

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

MARINA KAULING DE ALMEIDA

**ANÁLISE DE DEGRADABILIDADE DE PIGMENTOS TERMOCRÔMICOS
APLICADOS COMO SENSORES DE TEMPERATURA EM DISPOSITIVOS
ELÉTRICOS**

CRICIÚMA

2024

MARINA KAULING DE ALMEIDA

**ANÁLISE DE DEGRADABILIDADE DE PIGMENTOS TERMOCRÔMICOS
APLICADOS COMO SENSORES DE TEMPERATURA EM DISPOSITIVOS
ELÉTRICOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da
Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

Orientador: Prof. Dr. Matheus Vinicius Gregory
Zimmermann

Coorientador: Prof. Dr. Ademir José Zattera

CRICIÚMA

2024

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

A447a Almeida, Marina Kauling de.

Análise de degradabilidade de pigmentos termocrômicos aplicados como sensores de temperatura em dispositivos elétricos / Marina Kauling de Almeida. - 2024.

64 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, 2024.

Orientação: Matheus Vinicius Gregory Zimmermann.

Coorientação: Ademir José Zattera.

1. Materiais termocrômicos. 2. Pigmentos - Efeito da temperatura. 3. Pigmentos - Degradação. 4. Resinas epoxi. 5. Aparelhos e materiais elétricos. I. Título.

CDD 23. ed. 620.11296

Bibliotecária Eliziane de Lucca Alosilla - CRB 14/1101
Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC

Marina Kauling de Almeida

Análise de degradabilidade de pigmentos termocrômicos aplicados com sensores de temperatura em dispositivos elétricos.

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, 13 de dezembro de 2024.

Banca Examinadora:

Documento assinado digitalmente



SABRINA ARCARO
Data: 18/12/2024 09:24:49-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.^a Dr.^a Sabrina Arcaro

Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC



Documento assinado digitalmente

Tiago Elias Allievi Frizon
Data: 18/12/2024 16:23:14-0300
CPF: ***.713.309-**
Verifique as assinaturas em <https://v.ufsc.br>

Prof. Dr. Tiago Elias Allievi Frizon

Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Prof.^a Dr.^a Daiane Romanzini

Instituto Federal do Rio Grande do Sul - IFRS

Documento assinado digitalmente



DAIANE ROMANZINI
Data: 18/12/2024 16:34:29-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

AGRADECIMENTOS

A Deus por me abençoar com saúde, sabedoria, discernimento e por colocar pessoas tão especiais em meu caminho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (processo 406617/2022-8) pelo apoio financeiro.

Aos meus pais, Cleber e Mara, pela excelente educação, pelos ensinamentos e pelo apoio e incentivo em todas as minhas escolhas.

Ao meu marido Henrique, pelo carinho, incentivo e suporte, e por sempre estar ao meu lado em todos os momentos, antes, durante e após essa etapa da minha vida.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Matheus Vinicius Gregory Zimmermann e Prof. Dr. Ademir José Zattera pela paciência, apoio, confiança e oportunidade.

Ao grupo de pesquisa CEPOL, em especial a Lara, pelo auxílio durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos membros da banca pela disposição de ler, corrigir e discutir essa dissertação.

Ao PPGCEM e a Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC) pela estrutura e suporte fornecidos.

A Universidade de Caxias do Sul (UCS), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFGRS) pela disponibilização de seus laboratórios para realização de ensaios.

A todos os meus amigos, colegas de universidade, professores e funcionários que contribuíram direta e indiretamente para realização deste trabalho.

RESUMO

Materiais termocrômicos são aqueles que, quando submetidos a um aumento de temperatura, alteram a sua coloração de colorido para incolor ou de uma cor “X” para uma cor “Y”. Eles podem ser classificados como pigmentos reversíveis ou irreversíveis, sendo que, para os pigmentos reversíveis após a diminuição da temperatura de transição de cor, retornam a sua coloração original, já os irreversíveis mesmo com essa diminuição continuam com a mesma coloração. Os corantes leucos são sistemas orgânicos microencapsulados com características termocrômicas, sendo compostos por: cromogênico formador de cor, revelador de cor e solvente. As microcápsulas servem para proteger o sistema e normalmente são feitas de um material polimérico. O uso de pigmentos termocrômicos vem tornando-se comum em diferentes áreas, como presentes em tecidos, adesivos, embalagens de bebidas, entre outras aplicações. Neste sentido, compreender o funcionamento e a vida útil desses pigmentos torna-se fundamental, visto que, quando não são capazes de alterar sua cor com a alteração de temperatura tornam-se inservíveis para seu propósito. Dessa forma, é preciso acompanhar e compreender os possíveis mecanismos de degradação, considerando exposição a diferentes ambientes, tais como radiação UV, variação de temperatura, chuvas/umidade, que podem acelerar o seu processo de degradação. Assim, neste trabalho foi realizada a análise da degradabilidade dos pigmentos termocrômicos reversíveis em seu estado puro e inseridos em matriz epóxi simulando ambientes aos quais seriam expostos quando utilizados como sensores de temperatura para redes elétricas. Realizou-se ensaios em câmara de intemperismo acelerado e avaliou-se a exposição térmica e térmica cíclica das amostras em estufa para análise da degradabilidade. As amostras foram caracterizadas por colorimetria, microscopia eletrônica de varredura, microscopia ótica, calorimetria exploratória diferencial, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier e espectroscopia por refletância difusa. Observou-se que a degradação mais acentuada das amostras foi na exposição à câmara de intemperismo, no qual foi observada maior variação na coloração (ΔE). Após exposição ao UV, os pigmentos tiveram alteração de cor de preto para branco sem reversibilidade da cor, fator que pode ser associado as fissuras observadas nas cápsulas e redução no teor de solvente. O estudo também destacou que a exposição (cíclica e contínua) na temperatura de 80 °C não afetou significativamente na degradação do pigmento, enquanto a exposição a temperaturas acima de 150 °C também resultou na perda de reversibilidade. As amostras com matriz epóxi e pigmentos termocrômicos, após exposição térmica contínua e cíclica, apresentaram amarelamento com maior intensidade depois de 7 dias, observado também nas amostras com adição de pigmento quando aquecidas acima de 70 °C. Quando expostas ao UV, além do amarelamento, após 1008 horas foram observadas trincas na superfície da placa produzida, estando relacionado com o processo de degradação da resina. Os resultados demonstraram que para aplicação sugerida a temperatura de trabalho não afetaria de forma significativa o material, porém seria necessário o uso de um polímero mais resistente a radiação UV para reduzir o ataque ao pigmento termocrômico.

Palavras-chave: pigmentos, termocrômico, degradação, sensor de temperatura, resina epóxi.

ABSTRACT

Thermochromic materials are those which, when subjected to an increase in temperature, change their color from colored to colorless or from color “X” to color “Y”. They can be classified as reversible or irreversible pigments. Reversible pigments return to their original color when the color transition temperature is lowered, while irreversible pigments continue to have the same color even when the temperature is lowered. Leuco dyes are microencapsulated organic systems with thermochromic characteristics, consisting of a chromogenic color-former, a color developer, and a solvent. The microcapsules protect the system and are usually made of a polymeric material. The use of thermochromic pigments has become common in different areas, such as fabrics, adhesives, and beverage packaging, among other applications. In this sense, understanding the functioning and useful life of these pigments becomes fundamental, since when they are unable to change their color with a temperature change, they become unserviceable for their purpose. It is therefore necessary to monitor and understand the possible degradation mechanisms, considering exposure to different environments, such as UV radiation, temperature variation, and rainfall/humidity, which can accelerate the degradation process. Therefore, this work analyzed the degradability of reversible thermochromic pigments in their pure state and inserted them into an epoxy matrix simulating the environments to which they would be exposed when used as temperature sensors for electrical networks. Tests were carried out in an accelerated weathering chamber and the thermal and cyclic thermal exposure of the samples in an oven was evaluated for degradability analysis. The samples were characterized by colorimetry, scanning electron microscopy, optical microscopy, differential scanning calorimetry, Fourier transform infrared, and diffuse reflectance spectroscopy. The most pronounced degradation of the samples was observed when they were exposed to the weathering chamber, where the greatest variation in coloration (ΔE) was observed. After exposure to UV, the pigments changed color from black to white without color reversibility, a factor that may be associated with the cracks observed in the capsules and the reduction in solvent content. The study also highlighted that exposure (cyclic and continuous) at a temperature of 80 °C did not significantly affect pigment degradation, while exposure to temperatures above 150 °C also resulted in a loss of reversibility. The samples with epoxy matrix and thermochromic pigments, after continuous and cyclic thermal exposure, showed yellowing with greater intensity after 7 days, also observed in the samples with added pigment when heated above 70 °C. When exposed to UV, in addition to yellowing, cracks were observed on the surface of the plate produced after 1008 hours, which is related to the resin degradation process. The results showed that for the suggested application the working temperature would not significantly affect the material, but it would be necessary to use a polymer more resistant to UV radiation to reduce the attack on the thermochromic pigment.

Keywords: pigments, thermochromic, degradation, temperature sensor, epoxy resin.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema de funcionamento de sensores.....	17
Figura 2 – Representação do conector tipo cunha.....	19
Figura 3 – Aplicação de termocrômicos em xícaras.....	21
Figura 4 – Esquema de alteração de cor de corantes leucos.....	23
Figura 5 – Estrutura química ODB-II.....	24
Figura 6 – Estrutura química melamina formaldeído.....	25
Figura 7 – Estrutura molecular básica do monômero epóxi.....	26
Figura 8 – Estrutura molecular da resina epóxi.....	26
Figura 9 – Processo de formação de grupos carbonil e amida.....	29
Figura 10 – Protótipo de capa para conector tipo cunha e visor de EP.TC em (a) temperatura ambiente e (b) aquecidos a 70 °C.....	33
Figura 11 – Sistema utilizado no aquecimento do protótipo.....	34
Figura 12 – Espaço de cor CIELab.....	36
Figura 13 – Amostras das placas com resina epóxi e diferentes porcentagens de pigmento... 37	37
Figura 14 – Placas produzidas com (a) resina epóxi pura e resina epóxi com adição de 2% de pigmento termocrômico a (b) 25 °C e posteriormente (c) aquecida a 70 °C.....	37
Figura 15 – Análise de DSC do pigmento termocrômico utilizado neste trabalho.....	38
Figura 16 – Microscopia do processo de transição dos pigmentos com ampliação de 50X, em (a) maior concentração e com as (b e c) partículas mais isoladas.....	39
Figura 17 – Micrografia obtida por MEV do pigmento em pó com ampliação de (a) 5kx e (b) 10kx.....	40
Figura 18 – Curva de distribuição de tamanho de partícula do pigmento.....	40
Figura 19 – Amostras de (a) EP.O _x , (b) EP.TC.O _x na temperatura de 25 °C e (c) EP.TC.O _x na temperatura de 70 °C em diferentes tempos da exposição térmica.....	42
Figura 20 – Amostras TC.O _x após degradação em (a) temperatura ambiente e (b) aquecidas a 70 °C.....	42
Figura 21 – Parâmetros CIELab das amostras (a) EP.O _x , (b) TC.O _x e (c) EP.TC.O _x	44
Figura 22 – MO das amostras com aumento de 20X (EP.O _x e EP.TC.O _x) e 50X (TC.O _x)... 45	45
Figura 23 – Amostras de (a) EP.Oc _x , (b) EP.TC.Oc _x e (c) EP.TC.Oc _x aquecida, após processo de degradação retiradas em diferentes tempos.....	46
Figura 24 – Amostras TC.Oc _x após degradação em (a) temperatura ambiente e (b) aquecidas a 70 °C.....	46
Figura 25 – Parâmetros CIELab das amostras (a) EP.Oc _x , (b) TC.Oc _x e (c) EP.TC.Oc _x	48
Figura 26 – MO das amostras com aumento de 20X (EP.Oc _x e EP.TC.Oc _x) e 50X (TC.Oc _x).....	49
Figura 27 – Pigmento termocrômico em temperatura ambiente (a) antes da exposição, após exposição a (b) 150 °C, (c) 200 °C, (d) 250 °C e (e) 300 °C.....	50
Figura 28 – Análise de DSC e entalpia de fusão das amostras de pigmento após aquecimento acima de 150 °C.....	50
Figura 29 – Resultados ensaio (a) TG e (b) DTG para as amostras de pigmento expostas a temperaturas elevadas.....	51
Figura 30 – Amostras de (a) EP.UV _x , (b) EP.TC.UV _x e (c) EP.TC.UV _x aquecida, após processo de degradação retiradas em diferentes tempos.....	53
Figura 31 – Amostras TC.UV _x após degradação, em (a) temperatura ambiente e (b) aquecidas a 70 °C.....	53
Figura 32 – Parâmetros CIELab amostra (a) EP.UV _x , (b) TC.UV _x e (c) EP.TC.UV _x	55
Figura 33 – Refletância difusa das amostras (a)EP.UV _x , (b)TC.UV _x e (c)EP.TC.UV _x	56

Figura 34 – Imagens de MO com ampliação de 20X das amostras (a) EP.UV _x , (b) EP.TC.UV _x e (c) TC.UV _x	57
Figura 35 – Imagens de FEG-MEV das amostras TC.UV _x com ampliação de (a, b, d, f, h) 10 kx e (c, e, g, i) 25 kx.	58
Figura 36 – Resultado FTIR-ATR amostra TC.UV _x	59
Figura 37 – Termograma e valores de entalpia de fusão das amostras TC.UV _x	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Relação solvente e temperatura de transição dos pigmentos termocrômicos.....	25
Tabela 2 – Composição dos pigmentos termocrômicos informado pela empresa Insilico.	30
Tabela 3 – Nomenclatura das amostras utilizadas.....	30
Tabela 4 – Quantidade de pigmento termocrômico para cada porcentagem.....	31
Tabela 5 – Nomenclatura utilizada nas amostras.	33
Tabela 6 – Resultados dos parâmetros de colorimetria do ensaio em estufa a 80°C.	43
Tabela 7 – Análise de colorimetria das amostras degradadas em estufa com temperatura cíclica (30-80 °C).....	47
Tabela 8 – Colorimetria amostras degradadas em câmara de intemperismo acelerado.	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- ATR – *Attenuated Total Reflectance* (Reflectância total atenuada)
- CVL – *Crystal Violet Lactone* (Lactona cristal violeta)
- DGEBA – Diglicidil éter de Bisfenol-A
- DSC – *Differential Scanning Calorimetry* (Calorimetria exploratória diferencial)
- EP – Resina epóxi
- EP.TC – Resina epóxi com adição de pigmento termocrômico
- FEG – *Field Emission Gun* (Feixe eletrônico por emissão de campo)
- FTIR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier)
- HALS – *Hindered Amine Light Stabilizer* (Aminas estericamente impedidas)
- LCh – *Lightness, Chroma and Hue* (Luminosidade, saturação e tom)
- MEV – Microscopia eletrônica de varredura
- MO – Microscópio ótico
- ODB-II – 2-anilino-6-(dibutilamino)-3-metilfluorano
- pH – Potencial hidrogeniônico
- PVA – Poli(acetato de vinila)
- QUV – Câmara de intemperismo acelerado
- TC – Pigmento termocrômico
- TG – *Thermogravimetric analysis* (Análise termogravimétrica)
- DTG – Derivada da análise termogravimétrica
- UV – Ultravioleta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	16
2.1 OBJETIVO GERAL.....	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 SENSORES	17
3.2 CROMISMO E TERMOCROMISMO	19
3.2.1 Materiais Termocrômicos.....	20
3.2.2 Corantes Orgânicos Leucos	22
3.2.3 Constituintes da microcápsula do pigmento leuco	25
3.3 RESINA EPÓXI.....	25
3.4 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS	26
3.4.1 Mecanismos de degradação da resina epóxi	28
4 MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1 MATERIAIS	30
4.2 MÉTODOS.....	30
4.2.1 Confecção de placas de epóxi com incorporação de pigmentos termocrômicos.....	31
4.2.2 Exposição das amostras em diferentes ambientes degradativos	32
4.2.3 Caracterizações.....	34
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
5.1 ANÁLISE DO TEOR DE PIGMENTO NA PRODUÇÃO DE PLACAS COM RESINA EPÓXI	37
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO PIGMENTO TERMOCRÔMICO.....	38
5.3 ANÁLISE DA DEGRADABILIDADE DO PIGMENTO E PLACAS DE EPÓXI PIGMENTADAS	41
5.3.1 Degradação térmica – temperatura constante.....	41
5.3.2 Degradação térmica – temperatura cíclica	45
5.3.3 Degradação térmica – temperaturas elevadas	49
5.3.4 Degradação em câmara de intemperismo acelerado.....	51
6 CONCLUSÃO.....	61
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	63
REFERÊNCIAS	64

1 INTRODUÇÃO

Os materiais inteligentes são produzidos com o intuito de servir a um propósito específico, em locais especiais, utilizando da alteração de uma ou mais propriedades quando em contato com estímulos externos como pH, luz, temperatura, campos elétricos, entre outras (Damaceanu; Sava; Constantin, 2016; Souza, 2014). Quando esse estímulo causa a alteração na coloração do material, é conhecido como cromismo, assim, quando o material muda de cor com a variação de temperatura trata-se de um material termocrômico (Damaceanu; Sava; Constantin, 2016; De Oliveira, 2022).

Dessa forma, materiais termocrômicos são aqueles que quando submetidos a um aumento de temperatura, alteram a sua coloração de colorido para incolor ou de uma cor “X” para uma cor “Y”. Esses materiais podem ser classificados quanto a pigmentos reversíveis ou irreversíveis, sendo que, para os pigmentos reversíveis, após a diminuição da temperatura de transição de cor, retornam para sua coloração original, enquanto os irreversíveis, mesmo com essa diminuição, continuam com a mesma coloração (Akishino, 2014; Moraes, 2020; Souza, 2014). A temperatura em que essas mudanças ocorrem pode ser chamada de temperatura de transição, existindo uma ampla gama de temperaturas, conforme diferentes composições destes pigmentos.

Outra maneira de categorizar os materiais termocrômicos seria em: (I) materiais termocrômicos baseados em corantes, como corantes leucos e (II) materiais termocrômicos sem corantes (Garshasbi; Santamouris, 2019). Os corantes leucos são sistemas orgânicos microencapsulados com características termocrômicas que pode assumir duas formas, sendo uma delas incolor. Esses corantes são compostos por: cromogênico formador de cor, revelador de cor e solvente. Os componentes formadores são misturados e microencapsulados para proteger o sistema, normalmente essa microcápsula é formada por um material polimérico (MacLaren & White, 2003; Garshasbi & Santamouris, 2019).

O uso de pigmentos termocrômicos vem se tornando comum em diferentes áreas do cotidiano, estando presentes em tecidos, adesivos para identificação de temperatura corporal, embalagens de bebidas e alimentos, identificadores de temperatura em indústrias, entre outras aplicações (Costa, 2022; Ferreira, 2013; Garshasbi; Santamouris, 2019; He *et al.*, 2019; Souza, 2014; Stapait, 2021). Para haver sucesso nas diferentes aplicações, é necessário compreender o funcionamento e a vida útil desses pigmentos, visto que quando não são capazes de alterar sua cor com a alteração de temperatura, tornam-se inservíveis para seu propósito. Dessa forma, é

preciso compreender os possíveis mecanismos de degradação, considerando que, como outros materiais, estão expostos a diferentes ambientes, tais como radiação UV, variação de temperatura, chuvas/umidade, que podem acelerar o seu processo de degradação.

Atualmente, o monitoramento de temperatura de redes elétricas é realizado por meio de equipamentos com medição indireta, fator que dificulta uma medição precisa e exige pessoal especializado e equipamento adequado (Akishino, 2014; Santos *et al.*, 2008). Assim, seria de grande valia o desenvolvimento de um sistema com indicação visual direta para determinação exata da temperatura das redes elétricas, utilizando um sensor que alterasse a coloração ao atingir temperaturas críticas, sendo possível uma manutenção mais rápida e a possibilidade da colaboração da população local para indicar necessidades de manutenção.

Devido a facilidade na alteração de coloração dos pigmentos termocrômicos, estes estão sendo estudados para uso em sensores térmicos de redes elétricas e industriais (Akishino, 2014; Santos *et al.*, 2008), onde poderão facilitar o controle de temperatura e a manutenção preventiva de equipamentos. Todavia, em ambientes como esse, o material estará exposto a diferentes fatores que irão auxiliar na sua degradação. Na literatura, há pesquisas que abrangem a área de degradação de materiais termocrômicos, porém, grande parte deles, foca na degradação após aplicação do pigmento como aditivos em tintas, tecidos e diferentes resinas poliméricas, sendo importante uma análise mais detalhada dos pigmentos termocrômicos no seu estado puro (forma de pó), possibilitando o entendimento dos processos de degradação e do número de ciclos que o pigmento é capaz de suportar. Segundo esses estudos, as principais alterações podem ser observadas quando os materiais são expostos à radiação UV, sofrendo mudanças na coloração (Cesconeto, 2015; Bruno, 2018).

Considerando que para a aplicação sugerida o pigmento deverá ser inserido em matriz polimérica, é necessário compreender também o processo de degradação do pigmento puro e o possível aumento na vida útil quando este está inserido na matriz, podendo utilizar matriz termoplástica ou termorrígida.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a degradação de pigmentos leucos termocrômicos inseridos em matriz de resina epóxi aplicados como sensores em dispositivos elétricos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência do teor de pigmento termocrômico na análise visual de placas produzidas com resina epóxi.
- Analisar a estabilidade do pigmento termocrômico quando exposto a diferentes ambientes degradativos.
- Avaliar a influência da radiação UV na degradabilidade de resinas epóxi e nas propriedades do pigmento termocrômico.
- Avaliar o efeito da exposição térmica contínua e cíclica na degradação de pigmentos termocrômicos, com e sem incorporação em resina epóxi.

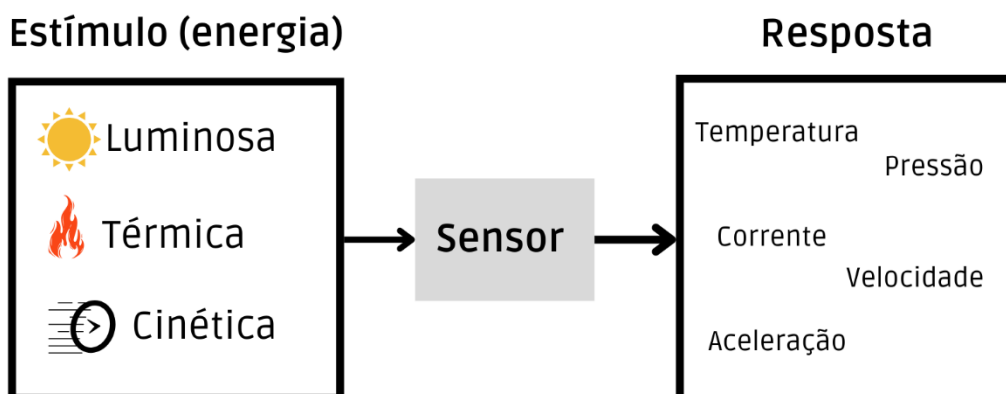
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 SENSORES

Sensores podem ser considerados equipamentos que recebem um estímulo em forma de energia luminosa, térmica ou cinética, e emitem uma resposta ao estímulo. A resposta do sensor e o estímulo podem ter diversas origens, podendo ser utilizado no monitoramento de diferentes variáveis, como: temperatura, pressão, velocidade, corrente, aceleração etc.

Seu conceito de operação é simples, uma propriedade física do sensor precisa ser alterada por um estímulo externo, gerando um sinal, normalmente elétrico, que irá representar a alteração na variável captada pelo sensor. Dessa forma, devido à grande variedade de unidades de medida, os sensores podem ter aplicação em diversos sistemas de medição e controle de variáveis (Moraes, 2020; Thomazini; Albuquerque, 2005). A Figura 1 apresenta o funcionamento de um sensor.

Figura 1 – Esquema de funcionamento de sensores.



Fonte: Do autor (2024).

Os sensores podem ser classificados quanto as suas especificações técnicas (sensibilidade, precisão, custo, resolução etc.), tipo de material do sensor (orgânico, inorgânico, gás, condutor etc.), meios de detecção utilizados (químico, magnético, elétrico, temperatura etc.), fenômeno de conversão (físico, químico ou biológico), áreas de aplicação (energia, saúde, brinquedos, meteorologia etc.) e tipo de estímulo sofrido (biológico, térmico, elétrico, mecânico etc.) (Moraes, 2020). Com isso, é possível observar como o universo dos sensores é amplo, podendo ser utilizado para diversas aplicações e com diferentes características.

Nos sensores de temperatura o estímulo recebido ocorre em forma de calor, podendo ser direto ou indireto. Existem diversos tipos de sensores, porém os mais comuns são: termômetros

de expansão de fluidos, termistores, termopares, termoresistores, par bimetálico, sensores eletrônicos e pirômetros. De maneira sucinta, os princípios de funcionamento desses sensores são: para os termômetros de expansão o princípio de dilatação de líquidos, termistores usam materiais semicondutores sensíveis a variação de temperatura, termopares necessitam de dois metais para gerar diferença de potencial quando varia a temperatura, termoresistores utilizam da variação da resistência elétrica dos metais, pares bimetálicos funcionam pela diferença de dilatação térmica entre duas chapas metálicas, sensores eletrônicos utilizam princípios elétricos e eletrônicos para monitorar a temperatura e os pirômetros utilizam da radiação do material (Souza, 2018; Thomazini; Albuquerque, 2005).

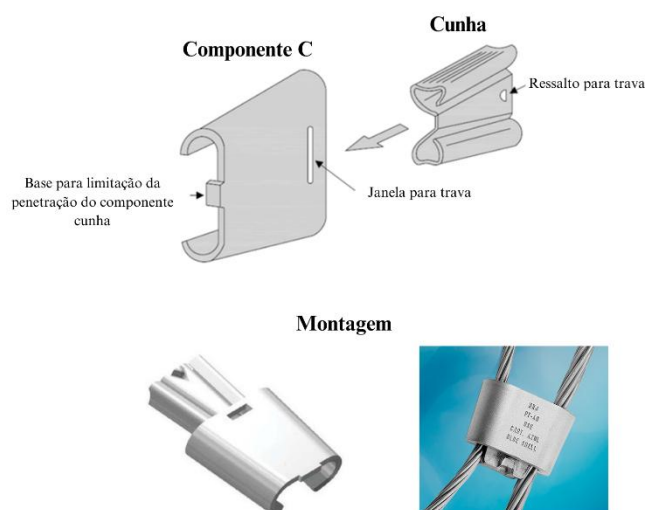
O fornecimento de energia ocorre por meio das linhas de distribuição de energia elétrica, sendo necessário manutenção para que a transferência de energia aconteça de maneira contínua e sem interrupções. Considerando que grande parte das falhas nesses sistemas são acompanhadas ou precedidas de aquecimento, é importante identificar os pontos de aquecimento e realizar controle de temperatura para evitar interrupções no fornecimento. Nesse caso, sensores de temperatura em redes elétricas são importantes para verificação do funcionamento adequado dos componentes elétricos, sendo importante fazer o monitoramento das temperaturas (Braunovic, 1994).

O monitoramento de temperatura de redes elétricas é realizado por meio de equipamentos com medição indireta, fator que dificulta uma medição precisa e exige pessoal especializado e equipamento adequado. Para esse tipo de aferição são utilizados, normalmente, pistolas de infravermelho que indicam a temperatura de acordo com a radiação emitida, no entanto durante a inspeção o equipamento está sujeito a radiação solar, temperatura, vento, entre outros fatores que podem ser considerados fontes de incerteza (Akishino, 2014; Santos *et al.*, 2008).

Dentro dos sistemas de fornecimento de energia são necessários diversos componentes que permitem a transferência de energia de maneira contínua e sem interrupções. Envolvendo condutores de eletricidade, transformadores, chaves, isoladores e conectores. Partindo do condutor principal, os conectores elétricos realizam a distribuição de energia de forma ágil e fácil (De Lazari, 2009). No mercado, existem diferentes tipos de conectores e a escolha do tipo de conector irá depender de alguns fatores, como: tamanho da seção dos condutores a serem interligados, nível de tensão de isolamento e a configuração da conexão (Biansini, 2014).

O conector do tipo cunha é amplamente utilizado na distribuição residencial de energia, realizando a transferência de energia da rede para a residência, não danificando a estrutura dos condutores e possibilitando a aplicação e remoção do conector quantas vezes for necessário sem comprometer o condutor principal (De Lazari, 2009). Esse conector é composto por duas partes, sendo a parte externa em forma de “C” flexível com um orifício de travamento, e o interno no formato de cunha flexível possuindo ranhuras laterais e uma trava. As duas partes irão exercer pressão sobre os condutores (Biansini, 2014). Na Figura 2 há a representação das duas partes do conector e como estas devem ficar ao estarem devidamente encaixadas. Os conectores do tipo cunha necessitam de ferramentas específicas para realizar a instalação e precisam ser isolados novamente após a instalação, esses fatores podem ser considerados problemas, visto que aumentam o tempo de execução do serviço e do custo (Biansini, 2014).

Figura 2 – Representação do conector tipo cunha.



Fonte: Adaptado de Biansini (2014).

3.2 CROMISMO E TERMOCROMISMO

Materiais inteligentes são aqueles projetados para servir a um propósito, como uso em ambientes especiais, aproveitando de suas características de alteração de uma ou mais de suas propriedades devido a estímulos externos como temperatura, pH, luz, campos elétricos e magnéticos, umidade e aplicação de forças (Damaceanu; Sava; Constantin, 2016; Souza, 2014).

O efeito de cromismo ocorre quando materiais mudam de cor devido a estímulos externos, essa mudança deve-se a mudanças na microestrutura ou no estado eletrônico das substâncias, alterando o estado de equilíbrio dos elétrons. Os materiais cromogênicos, podem ser

classificados de acordo com a fonte de energia que promove a sua modificação de cor. Dessa forma, materiais termocrômicos são aqueles que a mudança de cor é induzida por calor, no fotocromismo essa alteração ocorre devido a luz UV, o eletrocromismo depende da oxidação ou redução provocada por uma corrente elétrica ou potencial que irá modificar a coloração, o piezocromismo depende da variação de pressão, ionocromismo da detecção de íons e solvatocromismo para variações na qualidade do solvente (Damaceanu; Sava; Constantin, 2016; De Oliveira, 2022).

Termocromismo é o fenômeno em que ocorre a mudança de coloração em função da temperatura, podendo ocorrer por interações físicas e/ou químicas entre componentes do sistema, sendo de forma direta ou indireta. Quando a mudança ocorre de maneira direta os compostos inorgânicos são influenciados pela temperatura, havendo transições de fase e reações reversíveis. Já no indireto, não há influência direta da temperatura no composto, mas sim no meio em que ele se encontra (Moraes, 2020; Souza, 2014). Esse efeito pode ser observado em compostos orgânicos ou inorgânicos, nos inorgânicos esse fenômeno pode originar de transições de fase e mudanças na estrutura geométrica, já nos orgânicos pode ocorrer por fatores como mudança de conformacionais, rearranjos moleculares e reações químicas reversíveis (Akishino, 2014; Bamfield; Hutchings, 2010).

3.2.1 Materiais Termocrômicos

Materiais termocrômicos são considerados materiais especiais que possuem memória de forma quando a cor dos compostos e misturas sofre alterações acentuadas durante aquecimento ou resfriamento (He *et al.*, 2019). Para os compostos inorgânicos (metais de transição) ou organometálicos, o termocromismo ocorre em uma ampla faixa de temperatura e pode acontecer por diferentes mecanismos. A transição de cor nesses materiais acontece devido a transição de fase, diminuição no *gap* de energia dos semicondutores ou mudanças na estrutura geométrica dos complexos metálicos, sendo a faixa de temperatura em que a mudança ocorre definida como temperatura de transição (Bamfield, 2001; De Oliveira, 2022).

Os compostos orgânicos reversíveis podem ser classificados como intrínsecos e indiretos. Nos sistemas de materiais termocrômicos orgânicos intrinsecamente reversíveis, apenas o aquecimento é necessário para alterar sua coloração e quando ele é retirado a cor retorna para um estado termicamente mais estável. Esses sistemas podem ser classificados como: rearranjo molecular por meio da quebra de ligações covalentes (espiroxazinas), estereoisomerismo nas

moléculas (biantrenos), sistemas macromoleculares (polissilanos) ou sistemas supramoleculares (cristais líquidos colestéricos). Os termocrômicos orgânicos indiretos, são aqueles que a alteração de coloração é uma consequência das reações químicas reversíveis do cromóforo com outros componentes do sistema. Nesse caso, o cromóforo (molécula responsável pela cor) não é um termocrômico, apenas tem esse comportamento devido as interações com os demais componentes quando a temperatura aumenta ou diminui, a principal aplicação desses sistemas é em pigmentos orgânicos termocrômicos microencapsulados (Bamfield, 2001; Stapait, 2021).

Os materiais com características termocrômicas estão sendo usados de diversas formas, podendo ser incorporado em filamentos têxteis, termômetros corporais, embalagens de alimentos e indicadores de temperatura em indústrias (Costa, 2022; Ferreira, 2013; Garshasbi; Santamouris, 2019; He *et al.*, 2019; Souza, 2014; Stapait, 2021). A Figura 3 apresenta um exemplo da aplicação de termocrômicos, onde com a xícara fria (esquerda) ela apresenta uma coloração preta e após aquecida (direita) a camada superficial (termocrômica) torna-se transparente deixando o desenho a mostra.

Figura 3 – Aplicação de termocrômicos em xícaras.



Fonte: Termocrômico (2023).

Materiais termocrômicos podem ser categorizados em duas formas: (1) materiais termocrômicos baseados em corantes, como corante leucos e (2) materiais termocrômicos sem corantes. Os materiais termocrômicos sem corantes estão divididos em seis categorias principais, sendo elas: pontos quânticos, plasmônicos, cristais fotônicos, polímeros conjugados, bases de Schiff e cristais líquidos. A diferença entre essas duas categorias é que o efeito

termocrômico dos materiais baseados em corantes deve-se a interação entre os componentes, já nos materiais sem corantes ocorre devido aos rearranjos moleculares ou efeitos óticos em escala nanométrica (Garshasbi; Santamouris, 2019; Seeboth; Löttsch, 2013).

As propriedades e o comportamento físico dos materiais termocrômicos podem sofrer variações quando expostos a estímulos externos, como irradiação UV, variações de pressão, temperatura e umidade, podendo causar a degradação do material. Com o intuito de evitar a degradação e melhorar o desempenho termocrômico, são utilizados procedimentos de microencapsulação e de revestimentos (Hakami *et al.*, 2022). As microcápsulas são partículas esféricas e irregulares, com diâmetros entre submicrons e 0,1 μm , compostas por uma matriz polimérica (parede) e componentes ativos internos, caracterizando uma morfologia do tipo núcleo-casca. Existem várias técnicas para obtenção dessas microcápsulas, sendo a diferença principal entre os métodos o tipo de aprisionamento do material ativo pelo agente encapsulante, podendo ser de natureza química, física ou físico-química (Stapait, 2021).

3.2.2 Corantes Orgânicos Leucos

Corantes leucos são sistemas orgânicos microencapsulados com características termocrômicas. Esses corantes são capazes de alterar de incolor para uma cor específica ou de colorido para transparente, quando submetidos a uma determinada temperatura, retornando ao seu estado inicial quando a temperatura é reduzida (Costa, 2022; MacLaren; White, 2003).

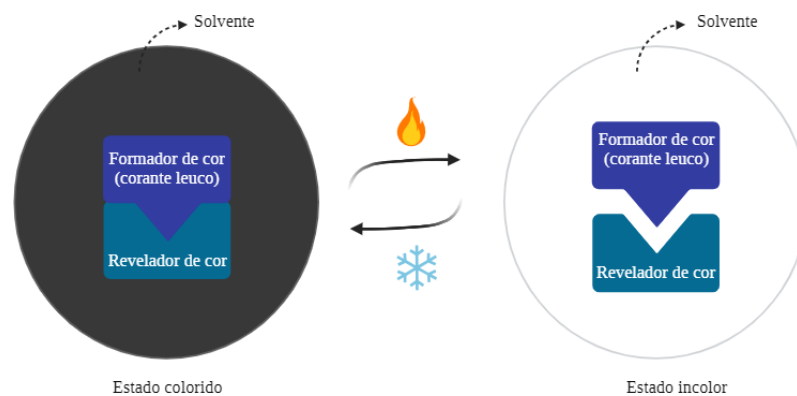
Os corantes leucos microencapsulados são compostos por: (1) composto cromogênico formador de cor (doador de elétrons e sensível ao pH – corante leuco), (2) receptor de elétrons revelador de cor (ácido fraco) e (3) solvente. Os componentes formadores são misturados e microencapsulados para proteger o sistema (Garshasbi; Santamouris, 2019; MacLaren; White, 2003; Stapait, 2021). Nesses componentes, os solventes mais utilizados são álcoois, hidrocarbonetos, ésteres, éteres, cetonas e ácidos graxos. Os reveladores são bisfenol-A, galatos e fenóis, e para os corantes leucos podemos citar as espirolactonas, espiropiranos ou fluoranos e o mais comum lactona cristal violeta (CVL) (Costa, 2022). As membranas das microcápsulas são produzidas com polímeros, sendo os exemplos mais conhecidos resina melamina, resina epóxi e poli (acetato de vinila) (PVA) (Seeboth; Löttsch, 2013).

Quando em estado sólido, o corante leuco e o ácido fraco estão em interação, mantendo o sistema com coloração. Após, com aumento da temperatura até a temperatura de fusão do solvente, este torna-se líquido e atua como um inibidor na reação de coloração, desfazendo as

ligações de hidrogênio entre o formador e revelador de cor e tornando o sistema incolor. Quando a temperatura diminui, o solvente cristaliza e volta a coloração inicial. Dessa forma, as temperaturas de fusão e cristalização do solvente irão determinar a temperatura em que acontecerá a transição de cor dos materiais (MacLaren & White, 2003; Garshasbi & Santamouris, 2019; Moraes, 2020).

A Figura 4 apresenta um esquema o sistema do corante leuco, com uma camada externa polimérica que fornece maior proteção ao sistema. Estando dentro dela o solvente, revelador de cor e formador de cor. À esquerda o solvente encontra-se no estado sólido apresentando cor, já à direita, após aquecimento, o solvente está no estado líquido, quebrou as ligações entre o formador e revelador de cor e encontra-se no seu estado incolor.

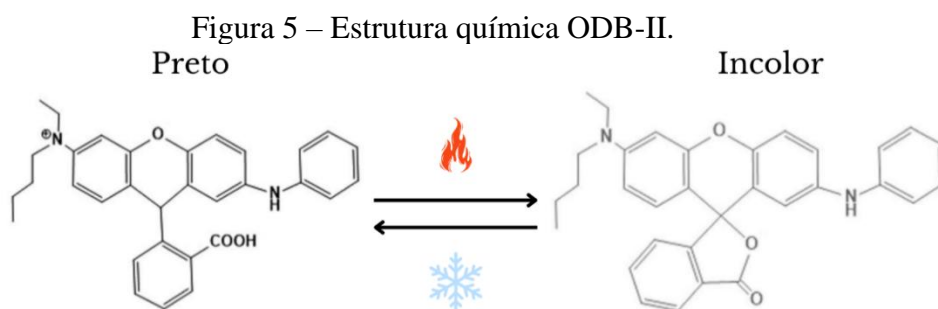
Figura 4 – Esquema de alteração de cor de corantes leucos.



Fonte: Do autor (2024).

Pigmentos termocrômicos podem possuir mudança de coloração reversível ou irreversível. Nos reversíveis, quando a temperatura do sistema fica abaixo da temperatura de transição o material retorna para a coloração original e acima fica transparente. Já nos pigmentos irreversíveis, quando o sistema atinge uma temperatura de transição pré-determinada o material muda de colorido para transparente, mas neste caso quando a temperatura abaixar o material não irá retornar a sua cor original. Para este tipo de pigmento é necessário o uso de um ácido mais forte no sistema, impedindo a troca de elétrons (Akishino, 2014; Moraes, 2020). Além disso, normalmente os pigmentos termocrômicos alteram de colorido para incolor, porém com uma escolha adequada do corante leuco sensível ao pH, é possível que a alteração ocorra de uma cor para outra (Bamfield, 2001).

Para uma melhor compreensão do mecanismo de termocromismo com pigmentos orgânicos, pode-se citar o 2-anilino-6-(dibutilamino)-3-metilfluorano (ODB-II), em que abaixo da sua temperatura de ativação possui uma coloração preta forte e sólida devido a abertura do anel de lactona e após aquecimento com o fechamento do anel, torna-se incolor. A Figura 5 apresenta a estrutura química do ODB-II, sendo possível observar o efeito de abertura e fechamento do anel de lactona devido ao aquecimento. Na esquerda está representado o ácido carboxílico na fase sólida do solvente (com cor) e a direita o éster na forma leuco (incolor). Essa mudança no arranjo da molécula é responsável pela alteração de cor, visto que há uma alteração do comprimento de onda que será absorvido e refletido, assim alterando a cor que será observada (Zhu *et al.*, 2017).



Algumas vantagens desse tipo de corante são as transições sensíveis a pequenas mudanças de temperatura, grande variedade nas temperaturas de transição devido a escolha do solvente (-10 °C a 70 °C), relativamente baratos e fáceis de processar e aplicar, além de ampla variedade de cores, como amarelo, azul, preto e vermelho (Akishino, 2014; Bamfield, 2001). A relação entre as diferentes temperaturas de transição e a temperatura de fusão dos solventes utilizados está apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Relação solvente e temperatura de transição dos pigmentos termocrômicos.

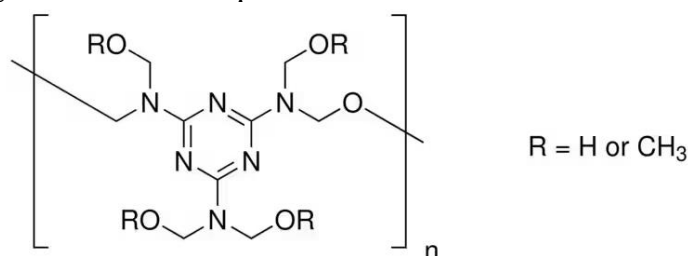
Temperatura de transição pigmento	Solvente	Temperatura fusão solvente
40 °C	Tetradecanol	38 °C
50 °C	Hexadecanol	49,3 °C
60 °C	Octadecanol	59,5 °C
70 °C	Docosanol	70 °C

Fonte: Adaptado de Štaffová *et al.* (2021) e Insilico (2024).

3.2.3 Constituintes da microcápsula do pigmento leuco

As microcápsulas nos corantes leucos tem como material formador polímeros de base formaldeído-melamina, dessa forma, é importante identificar o material e compreender a sua degradação. Pesquisas demonstram que a adição de melamina ao formaldeído auxilia na diminuição do processo de degradação, isso ocorre devido a capacidade da melamina de absorver o formaldeído produzido durante o processo (Hu; Ye; Zhao, 2006; Hu; Zheng; Ye, 2005; Wang *et al.*, 2022). Na literatura pode-se encontrar o nome polioximetileno melamina ou melamina formaldeído para referenciar essa união (Figura 8).

Figura 6 – Estrutura química melamina formaldeído.

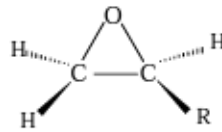


Fonte: Merck (2024).

3.3 RESINA EPÓXI

Classificada como polímeros termorrígidos, resinas epóxi são resinas sintéticas utilizadas industrialmente em adesivos, matrizes para compósitos e componentes para moldagem. A Figura 6 representa a estrutura química básica para resinas epóxi, sendo que estas, possuem um ou dois grupos com um anel de três membros, onde R é uma cadeia aromática, alifática ou cicloalifática (Alcântara, 2004; Mendonça, 2019). Devido a capacidade que esse material tem em formar ligações cruzadas com diferentes substratos, há formação de uma rede tridimensional, levando a um material insolúvel e infusível (Stevens, 1999).

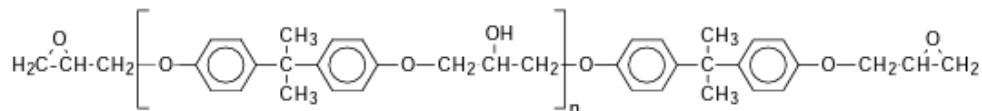
Figura 7 – Estrutura molecular básica do monômero epóxi.



Fonte: Alcântara (2004).

A resina epóxi mais comum é formada pela polimerização de um bisfenol A e um composto que tenha resina epóxi, geralmente comonômero epícloridrina. A Figura 7 apresenta a estrutura molecular da resina epóxi diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA). Os endurecedores ou agentes de cura utilizados na reação podem ser formados por aminas alifáticas, aromáticas ou anidridos, eles irão provocar a abertura dos grupos epóxi que irão reagir com a resina e formar a rede estrutural (Alcântara, 2004).

Figura 8 – Estrutura molecular da resina epóxi.



Fonte: Adaptado de Alcântara (2004).

As propriedades de resinas epóxi dependem da combinação do tipo de resina epoxídica e dos agentes de cura utilizados. As principais vantagens do uso de resina epóxi são excelente resistência química e térmica, alta resistência mecânica, elevada capacidade de adesão para diferentes substratos, elevado módulo de elasticidade e baixa contração de cura, porém existem algumas desvantagens como pouca flexibilidade, baixa resistência a fratura e dificuldade na reciclagem dos materiais (Capricho; Fox; Hameed, 2020; Jin; Li; Park, 2015; Mendonça, 2019).

3.4 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

Durante a produção, processamento e uso dos materiais poliméricos, há exposição a diversos tipos de intemperismo ou solicitações que irão iniciar a reação de degradação. A degradação é determinada como sendo o efeito da absorção de uma quantidade de energia que exceda a energia de ligação da molécula, resultando na quebra dessa ligação. Sabe-se que toda ligação química possui uma quantidade de energia relacionada e que para que ocorra a quebra da ligação é necessário fornecer uma energia maior que esta, ocasionando danos estruturais

permanentes a estrutura química do material. Esta fonte de energia externa pode ser fornecida de diferentes maneiras, como: radiação, cisalhamento, luz ou calor (Moraes, 2020).

Existem diferentes formas de iniciar as reações de degradação dos polímeros, podendo ocorrer de maneira independente ou associadas. As degradações independentes podem ser classificadas como degradação térmica, fotoquímica ou por radiação de alta energia. A degradação térmica ocorre quando ao aquecer o polímero a uma determinada temperatura por um período curto ou longo, há energia suficiente para quebrar as ligações covalentes presentes nas moléculas. O início da degradação fotoquímica acontece com a participação de uma molécula ou espécie química em um estado excitado, sendo esse estado gerado pela absorção de luz nas faixas de comprimento do ultravioleta ao visível. A iniciação da degradação por radiação de alta energia é menos vista em nosso cotidiano, porém ocorre quando radiações eletromagnéticas com energia quântica ou cinética maior que a energia de ligação química atua sobre os polímeros, gerando espécies reativas que iniciará a degradação (De Paoli, 2008).

Em degradações associadas temos a degradação mecânica e termomecânica, química, fotoquímica, termoquímica e *stress-cracking*. A degradação mecânica ocorre quando o material fratura em resposta a um esforço mecânico estando abaixo da sua temperatura de amolecimento, já o termomecânico acontece quando o polímero sofre um esforço mecânico estando no estado amolecido ou fundido, normalmente durante processamento, havendo quebra nas ligações. Degradação química ocorre devido a agentes químicos externos ou internos ao polímero, podendo ser ativado quando em contato com a luz (fotoquímico) e/ou calor (termoquímico). Já o *stress-cracking* é um processo de degradação que associa efeitos de tensão mecânica e contato com fluido agressivo ao polímero (De Paoli, 2008).

Na degradação fotoquímica somente a luz que é absorvida pelo sistema resultará em efeito fotoquímico, sendo os cromóforos responsáveis pela absorção da luz. Os grupos cromóforos podem ser divididos em dois tipos quando trata-se de polímeros: intrínsecos e extrínsecos. Intrínsecos são aqueles presentes nas macromoléculas, possuindo grupos químicos que sofrem transições eletrônicas ao absorverem luz (comprimento de onda do espectro solar ou de lâmpadas artificiais). Os cromóforos extrínsecos são os responsáveis pela iniciação fotoquímica, sendo contaminações ou defeitos na cadeia que irão absorver na região do espectro solar (De Paoli, 2008; Rožić; Vukoje, 2018). Quando um polímero está exposto ao meio ambiente, associa-se a sua degradação com a fotodegradação devido ao contato constante com a radiação oriunda do sol. Tendo em mente que a energia proveniente do sol atinge a superfície

terrestre com pelo menos 295 nm e com máximo de energia de 406 kJ/mol, é possível determinar quais ligações podem ser quebradas quando em contato com a radiação (Bruno, 2018).

Os grupos químicos responsáveis pela absorção de luz na região do espectro solar mais comuns são as ligações duplas C=C conjugadas, anéis aromáticos (C₆H₅) ou a ligação C=O. Esses grupos irão sofrer transições originando moléculas no estado excitado singleto. Com o cruzamento intersistema (spin dos elétrons é invertido) é gerado um estado excitado tripleto, onde acontecerá a maioria das reações fotoquímicas. O cromóforo excitado pode sofrer dois tipos de reação fotoquímica, (I) reagindo com uma molécula no estado fundamental e formando um produto das duas moléculas ou (II) sofrendo uma quebra homolítica da ligação gerando dois macrorradicais livres. Nessa última reação um cromóforo extrínseco pode gerar radicais livres que irão abstrair hidrogênios da macromolécula e iniciar a reação radicalar em cadeia. Para um cromóforo intrínseco os radicais livres poderão iniciar a oxidação ou causar reticulação (De Paoli, 2008).

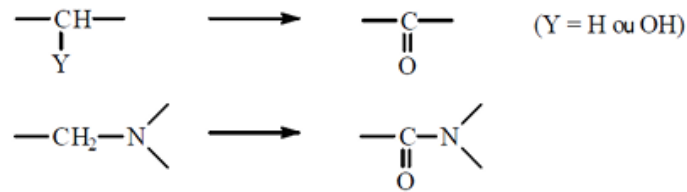
Materiais poliméricos expostos a atmosfera sofrem decomposição principalmente por oxidação e processos hidrolíticos iniciados pela radiação UV. Além disso, os polímeros que são altamente resistentes ao oxigênio sofrem facilmente reações de foto-oxidação (Rožić; Vukoje, 2018).

3.4.1 Mecanismos de degradação da resina epóxi

Os mecanismos de degradação comuns dos revestimentos incluem abrasão, impacto, rachaduras ou fissuras a baixa ou alta temperatura, quebra de ligação na matriz polimérica devido a reações de hidrólise, oxidação, ou luz ultravioleta, e ciclagem por congelamento e degelo. O resultado dessa degradação permite o acesso de reagentes à interface revestimento/substrato sem a necessidade de difusão através da matriz polimérica (Goes, 2020).

No processo de degradação de resinas epóxi a base de aminas, a fotoiniciação acontecerá nesse segmento, pois as aminas absorvem a radiação UV, atuando como cromóforos. A combinação das ações de radiação em ambiente oxidativo, processo de foto-oxidação, leva a formação de grupos amida ou carbonil, como representado na Figura 9 (Bruno, 2018):

Figura 9 – Processo de formação de grupos carbonil e amida.



Fonte: Bruno (2018).

A concentração desses grupos irá depender do agente de cura (amina), quando utilizado o agente de cura amino etil piperazina há uma alta concentração de grupos amida e baixa concentração de grupos carbonil, enquanto para agentes como isoforona diamina as concentrações seriam opostas, havendo variações de acordo com o agente de cura. No entanto, os grupos carbonil formados não dependem apenas das aminas, mas também da resina epóxi em si (Bruno, 2018).

A densidade de ligação cruzadas apresenta influência direta na resistência química, sendo que quanto maior a densidade, maior será a sua resistência. As moléculas de resina epóxi no seu estado puro e à temperatura ambiente, normalmente não sofre reações, podendo ficar armazenadas durante anos num recipiente seco sem qualquer reação entre elas (Mendonça, 2019).

A oxidação, ampliada por radiações UV, é o principal fator de degradação e causador de enrijecimento, fissura e mudança de cor e brilho, assim, é comum o uso de aditivos para prolongar o uso desses materiais em ambientes externos (Bruno, 2018). Esses aditivos são conhecidos como fotoestabilizantes ou anti UV e atuam na eliminação do processo fotoquímico que acontece quando o polímero entra em contato com a radiação. Existem diferentes tipos de fotoestabilizantes, sendo eles: absorvedores de luz UV, filtros, supressores de estado excitado e aminas estericamente impedidas (HALS). Os absorvedores de luz atuam absorvendo a luz na região do ultravioleta e dissipando em forma de energia térmica, os filtros irão filtrar a luz no comprimento de onda que provocaria reações fotoquímicas na superfície do polímero, já os supressores de estado excitado realizam transferência de energia entre estados excitados diminuindo a excitação dos responsáveis pelo processo de degradação, e as HALS são aminas com impedimento estérico onde a ação estabilizante é ativada por uma reação fotoquímica (De Paoli, 2008).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Corante orgânico leuco preto da marca Insilico Co. Ltd. (Ansan, Coreia do Sul), com temperatura de transição de 70 °C, utilizado sem tratamento prévio, tendo coloração inicial preta e após aquecimento transparente. A composição do pigmento utilizado é apresentada na Tabela 2. A resina epóxi utilizada é composta por dois componentes (resina + endurecedor) da empresa Redelease Produtos para Industria Ltda. (São Paulo/SP, Brasil), de nome comercial resina epóxi 4006 ultra transparente UV (Bisfenol-A Epicloridrina; viscosidade de 11000 a 14000 mPa.s; densidade de 1,16 g/cm³) e seu respectivo endurecedor epóxi 5000 (Amina Cicloalifática estabilizada e modificada; viscosidade de 60 a 80 mPa.s; densidade de 1,005 g/cm³), a ser utilizada na proporção (conforme orientação do fornecedor) de 100:43 (m:m), respectivamente. A resina possui em sua formulação um aditivo anti UV.

Tabela 2 – Composição dos pigmentos termocrômicos informado pela empresa Insilico.

Nome comercial pigmento	Temperatura de transição	Composição
Chameleon TP – Black 70	70 °C	- Polioximetilenemelamina (19 ~27,2%) - Polímero de anidrido maleico de estireno monometil – maleato (5,8 ~7,2%) - ODB-II (2,3 ~4,9%) - Álcool behenílico (docosanol) (60,8 ~63,3%)

Fonte: Adaptado de Insilico (2024).

4.2 MÉTODOS

O efeito da degradação foi analisado em três tipos diferentes de amostras, elas são apresentadas na Tabela 3 junto a nomenclatura utilizada durante o trabalho.

Tabela 3 – Nomenclatura das amostras utilizadas.

Amostra	Pigmento termocrômico	Resina epóxi	Resina epóxi com adição de pigmento
Nomenclatura	TC	EP	EP.TC

Fonte: Dos Autores (2024).

4.2.1 Confecção de placas de epóxi com incorporação de pigmentos termocrômicos.

Para fabricação das placas com resina epóxi, primeiramente avaliou-se o teor de pigmento a ser incorporado, no qual foi utilizado a seguinte proporção em massa: 0,5; 1; 2 e 5 % de pigmento termocrômico leuco. As quantidades de pigmento para cada porcentagem estão apresentadas na Tabela 4. Para produção das placas em resina epóxi, primeiramente foi adicionado o pigmento termocrômico à resina epóxi (6 g), misturado com Agitador Mecânico Digital Onesense 20 da marca Marte com hélice naval por 1 min à 400 rpm. A mistura ficou em repouso por 1 min para reduzir a quantidade de bolhas formadas, após, foram adicionados 3 g de endurecedor e misturado com bastão de vidro, a mistura pronta foi vertida em molde de silicone no tamanho $85 \times 190 \times 2$ mm. As amostras com resina epóxi pura e com adição de pigmento, foram curadas em temperatura ambiente ($23 \text{ }^\circ\text{C}$) durante 48 h e em seguida cortadas na dimensão de 25×25 mm, em serra fita para verificação.

Tabela 4 – Quantidade de pigmento termocrômico para cada porcentagem.

Porcentagem de pigmento	Pigmento (g)
0,5 %	0,045
1,0 %	0,091
2,0 %	0,184
5,0 %	0,474

Fonte: Do autor (2024).

O teor definido como adequado a ser incorporado nas amostras foi de 2 %. Assim, foram produzidas amostras para realização dos ensaios utilizando do mesmo método de produção citado anteriormente. Para isso, na produção das amostras com resina epóxi foram pesados 27,97 g de resina e adicionado 12,03 g do endurecedor, misturados e vertido em molde. Nas amostras com adição de pigmento, foram utilizados 27,41 g de resina epóxi, 0,80 g (2 %) de pigmento e 11,79 g de endurecedor. As amostras com resina epóxi pura e com adição de pigmento, após curadas também foram cortadas na dimensão de 25×25 mm, em serra fita para realização dos ensaios de degradação.

Para o teste em câmara de intemperismo acelerado (QUV), que será apresentado na sequência, as amostras de pigmento em pó tiveram que ser adequadas ao equipamento de QUV. Dessa forma, 0,1 g do pigmento foram colocados entre placas de vidro (similar a um sanduiche)

com dimensão de 50 × 50 × 3 mm, após as placas foram vedadas com fita adesiva. Visando manter um padrão, as amostras do pigmento em pó também foram preparadas dessa maneira para os demais ensaios de degradação (térmico).

4.2.2 Exposição das amostras em diferentes ambientes degradativos

Ensaio de envelhecimento acelerado são utilizados para analisar a durabilidade, o processo de degradação e compreender os efeitos das intempéries em diferentes produtos. Dessa forma, foram criados ensaios que isolam ou combinam alguns dos agentes causadores, sendo possível observar o comportamento de materiais em ambientes variados. Fatores como radiação, vento, sol, umidade, ambientes salinos, agentes biológicos etc., podem ser controlados nesses equipamentos para uma simulação mais próxima a realidade.

As amostras (EP, TC, EP.TC) foram submetidos a ambientes para gerar/acelerar a sua degradação. Nessa etapa, as amostras foram expostas a uma câmara de intemperismo acelerado (QUV), no qual foi utilizado um equipamento da marca ComExim Matérias Primas Indústria e Comércio Ltda, modelo UV COM – 1999. O envelhecimento acelerado por UV foi realizado conforme a norma ASTM G154/12, utilizando radiação UVB-313 com ciclos de exposição de 4 h ao UV a 60 °C ± 3 °C e 4 h de condensação a 50 °C ± 3 °C, sendo envelhecida apenas uma face de cada corpo de prova. A utilização das lâmpadas de UVB 313 incluiu uma região de 280 a 315 nm, responsável por causar danos consideráveis aos polímeros. As análises foram realizadas num total de 3024 h de exposição, com avaliações da superfície das amostras nos tempos de 0, 336, 672, 1008, 1344, 2184, 3024 h. Segundo o fabricante ComExim, esse período equivale a aproximadamente 5 anos de exposição ao meio ambiente.

A degradação por exposição a ambientes de elevada temperatura e análise térmica cíclica com aquecimento e resfriamento foi realizada em uma estufa modelo A6SED1 da marca Deleo. Para as análises da degradação térmica em estufa adotou-se a temperatura constante de 80 °C para verificação do aquecimento contínuo num período de 30 dias e no processo cíclico com temperatura variando entre 80 e 30 °C a cada 3 h para análise do ciclo, também por 30 dias. As amostras foram coletadas nos tempos de exposição de 0, 24, 48, 168, 336 e 720 h, para posterior caracterização. Para verificar a resistência a degradação dos pigmentos em altas temperaturas, as amostras de TC foram mantidas em ambiente aquecido durante 30 min em temperaturas de 150, 200, 250 e 300 °C.

A Tabela 5 apresenta a nomenclatura utilizada para cada amostra com os diferentes

ambientes degradativos e os respectivos tempos de coleta.

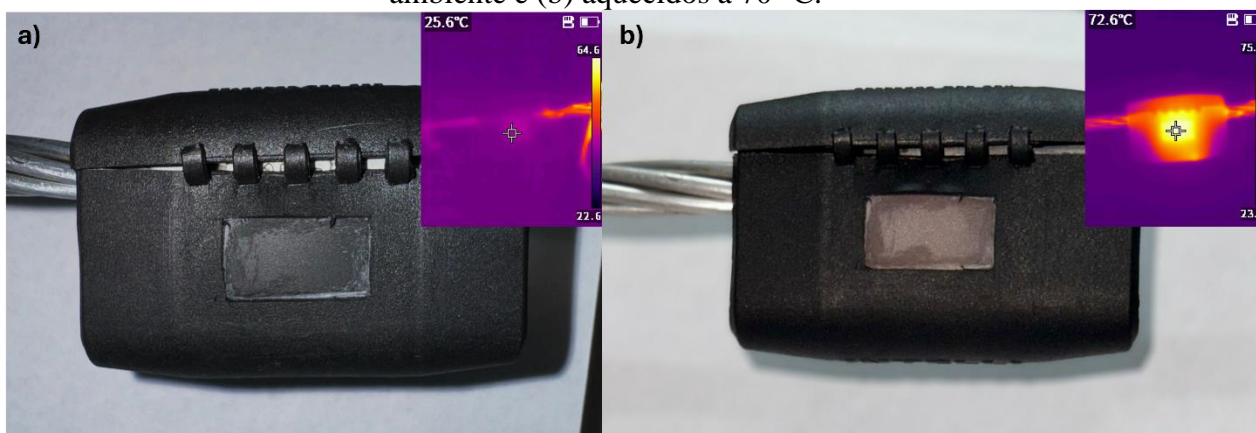
Tabela 5 – Nomenclatura utilizada nas amostras.

Amostra	Degradação		
	Estufa temperatura permanente 80 °C	Estufa temperatura cíclica 80-30 °C	QUV
Resina	EP.O _x	EP.Oc _x	EP.UV _x
Pigmento	TC.O _x	TC.Oc _x	TC.UV _x
Resina + pigmento	EP.TC.O _x	EP.TC.Oc _x	EP.TC.UV _x

x= tempo de exposição (h). Fonte: Do Autor (2024).

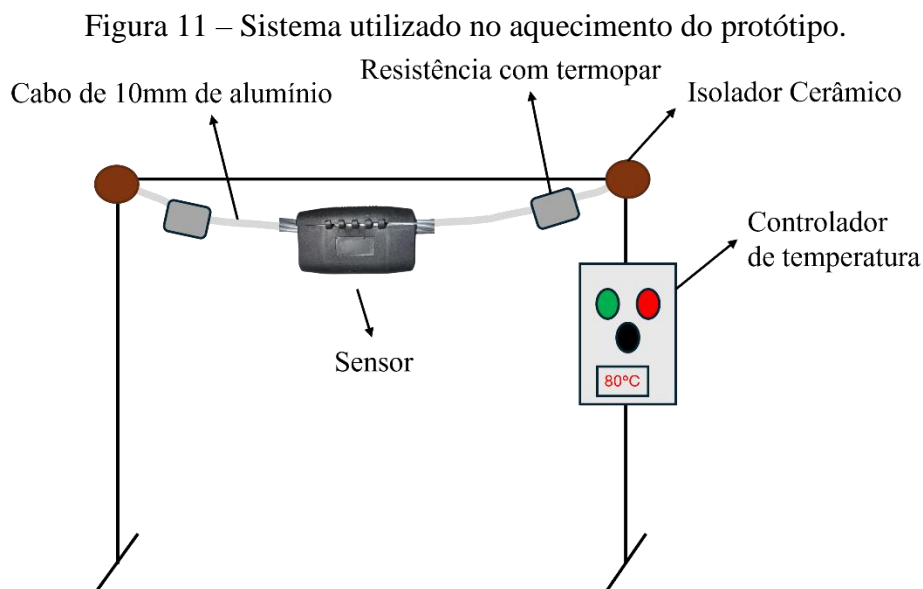
As placas EP.TC foram utilizadas na fabricação de um sensor acoplado ao protótipo da capa utilizada no conector tipo cunha para rede elétrica. A Figura 10 apresenta o protótipo da capa para conector tipo cunha com a placa (EP.TC) inserida como um visor, em temperatura ambiente (Figura 10a) e após aquecimento acima de 70 °C (Figura 10b). No canto superior direito das Figuras 10a e 10b estão apresentadas fotografias tiradas utilizando a câmera térmica da marca Guide e modelo T120, nelas é possível identificar a temperatura no centro do sensor quando as fotos foram realizadas. Na Figura 10a nota-se que em temperatura ambiente o sensor possui uma coloração escura, com o tom próximo ao da capa utilizada. Após aquecimento (Figura 10b), o sensor torna-se mais claro que a capa, facilitando a visualização da mudança de coloração do visor.

Figura 10 – Protótipo de capa para conector tipo cunha e visor de EP.TC em (a) temperatura ambiente e (b) aquecidos a 70 °C.



Fonte: Do Autor (2024).

A Figura 11 apresenta o sistema utilizado para realizar o aquecimento do protótipo produzido. Um cabo de 10 mm de alumínio foi conectado a 2 isoladores cerâmicos e adicionadas duas resistências com termopar em cada extremidade do cabo. O conector tipo cunha juntamente com a capa e o sensor foram acoplados na parte central do cabo, que com o auxílio das resistências atingiu a temperatura desejada.



Fonte: Dos Autores (2024).

4.2.3 Caracterizações

4.2.3.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

Antes e após o processo de degradação as amostras (EP, EP.TC e TC) foram analisadas quanto a sua composição química por Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), utilizando um equipamento Tensor II da marca Bruker com comprimentos de onda na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} em temperatura ambiente, pela técnica de ATR. Considerando os resultados obtidos, neste trabalho serão apresentados apenas os resultados referentes as amostras TC.UV_x, os demais espectros não apresentaram mudanças significativas que agregassem ao trabalho.

4.2.3.2 Análise morfológica

A análise morfológica do pigmento termocrômico foi realizada em Microscópio Ótico (MO) modelo Axio Scope A1 da marca ZEISS, que possui em sua estrutura uma chapa de aquecimento capaz de realizar o aquecimento e resfriamento das amostras, sendo possível

observar a microestrutura quando há alteração na coloração. Para análise do pigmento termocrômico em MO foi depositada uma pequena quantidade de pigmento sobre uma gota de glicerina. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada em equipamento Shimadzu, modelo Superscan SS-550 e um microscópio da marca Tescan, modelo Mira3 (MEV-FEG), sendo feito previamente revestimento com ouro (Au) em todas as amostras. Os tamanhos de partículas do pigmento foram analisados utilizando as imagens obtidas por MEV e o software Image J, no qual foram medidos os diâmetros de 100 partículas.

4.2.3.3 Análise térmica

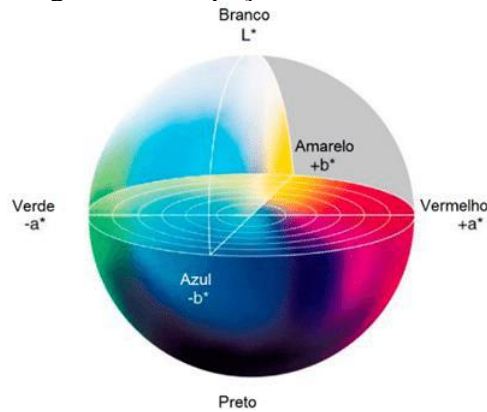
Os pigmentos degradados em QUV e em temperaturas elevadas foram caracterizados por calorimetria exploratória diferencial (DSC), utilizando um equipamento da marca Netzsch, modelo STA 449, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, faixa de temperatura de 25 a 800°C e atmosfera de nitrogênio. Análises termogravimétricas (TG) foram realizadas no mesmo equipamento para as amostras de pigmento termocrômico expostas a temperaturas elevadas.

4.2.3.4 Colorimetria

Ensaio de colorimetria também foram realizados utilizando equipamento CM-200S da marca Novotest, ensaio capaz de verificar alterações na coloração não perceptíveis ao olho humano. O ensaio de colorimetria está baseado em um gráfico tridimensional conhecido como Espaço das Cores (Figura 12), atribuindo valores absolutos para cor usando três coordenadas independentes: Luminosidade, Saturação e Tom (LCh) (Souza, 2014).

No gráfico a luminosidade é plotada no eixo vertical, sendo as cores mais escuras na parte inferior e mais claras na superior. A saturação determina a intensidade da cor, sendo plotada no eixo horizontal e tornando-se mais saturada quando se afasta do centro. O tom irá determinar a cor do objeto, ficando localizado no perímetro do Espaço das Cores (Souza, 2014).

Figura 12 – Espaço de cor CIELab.



Fonte: Silva et al. (n.d.)

De modo a expressar numericamente uma determinada cor a comissão internacional de iluminação desenvolveu um método conhecido como CIELab, ou sistema de cor $L^*a^*b^*$, onde o parâmetro L^* indica grau de luminosidade medido de 0 (preto) a 100 (branco), o parâmetro a^* refere-se ao índice vermelho-verde, quando $a^* < 0$ há mais verde e quando $a^* > 0$ mais vermelho. Já o parâmetro b^* trata-se do índice azul-amarelo, sendo $b^* < 0$ maior quantidade de azul e $b^* > 0$ mais amarelo. Conhecendo esses parâmetros e tendo uma amostra padrão ou outra amostra de interesse é possível analisar a diferença de cor no eixo de luminosidade (ΔL), eixo a^* (Δa^*), eixo b^* (Δb^*) e a diferença total de cor (ΔE) utilizando a Equação 1 (Marcus, 1998).

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

4.2.3.5 Espectroscopia por refletância difusa

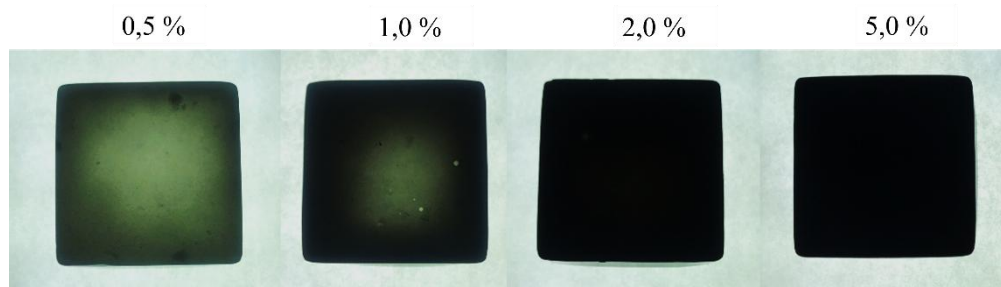
Para auxiliar na comprovação da mudança de coloração observado nas amostras submetidas a câmara de intemperismo acelerado, utilizou-se o ensaio de espectroscopia por refletância difusa, realizado no equipamento Espectrofotômetro Agilent Cary 5000 com medições entre 200 e 1200 nm em intervalos de 1 nm, os acessórios utilizadas na medição foram a esfera integradora para as amostras EP.UV_x e EP.TC.UV_x e o acessório *praying mantis* para as amostras de TC.UV_x.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ANÁLISE DO TEOR DE PIGMENTO NA PRODUÇÃO DE PLACAS COM RESINA EPÓXI.

Para determinação da quantidade adequada de pigmento foram adicionados 0,5; 1; 2 e 5 % do pigmento termocrômico na resina epóxi. A Figura 13 apresenta análises fotográficas, onde é possível fazer um comparativo visual entre as amostras quando em temperatura ambiente (25 °C). É possível observar que nas amostras contendo 0,5 e 1 % de pigmento termocrômico existem regiões com aspecto translúcido, porém a partir de 2 % de pigmento essas regiões não são mais visíveis, mantendo a uniformidade da coloração preta em toda a amostra.

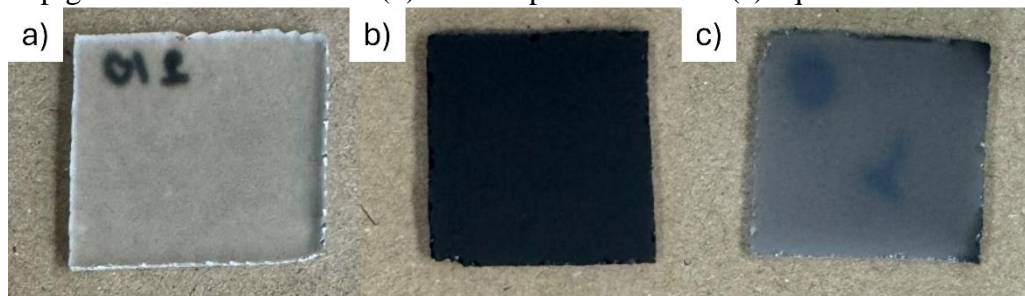
Figura 13 – Amostras das placas com resina epóxi e diferentes porcentagens de pigmento.



Fonte: Do Autor (2024).

A amostra considerada como mais efetiva foi com adição de 2 % de pigmento, justificada pelo seu aspecto mais opaco utilizando uma quantidade menor de pigmento. Assim, a amostra foi submetida ao aquecimento até 70 °C para análise do seu comportamento termocrômico. Na Figura 14 estão apresentadas placas sem adição de pigmento (Figura 14a), placas com 2 % de pigmento a 25 °C (Figura 14b) e aquecidas a 70 °C (Figura 14c), no qual pode ser observado o comportamento termocrômico do material produzido.

Figura 14 – Placas produzidas com (a) resina epóxi pura e resina epóxi com adição de 2% de pigmento termocrômico a (b) 25 °C e posteriormente (c) aquecida a 70 °C.

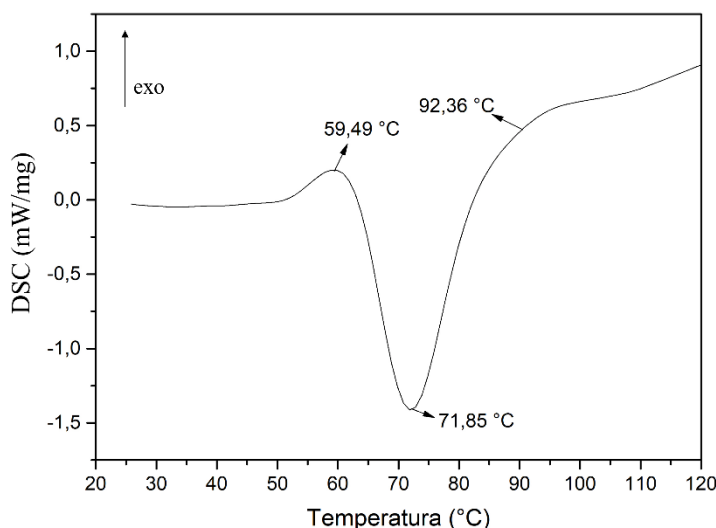


Fonte: Do Autor (2024).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO PIGMENTO TERMOCRÔMICO

A Figura 15 apresenta o termograma de DSC na faixa de temperatura entre 20 e 120 °C, que abrange a região em que ocorre o processo de transição do pigmento termocrômico, visto que por meio dele é possível identificar a temperatura de fusão do solvente presente (álcool behenilico). Observa-se a presença de um pico endotérmico referente ao processo de fusão do solvente, tendo início a aproximadamente 59 °C e finalizando próximo a 92 °C, com sua máxima reatividade e classificação como temperatura de fusão em 71 °C confirmando a temperatura de transição de 70 °C fornecida pelo fabricante.

Figura 15 – Análise de DSC do pigmento termocrômico utilizado neste trabalho.

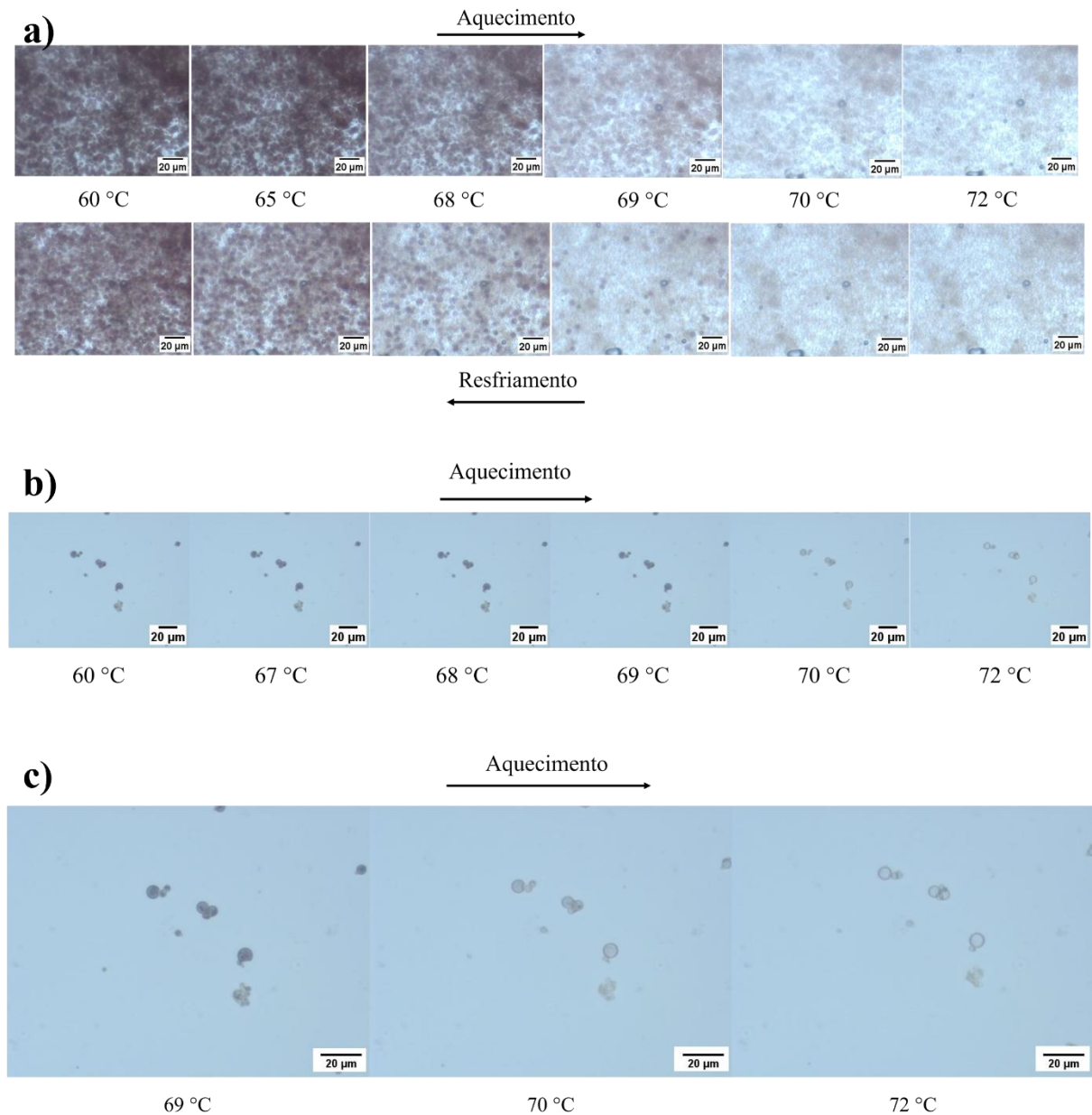


Fonte: Do Autor (2024).

O processo de transição do pigmento foi observado por meio de MO, demonstrando a alteração na coloração quando há aquecimento e resfriamento, essa transição está representada na Figura 16 com a mudança na cor de preto para branco/translúcida das microcápsulas. Na Figura 16a um aglomerado de pigmento que foi aquecido acima de 70 °C e após resfriado até 60 °C, a troca de coloração, durante aquecimento, inicia de maneira mais clara quando atinge 68 °C e torna-se totalmente branco quando atinge 72 °C. No processo de resfriamento, ao atingir 69 °C ocorre a transição contrária de algumas cápsulas, voltando para a coloração preta, sendo o processo de transição (solidificação do solvente) finalizado ao atingir temperaturas entre 60 e 65 °C. As Figuras 16b e 16c, trazem partículas do pigmento de maneira mais isolada e em maior ampliação, deixando mais claro as transformações internas da cápsula no processo de transição. A troca de coloração observada ocorre devido a mudança na interação entre o

formador e o revelador de cor presentes dentro da cápsula, quando aquecido eles perdem a interação e a cor muda de preto para branco/translúcido (Garshasbi; Santamouris, 2019; Moraes, 2020b; Štaffová *et al.*, 2021), essa reação pode ser vista com maior clareza na Figura 16c, em que a parte interna da cápsula altera sua coloração entre 69 e 72 °C. A coloração branca do pigmento quando aquecido está relacionada com a cor original do formador de cor (ODB-II), após resfriamento ao interagir com o revelador de cor (álcool behenilico) torna-se preto com a abertura do anel.

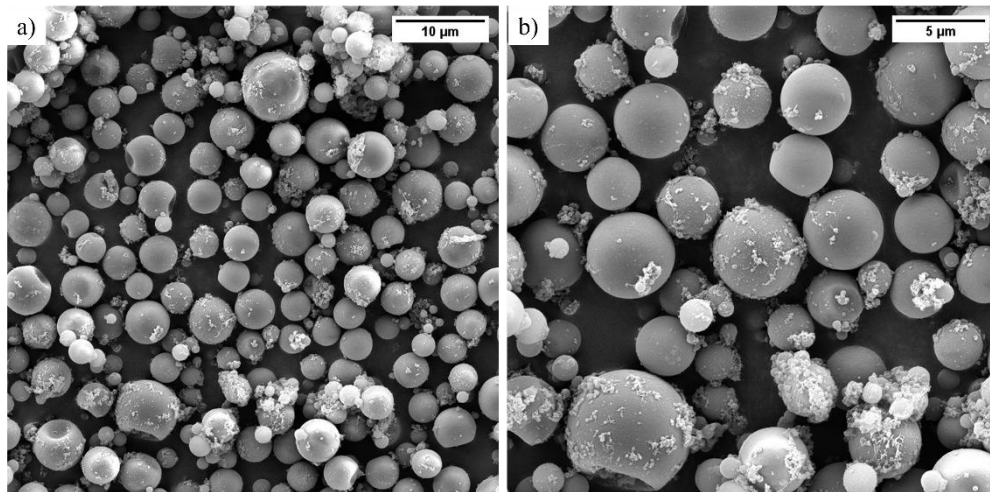
Figura 16 – Microscopia do processo de transição dos pigmentos com ampliação de 50X, em (a) maior concentração e com as (b e c) partículas mais isoladas.



Fonte: Do Autor (2024).

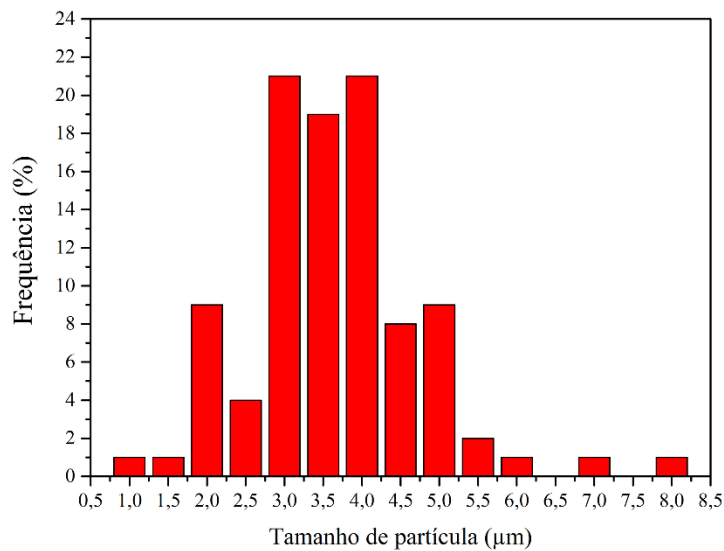
A Figura 17 apresenta o resultado da análise de MEV para o pigmento, onde é possível identificar uma homogeneidade no formato esférico que representa as cápsulas do sistema do corante leuco e uma variedade de tamanho das partículas. Os diâmetros predominantes das partículas do pigmento analisado encontram-se entre 3 e 4 μm , como pode ser observado na curva de distribuição de partículas apresentada na Figura 18.

Figura 17 – Micrografia obtida por MEV do pigmento em pó com ampliação de (a) 5kx e (b) 10kx.



Fonte: Do Autor (2024).

Figura 18 – Curva de distribuição de tamanho de partícula do pigmento.



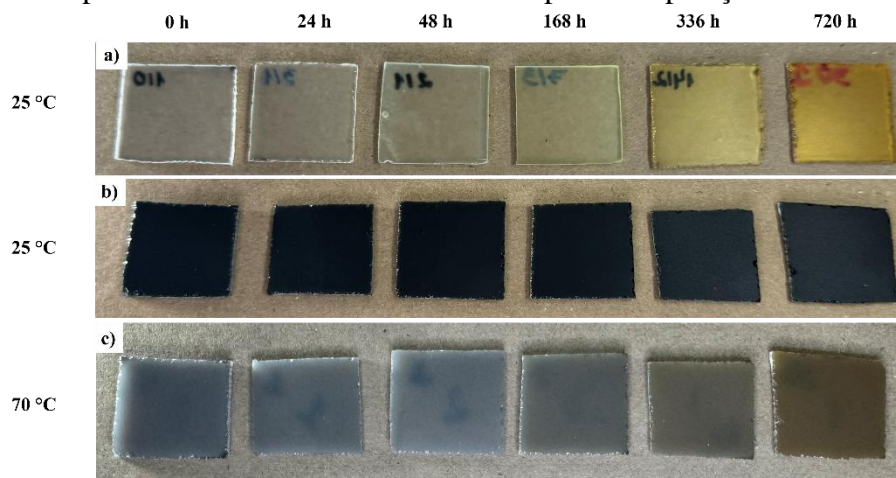
Fonte: Do Autor (2024).

5.3 ANÁLISE DA DEGRADABILIDADE DO PIGMENTO E PLACAS DE EPÓXI PIGMENTADAS

5.3.1 Degradação térmica – temperatura constante

A imagem fotográfica das amostras antes e após exposição em estufa térmica nos tempos pré-determinados estão apresentadas nas Figuras 19 e 20. É possível observar que a placa de resina epóxi (Figura 19a) sofreu alteração na coloração após 48 h de exposição a temperatura de 80 °C, sendo mais nítido após as 168 h. O amarelamento observado nas amostras de resina epóxi pode ser considerado uma reação de degradação, após exposição em ambientes de altas temperaturas com a presença de oxigênio, conhecida como termo-oxidação. Neste processo são formados grupos cromóforos, como grupos carbonila ou ligações duplas que favorecem a alteração da coloração de materiais. Os grupos cromóforos são classificados como pró-oxidantes e catalisadores de reações de degradação. São iniciadores / promotores de reações de oxidação, causando cisão, formação de duplas ligações carbono-carbono e reticulação de cadeias em série. Quando aquecidas ou expostas ao UV, as moléculas presentes na resina epóxi sofrem ativação com a energia fornecida e os elétrons dos cromóforos transferem ao polímero essa energia, com mudanças da estrutura química. Após, as resinas passam a exibir uma cor complementar da luz visível absorvida, que nesse caso é o amarelo. Outro fator que auxilia no amarelamento da resina epóxi é o agente de cura utilizado, que normalmente possui em sua composição grupos aminas, sendo o efeito de alteração da coloração potencializado durante o processo de degradação (De Paoli, 2008; Manley; Higgs, 1973; Wu *et al.*, 2022). Nas placas de resina epóxi com adição de pigmento (Figura 19b), pela natureza de sua coloração preta, quando em temperatura ambiente não foram observadas alterações visuais na amostra, porém na temperatura de 70 °C (Figura 19c) observa-se que a amostra altera seu estado e torna-se translúcida possibilitando a visualização do processo degradativo da matriz de resina epóxi (amarelamento).

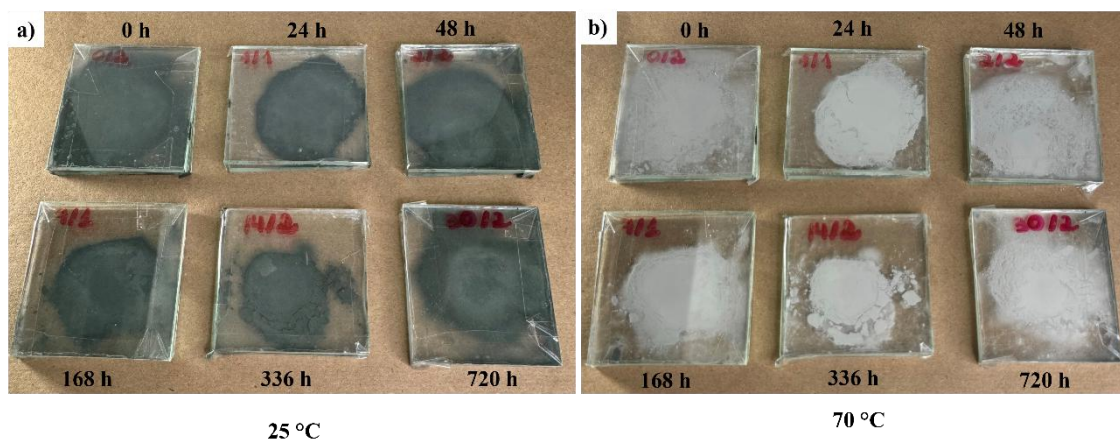
Figura 19 – Amostras de (a) EP.O_x, (b) EP.TC.O_x na temperatura de 25 °C e (c) EP.TC.O_x na temperatura de 70 °C em diferentes tempos da exposição térmica.



Fonte: Do Autor (2024).

Os pigmentos puros expostos ao processo degradativo em temperatura constante (Figura 20a) não apresentaram nenhuma modificação visível, possível de ser observada a olho nu. Todas as amostras mantiveram seus aspectos (cor e termocromismo) após os diferentes tempos de exposição. Na Figura 20b é possível observar a imagem fotográfica das amostras aquecidas até 70 °C, onde evidencia-se sua alteração de cor e efeito termocrômico.

Figura 20 – Amostras TC.O_x após degradação em (a) temperatura ambiente e (b) aquecidas a 70 °C.



Fonte: Do Autor (2024).

A Tabela 6 e a Figura 21 apresentam as análises de colorimetria das placas de resina epóxi e pigmentos após exposição térmica contínua a 80 °C. Na amostra EP.O_x ocorreu uma redução no parâmetro L* do CIELab (luminosidade preto-branco) e um aumento nos parâmetros a* (saturação vermelho-verde) e b* (tom azul-amarelo), o mesmo comportamento foi observado por Oliveira et al., (2023) durante estudo de resinas epóxi envelhecidas

termicamente. Utilizando a Equação 1 foi observado uma variação total de coloração (ΔE) de 55,769 para a amostra EP.O_x, comprovando a mudança de coloração observada anteriormente na Figura 21a. Observou-se uma diminuição no parâmetro L*, aumento no parâmetro a* e redução no parâmetro b* para a amostra TC.O_x, já a amostra EP.TC.O_x sofreu um aumento em todos os três parâmetros (L*, a* e b*). Os valores de ΔE foram de 4,493 e 2,678 para TC.O_x e EP.TC.O_x, respectivamente.

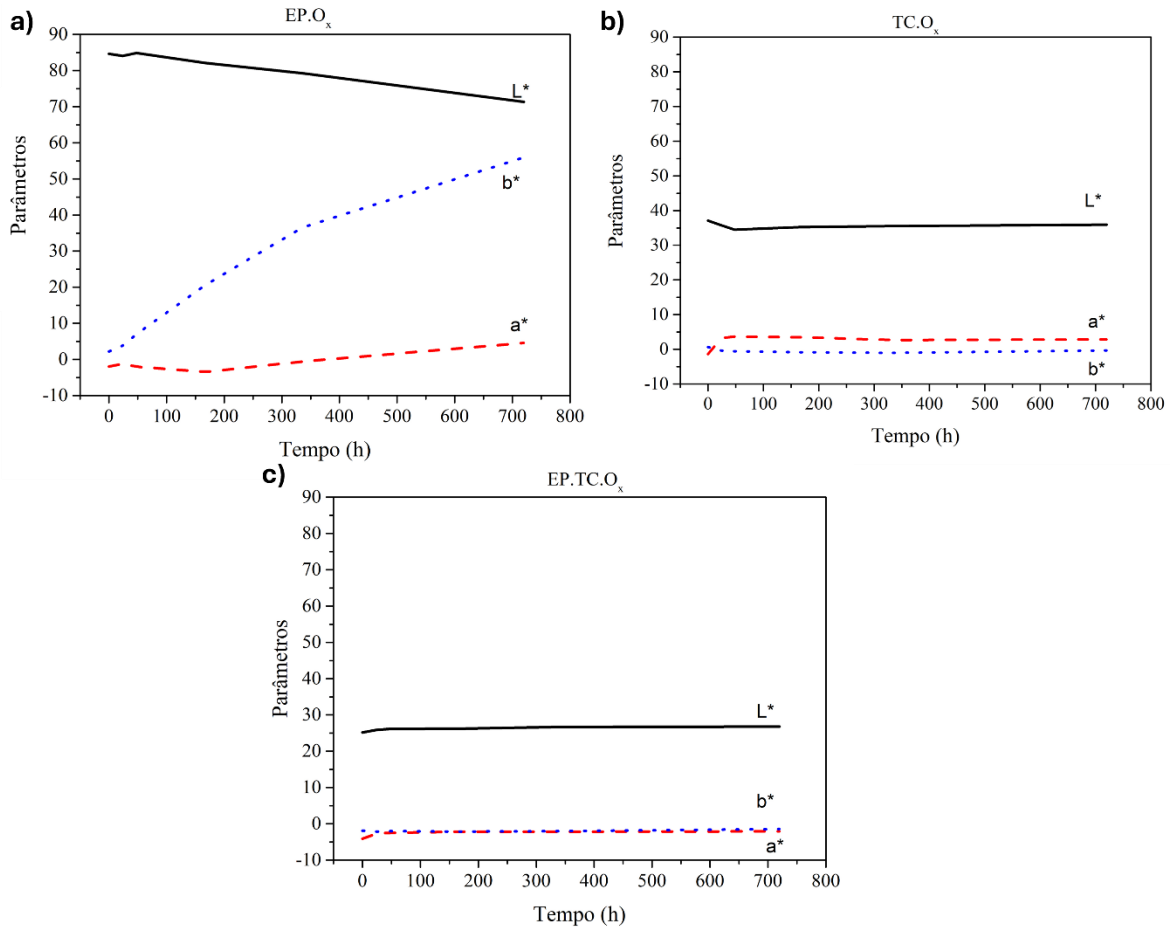
Tabela 6 – Resultados dos parâmetros de colorimetria do ensaio em estufa a 80°C.

		0	168	720	Δ	ΔE	Aspecto visual
EP.O _x	L*	84,620 ± 2,881	82,077 ± 2,483	71,330 ± 0,908	-13,290	55,769	
	a*	-1,970 ± 0,429	-3,497 ± 0,864	4,592 ± 0,201	6,562		↓
	b*	2,183 ± 0,247	20,650 ± 3,414	55,947 ± 0,206	53,764		
TC.O _x	L*	37,100 ± 0,217	35,233 ± 0,686	35,970 ± 0,306	-1,130	4,493	
	a*	-1,383 ± 0,465	3,442 ± 0,568	2,860 ± 0,728	4,243		↓
	b*	0,611 ± 0,386	-0,873 ± 0,430	-0,343 ± 0,412	-0,954		
EP.TC.O _x	L*	25,120 ± 0,557	26,180 ± 0,469	26,783 ± 0,248	1,663	2,678	
	a*	-4,128 ± 0,215	-2,203 ± 0,144	-2,078 ± 0,183	2,050		↓
	b*	-1,919 ± 0,263	-2,143 ± 0,374	-1,469 ± 0,137	0,450		

Fonte: Do Autor (2024).

O aumento nos valores do parâmetro L* estão relacionados com o aumento da luminosidade (Figura 21c) e a sua redução representa a redução da luminosidade ou tendência a se aproximar da coloração preta (Figura 21a e Figura 21b). As amostras tiveram um aumento no parâmetro a* relacionado com a redução da coloração verde e aumento da coloração vermelha. O parâmetro b* sofreu um aumento significativo de 25 vezes na amostra EP.O_x (Figura 21a), aumentando a intensidade da coloração amarela. As demais amostras (TC.O_x e EP.TC.O_x) não sofreram grandes alterações no parâmetro b*, responsável pela variação de cor azul-amarelo. As associações das cores com os parâmetros citados são determinadas pela comissão internacional de iluminação com o método conhecido como CIELab (Marcus, 1998; Silva; Bortoluzzi Da Silva; Giacomini, [s. d.]).

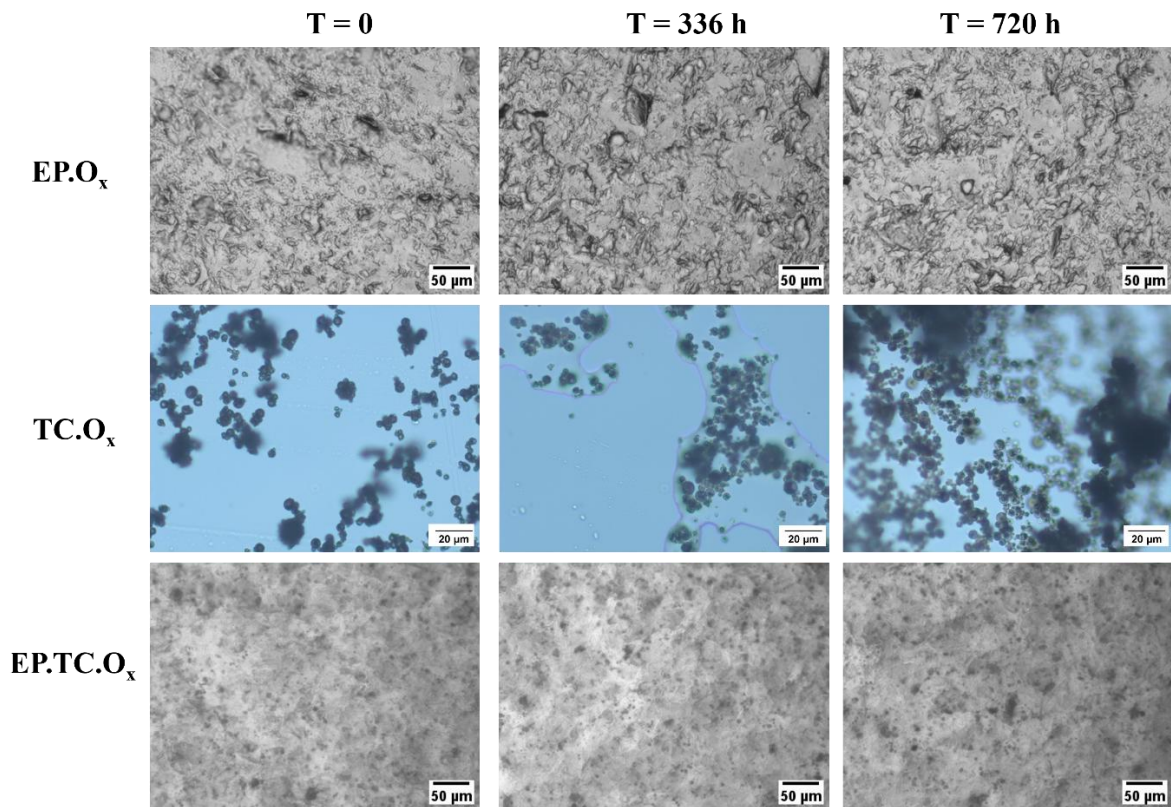
Figura 21 – Parâmetros CIELab das amostras (a) EP.O_x, (b) TC.O_x e (c) EP.TC.O_x.



Fonte: Do Autor (2024).

A Figura 22 apresenta as micrografias obtidas em MO das amostras EP.O_x e EP.TC.O_x nos tempos 0, 336 e 720 h. Observa-se que não ocorreram variações significativas na superfície das amostras após exposição a temperatura constante de 80 °C por 30 dias, fator também identificado por Wu *et al.* (2022) quando analisado o envelhecimento térmico da resina epóxi. O pigmento puro (TC.O_x) também foi analisado e não foram observados variações significativas na coloração e formato mesmo após 720 h de exposição, essa manutenção de coloração e formato pode ser explicada por meio da temperatura de início de degradação do material da microcápsula. Segundo Manley e Higgs (1973), resinas de melamina formaldeído iniciam seu processo de degradação após serem expostas a temperaturas superiores a 140 °C com a quebra dos grupos éteres presentes em sua cadeia polimérica.

Figura 22 – MO das amostras com aumento de 20X (EP.O_x e EP.TC.O_x) e 50X (TC.O_x).

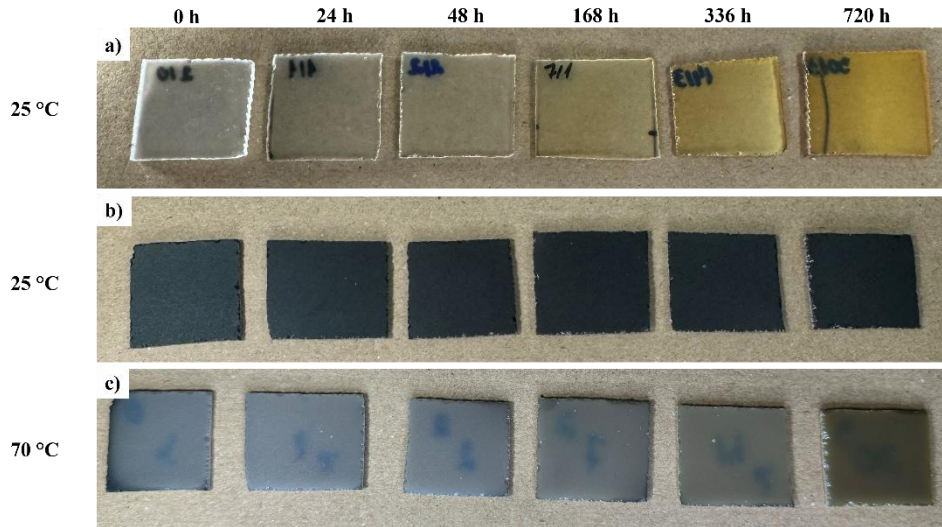


Fonte: Do Autor (2024).

5.3.2 Degradação térmica – temperatura cíclica

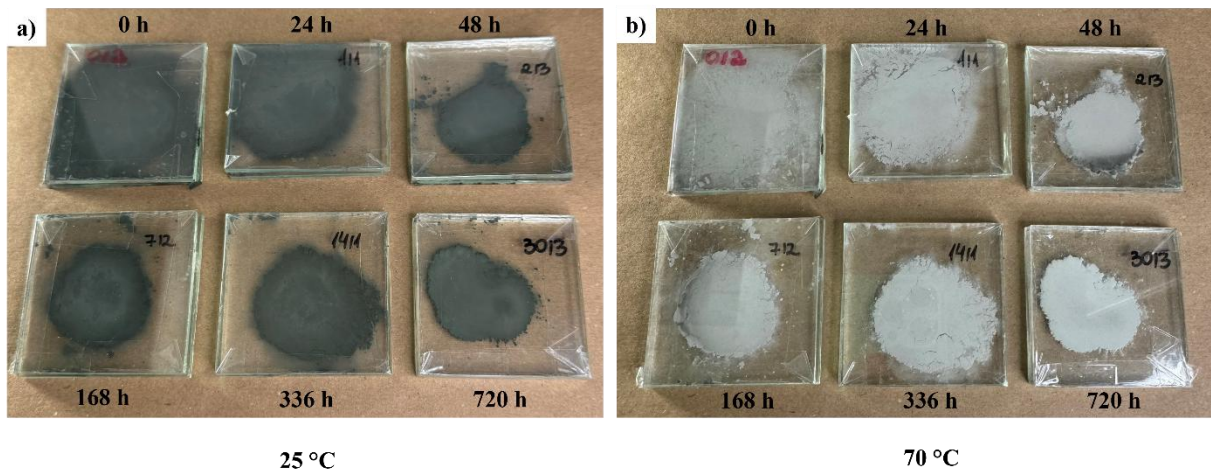
As Figuras 23 e 24 apresentam as amostras retiradas da estufa após os tempos pré-determinados e exposição a temperatura cíclica, sendo observado seu aspecto na temperatura ambiente (25 °C) e quando aquecidos (70 °C). Pela Figura 23a, observa-se que o processo de exposição térmica cíclica também ocasionou o amarelamento das amostras EP.Oc_x após 168 h de exposição, assim como observado nas amostras EP.O_x, demonstrando a baixa resistência a degradação da resina epóxi em temperaturas superiores a temperatura ambiente. As amostras de EP.TC.Oc_x (Figura 23b e Figura 23c) apresentam comportamento semelhante ao observado nas amostras EP.TC.O_x, sem alterações nítidas em temperatura ambiente e com amarelamento ao serem aquecidas, resultante da degradação da resina epóxi. Os pigmentos (Figura 24) também apresentaram características similares ao observado no processo de degradação em estufa com temperatura constante, não sofrendo alterações significativamente visíveis na coloração nas diferentes temperaturas, fator que pode ter relação com a temperatura aplicada ser inferior a 140 °C, considerada a temperatura de início do processo de degradação da resina presente na microcápsula (Manley; Higgs, 1973).

Figura 23 – Amostras de (a) EP.Oc_x, (b) EP.TC.Oc_x e (c) EP.TC.Oc_x aquecida, após processo de degradação retiradas em diferentes tempos.



Fonte: Do Autor (2024).

Figura 24 – Amostras TC.Oc_x após degradação em (a) temperatura ambiente e (b) aquecidas a 70 °C.



Fonte: Do Autor (2024).

Os resultados de colorimetria das amostras degradadas em estufa a temperatura cíclica são apresentados na Tabela 7 e na Figura 25. Do mesmo modo como as respectivas amostras degradadas na estufa em temperatura constante, TC.Oc_x e EP.TC.Oc_x tiveram alterações na sua coloração observadas apenas por meio do ensaio de colorimetria, sofrendo aumento em todos os parâmetros analisados (L^* , a^* e b^*) e resultando em um ΔE de 2,738 e 3,798, respectivamente.

A amostra de resina epóxi sofreu uma redução no parâmetro L^* e aumento nos parâmetros a^* e b^* , resultando no amarelamento observado e um ΔE de 48,013. Destaca-se que a variação observada na exposição cíclica de temperatura (30 – 80 °C) ocasionou menor efeito

de variação de cor nas amostras quando comparada ao método de exposição constante na temperatura de 80 °C. Este fato está associado ao menor tempo de exposição dos materiais a temperatura elevada, reduzindo a velocidade de degradação da resina.

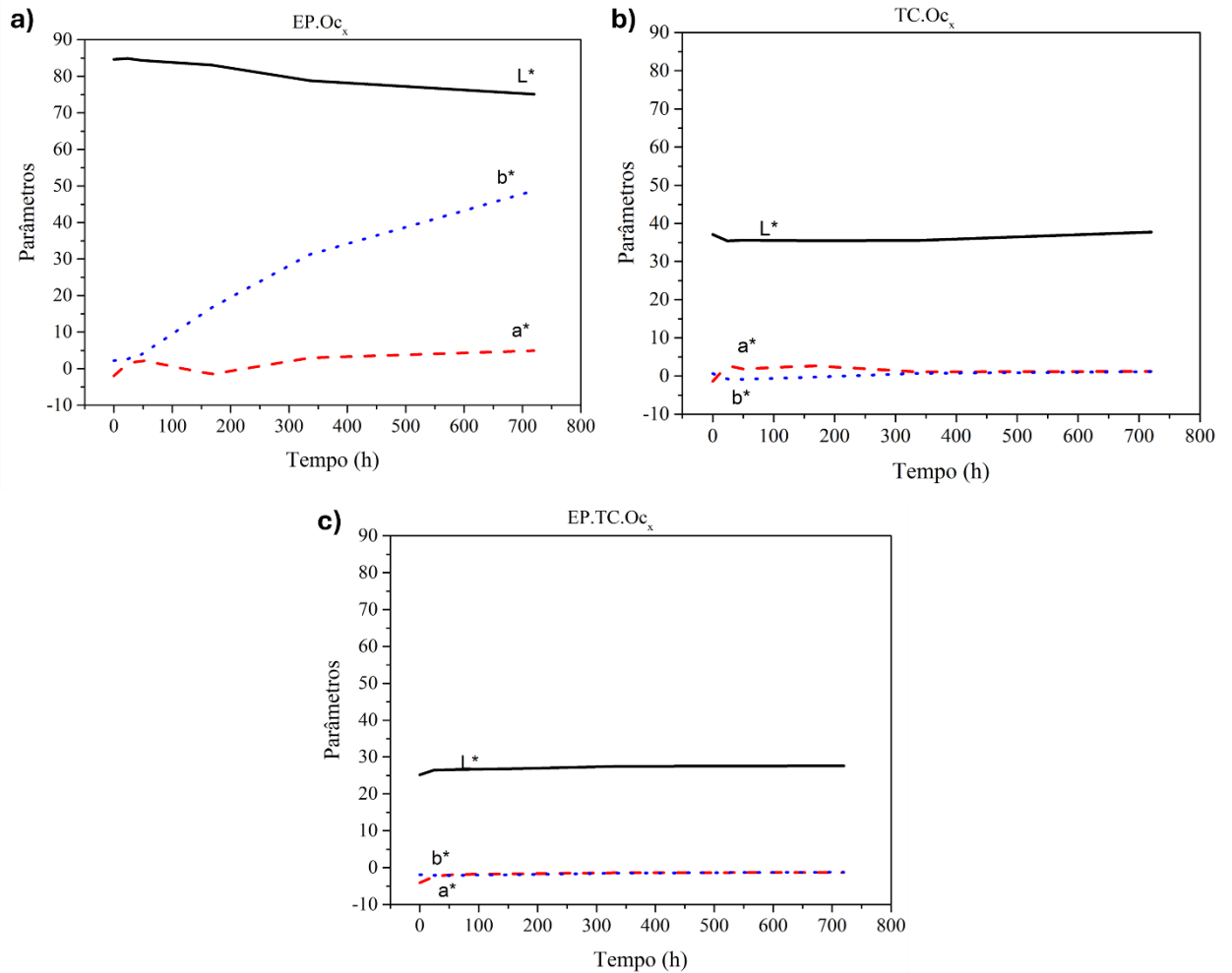
Tabela 7 – Análise de colorimetria das amostras degradadas em estufa com temperatura cíclica (30-80 °C).

		0	168	720	Δ	ΔE	Aspecto Visual
EP.Oc_x	L*	84,620 ± 2,881	83,070 ± 1,346	75,083 ± 4,179	-9,537	48,013	
	a*	-1,970 ± 0,429	-1,515 ± 0,048	4,915 ± 2,824	6,885		↓
	b*	2,183 ± 0,247	16,687 ± 1,671	48,733 ± 6,461	46,551		
TC.Oc_x	L*	37,100 ± 0,217	35,463 ± 0,536	37,727 ± 0,628	0,627	2,738	
	a*	-1,383 ± 0,465	2,633 ± 1,236	1,228 ± 0,445	2,612		↓
	b*	0,611 ± 0,386	-0,261 ± 0,656	1,143 ± 0,825	0,532		
EP.TC.Oc_x	L*	25,120 ± 0,557	26,820 ± 0,193	27,573 ± 0,326	2,453	3,798	
	a*	-4,128 ± 0,215	-1,703 ± 0,111	-1,320 ± 0,238	2,808		↓
	b*	-1,919 ± 0,263	-1,922 ± 0,194	-1,197 ± 0,232	0,722		

Fonte: Do Autor (2024).

Por meio dos gráficos da variação dos parâmetros do CIELab apresentados na Figura 25, pode-se observar que a amostra EP.Oc_x (Figura 25a) teve uma queda no valor de L*, resultando no seu escurecimento. Por outro lado, as amostras TC.Oc_x (Figura 25b) e EP.TC.Oc_x (Figura 25c) tiveram um aumento na sua luminosidade (L*) após a exposição térmica. Os comportamentos dos parâmetros a* e b* das amostras degradadas termicamente em temperatura cíclica foram similares as amostras degradadas em temperatura constante, com aumento nos dois parâmetros.

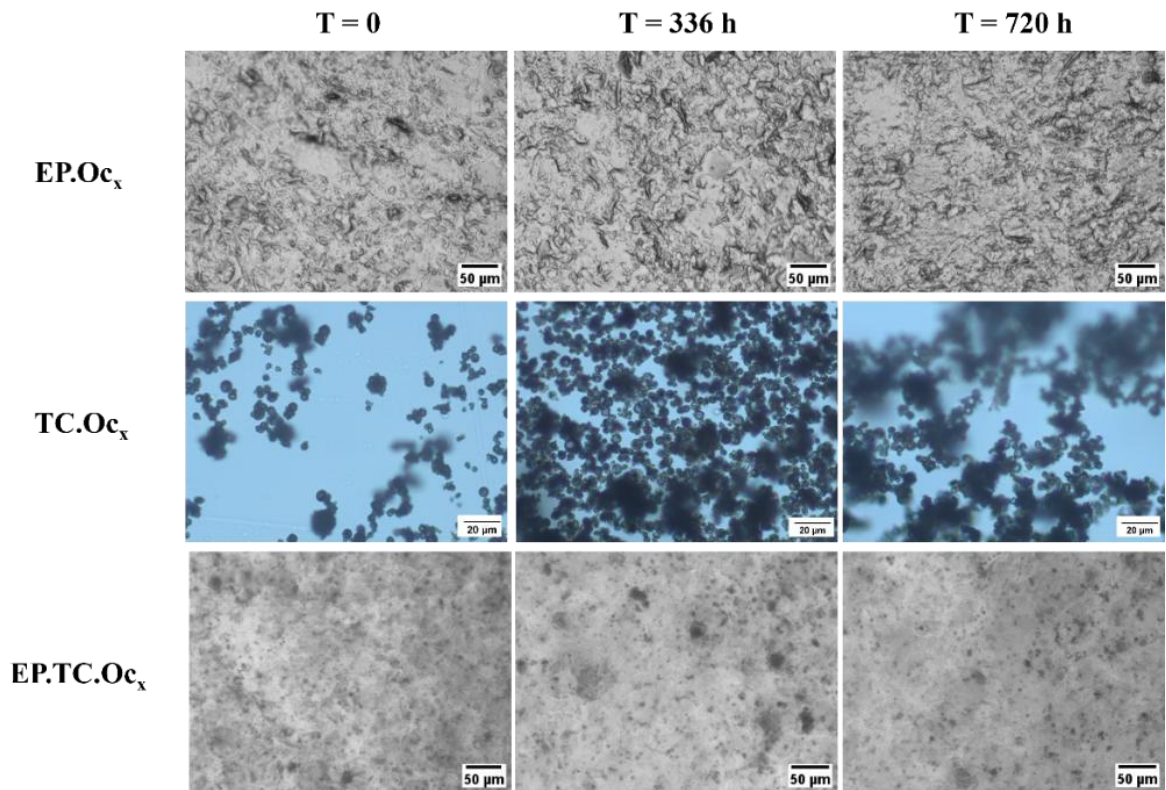
Figura 25 – Parâmetros CIELab das amostras (a) EP.Oc_x, (b) TC.Oc_x e (c) EP.TC.Oc_x.



Fonte: Do Autor (2024).

A Figura 26 apresenta as micrografias obtidas das amostras EP.Oc_x e EP.TC.Oc_x com aumento de 20× no qual destaca-se que não houve variação significativa após 720 h de exposição em ambiente térmico cíclico, fator observado também por Wu *et al.* (2022) ao expor a resina epóxi a altas temperaturas. As micrografias do pigmentos TC.Oc_x também são apresentados na Figura 26, onde é possível observar a manutenção das características de estrutura das amostras.

Figura 26 – MO das amostras com aumento de 20X (EP.Oc_x e EP.TC.Oc_x) e 50X (TC.Oc_x).

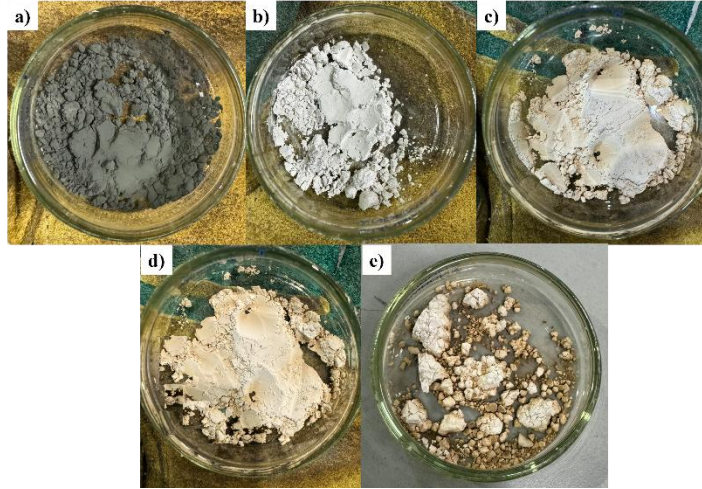


Fonte: Do Autor (2024).

5.3.3 Degradação térmica – temperaturas elevadas

Para verificar o processo de degradação e o comportamento dos pigmentos termocrômicos expostos a temperaturas elevadas, estes foram aquecidos a 150, 200, 250 e 300 °C e mantidos por 30 min. A Figura 27 apresenta os pigmentos termocrômicos antes e após submetidos a altas temperaturas e resfriados a temperatura ambiente. Observa-se que os pigmentos após aquecimento perderam sua característica termocrômica, mudando sua coloração para branco/bege de maneira permanente. A redução no efeito de termocromismo após 120 °C também foi observada por Yan; Zhao; Wang (2021) durante suas pesquisas.

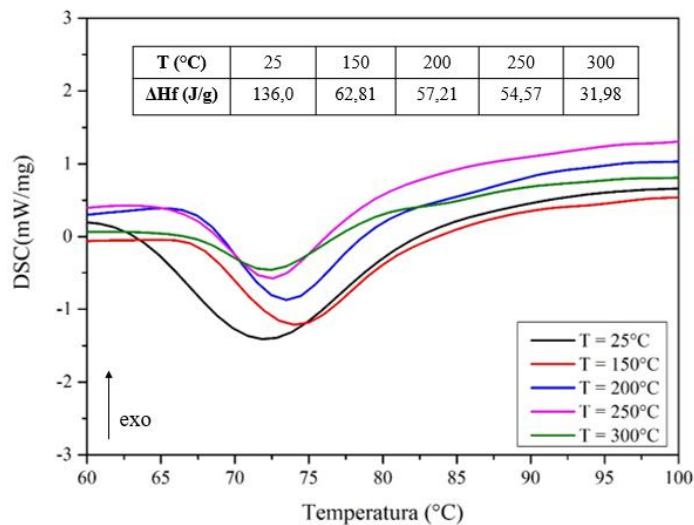
Figura 27 – Pigmento termocrômico em temperatura ambiente (a) antes da exposição, após exposição a (b) 150 °C, (c) 200 °C, (d) 250 °C e (e) 300 °C.



Fonte: Dos Autores (2024).

Os resultados de DSC e entalpia de fusão da região do solvente do pigmento termocrômico submetido a temperaturas elevadas está apresentada na Figura 28, demonstrando que quando submetido a temperaturas mais altas, a entalpia de fusão do álcool reduziu de 136,00 J/g antes da degradação para 31,98 J/g após exposição a 300 °C. Segundo Chen *et al.* (2021) e Yan; Zhao; Wang (2021), a cadeia molecular das microcápsulas está propensa a quebra sob alta temperatura e irradiação de luz UV, causando a fragilização da estrutura e o comprometimento ou perda do efeito de reversibilidade do termocrômico.

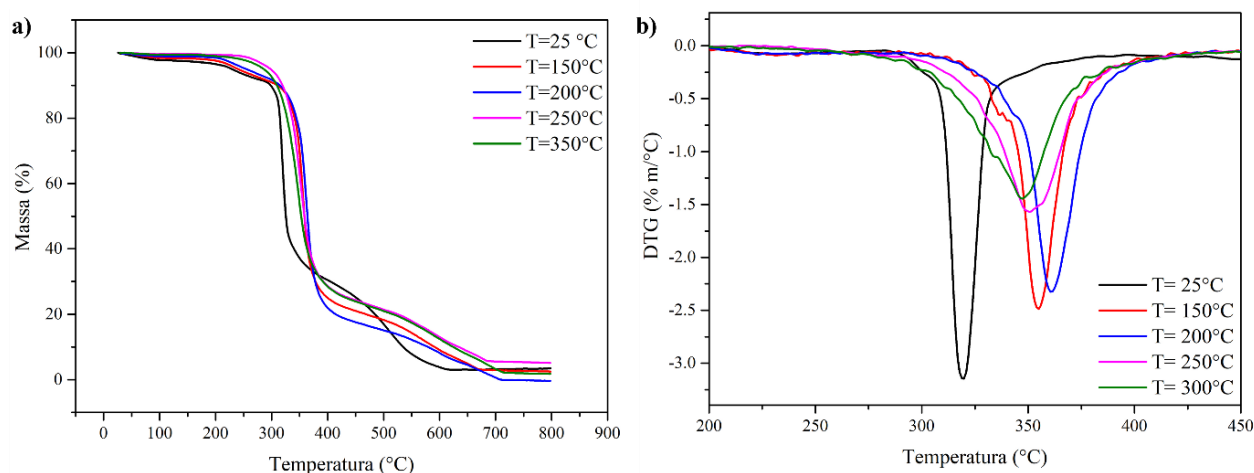
Figura 28 – Análise de DSC e entalpia de fusão das amostras de pigmento após aquecimento acima de 150 °C.



Fonte: Do Autor (2024).

Resultados do ensaio de TG e DTG realizado em atmosfera de nitrogênio são apresentados na Figura 29 e demonstram as etapas de degradação dos pigmentos termocrômicos após serem expostos a temperaturas elevadas durante 30 min. Nota-se na Figura 29a uma primeira etapa de decomposição até 200 °C, relacionada a componentes voláteis e de baixa estabilidade (Štaffová *et al.*, 2021). A segunda etapa de decomposição ocorre entre 250 e 350 °C e refere-se à decomposição do solvente, nesse caso o decosanol, também observada por Paprota, Szumera e Pielichowska (2024). Na terceira etapa, entre 360 e 460 °C há o processo de decomposição da microcápsula, formada pela resina de melamina-formaldeído (Stapait, 2021). Por meio da DTG (Figura 29b) observa-se que com o aumento da temperatura de exposição ocorre a redução na reatividade dos constituintes do material (variação na intensidade dos picos) e posterior reação de deslocamento para temperaturas mais altas dos componentes residuais. Os componentes residuais podem ser estruturas menores do álcool behenilico formadas durante processo de degradação, ou o anidrido maleico (revelador de cor) que não reagiu com o corante leuco.

Figura 29 – Resultados ensaio (a) TG e (b) DTG para as amostras de pigmento expostas a temperaturas elevadas.



Fonte: Dos Autores (2024).

5.3.4 Degradação em câmara de intemperismo acelerado

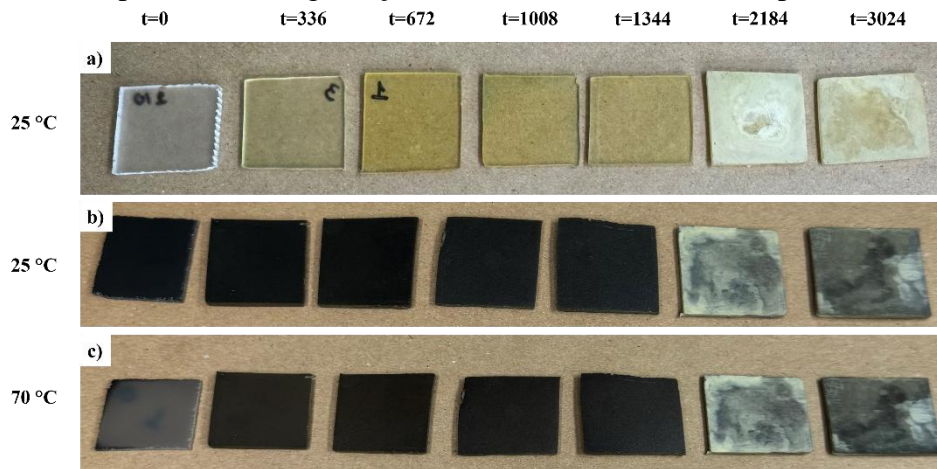
A câmara de intemperismo acelerado (QUV) utiliza de lâmpadas UV fluorescentes para simular os efeitos prejudiciais da luz do sol entre 300 e 400 nm, baseado no conceito de que em materiais duráveis as ondas curtas causam a maioria dos danos. Os polímeros são considerados bens duráveis que sofrem maior degradação nesse comprimento de onda, porém materiais

menos duráveis como os pigmentos e corantes podem sofrer mais com ondas mais longas (Rožić; Vukoje, 2018).

As Figuras 30 e 31 apresentam as imagens fotográficas das amostras antes e após exposição a câmara de intemperismo QUV. As amostras EP.UV_x (Figura 30a) iniciam o processo de degradação em 336 h, aumentando a intensidade com o passar do tempo e tornando-se bem significativo após 2184 h com o surgimento de uma camada branca sobre a amostra. A mesma camada pode ser observada nas amostras EP.TC.UV₂₁₈₄ e EP.TC.UV₃₀₂₄ (Figura 30b), porém nas amostras anteriores, abaixo de 2184 h não são observadas mudanças visíveis quando em temperatura ambiente. A degradação apresentada na resina epóxi exposta a radiação UV, pode estar relacionada com a estrutura química da resina e a presença de núcleos aromáticos tornando menos resistente. Como citada anteriormente, ao ser exposta ao UV, há ativação das moléculas da resina epóxi e os elétrons dos cromóforos transferem energia para o polímero, causando mudanças na estrutura química. Essa mudança gera o amarelamento da resina epóxi. Além disso, o agente de cura utilizado na resina epóxi, normalmente é composto por grupos aminas que potencializam a alteração da coloração durante a degradação (De Paoli, 2008; Goes, 2020; Manley; Higgs, 1973; Wu *et al.* 2022). As mesmas amostras (EP.TC.UV_x) foram aquecidas a 70 °C (Figura 30c) e foi observado que após 336 h de exposição a câmara de intemperismo as amostras deixaram de exibir a propriedade de termocromismo, permanecendo na coloração preta após aquecimento das placas na temperatura de 70 °C.

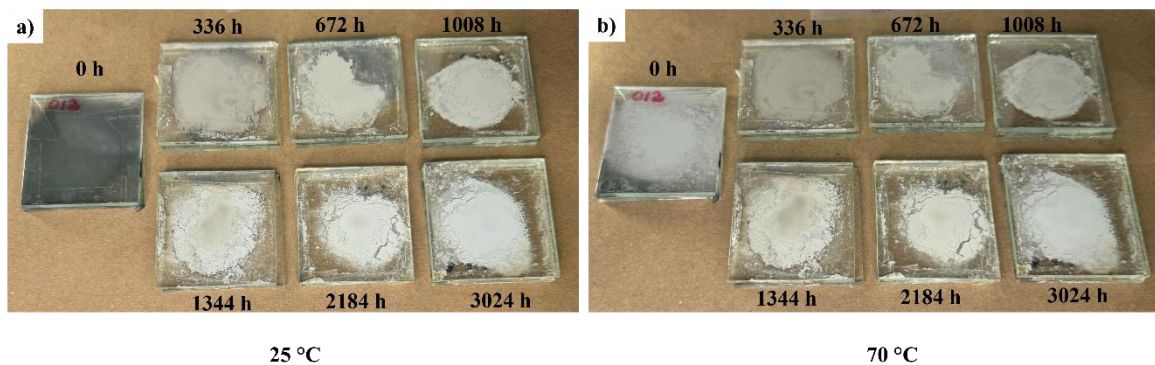
O pigmento (TC.UV_x) exposto a câmara de intemperismo foi analisado em temperatura ambiente (Figura 31a) e em sua temperatura de transição (Figura 31b), nas imagens é possível observar que após exposição o pigmento tornou-se branco mesmo em temperatura ambiente e que ao ser aquecido não voltou para coloração original. De acordo com Bulderberga e Aniskevich (2022), a perda do efeito termocrômico pode estar relacionada com a degradação das microcápsulas dos pigmentos termocrômicos e é iniciada após 200 h de exposição à radiação UV. Diferente das degradações apresentadas anteriormente, no processo em câmara de intemperismo acelerado as amostras sofreram alterações significativas e visualmente observadas nos diferentes tempos de exposição. Štaffová *et al.* (2021) também observou durante seus estudos que a exposição à radiação UV danifica esses pigmentos.

Figura 30 – Amostras de (a) EP.UV_x, (b) EP.TC.UV_x e (c) EP.TC.UV_x aquecida, após processo de degradação retiradas em diferentes tempos.



Fonte: Do Autor (2024).

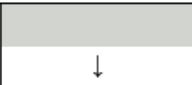





Figura 31 – Amostras TC.UV_x após degradação, em (a) temperatura ambiente e (b) aquecidas a 70 °C.



Fonte: Do Autor (2024).

Para comprovar a variação na coloração das amostras expostas a câmara de intemperismo a Tabela 8 e a Figura 32 apresentam as variações dos parâmetros do ensaio de colorimetria. Com auxílio da Equação 1 obteve-se um ΔE de 20,009 para EP.UV_x, 40,625 para TC.UV_x e 25,961 para EP.TC.UV_x. Valores que podem ser considerados altos, ainda mais ao compararmos com os resultados apresentados anteriormente.

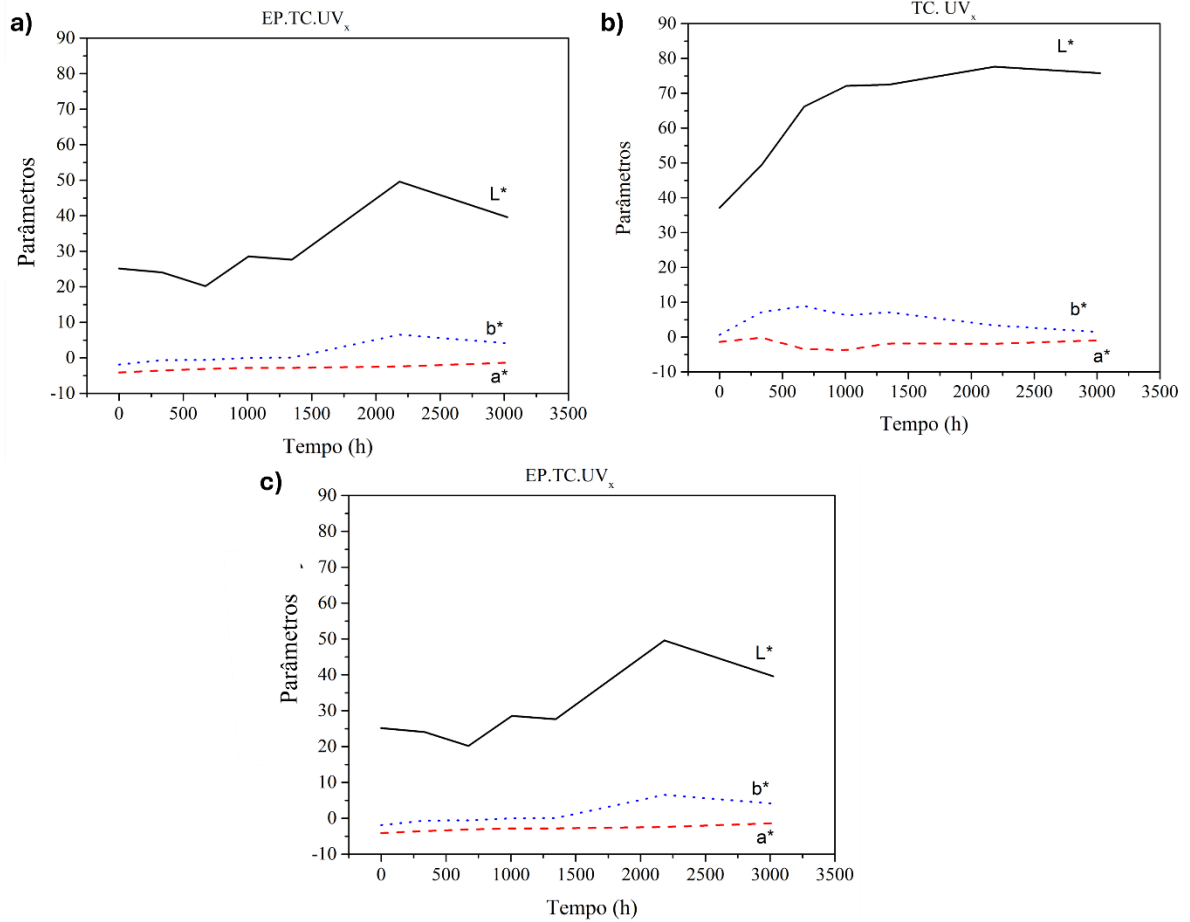
Tabela 8 – Colorimetria amostras degradadas em câmara de intemperismo acelerado.

		0	1008	3024	Δ	ΔE	Aspecto visual
EP.UV_x	L*	84,620 ± 2,881	83,683 ± 0,592	74,520 ± 3,672	-13,513	20,009	
	a*	-1,970 ± 0,429	0,020 ± 0,205	1,767 ± 1,784	3,977		↓
	b*	2,183 ± 0,247	27,147 ± 1,479	22,687 ± 2,506	14,211		
TC.UV_x	L*	37,100 ± 0,217	72,120 ± 0,948	75,765 ± 2,609	40,530	40,625	
	a*	-1,383 ± 0,465	-3,728 ± 0,583	-0,945 ± 0,509	-0,522		↓
	b*	0,611 ± 0,386	6,219 ± 0,267	1,457 ± 1,942	2,726		
EP.TC.UV_x	L*	25,120 ± 0,557	28,573 ± 0,312	39,567 ± 4,360	24,480	25,961	
	a*	-4,128 ± 0,215	-2,808 ± 0,102	-1,363 ± 1,575	1,702		↓
	b*	-1,919 ± 0,263	0,006 ± 0,228	4,076 ± 0,590	8,475		

Fonte: Do Autor (2024).

Na Figura 32 é possível observar que alguns parâmetros sofreram oscilações de valores com o passar do tempo. No entanto, considerando o tempo 0 h e 3024 h, nota-se uma redução da luminosidade (L*) na amostra EP.UV_x (Figura 32a) e aumento nos demais parâmetros (a* e b*), já para as amostras TC.UV_x (Figura 32b) e EP.TC.UV_x (Figura 32c) ocorreu um aumento nos valores de todos os parâmetros analisados (L*, a* e b*). Esses valores estão de acordo com o aspecto visual das amostras apresentadas nas Figuras 30 e 31.

Figura 32 – Parâmetros CIELab amostra (a) EP.UV_x, (b) TC.UV_x e (c) EP.TC.UV_x.

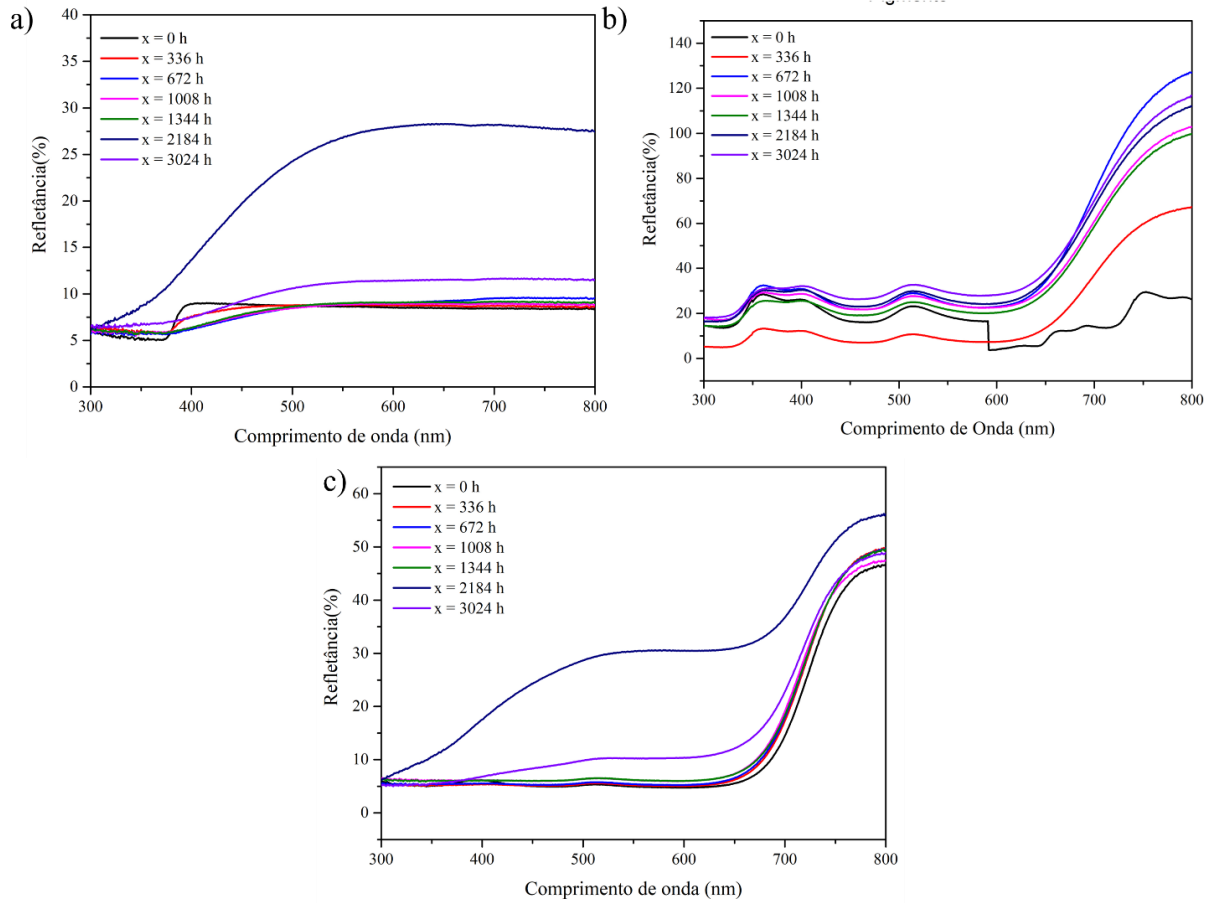


Fonte: Do Autor (2024).

A espectroscopia de refletância difusa, mede a porcentagem que a amostra refletiu ao ser atingida por um determinado comprimento de onda, com esses dados é possível verificar possíveis variações na coloração, analisando a faixa entre 200 e 700 nm que corresponde ao espectro visível. Os resultados do ensaio de refletância difusa são apresentados na Figura 33, em 33a é possível identificar baixos valores de refletância, podendo estar relacionado com a transparência apresentada pela amostra. A amostra EP.UV₂₁₈₄ possui um aumento na refletância devido a camada branca em sua superfície apresentada após degradação, vista também na Figura 30a. As amostras de TC.UV_x (Figura 33b) apresentam refletância característica de amostras com coloração acinzentada (Figura 31a), com picos na região de 530 nm e abaixo de 400 nm, também observada por Coelho *et al.* (2018) durante seu estudo. Após degradação as amostras tonaram-se mais claras, resultando em uma refletância maior, com exceção da amostras TC.UV₃₃₆ que refletiu um pouco menos nas colorações indicadas, comprovando o que pode ser visto na Figura 31a com sua cor mais próxima do marrom/bege que do cinza. As placas

EP.TC.UV_x (Figura 33c) possuem uma baixa refletância, visto terem coloração preta (Figura 30b) e assim absorverem mais que refletirem, característica comum aos pigmentos de coloração preta (Coelho *et al.*, 2018; Gonçalves Jr *et al.*, 2006). Assim como na amostra EP.UV₂₁₈₄ a amostra EP.TC.UV₂₁₈₄ sofreu um aumento na refletância devido a formação da camada branca em sua superfície.

Figura 33 – Refletância difusa das amostras (a)EP.UV_x, (b)TC.UV_x e (c)EP.TC.UV_x.

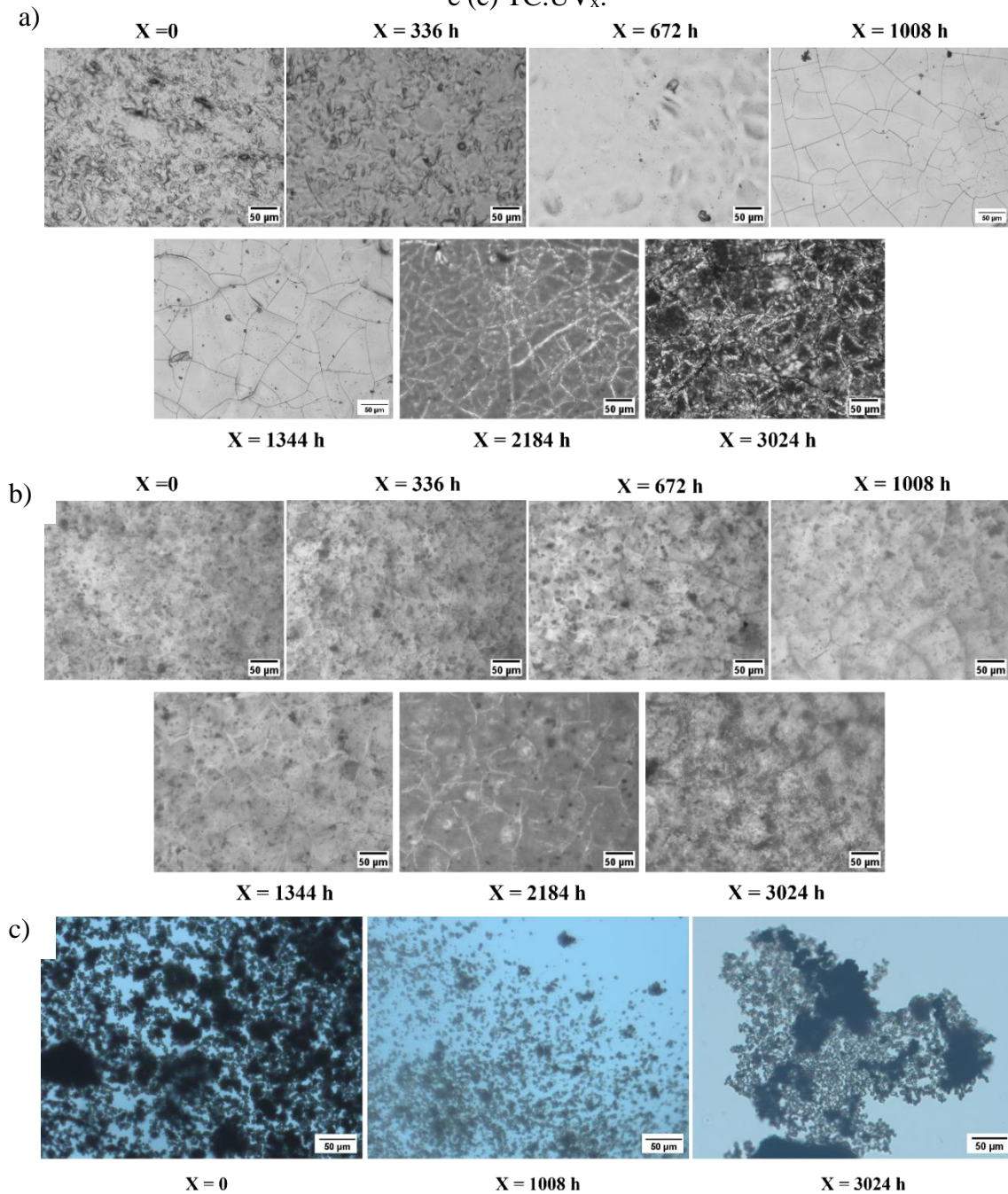


Fonte: Do Autor (2024).

As superfícies das amostras foram analisadas em MO e apresentadas nas Figuras 34, sendo observadas pequenas fissuras a partir de 1008 h de exposição para as amostras EP.UV_x, (Figura 34a) e 1344 h para EP.TC.UV_x (Figura 34b), possivelmente relacionadas com a degradação da resina epóxi. A amostra de resina epóxi com adição do pigmento termocrômico precisou de mais tempo exposta a radiação UV para iniciar a formação de trincas, justificado pela presença de grupos cromóforos que atuam como absorvedores da radiação UV e degradam antes da resina epóxi. Wu *et al.*(2022) durante estudo sobre envelhecimento de resinas epóxi

também observou o surgimento de trincas quando a resina foi exposta a radiação UV. Nos pigmentos (Figura 34c) é possível observar um aumento nas regiões brancas após processo de degradação, característica diferente da Figura 20 que se torna branco apenas quando aquecido acima da sua temperatura de transição. Essa mudança pode ser explicada pela perda do efeito termocrômico do pigmento.

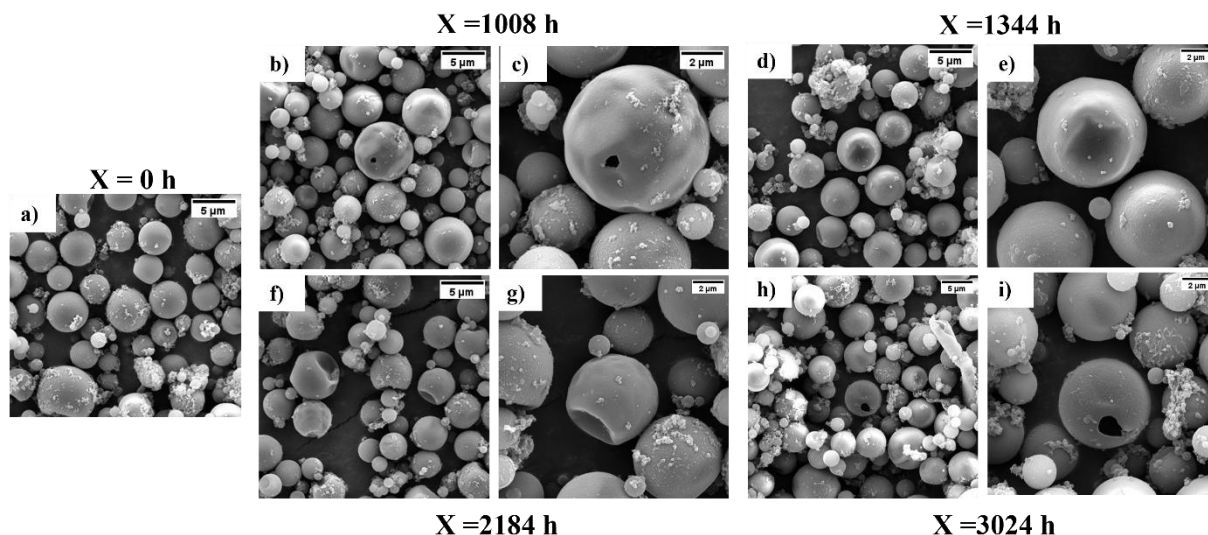
Figura 34 – Imagens de MO com ampliação de 20X das amostras (a) EP.UV_x, (b) EP.TC.UV_x e (c) TC.UV_x.



Fonte: Do Autor (2024).

Observada essa alteração na coloração das amostras TC.UV_x, foram coletas pequenas amostragens dos tempos 1008, 1344, 2184 e 3024 h e comparadas com a amostra antes do processo de degradação por meio de FEG-MEV (Figura 35). Os pigmentos analisados apresentaram alteração na cápsula, com pequenos furos (Figura 35c e 35i) e deformações (Figura 35e e 35g), podendo ser justificado pelo fato de que a microcápsula é formada pelo polímero melamina-formaldeído que possui baixa resistência a radiação UV (Kim *et al.*, 2021). Com isso, a exposição em câmara de intemperismo acelerado pode ter fragilizado o exterior do pigmento (microcápsula) acelerando o processo de degradação das amostras.

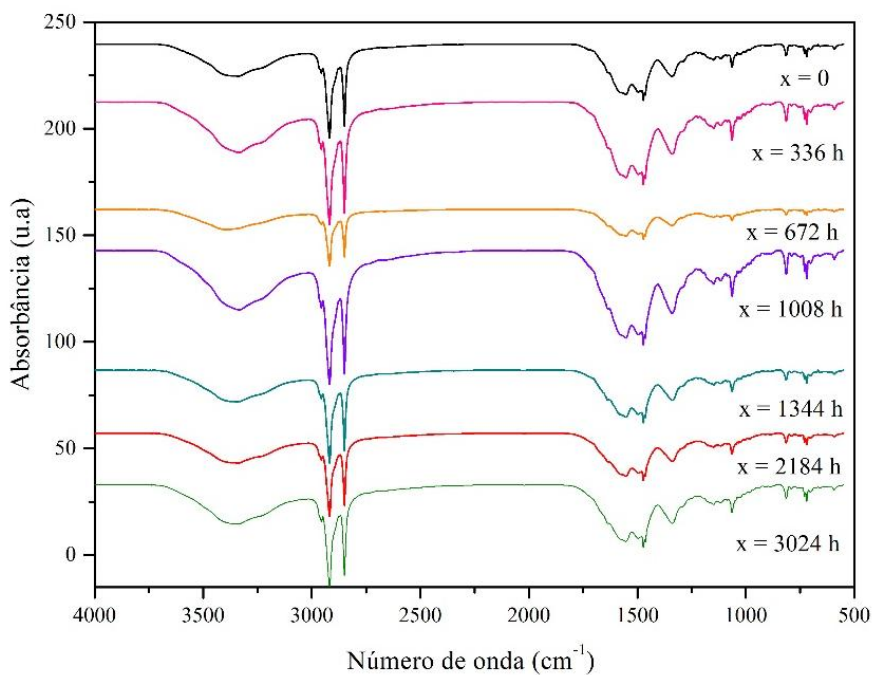
Figura 35 – Imagens de FEG-MEV das amostras TC.UV_x com ampliação de (a, b, d, f, h) 10 kx e (c, e, g, i) 25 kx.



Fonte: Do Autor (2024).

A Figura 36 apresenta os resultados obtidos por FTIR-ATR para as amostras TC.UV_x. Os espectros obtidos comprovam o uso de melamina na cápsula do pigmento, onde em 815 cm⁻¹ foi encontrada a vibração do anel de triazina, em 1064 cm⁻¹ há o estiramento do grupo éter e em 1148 cm⁻¹ a absorvância corresponde a vibração C-N alifática. Os picos em 1342 e 1468 cm⁻¹ correspondem as vibrações de flexão C-H do metileno, em 1562 cm⁻¹ observa-se a vibração correspondente ao anel C=N, em 2848 e 2920 cm⁻¹ há a vibração de estiramento CH₂ e em 3357 cm⁻¹ o estiramento da amina primária (Chung *et al.*, 2021; Štaffová *et al.*, 2021). Com a análise, observa-se que na caracterização só foi possível visualizar a cápsula do pigmento e que ela não sofreu alterações químicas na superfície capazes de serem detectadas pela técnica.

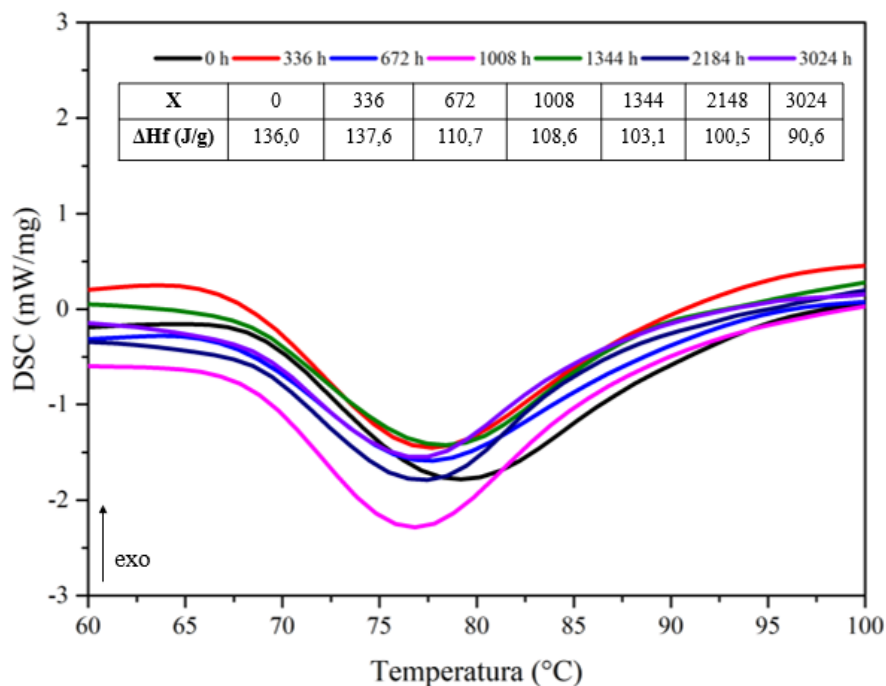
Figura 36 – Resultado FTIR-ATR amostra TC.UV_x.



Fonte: Do Autor (2024).

As amostras também foram submetidas ao ensaio de DSC e os resultados são apresentados na Figura 37. Como observado nos resultados apresentados anteriormente, os pigmentos não sofreram alterações químicas em sua cápsula e a variação na coloração pode ter relação com a quantidade de solvente presente no pigmento após processo de degradação. Desse modo, o foco da análise foi na faixa de temperatura em que ocorre o processo de fusão do solvente (60 – 100 °C), sendo calculado a entalpia de fusão do solvente (ΔH_f) em cada uma das amostras (Tabela da Figura 37).

Figura 37 – Termograma e valores de entalpia de fusão das amostras TC.UV_x.



Fonte: Do Autor (2024).

Por meio do cálculo de entalpia de fusão é possível identificar variações na quantidade de solvente presente no pigmento, quanto menor a entalpia, menor a quantidade de solvente, reduzindo a energia necessária para a fusão desse álcool e conseqüentemente a energia necessária para mudar a cor do pigmento de preto para branco. A redução pode ser observada na Tabela anexa à Figura 37, reduzindo de 136 J/g para 90,6 J/g após 3024 h de exposição à radiação UV. Isso justificaria a mudança de coloração permanente no pigmento após processo de degradação, visto que a presença da quantidade adequada de álcool no estado sólido é necessária para obter a coloração preta. Com a possível diminuição na quantidade de álcool no interior da cápsula, torna-se difícil a ligação entre formador e revelador de cor, mantendo a coloração branca/cinza após degradação. Acredita-se que a fragilização das cápsulas observadas nas imagens obtidas por MEV (Figura 35) são responsáveis pela diminuição de solvente, evaporado pelas possíveis fissuras das cápsulas.

6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos demonstraram que os pigmentos termocrômicos estão sujeitos a degradação quando expostos a radiação UV e a temperaturas superiores a 120 °C, perdendo suas características termocrômicas.

A análise do comportamento dos pigmentos termocrômicos quando expostos a diferentes ambientes de degradação são importantes para compreender e prever a aplicabilidade destes e quais modificações devem/podem ser realizadas para permitir seu uso como sensor de monitoramento de sobreaquecimento de redes elétricas que estão expostas a variações de temperatura, umidade e radiação UV.

A produção de placas com resina epóxi e pigmento termocrômica que obteve melhor comportamento ótico foi utilizando 2 % de pigmento, mantendo um aspecto opaco sem necessidade de grandes quantidades de pigmento.

Os resultados dos ensaios de colorimetria realizados nas amostras mostrou que todas tiveram variações em sua coloração após exposição em ambiente degradativo, porém apenas as amostras de resina epóxi e as amostras que sofreram com a exposição em câmara de intemperismo acelerado possuem mudança de coloração capaz de ser observado a olho nu. As amostras de resina epóxi sofreram um amarelamento que pode ser explicado pela reação de termo-oxidação comum entre os materiais poliméricos.

Amostras com resina epóxi (EP.UV_x e EP.TC.UV_x) que foram expostas à radiação UV na câmara de intemperismo apresentam pequenas fissuras, observadas por MO e podem ter relação com a degradação da resina epóxi. Os pigmentos (TC.UV_x), mudaram sua coloração de preto para cinza/branco e passaram a ser irreversíveis após exposição à radiação UV. O ensaio de FTIR realizado nos pigmentos não demonstrou alterações nas características químicas, indicando que a microcápsula dos pigmentos não sofreu nenhuma modificação química durante a exposição.

As amostras de pigmentos retiradas nos tempos 1008, 1344, 2184 e 3024 h foram analisadas em MEV e demonstraram pequenas fissuras e deformações nas paredes das microcápsulas, estas podem ter auxiliado na redução de solvente (álcool), característica observada no ensaio de DSC com a redução na entalpia de fusão de 136,0 J/g no tempo 0 para 90,6 J/g após 3024 h de exposição. Assim, com uma quantidade abaixo da ideal para o processo de transição termocrômica, o pigmento perde sua capacidade de mudar de cor de maneira reversível. A mesma característica de irreversibilidade foi vista nos pigmentos aquecidos a

temperaturas acima de 150 °C, resultado da quebra da cadeia molecular do polímero componente da microcápsula fragilizando o material e liberando o solvente.

Desse modo, é possível constatar que para a aplicação sugerida em que o material estaria exposto a variações climáticas e radiação UV, a temperatura de trabalho possivelmente não degradaria o pigmento, mas seria necessário adicionar um recobrimento com maior resistência a radiação devido a sua fragilidade em relação a radiação UV. Nos testes foi visto que a inserção do pigmento em uma matriz de resina epóxi reduziu os efeitos causados pela radiação, mas para uma maior durabilidade do equipamento, seria ideal um polímero de maior resistência.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Analisar os mecanismos de degradação dos componentes dos pigmentos termocrômicos de maneira isolada;
- Avaliar a degradação do pigmento quando inserido em diferentes matrizes poliméricas;
- Avaliar o uso de outros materiais termocrômicos para aplicação em sensores na rede elétrica.

REFERÊNCIAS

- AKISHINO, Jéssica Kimie. **Desenvolvimento e avaliação de sensor termosensível para detecção de aquecimento de conectores elétricos**. 2014. 1–102 f. Mestrado - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.
- ALCÂNTARA, Robério Marcos. **Estudo das Propriedades Micro e Macroscópicas de pseudo Redes Poliméricas Interpenetradas (pseudo-RPIs) à Base de Resina Epóxi para Aplicações na Área Odontológica**. 2004. Doutorado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.
- BAMFIELD, Peter. **Chromic Phenomena The Technological Applications of Colour Chemistry**. The Royal Society of Chemistry , 2001. Disponível em: www.rsc.org.
- BAMFIELD, P.; HUTCHINGS, M.G. **Chromic Phenomena: Technological Applications of Colour Chemistry**. 2. ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2010.
- BIANSINI, Rodrigo Borges. **Ensaio em conectores do tipo perfurante**. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.
- BRAUNOVIC, M. Aluminium connections: legacies of the past. *In:* , 1994, Chicago. **Proceedings of IEEE Holm Conference on Electrical Contacts**. Chicago: IEEE, 1994. p. 1–31. Disponível em: <http://ieeexplore.ieee.org/document/636816/>.
- BULDERBERGA, Olga; ANISKEVICH, Andrey. The Effect of UV Exposure on the Service-life of Thermochromic Microcapsules Integrated into the Epoxy Matrix. **Materials Science**, v. 28, n. 3, p. 333–339, 2022.
- CAPRICHIO, Jaworski C.; FOX, Bronwyn; HAMEED, Nishar. **Multifunctionality in Epoxy Resins**. Taylor and Francis Inc., 2020.
- CESCONETO, Roselane Bussolo. **Avaliação de cristal líquido para utilização em sensores de monitoramento de temperatura em conectores elétricos**. 2015. 1–90 f. - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma, 2015. Disponível em: <http://repositorio.unesc.net/bitstream/1/4748/1/Roselane%20Bussolo%20Cesconeto.pdf>. Acesso em: 7 maio 2023.
- CHEN, Zihao *et al.* Long-term photo oxidation aging investigation of temperature-regulating bitumen based on thermochromic principle. **Fuel**, v. 286, p. 119403, 2021.
- CHUNG, Yong-Chan *et al.* Hydrophilic Modification of a Polyurethane Surface Using Grafted 2,4,6-Tris(dimethylaminomethyl) Phenol. **Fibers and Polymers**, v. 22, n. 4, p. 904–915, 2021.
- COELHO, M. B. M. *et al.* Caracterização de materiais cerâmicos à base de CuCr 2 O 4 preparados pelo método da reação de combustão em solução para uso como pigmentos. **Cerâmica**, v. 64, n. 369, p. 49–56, 2018.

COSTA, Carla Laize dos Santos Cruz. **Desenvolvimento de um filamento de polietileno com propriedade termocrômica para aplicações têxteis**. 2022a. Mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2022.

COSTA, Carla Laize dos Santos Cruz. **Desenvolvimento de um filamento de polietileno com propriedades termocrômicas para aplicações têxteis**. 2022b. 1–74 f. Mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal , 2022.

DAMACEANU, Mariana Dana; SAVA, Ion; CONSTANTIN, Catalin Paul. The chromic and electrochemical response of CoCl₂ - Filled polyimide materials for sensing applications Dedicated to the 150th anniversary of the Romanian Academy. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 234, p. 549–561, 2016.

DE LAZARI, José Eduardo. **Projeto e desenvolvimento de um sistema microcontrolado para fabricação de estribos utilizados em conectores elétricos**. 2009. Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade São Francisco, Itatiba, 2009.

DE OLIVEIRA, Maynara Lima Pere. **Microesferas termocrômicas potencialmente aplicáveis à manutenção preditiva de transformadores de potência**. 2022. 0–71 f. - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2022.

DE PAOLI, Marco-Aurelio. **Degradação e estabilização de polímeros** . 2. ed. Chemkeys, 2008.

DOS SANTOS, L. *et al.* Infrared thermography applied for outdoor power substations. *In:* , 2008. (Vladimir P. Vavilov & Douglas D. Burleigh, Org.) **Thermosense XXX**. SPIE, 2008. p. 69390R. Disponível em: <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?doi=10.1117/12.782034>.

FERREIRA, Meryen Gonçalves. **O uso de tintas especiais em embalagens para bebidas como estratégia de marketing**. Curitiba, 2013.

GARSHASBI, Samira; SANTAMOURIS, Mat. Using advanced thermochromic technologies in the built environment: Recent development and potential to decrease the energy consumption and fight urban overheating. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 191, p. 21–32, 2019.

GOES, Robson Oliveira. **Análise da degradação acelerada por umidade e radiação uv de vernizes para proteção do aço**. 2020. Dissertação - Universidade Federal do Rio Grande do Sul , Porto Alegre, 2020.

GONÇALVES JR, P. R. G. *et al.* Síntese de pigmentos pretos à base de Fe, Co e Cr pela rota dos precursores poliméricos. **Cerâmica**, v. 52, n. 324, p. 293–297, 2006.

HAKAMI, Abdullatif *et al.* Review on thermochromic materials: development, characterization, and applications. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 19, n. 2, p. 377–402, 2022. Disponível em: <https://link.springer.com/10.1007/s11998-021-00558-x>.

HE, Yayue *et al.* Facile flexible reversible thermochromic membranes based on micro/nanoencapsulated phase change materials for wearable temperature sensor. **Applied Energy**, v. 247, p. 615–629, 2019.

HU, Youliang; YE, Lin; ZHAO, Xiaowen. Synthesis of the melamine–formaldehyde polycondensate and its thermal stabilization effect on polyoxymethylene. **Polymer**, v. 47, n. 8, p. 2649–2659, 2006.

HU, Youliang; ZHENG, Xin; YE, Lin. Synergistic thermal stabilization effect of polyamide/melamine on polyoxymethylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 97, n. 6, p. 2387–2391, 2005.

INSILICO. Thermochromic Microcapsule. Disponível em: <https://materials.insilico.co.kr/microcapsule/thermochromic-pigment/>. Acesso em: 15 nov. 2024.

JIN, Fan Long; LI, Xiang; PARK, Soo Jin. **Synthesis and application of epoxy resins: A review**. Korean Society of Industrial Engineering Chemistry, 2015.

KIM, Hyung Soo *et al.* Migration of monomers, plastic additives, and non-intentionally added substances from food utensils made of melamine–formaldehyde resin following ultraviolet sterilization. **Food Control**, v. 125, p. 107981, 2021.

MACLAREN, Douglas C.; WHITE, Mary Anne. Dye–developer interactions in the crystal violet lactone–lauryl gallate binary system: implications for thermochromism. **J. Mater. Chem.**, v. 13, n. 7, p. 1695–1700, 2003. Disponível em: <http://xlink.rsc.org/?DOI=B302249H>.

MANLEY, T. R.; HIGGS, D. A. Thermal stability of melamine formal-dehyde resins. **Journal of Polymer Science: Polymer Symposia**, v. 42, n. 3, p. 1377–1382, 1973.

MARCUS, Robert T. The Measurement of Color. *In*: AZIMUTH. Elsevier, 1998. v. 1, p. 31–96. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1387678398800056>.

MERCK. Poly(melamine-co-formaldehyde) methylated, solution. Disponível em: https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/aldrich/418560?utm_source=google&utm_medium=cpc&utm_campaign=19323908150&utm_content=144045211585&gclid=Cj0KCQjw7Py4BhCbARIsAMMx-IQAoNIn4j0kNmdhD4SJ4f74HdSU9Y7zpUfv7A_C5TG4TdPE1NE69MaAtmaEALw_wcB. Acesso em: 29 out. 2024.

MENDONÇA, Vanessa Cristina de Sousa Melo. **Caracterização das propriedades mecânicas de uma resina epoxy reforçada com nanotubos de carbono e ferro**. 2019. Mestrado - Instituto Politécnico de Leiria, Leiria, 2019.

MORAES, Glaucio Costa. **Caracterização de materiais para utilização no desenvolvimento de sistema termocrômico para detecção de falhas em isoladores poliméricos do tipo pino**. 2020a. Mestrado - Instituto de Tecnologia para Desenvolvimento, Curitiba, 2020.

MORAES, Glaucio Costa. **Caracterização de materiais para utilização no desenvolvimento de sistema termocrômico para detecção de falhas em isoladores poliméricos tipo pino**. 2020b. 1–101 f. Mestrado - Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, Curitiba, 2020.

OLIVEIRA, Michelle Souza *et al.* Thermal and Colorimetric Parameter Evaluation of Thermally Aged Materials: A Study of Diglycidyl Ether of Bisphenol A/Triethylenetetramine System and Figue Fabric-Reinforced Epoxy Composites. **Polymers**, v. 15, n. 18, p. 3761, 2023.

PAPROTA, Natalia; SZUMERA, Magdalena; PIELICHOWSKA, Kinga. The Impact of Boron Nitride Additive on Thermal and Thermochromic Properties of Organic Thermochromic Phase Change Materials. **Materials**, v. 17, n. 15, p. 3632, 2024.

ROŽIĆ, Mirela; VUKOJE, Marina. Photo-oxidation stability of microcapsules in thermochromic prints. **ACTA GRAPHICA Journal for Printing Science and Graphic Communications**, v. 28, n. 3, p. 109, 2018.

SEEBOTH, Arno; LÖTZSCH, Detlef (org.). **Thermochromic and Thermotropic Materials**. Jenny Stanford Publishing, 2013.

SILVA, Marcia; BORTOLUZZI DA SILVA, Andreia; GIACOMINI, Fernando. **Tingimento de têxteis com o corante natural extraído dos excrementos do bicho-da-seda**. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/311429289>.

SOUZA, Aline Vieira. **Desenvolvimento de um sensor crômico para monitoramento indireto de temperatura**. 2014. 1–92 f. Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/134655/333789.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 3 set. 2023.

SOUZA, Aline Vieira. **Desenvolvimento de um sensor termocrômico baseado em matriz polimérica: síntese, caracterização e aplicações**. 2018. Doutorado - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2018.

ŠTAFFOVÁ, Martina *et al.* Insight into color change of reversible thermochromic systems and their incorporation into textile coating. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 138, n. 4, 2021.

STAPAIT, Camila Cristina. **Desenvolvimento de membranas eletrofiadas inteligentes de poli(fluoreto de vinilideno) contendo pigmento termocrômico para uso em sensores de temperatura**. 2021. Trabalho de conclusão de curso - Universidade Federal de Santa Catarina, Blumenau, 2021.

STEVENS, Malcom P. **Polymer Chemistry: an introduction**. 3. ed. New York: Oxford University Press, 1999.

THOMAZINI, Daniel; ALBUQUERQUE, Pedro. **Sensores Industriais: fundamentos e aplicações**. 1. ed. São Paulo: Érica, 2005.

URRUTH, Bruno Giovanni. **Avaliação da degradação natural e acelerada de revestimentos orgânicos**. 2018. 1–99 f. Mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/179540/001068570.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 28 ago. 2023.

WANG, Wuyou *et al.* Polyoxymethylene/Reduced Graphene Oxide-g-Melamine Nanocomposites With Low Formaldehyde Emission: Intercalation Structure and Synergistic Thermal Oxidative Stabilization Effect. **Polymer Degradation and Stability**, v. 198, p. 109876, 2022.

WU, Chao *et al.* Yellowing mechanisms of epoxy and vinyl ester resins under thermal, UV and natural aging conditions and protection methods. **Polymer Testing**, v. 114, p. 107708, 2022.

YAN, Xiaoxing; ZHAO, Wenting; WANG, Lin. Mechanism of Thermo-chromic and Self-Repairing of Waterborne Wood Coatings by Synergistic Action of Waterborne Acrylic Microcapsules and Fluorane Microcapsules. **Polymers**, v. 14, n. 1, p. 56, 2021.

ZHU, Xiaodong *et al.* Fabrication and characterization of reversible thermo-chromic wood veneers. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, 2017.