & - 0,265
 \end{aligned}$$

Quando os sensores permaneceram expostos a temperatura de 50 °C os mesmos não apresentaram mudanças significativas na variação de cor, mas nota-se que os sensores com a presença de dióxido de titânio tiveram menores variações de cor. Isto pode ser observado pela superfície de resposta obtida pelo modelo dado pela equação 8, conforme a figura 40.

Figura 39 - Superfície de resposta para a variação de cor (ΔE) no ensaio de termodegradação para 480 horas de exposição.



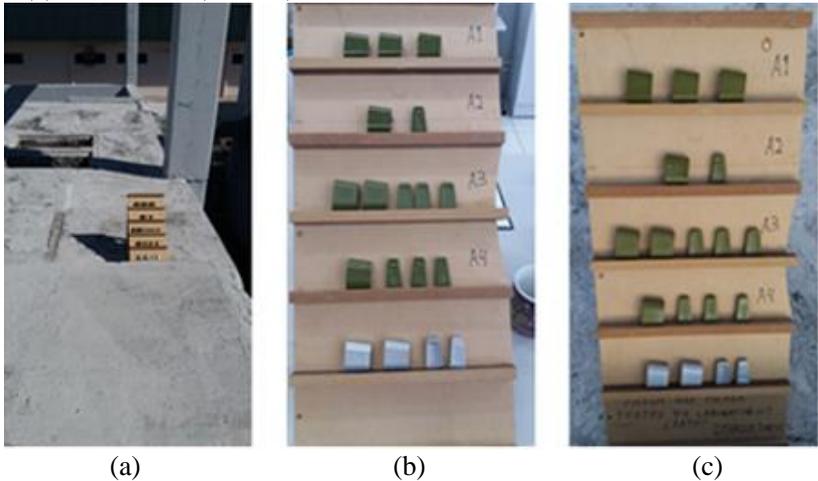
Fonte: Autor, 2020.

$$\begin{aligned}
 Z = & 2,237 - 0,618 * Verniz(x) - 0,887 * TiO_2(y) + 0,482 \quad (8) \\
 & * Verniz(x) * TiO_2(y) + 0,181 * (1) \\
 & * Verniz(x) - 0,248 * (1) * TiO_2(y) \\
 & - 0,135 * Verniz(x) * TiO_2(y) * (1) \\
 & + 0,265
 \end{aligned}$$

5.3 ANÁLISE DO ENSAIO DE RESISTÊNCIA AO INTEMPERISMO NATURAL

Foi montado um estande em madeira para exposição solar com inclinação de 45° voltado para direção nascente do sol com leve inclinação para o pôr do sol a fim de receber a maior carga de radiação solar possível (figura 41).

Figura 40 - Amostras dos sensores em estande de teste de intemperismo natural: (a) Local: IPARQUE/UNESC/Criciúma (b) 05/08/2019 (Inicial) e (c) 04/09/2019 (30 dias).



Fonte: Autor, 2020.

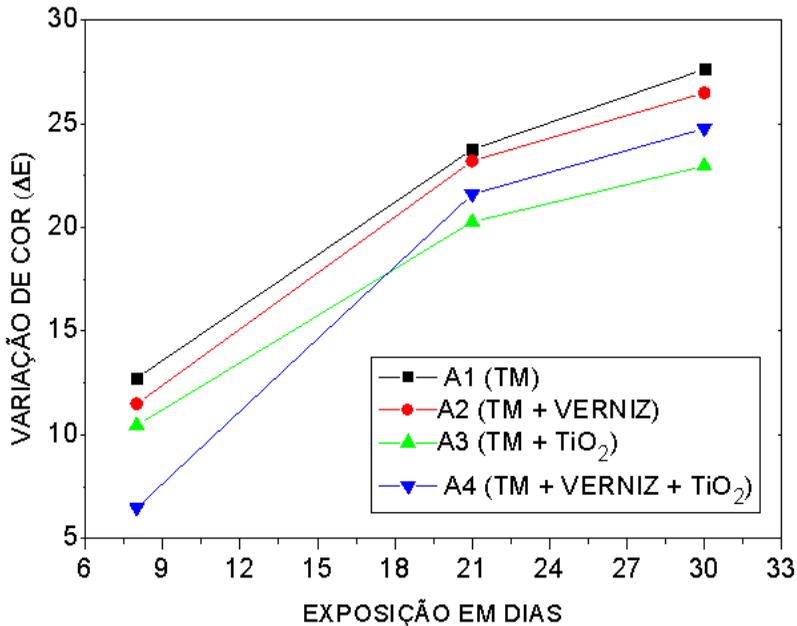
As peças após exposição ao intemperismo natural apresentaram uma significativa variação de cor (ΔE), apresentada na tabela 13 e figuras 42 e 43(a), porém após uma exposição em tempos maiores manteve-se constante e com funcionalidade normal (termocrômica), após aquecimento e resfriamento.

Tabela 13 - Variação de cor (ΔE) após ensaio de intemperismo natural.

Exposição (Dias)	A1	A2	A3	A4
8	12,74	11,49	10,46	6,47
21	23,77	23,22	20,27	21,61
30	27,64	26,50	22,97	24,78

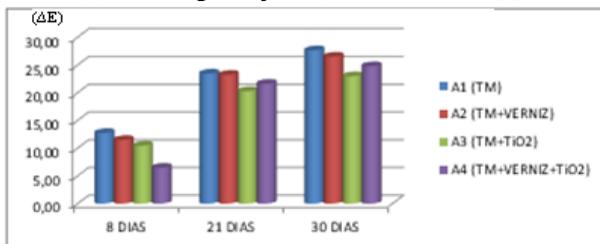
Fonte: Autor, 2020.

Figura 41 - Variação de cor (ΔE) dos sensores no ensaio de intemperismo natural.

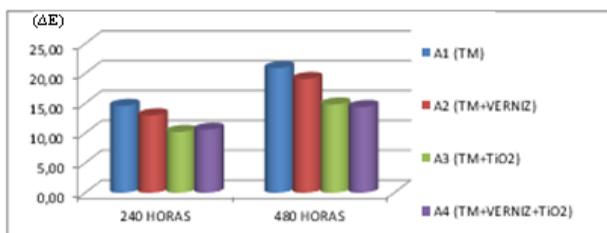


Fonte: Autor, 2020.

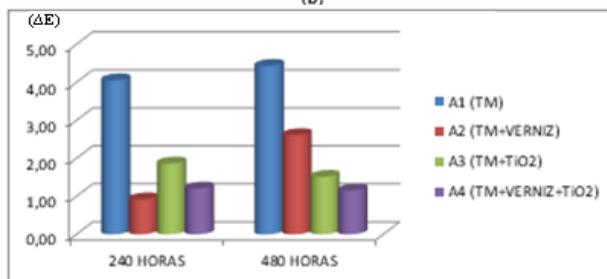
Figura 42 - Variação de cor (ΔE) dos sensores no: (a) Intemperismo natural (b) Fotodegradação (c) Névoa salina (d) Termodegradação.



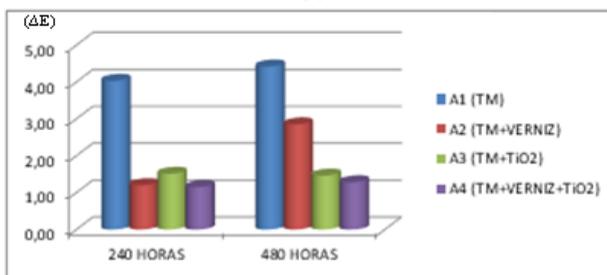
(a)



(b)



(c)



(d)

Fonte: Autor, 2020.

Observou-se na figura 42 que até 18 dias de exposição natural o sensor A4 (TM + Verniz + TiO₂) apresentou o melhor desempenho, mas após esse período o sensor A3 (TM + TiO₂) iniciou aumento de desempenho. Essa virada de desempenho em aproximadamente 432 horas (18 dias) de exposição ao intemperismo natural, reafirmam os resultados do planejamento experimental para o TiO₂ como o melhor desempenho.

Na figura 43 (a) e (b) os resultados de fotodegradação seguem no mesmo caminho do intemperismo natural, mostrando que a radiação UV é o fator mais significativo na perda de cor e reafirmando o melhor desempenho do sensor A3 (TM + TiO₂).

Quanto aos resultados de névoa salina e termodegradação, figura 43 (c) e (d), os mesmos apresentaram uma mesma tendência, ou seja, favorecendo o verniz até 240 horas de exposição e após 480 horas o sensor A4 (TM + Verniz + TiO₂) favorecendo o TiO₂ como fator mais importante no desempenho desse sensor.

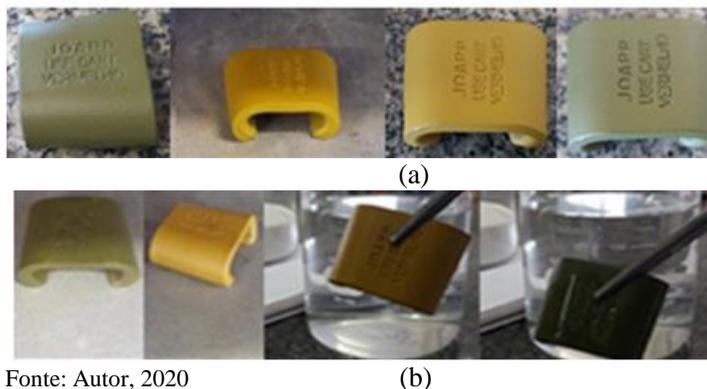
Todos esses resultados reafirmam ANOVA e indicam o sensor A3 (TM + TiO₂) como o sensor de menor variação de cor (ΔE) para situações de intemperismo em longos períodos.

A formulação A3 (TM + TiO₂) tinta termocrômica (TM) recoberta com dióxido de titânio nano (TiO₂), mostrou-se mais eficiente devido as partículas de TiO₂ apresentarem melhor bloqueio ao raios UV-A e UV-B, porém dopagens maiores podem acarretar problemas de fotocatalises que não são interessantes ao produto final. Logo uma solução viável seria a utilização de bloqueadores orgânicos em conjunto ao material, porém antes desse estudo será realizado um planejamento de formulação.

5.4 ANÁLISE DE CICLAGEM E TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO DA COR

Nos testes de ciclagem o sensor após um período de 3 dias atingiu a marca de 220 ciclos termocrômicos (110 ciclos com resfriamento ar ambiente + 110 ciclos com resfriamento por água à 25°C). Em Geng et al, 2018, em projeto e fabricação de TC-MPCMs, foi constatado que após 100 ciclos térmicos o pigmento termocrômico microencapsulado é considerado estável termicamente e com excelente durabilidade. Assim, conforme figura 44 (a) e (b), pode-se afirmar que a cor e funcionamento termocrômico do sensor A3 (TM + TiO₂) apresentou excelentes resultados.

Figura 43 - Ciclagem termocrômica do sensor A3 (TM + TiO₂): (a) Após 110 ciclos com resfriamento ar ambiente e (b) Após 110 ciclos com resfriamento por água a 25 °C.



Fonte: Autor, 2020

(b)

A prestação do serviço de fornecimento de energia é um dos mais desafiantes da sociedade moderna. Para que o consumidor disponha de energia no momento que aciona um interruptor ou conecta um aparelho elétrico na tomada é preciso que um vasto aparato composto por centenas de centrais geradoras, linhas de transmissão, subestações, linhas e transformadores de distribuição, isoladores, conexões elétricas entre circuitos, equipamentos e ramais permitam a transferência de energia, de forma contínua e sem interrupções.

Para este fim, são constantemente monitorados com auxílio de câmeras termográficas. Porém, estes equipamentos apresentam alto custo e, dependendo das condições em que os elementos sob análise estão montados, podem não indicar o problema. A utilização de novos materiais que possam de forma isolada ou conjunta, facilitar a identificação destes pontos quentes é notória, possibilitando a manutenção preventiva e rápida. Neste sentido, este trabalho avalia a sensibilidade de conectores do tipo cunha, pintados com diferentes composições de tintas dopada com pigmento termocrômico.

Os testes preliminares foram realizados em bancadas após as submissões as avaliações de intemperismo artificial, resistência à névoa salina, degradação térmica e fotoquímica, em ambas as situações as peças pintadas mostraram ser eficientes para mostrar o funcionamento dos sensores térmicos.

O sensor demonstrou ser versátil em termos de aplicação e inspeção, não requer o uso de equipamento óptico (detecção a olho nu) e

permite fácil interpretação do resultado. A identificação é fácil devido à sensibilidade que leva a uma mudança de cor de acordo com a temperatura, faixa acima de 65 °C, o pigmento passa por uma transição reversível para outra fase, na qual a transmitância óptica mostra uma mudança abrupta. A cor escura muda para incolor e pode mostrar a cor de fundo da tinta, figura 45 (cor amarela), ilustrando o sensor A3 (TM + TiO₂), o qual apresentou rápida mudança de cor e excelente contraste visual (cor verde para amarela) na temperatura de 65 °C, mas com representatividade visual entre 70 - 75 °C. Importante lembrar que a temperatura máxima para uso do conector cunha de alumínio é de 93 °C (temperatura de recozimento do alumínio) podendo ocorrer a perda das propriedades mecânicas e de resistência à fricção do conector (DINIZ, 2013), porém a manutenção preventiva inicia com a troca das peças que apresentam aquecimento acima de 65°C, temperatura em que o sensor começa a mudar de cor (DINIZ, 2013).

O sensor de temperatura em estudo demonstrou o comportamento esperado durante a simulação de superaquecimento em um conector do tipo cunha, com fácil visualização das alterações de cor acima de 65 °C, figura 45, mostra imagens obtidas por termômetro infravermelho com mira laser.

Figura 44 - Temperatura de transição de cor do sensor A3 (TM + TiO₂).



Fonte: Autor, 2020.

Estudos laboratoriais para formulações das tintas foram promissores para atuarem como sensores termocrômico. Os testes de campo serão realizados com os dispositivos desenvolvidos, simulando o ambiente operacional real, e os pontos quentes poderão ser facilmente identificados durante as inspeções, sem a necessidade do uso de equipamentos e / ou pessoal especializado.

5.5 PROTÓTIPOS

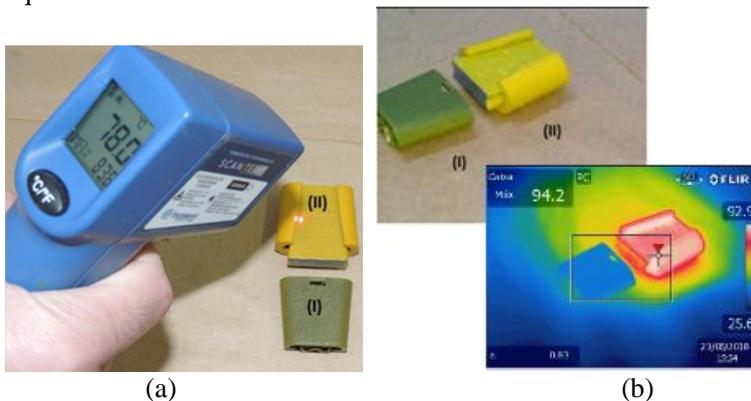
As figuras 46 e 47 demonstram os resultados dos protótipos pintados (conector cunha) e figura 48 em tarjetas metálicas em chaves seccionadoras, desenvolvidos e avaliados visualmente, por termômetro infravermelho e câmara termográfica.

Figura 46 - Protótipo analisado por câmara termográfica



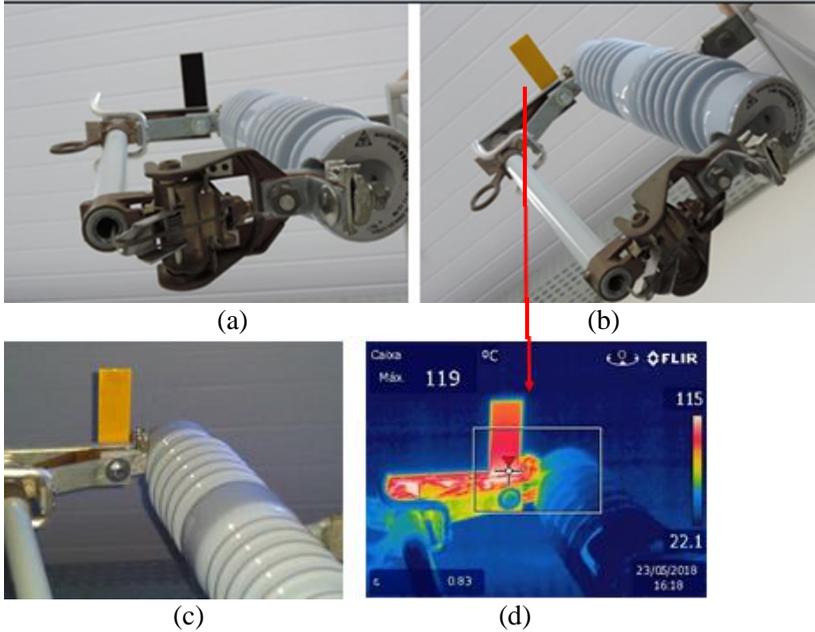
Fonte: Autor, 2020.

Figura 47 - Protótipo analisado por: (a) termômetro infravermelho (b) câmara termográfica. Conector cunha: (I) sem aquecimento e (II) com aquecimento



Fonte: Autor, 2020

Figura 48 – Protótipo em tarjeta de alumínio instalado em chave seccionadora. (a) sem aquecimento (b) e (c) com aquecimento e (d) com aquecimento medido por câmera termográfica.



Fonte: Autor, 2020

Como resultado final, foi propiciado a este trabalho um depósito de uma propriedade intelectual intitulada “**Sensores térmicos para detecção de pontos quentes em conectores elétricos de sistemas de distribuição de energia**”, Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: **BR 10 2018 068311 0**.

6 CONCLUSÕES

Uma menor degradação, combinada com uma menor variação de cor (ΔE) foi encontrada nos sensores A3 (TM + TiO₂) e A4 (TM + verniz + TiO₂) após 480 horas de exposição a intemperismos artificiais (névoa salina, fotodegradação e termodegradação) e intemperismo natural.

O aditivo nano P25 TiO₂ teve uma eficiência superior àquela encontrada com a aplicação de verniz. No entanto, o verniz apresentou um bom desempenho até 240 horas de exposição nos testes de névoa salina e termodegradação, porém, por apresentar um alto grau de incerteza padrão, seu resultado foi considerado incerto.

A boa estabilidade ao intemperismo representada pela menor perda de cor indicou que os sensores com adição de dióxido de titânio (sensores A3 e A4) apresentaram os melhores desempenhos entre os avaliados. As análises espectroscópicas (FTIR e UV-Vis) e térmicas (DSC e TGA) comprovaram a ausência de alterações significativas na estrutura química e física desses sensores. O sensor com aditivo de TiO₂ apresentou boa estabilidade termoquímica para utilização como sensor de temperatura nos conectores elétricos.

Ainda como teste final o sensor A3, apresentou termocromia visual entre 70 °C a 75 °C, mostrando fácil visualização do sobreaquecimento, auxiliando a identificação dos pontos potenciais de falha no sistema de distribuição de energia elétrica. Nos testes de ciclagem termocrômica, o sensor A3, atingiu 220 ciclos com condições de realizar mais ciclos além dos realizados até então, mostrando um funcionamento termocrômico excelente.

Os locais de aplicação para esse sensor como revestimento termocrômico, poderão ser em qualquer fonte de calor diversa. Como conectores cunha, chaves seccionadoras, transformadores, cabos de distribuição e alimentação, isoladores elétricos, motores elétricos e de combustão, painéis elétricos entre muitos outros. Lembrando, que a cor e a temperatura poderão ser alteradas mediante a mudança dos componentes, corante e solvente, respectivamente, sendo esses os elementos formadores do pigmento termocrômico microencapsulado reversível.

Todas as formulações de tintas foram promissoras para atuar como um sensor termocrômico. Houve um destaque para o sensor A3 pois os resultados em laboratório validaram sua performance. Testes de campo serão realizados com os dispositivos desenvolvidos, simulando o ambiente operacional real, e os pontos quentes poderão ser facilmente

identificados durante as inspeções, sem a necessidade do uso de equipamentos e/ou pessoal especializado.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA – ANEEL.

Informações técnicas. Disponível em:

<http://www.aneel.gov.br/qualidade-do-servico2>. Acesso em nov. 2018.

AITKEN, D.; BURKINSHAW, S. M.; GRIFFITHS, J. e AKISHINO, J. “**Desenvolvimento e avaliação de sensor termossensível para detecção de aquecimento em conectores elétricos,**” Dissertação de Mestrado, Univ. Federal do Paraná, PIPE, 2014.

ANDRADY, A. L., HAMID, S. H., HU, X., TORIKAI, A. (Effects of Climate Change and UVB on Materials), **Photochem. Photobiol. Sci.**, 2, 68 (2003).

ASTM B117:2011. (Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus). <http://www.galvanizeit.com/uploads/ASTM-B-117-yr11.pdf>. Acessado em jun.2019.

ASTM D 2244:2008. (Standard Practice for Calculation of Color Tolerances and Color Differences from Instrumentally Measured Color Coordinates), ASTM, Philadelphia, USA (2008).

ASTM G154:2008. (Standard Practice for Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of Nonmetallic Materials), ASTM, Philadelphia, USA (2008).

BAMFIELD, P. and HUTCHINGS, M. G. Chromic Phenomena: Technological Applications of Colour Chemistry, RSC Publishing, Cambridge, UK, 3rd edn, 2018.

BECHTOLD, I. H. Revista Brasileira de Ensino de Física, 2005, 27, 333.

BERKOVIC, G.; KRONGAUZ, V.; WEISS, V. Spiropyran and Spirooxazines for Memories and Switches. **Chem. Rev.** 2000, 100, 1741–1754, doi:10.1021/cr9800715

BLETZ, M.; PFEIFER-FUKUMURA, U.; KOLB, U.; BAUMANN, W. GROUND- and First-Excited-Singlet-State Electric Dipole Moments of

Some Photochromic Spirobenzopyrans in Their Spiropyran and Merocyanine Form†. **J. Phys. Chem. A** 2002, 106, 2232–2236, doi:10.1021/jp012562q.

BRAUNOVIC M, MYSHKIN NK, KONCHITS VV (2006) Electrical Contacts: Fundamentals, **Applications and Technology**. CRC Press, New York.

BROWN, G. H., ed.; *Techniques of Chemistry, Vol III, Photochromism*; John Wiley & Sons-Interscience: New York, 1971.

BURKINSHAW, S. M.; GRIFFITHS, J.; TOWNS, A. D. in *Color Science '98. Vol. 1: Dye and Pigment Chemistry*, ed. J. Griffiths, Universidade de Leeds, Reino Unido, 1999.

BURKINSHAW, S. M.; GRIFFITHS, J.; TOWNS, A. D. **J. Mater. Chem.**, 1998, 8, 2677.

BYRNE, R.; FRASER, K.J.; IZGORODINA, E.; MACFARLANE, D.R.; FORSYTH, M.; Diamond, D. Photo- and solvatochromic properties of nitrobenzospiropyran in ionic liquids containing the [NTf₂]⁻ anion. **Phys. Chem. Chem. Phys.** 2008, 10, 5919–5924, doi:10.1039/b806641h.

Câmera Termográfica FLIR T620. Disponível em: <https://www.flir.com/products/t620/>; Acessado em: dez/2019.

CANEVAROLO J. R.; SEBASTIÃO V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. São Paulo: Artliber, 2002, 184 p.

CASADES, I.; CONSTANTINE, S.; CARDIN, D.; GARCÍA; GILBERT, A.; MÁRQUEZ, F. ‘Ship-in-a-Bottle’ Synthesis and Photochromism of Spiroyrans Encapsulated within Zeolite Y Supercages. **Tetrahedron** 2000, 56, 6951–6956, doi:10.1016/s0040-4020(00)00515-9.

CELESC, 2006. Disponível: <https://www.celesc.com.br/arquivos/normas-tecnicas/especificacao-tecnica/e3130036.pdf>. Acesso em jun. 2018

CESCONETTO, Roselane Bussolo et al. Evaluation of a Thermochromic Liquid Crystal for Use as a Temperature Sensor for Components of Electrical Systems. 2017.

CHALMERS, John M.; MEIER, Robert J. **Comprehensive Analytical Chemistry: Molecular Characterization and Analysis of Polymers**. v. 53, Elsevier, 2008, 776 p.

CRANO, J.C.; GUGLIELMETTI, R.J. (Eds.) **Organic photochromic and thermochromic compounds**; 1st Ed., Springer US: New York, USA, 2002.

CUI, L.; ZHANG, H.; ZHANG, G.; ZHOU, Y.; FAN, L.; SHI, L.; ZHANG, C.; SHUANG, S.; DONG, C. Substituent effect on the acid-induced isomerization of spiropyran compounds. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2018, 202, 13–17, doi:10.1016/j.saa.2018.04.076.

De PAOLI, M. A, 2013, **Aditivação de termoplásticos**, São Paulo, SP, Editora Artliber.

DIMER, L. M. Z.; MACHADO, V. G. **Quim. Nova** 2008, 31, 2134.

DINIZ, Henrique Eduardo Pinto; ANDRADE, Roberto Márcio de. **Termografia quantitativa como ferramenta de gestão de ativos do sistema elétrico de potência**. 2013. xvi, 127 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia. Disponível em: <https://sites.google.com/site/tqfgasep/capitulo-5> (5.1.3 Processo de Falha em Condutores); Acesso: out 2019.

DONATI, F.; PUCCI, A.; CAPPELLI, C.; MENNUCCI, B.; RUGGERI, G. Modulation of the optical response of polyethylene films containing luminescent perylene chromophores. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, p. 3668-3679, 2008.

DUARTE, R.C.; SANTOS, F.S.; ARAÚJO, B.B.; CERCENA, R.; BRONDANI, D.; ZAPP, E.; GONÇALVES, P.F.B.; RODEMBUSCH, F.S.; DAL-BÓ, A.G. Synthesis of a 5-carboxy Indole-based Spiropyran Fluorophore: Thermal, Electrochemical, Photophysical and Bovine Serum Albumin Interaction Investigations. **Chemosensors** 2020, 8, 31, doi: 10.3390/chemosensors8020031.

ELY, F. Cristais líquidos colestéricos: a quiralidade revela as suas cores. **Quim. Nova**, Vol. 30, No. 7, 1776-1779, 2007.

FEENEY, M.J.; THOMAS, S.W. Tuning the Negative Photochromism of Water-Soluble **Spiropyran Polymers**. **Macromol.** 2018, 51, 8027–8037, doi:10.1021/acs.macromol.8b01915.

FRADEN, J. **Handbook of Modern Sensors: physics, designs, and applications**. 4th ed. 2010, Springer, 663 p.

FRAGATA, F. et al. Desempenho de tintas de acabamento frente às radiações ultravioleta, UVA e UVB, e condensação de umidade. **Corrosão e Proteção de Materiais**, v. 29, n. 3, 2010.

FREITAS, A. **Aplicação de métodos de mecânica quântica no estudo do termocromismo de alcóxidos de vanádio (IV) em solução**. UFPA, Curitiba 2008.

FRIED, J. R. **Polymer Science and Technology**. New Jersey:

GAO, Wei et al. **UV radiation in global climate change: measurements, modeling, and effects on ecosystems**. Tsinghua University Press, 2010. 550 p.

GENG, X; Li, W; Wang, Y; Lu, J; Wang, J; Wang, N. et al. Reversible thermochromic microencapsulated phase change materials for thermal energy storage application in thermal protective clothing. **Appl Energy**, 217 (2018), pp. 281-294.

GENG, X; LI, W; YIN, Q; WANG, Y; HAN, N; WANG, N; ZHANG, X. Design and fabrication of reversible thermochromic microencapsulated phase change materials for thermal energy storage and its antibacterial activity. (2018). *Energy*, 159, 857–869.

GUGLIELMETTI, R. 8, 4n+2 Systems: Spiroyrans separate de: Duerr, H.; Bouas-Laurent, H. (Ed.) **Photochromism: Molecules and Systems**. Amsterdam: Elsevier AR: [n.s.], 2003. 855 p.

HAN Y, Zhao Y, Xie C, Powers JM, Kiat-amnuay S. Estabilidade da cor do elastômero de silicone maxilofacial pigmentado: efeitos dos nanóxidos como opacificadores. **J Dent.** 2010; 38 (supl. 2): e100 – e105

HE Y, Li W, Han N, Wang J, Zhang X (2019) Facile flexible reversible thermochromic membranes based on micro/nanoencapsulated phase change materials for wearable temperature sensor. **Appl Energy** 247:615–629.

HUMMEL, D. O.; SCHOLL, F. – **Atlas of Polymer and Plastics Analysis**. v III, Verlag Chemie, Weinheim, (1981), 5405.

JOARP, 2015. Disponível: <http://www.joarp.com.br/catalogo>. Acesso em out. 2018.

LCRHALLCREST, 2019. www.lcrhallcrest.com (Acessado em out 2019).

LEV M. B. **Structure and Properties of Liquid Crystals**, 1st ed. 2011, Springer, 439 p.

LEVITUS, M.; GLASSER, G.; NEHER, D.; ARAMENDÍA, P.F. Direct measurement of the dipole moment of a metastable merocyanine by electromechanical interferometry. **Chem. Phys. Lett.** 1997, 277, 118–124, doi:10.1016/s0009-2614(97)00826-9.

LI, X.; LI, J.; WANG, Y.; MATSUURA, T.; MENG, J.-B. Synthesis of functionalized spiropyran and spirooxazine derivatives and their photochromic properties. **J. Photochem. Photobiol. A: Chem.** 2004, 161, 201–213, doi:10.1016/s1010-6030(03)00349-6.

LÖETZSCH D, SEEBOTH A. Thermochromic Phenomena in Polymers. 1st ed. Shawbury, United Kingdom: Smithers Rapra Press; 2008. pp. 17–47.

LUTHERN, J. and PEREDES, A., **J. Mater. Sci. Lett.**, 2000, 19, 185.
MACLAREN A. D. D. C.; WHITE, M. A.; **J. Mater. Chem.**, 2003, 13, 1695;

MACLAREN, D. C. and WHITE, M. A. **J. Mater. Chem.**, 2003, 13, 1701–1704.

MACLAREN, D. C. and WHITE, M. A. **J. Mater. Sci.**, 2005, 40, 669–676.

MCGRATH, M.J.; SCANAILL C.N. Sensing and Sensor Fundamentals. In: Sensor Technologies. **Apress, Berkeley**, 2013 CA.

MONIRUZZAMAN, M.; SABEY, C. J.; FERNANDO, G. F., Photoresponsive polymers: An investigation of their photoinduced temperature changes during photoviscosity measurements. **Polymer**, v. 48, p. 255-263, 2007.

NICHOLSON, J. W. **The chemistry of polymers**. 2nd ed. Royal Society of Chemistry, 1997, 190 p.

OKUNO, E.; VILELA, M. A. C. Radiação Ultravioleta: Características e Efeitos. São Paulo: Livraria da Física, 2005.

OLDONI, C. R. “Estudo e caracterização de contaminantes em isoladores de regiões rurais,” Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Univ. Regional de Blumenau, Blumenau, 2009.

PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. Chemkeys, 2008.221 p.

PELIZZARI E, MARTINS COD, MENESZES AFS (2006) Aplicações da termografia como ferramenta de manutenção preditiva em conectores elétricos. In: 18th Congresso Brasileiro (CBECIMat), 2006.

PIPPI, L, Design de superfície: um estudo sobre a aplicação de termocromismo em camisetas. UFRGS, Porto Alegre, 2010.

POLYMERS, SMITHERS RAPRA, SHAWBURY, UK, 2008, pp. 21–29. Prentice Hall, 2003.

RABELLO, M. Aditivação de Polímeros. São Carlos: Artliber, 2007.

RADU, A.; BYRNE, R.; ALHSHIMY, N.; FUSARO, M.; SCARMAGNANI, S.; DIAMOND, D. Spiropyran-based reversible, light-modulated sensing with reduced photofatigue. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 206, p. 109-115, 2009.

RAMSEY, MH.; ELLISON, SLR.; P ROSTRON, E. (eds.) Guia

Eurachem / EUROLAB / CITAC / Nordtest / AMC: Incerteza de medição resultante da amostragem: um guia para métodos e abordagens. Segunda edição, Eurachem (2019). ISBN (978-0-948926-35-8). Disponível em <http://www.eurachem.org>; Acesso: out 2019.

RANBY, Bengt. Photodegradation and photo-oxidation of synthetic polymers. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 15, p. 237-247, 1989.

RESICOLOR (FISPQ: **Tinta esmalte color amarelo ouro**), 2018: Disponível em: <http://www.resicolor.com.br/media/transfer/doc/fispq-esmalte-color-amarelo-ouro.pdf>. Acesso em: out. 2018.

REVIEW R.W. (2011) Uhlig's Corrosion Handbook 3rd edn. John Wiley & Sons.

SAMANTA, D.; GALAKTIONOVA, D.; GEMEN, J.; SHIMON, L.J.W.; DISKIN-POSNER, Y.; AVRAM, L.; KRÁL, P.; KLAJN, R. Reversible chromism of spiropyran in the cavity of a flexible coordination cage. **Nat. Commun.** 2018, 9, 641, doi:10.1038/s41467-017-02715-6.

SCHEDERLEIN, H.; VOSS, A.; STARK, R. W.; BIELSALSKI, M. Preparation and characterization of light-switchable polymer networks attached to solid substrates. **Langmuir**, v. 29, p. 4525–4534, 2013.

SEIXAS, M.V.S., 2013, **Materiais poliméricos para contato com etanol em condições agressivas**. Dissertação de M.Sc., USP, São Paulo, SP, Brasil.

SENAI SP, 2019. <https://textil.sp.senai.br/5287/entendendo-o-espaco-de-cor-l-a-b>. Acessado em out 2019.

SINGH, Baljit; SHARMA, Nisha. Mechanistic implications of plastic degradation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 561-584, 2008.

SMETS, G. Photochemical reactions in polymeric systems. **Pure and Applied Chemistry**, v. 42, p. 509–526, 1975.

STUART, Barbara. Infrared spectroscopy: **Fundamentals and**

applications. Hoboken: John Wiley & Sons, Ltd, 2004. 203 p.

TERAMOTO, Érico Tadao. **Transmissividade atmosférica da radiação solar uv: Análise climática e modelos de estimativa.** 102 f. 2013. Tese (Doutorado em Agronomia), Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP, Botucatu.

THERMOCHROMIC-POLYMERS, 2019 www.thermochromic-polymers.com (Acessado em out 2019)

TOWNS, Rev. Prog. **Coloration**, 1996, 26, 1-8.

VESELÝ, David Properties of organic coatings depending on chemical composition and structure of. **Surface & Coatings Technology**. 2010. 204. pp. 2032-2037.

WARDLE, B. **Principles and Applications of Photochemistry**; 1st ed. 2009, Wiley, 266 p.

WEBER, R.P., 2010, **Influência do envelhecimento no comportamento dinâmico do policarbonato.** Tese de D.Sc., IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

WHITE PAPER n° 14; **Instituto Acende Brasil: Qualidade do fornecimento de energia elétrica: Confiabilidade, conformidade e presteza**, Ed. n° 14 / julho de 2014.

WYPYCH, George. Handbook of material weathering. 5th ed. Toronto, **ChemTec Publishing**, 2013. 1359 p.

WYPYCH, George. Handbook of UV Degradation and Stabilization. 2nd ed. Toronto, **ChemTec Publishing**, 2015. 419 p.

XUEGIN, Z., Wei, W., Dongzhi, L., Wei, L. & Tianyang, W. Study on thermosensitive black ODB reversible thermochromic compounds and their microencapsulation. **Chemical industry and engineering** 34, 36–41 (2017).

ZHU, C. F.: Wu, A. B. Studies on the synthesis and thermochromic properties of Crystal violet lactone and its reversible thermochromic complexes. **Thermochimica Acta**, v. 425, p. 7-12. 2005.