



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE  
QUÍMICA**

**DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR CRÔMICO PARA  
MONITORAMENTO INDIRETO DE TEMPERATURA**

**ALINE VIEIRA DE SOUZA**

**FLORIANÓPOLIS - SC  
2014**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA**

**ALINE VIEIRA DE SOUZA**

**DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR CRÔMICO PARA  
MONITORAMENTO INDIRETO DE TEMPERATURA**

Dissertação submetida ao  
Programa de Pós-graduação de  
Engenharia Química da  
Universidade Federal de Santa  
Catarina para a obtenção do Grau  
de Mestre em Engenharia Química.

Prof. Dr. Ricardo Antônio  
Francisco Machado

Coorientador: Prof. Dr. Mauro  
Eduardo Benedet

Florianópolis  
2014

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária  
da UFSC.

De Souza, Aline Vieira

Desenvolvimento de Um Sensor Crômico para Monitoramento Indireto de Temperatura/ Aline Vieira de Souza; orientador, Ricardo Antonio Francisco Machado / coorientador, Mauro Eduardo Benedet / coorientadora, Alexsandra Valério – Florianópolis, SC; 2014.

**92 pg.**

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Colunas de destilação. 3. Sensor por software. 4. Aquecimento distribuído. I. Machado, Ricardo Antonio Francisco. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

Aline Vieira de Souza

**DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR CRÔMICO PARA  
MONITORAMENTO INDIRETO DE TEMPERATURA**

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Engenharia Química”, e aprovada em sua forma final pelo Programa Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Florianópolis, 5 de dezembro de 2014

---

Prof. Dr. Ricardo Antonio Francisco Machado  
Orientador

---

Prof. Dr. Mauro Eduardo Benedet  
Coorientador

---

Prof. Dr. Ricardo Antônio Francisco Machado  
Coordenador do Programa

**Banca Examinadora:**

---

Prof. Dr. Leonel Teixeira Pinto

---

Prof. Dr. Nestor Roqueiro

---

Prof. Dr<sup>a</sup>. Patricia Francisco de Oliveira

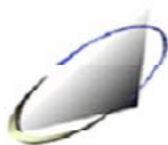


Este trabalho é dedicado aos meus colegas de classe e aos meus queridos pais.





Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Controle de Processos e Polimerização do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina. Contou com o apoio financeiro do programa: **PRH-ANP/MCT N<sup>o</sup> 34**: Formação de Engenheiros nas Áreas de Automação, Controle e Instrumentação para a Indústria do Petróleo e Gás.





## AGRADECIMENTOS

A Deus, que com seu infinito amor está sempre ao meu lado guiando e iluminando os meus passos.

Aos meus pais queridos Carlos e Neli, por todo amor e carinho com que se preocuparam em proporcionar o melhor pra mim na busca desta conquista.

Aos meus colegas de trabalho, Patrícia, Nilva e Isaura pela amizade conquistada e a todo pessoal do Laboratório de Controle de Processos e Polimerização.

Agradeço à Larissa da Silva na ajuda e atenção que foram essenciais para o desenvolvimento do meu trabalho.

Ao Jonatan Lincoln pela ajuda no desenvolvimento do trabalho.

Ao professor Ricardo, meu orientador, pelo apoio, paciência e auxílio no desenvolvimento deste trabalho.

À Farben Tintas, por abrir espaço na Empresa para realização deste projeto.

A todo o pessoal do Laboratório de controle de qualidade da Farben Tintas que sempre estiveram prontos a ajudar e a compartilhar informações, agradeço muito em especial ao Glaicon, Luan, Israel e Aline.

Aos meus coorientadores Mauro Eduardo e Alexsandra Valério pela sua dedicação fornecendo uma ótima orientação.

Ao Vinicius Pistor que ajudou e sempre esteve pronto a compartilhar informações em meu trabalho.

Agradeço a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) pelo apoio fornecido na forma do Programa de Recursos Humanos PRH 34 ANP/MCT.

Agradeço também, a todos aqueles que colaboraram direta ou indiretamente, para a conclusão deste trabalho.

A todos, muito obrigada!



## RESUMO

Os materiais ditos inteligentes são materiais funcionais projetados para servir com propósitos específicos de uma forma controlada, como para atuação em ambientes especiais ou de difícil acesso. Entre os materiais funcionais, em específico, a classe dos compostos termocrômicos, permite o desenvolvimento de aplicações para o monitoramento visual da temperatura. Neste trabalho, foi desenvolvido um verniz termocrômico a base de poliuretano acrílico incorporado com a molécula 1,3,3-trimetilidolino-beta-naftoespiropiran (comercialmente denominada de Spyropiran T0423) para o desenvolvimento de um sensor com resposta crômica para indicação de mudança de temperatura aplicado ao monitoramento de temperatura em diversos tipos de processos. Esse verniz foi analisado com e sem a presença dos fotoestabilizantes e antioxidante. As mudanças de temperatura foram monitoradas fazendo alguns estudos iniciais para caracterização deste sensor, sendo realizadas análises de ciclo de resistência térmica, envelhecimento em câmara de intemperismo, *salt spray*, aderência, fotodegradação, análises térmicas e espectroscopia de infravermelho. As amostras foram analisadas em câmara de intemperismo usando radiação UVA e UVB para monitorar a degradação, foram realizadas análises de reflectância e análises de infravermelho para verificar as possíveis mudanças de coloração. Para monitorar a diferença de coloração foram obtidas imagens da superfície das placas nos tempos de 24, 48 e 72 horas. As análises de intemperismo mostraram total degradação de uma das amostras sem a presença de antioxidante e fotoestabilizante perdendo sua propriedade termocrômica, já a amostra contendo esses aditivos estabilizantes conservou as características termocrômicas do revestimento. As análises de reflectância demonstraram que o revestimento sofre mais amarelamento na ausência de aditivos estabilizantes, por outro lado a análises de infravermelho para os revestimentos sem aditivos demonstrou o desaparecimento de bandas características do isocianato que estavam presentes na composição antes da exposição à luz UVA e UVB. A ausência do grupo isocianato sugere que durante o envelhecimento ocorre a reação de uretanização com a molécula termocrômica, justificando o amarelamento. Foi desenvolvido um software no ambiente LabVIEW para análise das cores aditivas (RGB) correlacionando com a variação de temperatura aplicado na indústria petroquímica.

**Palavras Chave:** Spyropiran, termocrômicos, poliuretano acrílico, sensor.

## ABSTRACT

Smart materials are functional materials designed to serve specific purposes in a controlled manner. Among functional materials, specifically, class of thermochromic compounds are enables to applications in temperature visual monitoring. In this work a thermochromic acrylic polyurethane with trimetilidolino-1,3,3-beta-naftoespiropiran (Spyropiran T0423) was used for developing a new sensor with chromic response in terms of temperature in different types of processes. Thermochromic acrylic polyurethane was analyzed with and without the presence of fotoestabilizers and antioxidant. The temperature were monitored doing some initial studies to characterize this sensor, analysis of thermal cycle resistance, aging chamber weathering, salt spray, adhesion, photodegradation, thermal analysis and infrared spectroscopy was performed. The samples were analyzed using weathering chamber UVA and UVB to monitor degradation, and infrared reflectance analysis were performed to verify the color changes. The difference in color image surface of the plates were analyzed at 24, 48 and 72 hours. The analyzes showed complete weathering degradation of sample without antioxidant and fotoestabilizers losing the thermochromic property, since the sample containing stabilizing additives such retained characteristics of the thermochromic coating. The reflectance analysis showed that the coating undergoes more yellowing in the absence of stabilizing additives, on the other hand the infrared analysis for coatings without additives showed the disappearance of the isocyanate characteristic bands that were present in the composition before exposure to UVA and UVB light. The absence of isocyanate group suggests that during the reaction urethanization with thermochromic molecule occurs, justifying yellowing. LabVIEW software environment for analysis of additive colors (RGB) correlating with temperature variation, applying for a section of pipe typically used in the oil and gas industry was developed.

**Keywords:** Spiropyran, thermochromic, acrylic polyurethane, sensors.





## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura química do spiropyran (SP) e sua forma aberta merocianina (MC).....	31
Figura 2	Conector cunha: a) alumínio; b) cobre estanhado; c) cobre.....	33
Figura 3	Turbina a gás mostrando vazamento de calor.....	35
Figura 4	(a) Caldeira de tubo de água que mostra danos no isolamento na seção <i>penthouse</i> . (b) Aquecedores de processo mostram danos refratários.....	36
Figura 5	(a) Disjuntor com cabo danificado; (b) Banco de bateria com problemas do terminal.....	37
Figura 6	Cores Primárias: vermelho, verde e azul violeta, por síntese denominada aditiva, produzindo o branco.....	39
Figura 7	Cores pigmentos: magenta, amarelo e ciano, em síntese subtrativa, produzem o preto.....	40
Figura 8	Gráfico de reflectância espectral.....	41
Figura 9	Aplicação do verniz com uma pistola de sucção ...	46
Figura 10	STA modelo 443 F3 Jupiter.....	48
Figura 11	Equipamento para análise de <i>Salt Spray</i> .....	49
Figura 12	Câmara de Intemperismo.....	50
Figura 13	Destacamento na área quadriculada.....	52
Figura 14	Câmara de ultravioleta para avaliação visual dos sensores com SP.....	53
Figura 15	Espectrofotômetro.....	54
Figura 16	Software para análise de RGB.....	56
Figura 17	Aquecedor Indutivo.....	57
Figura 18	Estrutura molecular do Spiropyran1(Incolor) sem efeito de calor ou luz UV. Molécula do Spiropyran em sua forma de merocianina sob o efeito de luz ou calor 2 (Violeta).....	59
Figura 19	Análise de reflectância para as amostras avaliadas em função do tempo.....	61
Figura 20	Análise de ciclo realizado com as amostras 1 e 3 sendo (a) amostra padrão sendo aquecida pela primeira vez a 120° C e (b) amostra aquecida e resfriada após 108 ciclos.....	63
Figura 21	Análise de reflectância para as amostras avaliadas	

	em função do tempo.....	65
Figura 22	Análise TGA de amostra do SP (T0423) onde (a) representa as curvas de perda de massa e (b) as respectivas derivadas.....	67
Figura 23	Análise DSC amostra do SP (T0423) .....	68
Figura 24	Análise de <i>Salt Spray</i> para a amostra 1.....	69
Figura 25	Análise de <i>Salt Spray</i> para amostra 3.....	69
Figura 26	Análise de Intemperismo realizado para amostra 1 (a) 24 h, (b)48 h, (c)72h.....	71
Figura 27	Análise de Intemperismo realizado para amostra 3 (a) 24 h, (b) 48 h, (c) 72 h.....	71
Figura 28	Aquecimento a 120 °C da amostra 1 (a) Padrão e (b) após 72 horas de exposição.....	72
Figura 29	Aquecimento a 120°C da amostra 3(a) Padrão e (b) após 72 horas de exposição.....	72
Figura 30	Análise de Reflectância realizada para amostra 1 (a) e amostra 3 (b).....	73
Figura 31	Análise de FTIR após 72 horas de exposição à câmara de intemperismo.....	74
Figura 32	Mecanismo de reação do SP com o grupo NCO ....	75
Figura 33	Teste de aderência ao aço inox.....	76
Figura 34	Calibração G (verde) em função da Temperatura ..	78
Figura 35	Análise de ciclo realizada para a amostra 3.....	79
Figura 36	Análise de ciclo realizada para a amostra 1.....	80
Figura 37	Calibração G (verde) em função da temperatura ....	81

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Lista de materiais utilizados nesse trabalho.....	44
Tabela 2	Formulações estudadas para o verniz com aditivos.	46
Tabela 3	Resultados de Reflectância no comprimento de onda de 470nm após 15 horas.....	60
Tabela 4	Análise de reflectância no comprimento de onda de 470nm após 15 horas na câmara UV.....	64



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTGA	Derivada Termogravimétrica
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
JPEG	<i>Joint Photographic Experts Groups</i>
LCh	Luminosidade, Saturação e Tom
LCP	Laboratório de Controle de Processo e Polimerização
MC	Merocianina
NCO	Isocianato
PU	Poliuretano
RAW	Formato de imagem
RGB	Cores aditivas (vermelho, verde, azul)
SP	Spiropyran
TGA	Termogravimetria
UVA	Radiação Ultravioleta A
UVB	Radiação Ultravioleta B
UV	Radiação Ultravioleta



## LISTA DE SÍMBOLOS

$\Delta H$  Variação de entalpia de fusão da amostra

$\Lambda$  Comprimento de onda (lambda)

$\pi$  Ligação PI





## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>27</b>
1.1	OBJETIVOS .....	28
<b>1.1.1</b>	<b>Objetivo Geral .....</b>	<b>28</b>
<b>1.1.2</b>	<b>Objetivos Específicos.....</b>	<b>28</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>29</b>
2.1	MATERIAIS TERMOCRÔMICOS .....	29
<b>2.1.1</b>	<b>Moléculas fotossensíveis .....</b>	<b>30</b>
<b>2.1.2</b>	<b>Sensores fotossensíveis.....</b>	<b>32</b>
2.2	MONITORAMENTO DE TEMPERATURA DE FORMA INDIRETA.....	33
2.3	APLICAÇÕES NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO.....	35
2.4	TEORIA DE FORMAÇÃO DAS CORES .....	38
<b>2.4.1</b>	<b>Síntese aditiva.....</b>	<b>38</b>
<b>2.4.2</b>	<b>Síntese subtrativa.....</b>	<b>39</b>
2.5	REFLECTÂNCIA ESPECTRAL DAS CORES.....	40
<b>3.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>43</b>
3.1	MATERIAIS.....	43
3.2	METODOLOGIA.....	44
<b>3.2.1</b>	<b>Verniz termocrômico sem aditivos.....</b>	<b>44</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Verniz Termocrômico com aditivos.....</b>	<b>45</b>
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	47
<b>3.3.1</b>	<b>Análise térmica.....</b>	<b>47</b>
3.3.1.1	Calorimetria Exploratória diferencial (DSC).....	47
3.3.1.2	Análise termogravimétrica (TGA).....	47
<b>3.3.2</b>	<b>Teste de <i>Salt Spray</i>.....</b>	<b>48</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Envelhecimento em câmara de intemperismo.....</b>	<b>49</b>
<b>3.3.4</b>	<b>Análise de resistência térmica.....</b>	<b>50</b>
3.3.4.1	Análise de Ciclo.....	50
3.3.4.2	Análise de Aquecimento Contínuo.....	51
<b>3.3.5</b>	<b>Teste de aderência ao aço inox.....</b>	<b>51</b>
<b>3.3.6</b>	<b>Análise de fotodegradação.....</b>	<b>53</b>
<b>3.3.7</b>	<b>Espectrofotômetro.....</b>	<b>53</b>
<b>3.3.8</b>	<b>Espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....</b>	<b>54</b>
3.4	DESENVOLVIMENTO DE UM SOFTWARE PARA ANÁLISE DE RGB X TEMPERATURA.....	55
3.5	APLICAÇÃO DO SENSOR TERMOCRÔMICO EM UMA SECÇÃO CILÍNDRICA TÍPICAMENTE PRESENTE NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO E GÁS ..	56

<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>59</b>
4.1	ANÁLISE DE RESISTÊNCIA TÉRMICA.....	59
<b>4.1.1</b>	<b>Análise de aquecimento contínuo.....</b>	<b>59</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Análise de Ciclo.....</b>	<b>62</b>
4.2	ANÁLISE DE FOTODEGRADAÇÃO.....	64
4.3	ANÁLISE TÉRMICA.....	66
4.4	ANÁLISE DE <i>SALT SPRAY</i> .....	68
4.5	ANÁLISE DE INTEMPERISMO.....	70
4.6	TESTE DE ADERÊNCIA AO AÇO INOX.....	76
4.7	CALIBRAÇÃO RGB X TEMPERATURA.....	77
4.8	ANÁLISE DE CICLO X G (VERDE).....	78
4.9	APLICAÇÃO DO SENSOR TERMOCRÔMICO EM UMA SECÇÃO CILÍNDRICA TÍPICAMENTE PRESENTE NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO E GÁS.	80
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>83</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>85</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>87</b>

# 1 INTRODUÇÃO

Os materiais ditos inteligentes são materiais funcionais projetados para servir com propósitos específicos de uma forma controlada, como para atuação em ambientes especiais, pois suas propriedades físicas e químicas são sensíveis à radiação ultravioleta, temperatura, pressão, fluxo de ar, tensão superficial, acidez atual, elétrica, composição química ou bioatividade. Estes materiais encontram aplicações típicas em sensores e atuadores.

Um das principais propriedades desses materiais é a mudança da sua coloração quando submetidos ao aquecimento, podendo ser de forma reversível ou irreversível, por isso são chamados de termocrômicos. Essas mudanças de coloração ocorrem devido à adição de moléculas de mecanóforo que, em resposta a uma força mecânica, radiação ultravioleta ou aquecimento, sofrem uma abertura heterocíclica dos anéis. O termocromismo é atrativo devido às suas aplicações científicas, tecnológicas e comerciais em geral.

Os sensores termosensíveis sem fio estão sendo largamente utilizados por terem uma facilidade em permitir uma medição de forma direta, sendo vantajosamente aplicados na indicação visual sem a necessidade de equipamentos especiais, tais como termovisores, termopares e termoresistores. Existem diversos outros exemplos onde o sensor visual para monitoramento de temperatura poderia ser utilizado, em especial na indústria petroquímica.

Nestes casos, seria conveniente o desenvolvimento de um sensor termocrômico que, por meio de mecanismos de medição, indicasse uma possível alteração de temperatura dos materiais analisados.

Neste trabalho foi desenvolvido um sensor termocrômico a ser utilizado como indicador de aquecimento em equipamentos com dificuldades de monitoramento de temperatura de forma direta. Este sensor foi capaz de sinalizar visualmente a alteração da cor quando submetido ao aquecimento.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo Geral

Desenvolver um sensor termocrômico capaz de monitorar a temperatura para aplicação na indústria petroquímica.

### 1.1.2 Objetivos específicos

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

- Identificar os fatores que influenciam a percepção da cor, bem como as principais causas de variação dos materiais termocrômicos;
- Caracterizar os materiais termocrômicos quanto à corrosão, fotodegradação, aderência e análises térmicas;
- Avaliar propriedades e desempenho do sensor em laboratório quando submetido a ambientes controlados de temperatura e radiação ultravioleta.
- Desenvolver um software para monitorar e calibrar o sistema de cores aditivas.
- Verificar a aplicação do verniz como sensor de temperatura em um duto tipicamente encontrado na indústria petroquímica.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo tem como objetivo contextualizar os principais interesses e a relevância no qual o trabalho se insere. A seguir será apresentada uma breve explanação sobre os materiais termocrômicos, moléculas e sensores fotossensíveis. Posteriormente serão ressaltados os problemas do monitoramento de temperatura de forma indireta, assim como aplicações na indústria de petróleo. Neste capítulo também serão apresentadas brevemente algumas definições relacionadas à teoria de formação das cores.

### 2.1 MATERIAIS TERMOCRÔMICOS

Os materiais ditos inteligentes (*smart materials*) são materiais funcionais projetados para servir a propósitos específicos, de uma forma controlada, como para atuação em ambientes especiais, pois suas propriedades físicas e químicas são sensíveis à radiação ultravioleta, temperatura, pressão, fluxo de ar, tensão superficial, ou seja, esses materiais utilizam as suas propriedades e funções intrínsecas para, de forma “inteligente”, reagir aos estímulos do meio e assim cumprir funções específicas (TIAN e TIAN, 2014).

Esses materiais inteligentes encontram aplicações típicas em sensores, atuadores, entre outros. Novos materiais funcionais como nanocristais estão sendo utilizados na engenharia para obtenção de produtos de elevado desempenho, sendo estes, em geral, muito superiores aos tradicionais. Outra classe importante desses materiais são os polímeros mecanocrômicos que mudam de cor quando submetidos a tensões que provocam fratura (OLIVEIRA, 2007).

Segundo Davis et al. (2009), os materiais termocrômicos podem alterar sua coloração com a adição de moléculas mecanóforas que, em resposta a uma força mecânica, radiação ultravioleta ou aquecimento, sofrem uma abertura heterocíclica dos anéis. Essas moléculas resultam em cores coloridas e brilhantes, tornando diversificada a faixa de tonalidade no polímero, dependendo de como a molécula está ligada à estrutura polimérica.

Vale ressaltar que esses polímeros são interessantes, pois podem combinar propriedades fotocrômicas, eletrocromicas, termocrômicas e mecanocrômicas em apenas uma estrutura molecular. Tais propriedades estão associadas com a mudança de coloração que podem ser mantidas com uma tensão (DAVIS et al., 2009).

Segundo Bamfield e seus colaboradores (2011), o termocromismo pode ocorrer de forma direta ou indireta, sendo a primeira um fenômeno resultante por influência de temperatura sobre os compostos inorgânicos, que ocorrem as transições de fase e reações reversíveis. Já na segunda forma, a temperatura influencia o meio no qual o composto termocrômico está inserido, obtendo uma resposta termocrômica. O efeito termocrômico pode ser aplicado em diversas áreas, dentro delas estão as aplicações científicas, tecnológicas e comerciais em geral. Uma dessas tecnologias desenvolvidas são os sistemas de cristal líquido e os chamados corantes leuco (WHITE et al., 1999).

Os compostos termocrômicos possuem diversas aplicações, tais como a confecção de brindes, brinquedos e acompanhamento de mudanças metabólicas em doenças como o câncer de mama, ou roupas de crianças para identificar o diagnóstico de febre (WHITE et al., 1999). Outras aplicações tecnológicas são da área de segurança, visto que em lugares que se trabalham com temperaturas extremas, como em laboratórios e indústrias, incluindo a sinalização de máquinas ou motores, o aparecimento de uma cor diferente em um equipamento, chamado sensor termocrômico, pode alertar sobre a sua temperatura evitando eventuais queimaduras e acidentes.

Já as janelas inteligentes são materiais que protegem da radiação ultravioleta alterando sua coloração. Possuem um gel que contém um composto termocrômico entre duas lâminas de vidro, ou aplicação de um filme contendo o material termocrômico sobre a janela. No ambiente o qual a temperatura está predominantemente fria, as janelas ficam transparentes e permitem uma maior incidência de raios solares. Com o acréscimo da temperatura, as janelas tornam-se mais escuras devido ao transcurso de tempo, fazendo com que as pessoas no interior do local não percebam estas mudanças de temperatura, visto que as janelas isolariam essa mudança (SEEBOTH et al., 2000). Os estudos dos avanços tecnológicos desses materiais termocrômicos têm sido impulsionados pela aplicação de técnicas físico-químicas, espectroscópicas e de modelagem molecular. (TAO et al., 2014).

### **2.1.1 Moléculas Fotossensíveis**

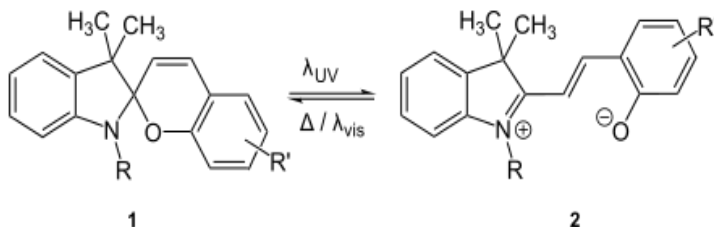
Spiropyran (*1,3,3-Trimethylindolino- $\beta$ -naphthopyrylospiran*) é uma molécula fotossensível que se transforma em um isômero hidrofílico polar, após irradiação UV, revertendo à sua forma original após a irradiação de luz visível (hidrofóbica) (ZHANG et al., 2014). O

SP sofre transformações estruturais reversíveis em resposta a fatores externos tais como a luz e temperatura (BERKOVIC et al., 2000). As moléculas spiropyran podem se adaptar em dois estados estáveis: o estado de anel aberto, conhecida como merocianina (MC), e o estado de anel fechado, conhecida como SP. Após a irradiação de luz ultravioleta, as moléculas de spiropyran quebram suas ligações de carbono e oxigênio que seria a forma MC (coloração), e quando retornam a sua estrutura sem exposição alguma, adotam a forma SP (descoloração) (SUZUKI et al., 2004).

Ao empregar esta propriedade especial de moléculas spiropyran, vários interruptores moleculares controlados opticamente foram construídos com spiropyran fotocromico como um componente das moléculas (ANDREASSON et al., 2006). Após esta excitação por sofrer uma radiação UV ou um aquecimento, a quebra da ligação entre os átomos spiro-C e O ocorre e este spiropyran converte em uma forma plana em poucos picossegundos (CELANI et al., 1997).

Esta estrutura é um fotoisômero aberto de spiropyran, chamado merocianina (MC) com a absorção na região do visível ( $\lambda = 500-700$  nm) (Figura 1). Este processo corresponde a uma reação de fotocoloração. Como a reação é fotoreversível e térmica, MC pode voltar para a forma SP fechada por aquecimento ou irradiação na região do visível. O processo reversível acompanhado por mudanças notáveis em geometrias e distribuição de carga pode ser usado para diferentes aplicações (ZHAN et al., 2014).

Figura 1 - Estrutura química do spiropyran (SP) e sua forma aberta merocianina (MC).



Fonte: Acervo da autora.

### 2.1.2 Sensores Fotossensíveis

Na indústria moderna tem se utilizado materias fotossensíveis na aplicação de sensores. Sensores esses que são utilizados em equipamentos e produtos de diversas áreas que estão presente no nosso dia a dia, tais como óculos de sol, a comutação óptica, armazenamento óptico, dispositivos ópticos não lineares, nanopartículas ópticas e cristal fotônico por causa da sua controlável alteração de cor induzida pela luz (FERINGA, 2011; HEILEMANN et al., 2009).

A área de redes de sensores termocrômicos surgiu como um tema relevante e presente em diversos segmentos de pesquisa, e consequentemente aplicado em uma infinidade de áreas. Eles fornecem informações sobre pessoas como indicadores de saúde, o estado do ambiente, a qualidade da nossa comida, ou a presença de uma ameaça ou perigo (DIAMOND, 2004). Apesar da importância de informação que pode ser fornecida por quimio / bio-sensores, na literatura existem poucas descrições dos mesmos, o que demonstra de forma convincente a aplicação destes dispositivos em sensores sem fio (DIAMOND et al., 2008).

Uma das maiores limitações do sensor se da após a sua implementação, pois necessita realizar uma calibração periódica, devido às mudanças que por ventura venham a ocorrer na superfície de detecção ativa do dispositivo (DIAMOND et al, 2008). Essa calibração envolve a integração de recursos, que resulta em um dispositivo mais complexo e caro. Uma das soluções para este problema pode ser fornecida pelo uso de materiais adaptativos, como materias termocrômicos (BYRNE et al.,2006). Atualmente o grupo mais estudado desses materiais fotossensíveis é a família dos spiropyrans. O equilíbrio entre SP e MC não é apenas acionado pela luz, mas também pela temperatura. Este último não permite uma integração simples de SP em matrizes de polímeros não-polares, como é feito em sensores ópticos típicos (BAKKER et al.,1997).

A principal limitação para o uso de SP em sistema de detecção reversível considerado por muitos pesquisadores é a fotodegradação de SP (RADU et al., 2007). Além das questões decorrentes da natureza química de SP, tamanho, custo, simplicidade de construção e uso do poder são questões que não devem ser negligenciadas, enquanto pensando em desenvolvimento e implantação de um grande número de sensores de rede sem fio. Neste trabalho, foi demonstrada a reversibilidade deste sensor termocrômico e que é possível reduzir significativamente o grau de fotodegradação de spiropyran.

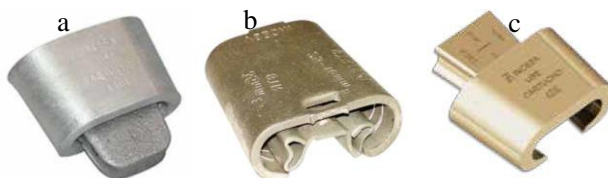


## 2.2 MONITORAMENTO DE TEMPERATURA DE FORMA INDIRETA

O problema de monitoramento da temperatura é a aplicação indireta em redes de distribuição de energia elétrica nos pontos de derivação, que estão sujeitos à formação de pontos de corrosão e, por conseguinte, problemas como concentração diferencial, diferença de potencial, acúmulo de pó, entre outros. As redes de distribuição elétrica realizam essa inspeção pelo método de termovisão, onde o monitoramento é feito através de uma pistola de infravermelho nos pontos de aquecimento. Seria vantajosa uma indicação visual sem a necessidade de equipamentos especiais, permitindo um monitoramento de forma direta, onde até mesmo a população local pudesse observar (AKISHINO, 2014).

As redes de distribuição de energia elétrica, em certas ocasiões realizam a inspeção em conexões elétricas entre circuitos, equipamentos e ramais. Os conectores permitem o caminho ininterrupto de corrente elétrica entre as superfícies de contato, o qual utiliza essas conexões como conectores (BRAUNOVIC et al., 2006). Para que isso ocorra, é necessário que o contato entre as superfícies dos metais na conexão seja excelente. Nas conexões elétricas são utilizados os conectores cunhas que estão envolvidos por alumínio ou cobre. Cada material do conector realiza conexões compatíveis com as combinações de alumínio-alumínio, alumínio-cobre e cobre-cobre (FECOERGS, 2010; COPEL, 2013). A Figura 2 mostra os diferentes tipos de conectores cunha.

Figura 2 - Conector cunha: a) alumínio; b) cobre estanhado; c) cobre.



Fonte: Fecoergs, 2010.

A temperatura é um parâmetro para medição e indicação de funcionamento para componente elétrico, sendo de suma importância o monitoramento de temperatura destes materiais, podendo ser obtido

através de medições diretas ou indiretas. Nas medições diretas estão os sensores de contato, termopares e termoresistores. Tendo em vista que a fiação é extensa será necessário trazer os dados de temperatura para o centro de aquisição do processamento, todavia, esta não é a melhor escolha para realizar esse tipo de monitoramento (BRAUNOVIC et al., 2006).

Os sensores ou equipamentos de infravermelhos são técnicas que apresentam deficiências relacionadas à exatidão da medida de temperatura e são utilizados para monitorá-la indiretamente, denominados de termovisores (SUESUT et al., 2011; LINDQUIST et al., 2005). Geralmente, os equipamentos necessitam do índice de emissividade para leitura de temperatura e a utilização inadequada desse acarreta dificuldades na inspeção termográfica (DOS SANTOS, 2006). Tais fatores são considerados fontes de incertezas das medições, pois na inspeção termográfica elas são realizadas em ambientes externos recebendo radiação solar, temperatura, velocidade do vento, precipitação, variação de umidade e distância do observador ao equipamento (DOS SANTOS et al., 2008).

Segundo Neto e seus colaboradores (2006) utilizaram um termovisor para medição de um corpo de prova a uma distância de um metro em relação ao observador e constataram com tal estudo que a temperatura ficou diferente, pois o índice de emissividade utilizado não foi adequado.

Um exemplo típico destes sensores é usado nas indústrias de petróleo e gás. Entretanto, tem-se a limitação no seu uso, pois não se sabe as condições de temperatura que determinado fluido está dentro de uma tubulação submersa à 5000 ou 6000 metros de profundidade, uma vez que não existe sensor de temperatura nesses dutos. Nesse caso, seria vantajoso um material que indicasse a temperatura, permitindo a inspeção por câmeras. Além desse, existem diversos outros exemplos onde o sensor visual para monitoramento de temperatura poderia ser utilizado. Assim, tal tecnologia possui aplicação em diversos setores.

Dentro das novas tecnologias usadas no monitoramento do sobreaquecimento, destaca-se o uso de sensores termosensíveis. Por meio do efeito de termocromismo, em que se observa mudança de cor em função da temperatura, é possível estimar a temperatura atingida sem o uso de equipamentos sofisticados (BRAUNOVIC et al,2006).

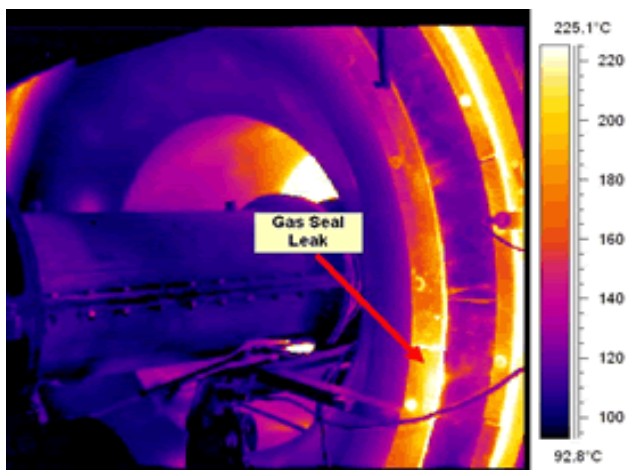
### 2.3 APLICAÇÕES NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

As pesquisas termográficas realizadas com câmeras de infravermelhos detectam pontos de aquecimento nos objetos monitorados dentro do setor petroquímico. Proporcionam aos operadores a oportunidade de realizar a pesquisa com economia nos custos, gerando, assim, menos danos e perda de produção (JAMES, 2014).

Segundo James (2014) a termografia é uma técnica que permite mapear um corpo ou uma região com o intuito de distinguir áreas de diferentes temperaturas, permitindo a visualização artificial da luz dentro do espectro infravermelho. Ela desempenha um papel importante na indústria petroquímica e na geração de energia. Tais indústrias de energia devem continuar atendendo às demandas de alto volume, prevenindo as falhas e reduzindo os custos operacionais, tendo em vista a atual crise energética mundial.

Um exemplo da aplicação da termografia é a secção de uma turbina a gás (Figura 3), onde as fugas de calor podem ser encontradas nas áreas de vedação do gás de uma turbina e serem identificadas através da diferença de temperatura. (JAMES, 2014).

Figura 3 - Turbina a gás mostrando vazamento de calor.

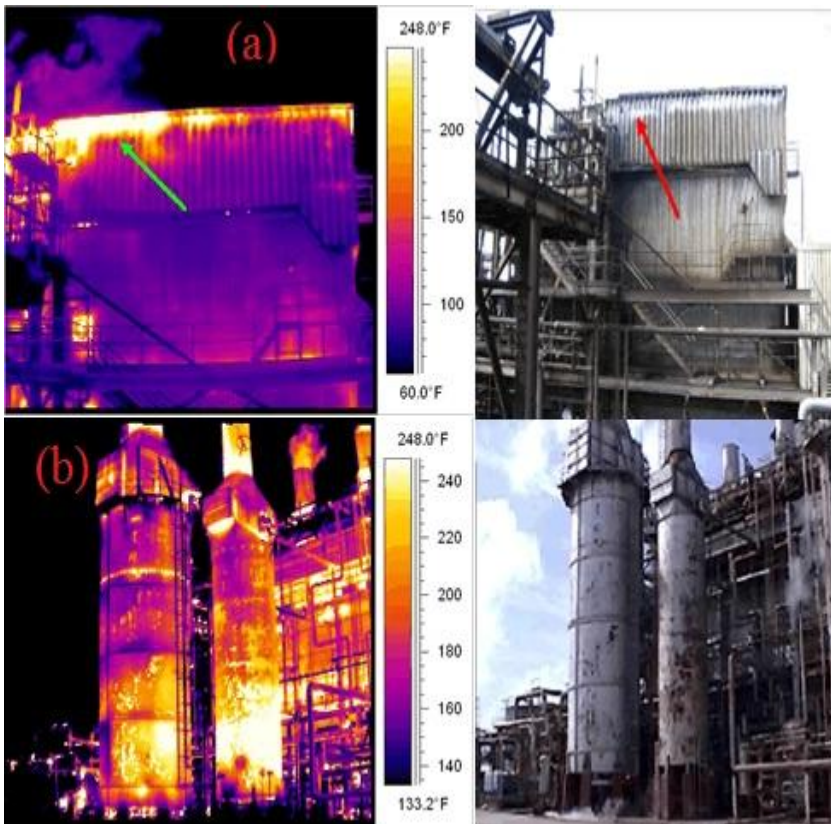


Fonte: James, 2014.

Para o monitoramento da temperatura através da termografia é importante a geração de vapor através de bombas geradoras de óleo

combustível refinado, haja vista que o vapor é então utilizado para muitos fins. Serve para gerar energia com o intuito de movimentar turbinas de plantas, bombas e compressores de acionamento (PEREZ et al, 1998). A fim de manter a eficiência e segurança, caldeiras e aquecedores são inspecionados com termografia para monitorar o isolamento e as condições de refratários, bem como a temperatura do tubo (Figura 4) (JAMES, 2014).

Figura 4- (a) Caldeira de tubo de água que mostra danos no isolamento na seção *penthouse*. (b) Aquecedores de processo mostram danos refratários.

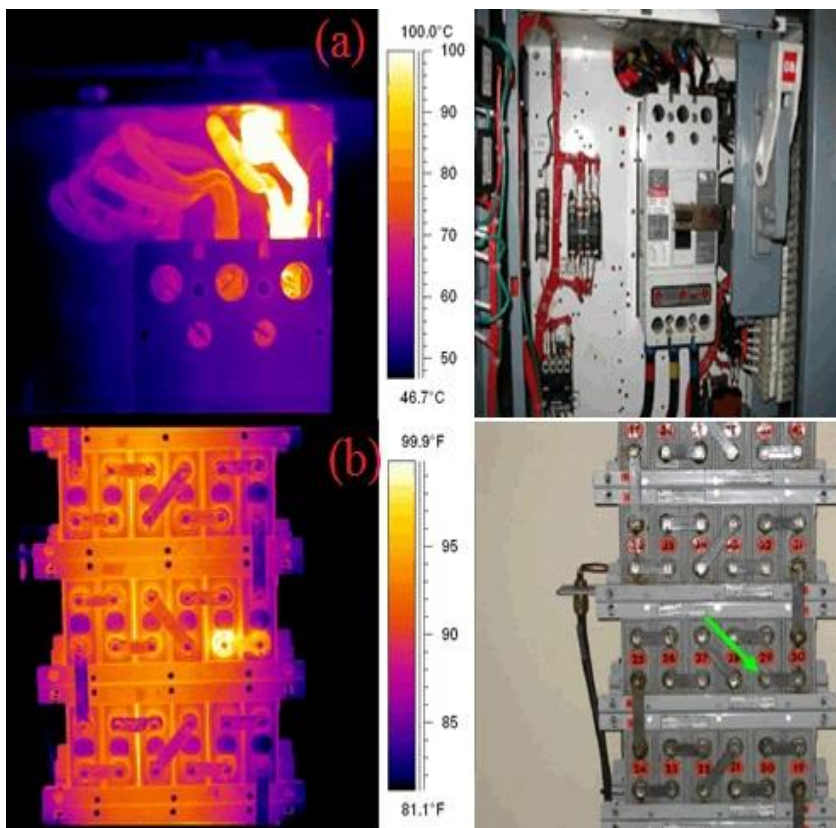


Fonte: JAMES, 2014.

As estações de recepção possuem pontos de aquecimentos que podem ser monitorados por termografia, tais como, disjuntor com cabos

danificados e banco de baterias (Figura 5) (JAMES, 2014). Essa técnica pode ser empregada ainda em válvulas para verificação da posição aberta ou fechada, caldeiras, motores, disjuntores, coluna de destilação, entre outros.

Figura 5 -(a) Disjuntor com cabo danificado; (b) Banco de bateria com problemas do terminal.



Fonte:James, 2014.

Com isso, o desenvolvimento de sensores termosensíveis ou termocrômicos, trará agilidade ao processo de visualização devido às mudanças de coloração. Tal sensor possibilita que câmeras monitorem e enviem dados a um software que por sua vez sofrerá um tratamento

matemático, permitindo assim, a identificação da temperatura por análise dos fatores através do método de cores aditivas (RGB).

## 2.4 TEORIA DE FORMAÇÃO DAS CORES

Pessoas leigas geralmente descrevem cores comparando-as com objetos familiares como “verde limão,” “azul do céu,” ou “vermelho sangue”, termos utilizados para conversas do dia-a-dia. Já os profissionais do ramo requerem um nome específico que identifique uma cor absoluta independentemente do observador. Organizando as cores em um gráfico tridimensional chamado Espaço de Cores, pode atribuir um valor absoluto para qualquer cor usando três coordenadas independentes: Luminosidade, Saturação, e Tom (LCh) (RUFINO, 2011).

A Luminosidade é plotada no eixo vertical no gráfico do Espaço de Cores, as mais escuras na parte inferior e as mais claras na parte superior do eixo. Já a saturação é a coordenada que determina a intensidade da cor. Quando elas se tornam mais saturadas, a coordenada move-se na direção horizontal afastando-se do centro do Espaço de Cores. Tom é o nome dado à cor de um objeto, tal como, vermelho, amarelo, ou verde, que fica localizado ao redor do perímetro do Espaço de Cores (FILHO, 2014).

### 2.4.1 Síntese aditiva

A síntese aditiva tem como referência três cores básicas da luz: azul, verde e vermelho. São conhecidas como cores primárias (Figura 6). Tem-se como resultado o branco quando da adição dessas três cores, chamando-se de síntese aditiva.

Figura 6 - Cores Primárias: vermelho (R), verde (G) e azul (B), por síntese denominada aditiva, produzindo o branco.



Fonte: Adaptado de Pedrosa, 2003.

O RGB é um espaço de cores formado por três cores primárias (vermelho, verde e azul). É um dos espaços de cores mais utilizados para processamento e armazenamento de dados digitais de imagens (BRAND e MANSON, 2000). Na percepção, distinguem-se três características principais que correspondem aos parâmetros básicos da cor: matriz (comprimento de onda), valor (luminosidade ou brilho) e croma (saturação ou pureza da cor) (PEDROSA, 2003).

Os níveis de RGB são diferentes em cada situação de luz, os quais podem resultar um desvio do branco. Nota-se que quanto mais vermelho for a emissão da fonte de luz, mais o corpo de prova tenderá para cores quentes. O contrário ocorrerá se a fonte de luz predominante utilizada for azul, pois o branco tenderá ao verde ou ao próprio azul (SALLES, 2014).

#### 2.4.2 Síntese subtrativa

Já a síntese subtrativa, retira parte da luz branca, fazendo-se que enxergue somente a fração da luz refletida. Em mistura óptica equilibrada, tomadas duas a duas as cores primárias produzem as secundárias: magenta, produzida pela mistura do vermelho com o azul, o

amarelo, mistura do vermelho com o verde e o ciano, mistura do verde com o azul (PEDROSA, 2003). O resultado da sobreposição dessas três cores é o preto porque há uma absorção total de luz incidente, chamando-se tal metodologia de síntese subtrativa, podendo ser observada na Figura 7.

Figura 7 - Cores pigmentos: Magenta (M), Yellow (Y) e Cyan (C), em síntese subtrativa, produzem o preto.



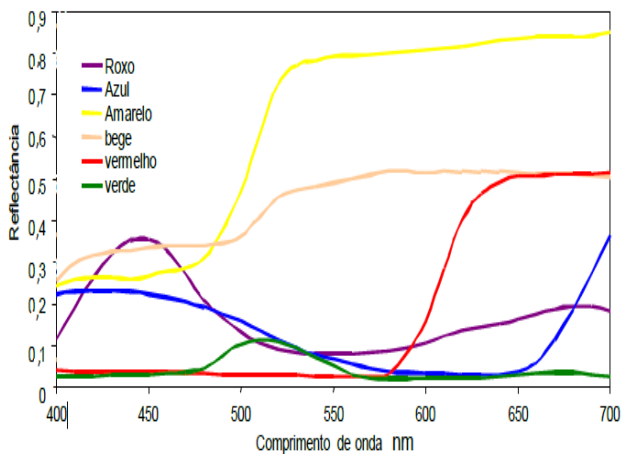
Fonte: Adaptado Pedrosa, 2003.

## 2.5 REFLECTÂNCIA ESPECTRAL DAS CORES

São necessários três elementos para produzir a sensação de cor, os quais são fonte de luz, objeto e observador. Todos são elementos que podem ser descritos em termos a partir de suas características espectrais. As cores de objetos são compostas de comprimentos de ondas de luz visível determinada pela variação de reflectância de cada cor (FILHO, 2014). A Figura 8 apresenta um gráfico de reflectância espectral de diferentes cores, que mostra o percentual de luz refletida em cada comprimento de onda (SCHABBACH, 2004).



Figura 8 - Gráfico de reflectância espectral.



Fonte:Petter, 2000.

A partir do gráfico ilustrado nota-se a variação espectral dos iluminantes, que caracterizam suas cores e, com isso podem interferir na avaliação visual dos objetos. A obtenção da curva espectral é realizada com o espectrofotômetro para análise de reflectância em comprimentos de ondas na faixa visível (FILHO, 2014).



### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

Esse capítulo tem por objetivo descrever os reagentes selecionados na obtenção do sensor termocrômico, bem como as técnicas utilizadas para sua caracterização. São também apresentados os estudos preliminares realizados para definir a metodologia a ser empregada na obtenção dos corpos de prova, assim como os critérios estabelecidos para a definição das formulações dos vernizes. É apresentada ainda, nesse capítulo, a metodologia para o desenvolvimento do sensor crômico.

#### **3.1 MATERIAIS**

Os materiais utilizados para realização desse trabalho e algumas de suas características específicas são detalhados na Tabela 1. Todos os materiais fornecidos não passaram por nenhuma modificação ou tratamento, sendo utilizados como recebidos.

Tabela 1 - Lista de materiais utilizados nesse trabalho.

	<b>Material</b>	<b>Nome comercial</b>	<b>Fornecedor</b>
Termocrômico	Molécula Termocrômica	1,3,3-Trimethylindolino- $\beta$ -naphthopyrylospiran	TCI America
Tinta	Base de PU acrílico branca pura	5.361.080	Farben Tintas
Pigmento Branco	Concentrado Branco	UC281	Farben Tintas
Verniz	Base de PU acrílico incolor	APA85	Farben Tintas
Aditivos	Foto estabilizantes	Tinuvim 328 e Tinuvim 292	BASF
	Catalisador para esmalte PU acrílico	573.790	Farben Tintas
	Antioxidante	Ionol	BASF
Solventes	Solvente	Thinner	Farben Tintas
	Solvente	Acetato de Etila	Farben Tintas

Fonte: Acervo da autora.

### 3.2 METODOLOGIA

Foram desenvolvidos alguns vernizes termocrômicos a base de poliuretano acrílico com objetivo de monitorar a temperatura nos ensaios realizados. Para aplicabilidade dos vernizes foram confeccionadas placas de aço inox no tamanho de (70 x 130) mm. As formulações são descritas a seguir.

#### 3.2.1 Verniz termocrômico sem aditivos

A tinta branca foi preparada seguindo completa homogeneização da mistura de 100 mL da base de poliuretano acrílico (PU) branca, 50 mL de catalisador para esmalte PU acrílico e 15 mL do diluente (thinner). As proporções de catalisador e thinner foram definidas com base em informações fornecidas pela empresa Farben Tintas.

Na elaboração do verniz termocrômico, utilizou-se PU e SP na proporção de 99 mL e 1% (kg/kg), respectivamente. A solução foi submetida a agitação em um agitador magnético por 5 minutos. Posteriormente, se adicionou 50 mL de catalisador e 15 mL de thinner até total solubilização. Tal formulação foi chamada de amostra 1.

Na preparação das placas de aço inox, aplicou-se, primeiramente, a tinta a base de PU acrílica branca pura, para proporcionar maior destaque ao verniz quando sua coloração for alterada. Para secagem da primeira aplicação a peça foi mantida 15 minutos a temperatura ambiente, seguidos de 15 minutos em estufa a 60 °C. Sobre essa camada, aplicou-se, com o auxílio de uma pistola de sucção, o verniz previamente preparado conforme descrito anteriormente, aguardando o mesmo tempo de secagem. As condições de tempo de secagem foram determinadas pela empresa Farben Tintas para os produtos com matrizes poliméricas de PU.

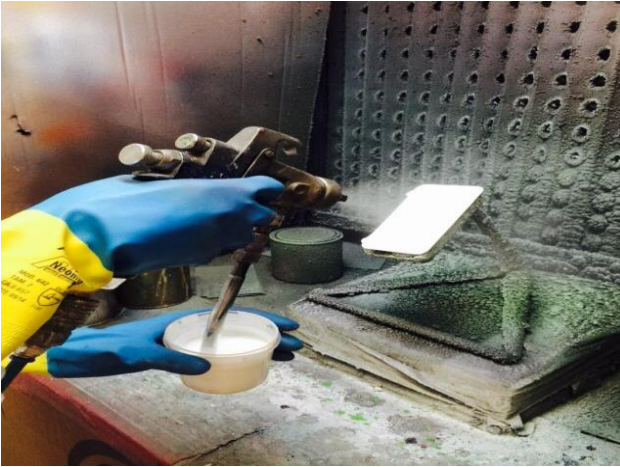
### **3.2.2 Verniz Termocrômico com aditivos**

A elaboração da tinta branca seguiu uma proporção de mistura de 100 mL da base de PU acrílica branca, 50 mL de catalisador e 15 mL de thinner. Como todos os componentes são miscíveis, a mistura foi apenas homogeneizada.

Na preparação do verniz termocrômico, foi utilizado PU, ionol e fotoestabilizantes que foram submetidos a um agitador magnético por 5 minutos. Posteriormente, adicionou-se o catalisador até total solubilização. Em seguida, o thinner foi adicionado à mistura com intuito de diminuir a viscosidade e permitir uma melhor aplicação do verniz nas placas.

Assim como anteriormente na preparação das placas de aço inox, aplicou-se, primeiramente, a tinta a base de PU acrílica branca pura, para dar um maior destaque no verniz quando alterasse sua coloração. A peça foi mantida 15 minutos na temperatura ambiente, seguidos de 15 minutos em estufa a 60 °C para secagem da mesma. Sobre essa camada, aplicou-se uma solução de acetato de etila 99 mL e SP (1%) (kg/kg), em seguida o verniz preparado foi aplicado com o auxílio de uma pistola pneumática de sucção com pressão de (25 a 30) psi (Figura 9).

Figura 9- Aplicação do verniz com uma pistola de sucção.



Fonte: Acervo da autora.

As formulações das amostras foram baseadas em ensaios de caracterização realizados no decorrer do trabalho para analisar o tempo de vida útil do sensor. Frente a esses resultados, três formulações foram selecionadas para dar continuidade aos ensaios termocrômicos e são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2- Formulações estudadas para o verniz com aditivos.

Amostra	PU acrílico (mL)	Catalisador	Thinner (%)	Ionol (%)	Tinuvim 328 (%)	Tinuvim 292 (%)
2	100	2:1	15	1	0,5	1
3	100	2:1	15	1	2	2
4	100	2:1	15	-----	----	----

Fonte: Acervo da autora.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Serão apresentadas sete análises para caracterização do sensor crômico desenvolvido na metodologia realizada, as quais são: Calorimetria Exploratória Diferencial, Análise Termogravimétrica, *Salt Spray*, Envelhecimento de Câmara de Intemperismo, Análise de Resistência Térmica, Teste de aderência, Análise de fotodegradação.

#### 3.3.1 Análise térmica

Caracterizam por análise térmica a Calorimetria Exploratória Diferencial e Termogravimetria, as quais determinam a temperatura de fusão e degradação, respectivamente, dos compostos na formulação do sensor.

##### 3.3.1.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Análise de DSC determinam os pontos de temperatura de fusão de determinada amostra e a área contida sob o pico é representativa da variação de entalpia ( $\Delta H$ ) sofrida pela amostra. As transições de primeira ordem apresentam variação de entalpia (endotérmica ou exotérmica), a qual formam os picos.

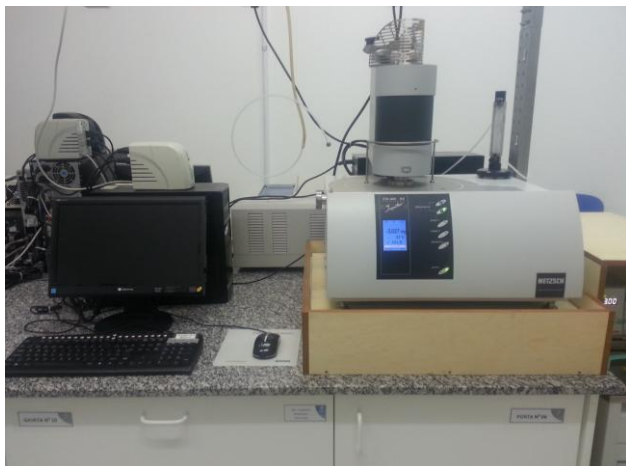
Neste trabalho, as análises de calorimetria diferencial de varredura foram conduzidas no Laboratório do Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da UFSC. O equipamento utilizado foi o Perkin Elmer/Jade DSC (Intracooler SP) e para a obtenção dos resultados foi utilizado o software Pyris Series da Perkin Elmer. O SP foi submetido a uma faixa de temperatura de (25 a 200) °C, taxa de aquecimento de 10°C/min, vazão do gás de 20 mL/min para retirada da história térmica.

##### 3.3.1.2 Análise termogravimétrica (TGA)

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

Geralmente, para análise de materiais poliméricos é utilizado o programa de aquecimento, com taxas que variam entre (5 a 10) °C/min. O experimento foi conduzido em amostras de massa entre (5 e 10) mg, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, no intervalo de temperatura compreendido entre (50 a 900) °C. As análises foram conduzidas em atmosfera inerte, com um fluxo de nitrogênio de 20 mL/min. Foram realizadas no Laboratório de Controle de Processos e Polimerização (LCP) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina, no equipamento STA, modelo 443 F3 Jupiter, marca Netsh (Figura 10).

Figura 10 - STA modelo 443 F3 Jupiter.



Fonte: Acervo da autora

### 3.3.2 Teste de *Salt Spray*

O ensaio de *Salt-Spray*, foi realizado conforme descrito na norma ASTM B117 - *Standard Practice for Operating Salt Spray*, com solução salina de 95% de água e 5% de cloreto de sódio; a uma temperatura de (35 ±1) °C. O critério de avaliação dos corpos de prova após o *Salt Spray* foi analisado conforme a norma ASTM D1654 – *Standard Test Method for Evaluation of Paints or Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments*. Esta norma atende ao tratamento de corpos de prova previamente pintados ou revestidos por aceleração



da exposição em atmosferas e sua posterior avaliação a respeito da corrosão, através de bolhas, perda de adesão por uma marca de risco ou outro tipo de perda do revestimento. As análises de cor foram realizadas no laboratório de controle de qualidade da empresa Farben Tintas.

Figura 11: Equipamento para análise de *Salt Spray*.



Fonte: Acervo da autora.

### 3.3.3 Envelhecimento em Câmara de Intemperismo

A câmara WEST com modelo Bass-UUV/2007, simula um intemperismo com as solicitações de um ambiente extremo. Abrange os princípios básicos e procedimentos operacionais para a utilização de luz UV fluorescente e aparelho de água destinada a reproduzir os efeitos de intemperismo que ocorrem quando os materiais são expostos à luz solar (direta ou através do vidro da janela) e umidade em forma de chuva ou orvalho em uso real. Esta prática é limitada aos procedimentos para a obtenção, medição e controle das condições de exposição conforme norma ASTM G154, com lâmpada de xenônio de (4500 – 6500) W resfriada por água pura. A temperatura do painel preto foi de  $(63 \pm 2) ^\circ\text{C}$ , em umidade relativa de  $(50 \pm 10) \%$ , intensidade de radiação de  $(0,35 \pm 0,05) \text{ W/m}^2$  a 340 nm, com sistemas de filtros interno e externo deborossilicato. Os ciclos foram contínuos de 102 min de luz e 18 min de luz e aspersão. Nos materiais termocrômicos, o envelhecimento

acelerado foi avaliado semanalmente. As análises de cor foram realizadas no laboratório de controle de qualidade da empresa Farben Tintas.

Figura 12: Câmara de Intemperismo.



Fonte: Acervo da autora.

### **3.3.4 Análise de resistência térmica**

A análise de resistência térmica determina o tempo de vida útil do sensor, sendo análise de ciclo e aquecimento contínuo.

#### **3.3.4.1 Análise de Ciclo**

Para análise de ciclo, as peças foram aquecidas em uma chapa de aquecimento até 120 °C, sendo a temperatura monitorada por uma termocâmara (FLIR T400). O ciclo foi realizado sob uma taxa de aquecimento de 48 °C/min e de resfriamento a 80 °C/min. As mudanças de coloração foram observadas através de imagens obtidas por uma câmera fotográfica modelo Nikon P510.

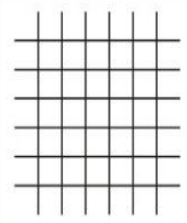
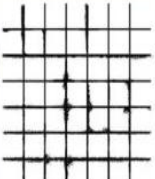

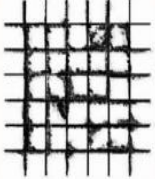

#### 3.3.4.2 Análise de Aquecimento Contínuo

A análise de aquecimento contínuo foi realizada na estufa a 120°C, sendo as amostras monitoradas durante 15 horas. A cada intervalo de 1h foi retirada uma amostra de cada amostra e analisada em espectrofotômetro.

#### 3.3.5 Teste de aderência ao aço inox

Foram avaliados os parâmetros de aderência das amostras ao aço inox conforme a norma ABNT NBR 11003, pelo método B (corte em grade) e o ensaio foi efetuado depois de decorrido o tempo mínimo de secagem do verniz. As classificações das amostras de aderência estão descritas na Figura 13.

Figura 13: Destacamento na área quadriculada.

Código	Figura
Gr <sub>0</sub> Nenhuma área da película destacada	
Gr <sub>1</sub> Área da película destacada, cerca de 5 % da área quadriculada	
Gr <sub>2</sub> Área da película destacada, cerca de 15 % da área quadriculada	
Gr <sub>3</sub> Área da película destacada, cerca de 35 % da área quadriculada	
Gr <sub>4</sub> Área da película destacada, cerca de 65 % da área quadriculada	

### 3.3.6 Análise de fotodegradação

As amostras com o verniz foram analisadas visualmente em uma câmara de luz ultravioleta Dist (DI 711) (Figura 14). Para todas as amostras a avaliação visual foi realizada utilizando-se o comprimento de emissão de 360 nm. Essas amostras foram monitoradas na câmara UV por 15 horas e a cada 1h foi retirado uma amostra de cada formulação e analisado o resultado no espectrofotômetro.

Figura 14 - Câmara de ultravioleta para avaliação visual das amostras com SP.

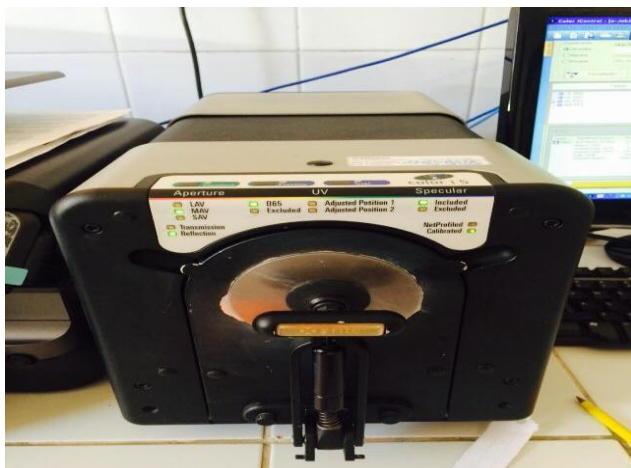


Fonte: Acervo da autora.

### 3.3.7 Espectrofotômetro

Foi utilizado o espectrofotômetro de bancada Color i5™ (Figura 15), pois é um instrumento versátil que faz medições com alto volume de produção e em uma ampla variedade de tamanhos, formatos, texturas e níveis de opacidade das amostras. As análises de cor foram realizadas através da leitura de reflectância no espectrofotômetro no laboratório de controle de qualidade da empresa Farben Tintas.

Figura 15–Espectrofotômetro.



Fonte: Acervo da autora.

### 3.3.8 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A utilização desta técnica teve como objetivo identificar os picos das ligações químicas existentes na formulação do sensor com propriedades termocrômicas, bem como comparar a estrutura química do sensor antes de sofrer exposição ao UV e depois de 72 horas de exposição. A espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier é um tipo de espectroscopia de absorção na qual é utilizada a região do infravermelho do espectro eletromagnético. Como as demais técnicas espectroscópicas, ela pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra. O equipamento utilizado foi um espectrômetro de infravermelho com Transformada de Fourier, da marca Shimadzu, modelo IR Prestige 21, utilizando a técnica KBr. As análises foram realizadas no Laboratório de Controle de Processos (LCP) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina. Os espectros das amostras foram obtidos na região de  $700 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.4 DESENVOLVIMENTO DE UM SOFTWARE PARA ANÁLISE DE RGB X TEMPERATURA

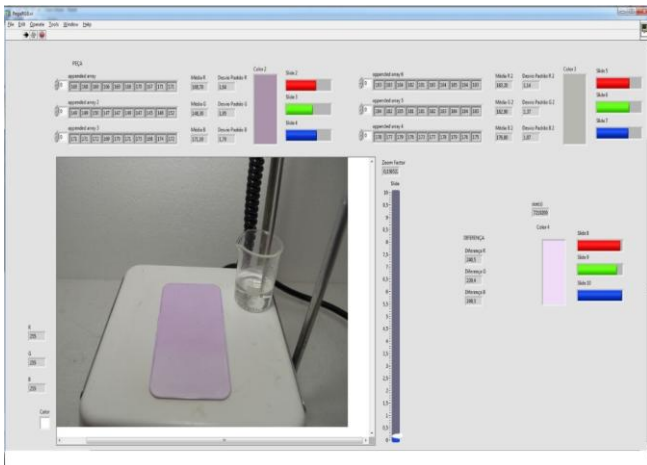
O software desenvolvido no ambiente LabVIEW consiste em um laço de repetição, que fica em execução e quando o evento do clique do mouse acontece o valor de RGB do pixel é identificado e adicionado a um vetor. Assim que o programa inicia, ele pede ao usuário que seja escolhida uma imagem para ser avaliada. Escolhida então uma imagem, ela é adicionada à interface do programa que permite que o usuário clique na região a ser avaliada. Em cada clique os valores de R, G e B são adicionados a vetores para posteriormente serem calculadas tanto a média quanto o desvio padrão.

Ao serem obtidos os valores de R, G e B da imagem a ser avaliada, inicia-se o processo de obtenção dos valores do padrão branco que ocorrem da mesma maneira. Com estas medições o software faz várias leituras obtendo médias e desvio padrão e assim, gerando pontos de RGB da imagem e de um padrão branco. Essa diferença é realizada para evitar flutuações de intensidade luminosa da disposição da câmera.

Conforme a Figura 16, as fotos retiradas foram inseridas para medir o RGB. A diferença entre os valores de RGB da amostra e do padrão branco foram utilizadas para avaliação dos resultados de variação de temperatura.

As fotos foram captadas com uma câmera fotográfica NIKON modelo D3200 e obtidas em arquivos de imagens digitais em formato RAW, o qual não tem perda de informação, como ocorre com o popular JPEG (*Joint Photographic Experts Groups*). Cada foto foi capturada a uma determinada temperatura, sendo monitoradas por uma termocâmera, marca FLIR modelo B400, que mede a temperatura com uma faixa de medição (20 a 120) ° C.

Figura 16: Software para análise de RGB.



Fonte: Acervo da autora.

### 3.5 APLICAÇÃO DO SENSOR TERMOCRÔMICO EM UMA SEÇÃO CILÍNDRICA TÍPICAMENTE PRESENTE NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO E GÁS.

O ensaio 3 foi aplicado em um duto de aço inox de espessura, diâmetro e altura de 1mm, 25mm e 110 mm, respectivamente. A aplicação foi realizada com uma pistola de sucção com espessura da tinta de 84  $\mu\text{m}$  e do verniz com 150  $\mu\text{m}$ . Os ensaios foram realizados conforme descrito no item 4.4. Para o aquecimento foi utilizado aquecedor indutivo de marca JAMO e modelo JM-30DI conforme Figura 17. Este ensaio foi realizado conforme o item 4.4 capturando todas as imagens de acordo com suas respectivas temperaturas e fazendo suas análises no software.



Figura 17- Aquecedor Indutivo.



Fonte: Acervo da autora.



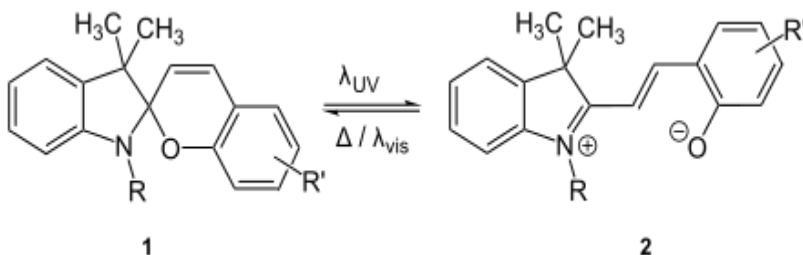
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fim de avaliar a estabilidade do material em ambientes externos e internos, foram realizadas análises de caracterização do desenvolvimento no sensor crômico. A seguir serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na realização desse trabalho.

### 4.1 ANÁLISE DE RESISTÊNCIA TÉRMICA

O verniz termocrômico possui característica reversível sendo que quando aquecido sua coloração modifica tornando-se lilás e quando submetido à temperatura ambiente retorna à sua coloração anterior, como mostrado na Figura 18. Neste trabalho foi avaliado o verniz à base de PU acrílico, por suportar altas temperaturas. A temperatura de transição de cor foi medida por uma termocâmara (FLIR B400) em torno de  $(95 \pm 2) ^\circ\text{C}$ . A amostra confirmou a mudança de coloração de branco para lilás.

Figura 18- Estrutura molecular do Spiropyran1 (Incolor) sem efeito de calor ou luz UV. Molécula do Spiropyran em sua forma de merocianina sob o efeito de luz ou calor 2 (Violeta).



Fonte: Acervo da autora.

#### 4.1.1 Análise de aquecimento contínuo

Todas as amostras com verniz termocrômico, com e sem aditivos, foram submetidas ao aquecimento para monitorar a variação da propriedade termocrômica. Tais amostras foram deixadas em estufa a  $120^\circ\text{C}$  por 15 horas. Posteriormente, para avaliar o efeito da degradação de reflectância devido ao aquecimento, realizou-se a leitura desse parâmetro a 470nm, comprimento de onda que representa o ponto mais

alto de reflectância (degradação) no espectrofotômetro, podendo assim ser visualizado a variação de tonalidade, por possuir uma coloração amarelada. A Tabela 3 apresenta a variação percentual de reflectância obtida nas amostras. Os valores de reflectância foram obtidos através da média da equação da reta.

Tabela 3: Resultados de Reflectância no comprimento de onda de 470nm após 15 horas.

Amostras	Varição de Reflectância final em 15 h
1	2,70 %
2	2,45 %
3	2,35 %
4	2,48 %

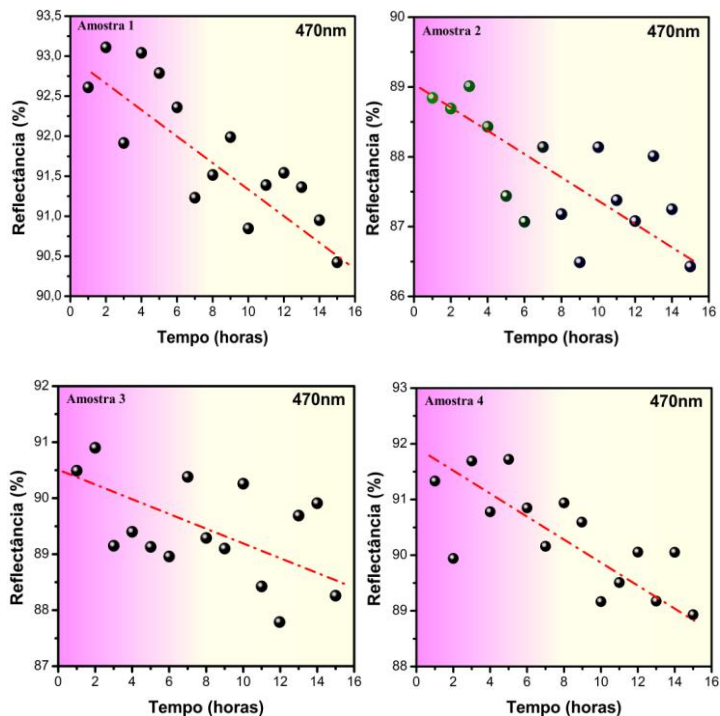
Fonte: Acervo da autora.

Foi possível observar que quando as amostras foram submetidas a novos aquecimentos, observou-se uma maior mudança de coloração na amostra 3, diferentemente das demais que apresentaram pouca diferença de tonalidade quando aquecidas. Na Tabela 3 pode-se observar que a menor taxa de degradação foi obtida na amostra 3 com apenas 2,35%. Foi utilizada na amostra 3 uma concentração superior de aproximadamente 1 % de fotoestabilizante em relação a amostra 2, obtendo-se um melhor resultado quando exposto ao aquecimento contínuo de 120 °C. Por outro lado, as amostras 1 e 4 onde não foram usadas antioxidante e fotoestabilizante, apresentaram índice de reflectância maior, indicando maior degradação das suas amostras. Nota-se que a variação de reflectância entre as amostras foi pequena, porém o aspecto visual mostrou grande diferença, pois a amostra 3 se sobressaiu em relação às outras quando aquecidas.

Após 15h foram submetidas novamente a aquecimento a fim de comprovar a total degradação das amostras, referentes a 2 e 3 que continuaram apresentando mudança na coloração por 120 horas, enquanto que as amostras 1 e 4 cessaram sua mudança de coloração com apenas 5 horas. Portanto, foi possível confirmar que o uso de antioxidante e foto estabilizante na formulação melhora o desempenho do material no que tange à degradação com temperatura, uma vez que nas amostras 1 e 4 não foram utilizados aditivos. A redução da

reflectância para cada amostra em função do tempo é apresentada nos gráficos da Figura 19.

Figura 19 – Análise de reflectância para as amostras avaliadas em função do tempo.



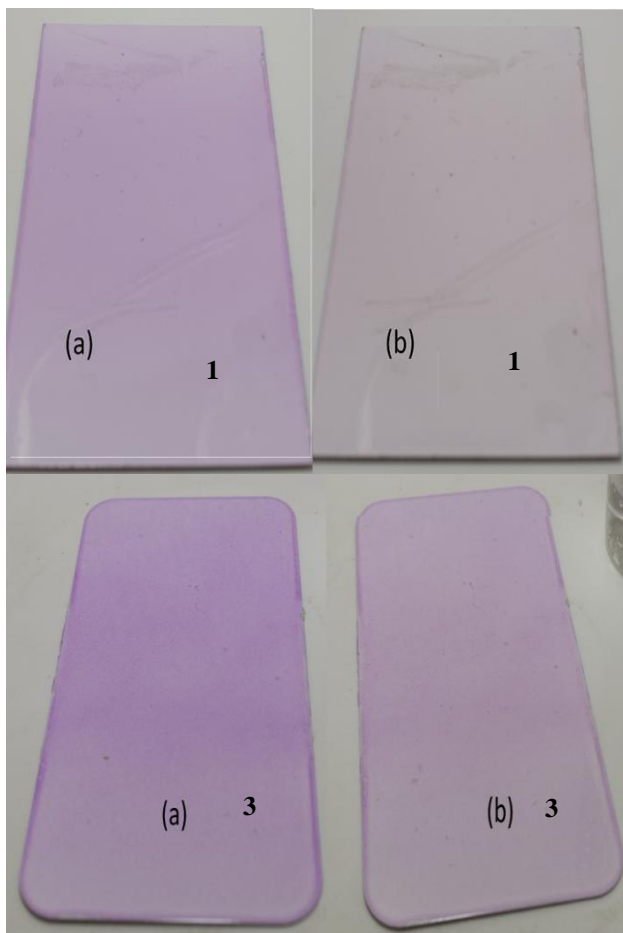
Fonte: Acervo da autora.

As variações dos pontos na linha de tendência podem ser explicadas pelo modo de aplicação, uma vez que foram utilizadas 15 placas (70x130) mm para cada amostra sendo que como a cabine de aplicação do verniz não suporta 15 placas, as aplicações foram realizadas em bateladas de 5 peças e com isso algumas placas de aço inox acabaram ficando com uma maior camada de tinta branca e outras não, mostrando essa variação na leitura de reflectância. Entretanto, pode-se notar que todos os gráficos apresentaram um padrão linear de degradação.

#### **4.1.2 Análise de Ciclo**

A análise de ciclo foi realizada em ensaios de 108 ciclos para as amostras 1 e 3. Comparando as duas amostras, pode-se observar que a 3 apresentou menor variação no aspecto visual de sua coloração quando submetida à temperatura de 120 °C, conservando melhor sua propriedade termocrômica como pode ser observado na Figura 20. Por não haver uma grande alteração na coloração, mesmo sendo submetida a ciclos longos e com taxa de aquecimento e resfriamento elevada, a amostra 3 pode ser vantajosamente aplicada em sinalização de segurança em indústrias, conectores de rede de distribuição elétrica ou outras aplicações que possuam variação em suas temperaturas, os quais possuem este tipo de propriedade, ocasionando um tempo de vida maior do sensor em relação ao 1.

Figura 20 - Análise de ciclo realizada com as amostras 1 e 3 sendo (a) amostra padrão sendo aquecida pela primeira vez a 120 °C e (b) amostra aquecida e resfriada após 108 ciclos.



Fonte: Acervo da autora.

## 4.2 ANÁLISE DE FOTODEGRADAÇÃO

Todas as amostras foram submetidas à câmara UV composta por uma lâmpada com comprimento de onda de 360nm, com a finalidade de monitorar o avanço da degradação por 15 horas. Em seguida, para avaliar o efeito da degradação ocorrida pela exposição das amostras à luz de UV, realizou-se a leitura no espectrofotômetro para analisar o índice de reflectância das amostras em um comprimento de onda de 470nm (maior pico de degradação). Na Tabela 4 é possível observar a variação percentual de reflectância obtida na análise.

Tabela 4 - Análise de reflectância no comprimento de onda de 470nm após 15 horas na câmara UV.

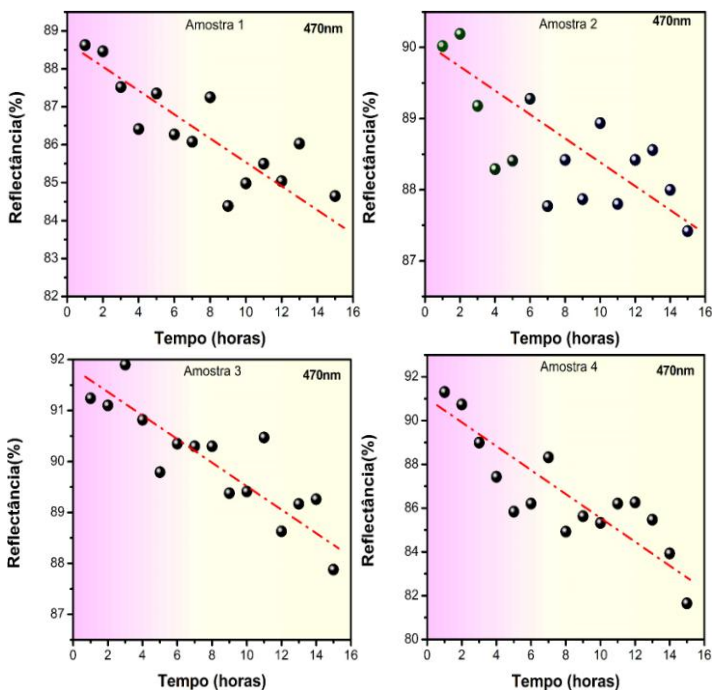
Amostra	Varição de Reflectância final em 15h (%)
1	8,92
2	4,98
3	3,36
4	5,02

Fonte: Acervo da autora.

As leituras realizadas no espectrofotômetro confirmam a mudança da coloração das amostras visualizada a olho nu. Pode-se observar que a menor taxa de degradação foi na amostra 3 com apenas 3,36%. Amostra 1 apresentou uma degradação maior por isso obteve um maior índice de reflectância. Este resultado pode ser explicado pelo fato do catalisador presente no verniz possuir um grupo isocianato que é muito reativo, portanto pode degradar facilmente o spiropyran, uma vez que o mesmo ficou em contato direto com o verniz. A amostra utilizada no teste 4 não contém nenhum aditivo em sua fórmula, comprovando assim que os aditivos têm interferência e ajudam a melhorar a proteção contra a luz UV. A redução da reflectância para cada teste em função do tempo é apresentada nos gráficos da Figura 21.



Figura 21 – Análise de reflectância para as amostras avaliados em função do tempo.



Fonte: Acervo da autora.

Foram utilizadas 15 placas para cada amostra, porém a aplicação não foi realizada de forma contínua devido à limitação na cabine de aplicação do verniz, justificando as variações dos pontos na linha de tendência. Essa variação nas placas não afetou a degradação, pois todos os gráficos seguem um perfil de degradação.

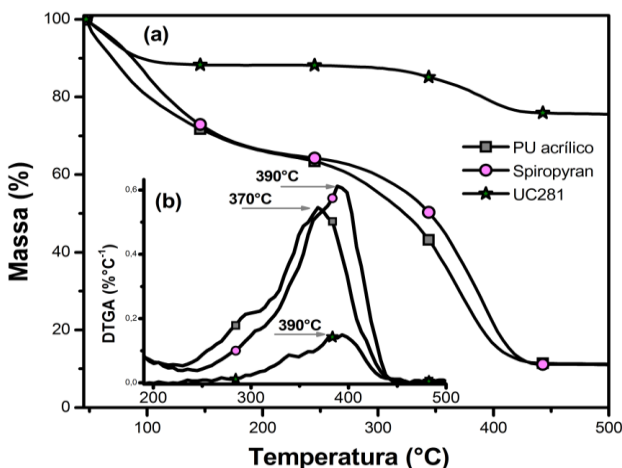
Diante dos resultados obtidos nas análises de resistência térmica, a amostra 3 foi escolhida por obter os melhores resultados de degradação. No entanto, para se comparar a influência do uso de aditivos, utilizou-se o teste 1, o qual não possui nenhum antioxidante e fotoestabilizante. Portanto, as análises seguintes foram realizadas apenas com estes dois testes.

### 4.3 ANÁLISE TÉRMICA

A análise de TGA demonstrou que o PU acrílico e o spiropyran apresentaram duas faixas de perda de massa (Figura 22), porém, o spiropyran possui a faixa de degradação principal deslocada para temperaturas maiores, comparada com o PU acrílico. A faixa de perda de massa inicial, de 30% de perda, situa-se entre aproximadamente (50 – 170) °C e pode ser possivelmente associada à presença de diluentes ou umidade na composição dos materiais. Além disso, como observado através das derivadas de perda de massa (DTGA), os picos que representam os máximos de degradação nos componentes foram de 370°C e 390 °C para o PU acrílico e o spiropyran, respectivamente.

A mesma perda de massa inicial, porém, correspondente a 10% da degradação, foi observada para o concentrado branco (UC281) seguida da perda de massa associada à etapa principal da degradação do material que apresentou estabilidade térmica inicial acima dos demais componentes, ou seja, iniciou a degradação em aproximadamente 300°C. Esta maior estabilidade térmica pode ser devido à presença de dióxido de titânio na composição do UC281. Por outro lado UC281 apresentou o pico de DTGA correspondente a 390 °C assim como o spiropyran e, portanto, a decomposição de ambos se situa na mesma faixa de temperatura.

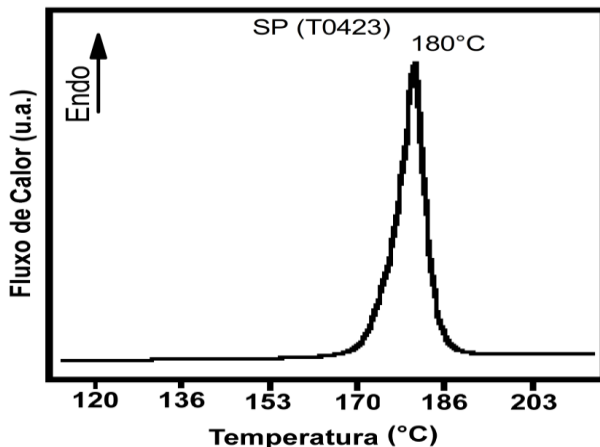
Figura 22– Análise TGA de amostra do SP (T0423) onde (a) representa as curvas de perda de massa e (b) as respectivas derivadas.



Fonte: Acervo da autora.

A degradação do grupo uretano está na faixa de (250-350) °C (HERRERA et al., 2002), porém ele também é descrito como um grupo termolábil devido a sua instabilidade térmica e termo-oxidativa na faixa de temperatura entre (150 – 200) °C (FINNIGAN et al., 2004), considerando que superior a essa faixa de temperatura as ligações uretano separam-se e unem-se simultaneamente (NAIR ET AL., 1996). Na degradação provocada pela quebra das ligações de uretano são reversíveis, visto que a redução de temperatura provoca uma recuperação dos grupos uretano, com a reação entre as hidroxilas e os isocianatos terminais (HENTSCHELL e MÜNSTEDT, 2001; SÁNCHEZ-ADSUAR, 2000). Considerando a utilização do poliuretano na aplicação como revestimento, a análise de TGA demonstrou que dentro da faixa de operação do revestimento (HENTSCHELL e MÜNSTEDT, 2001; SÁNCHEZ-ADSUAR, 2000), como avaliada através das análises UV, não há perda de massa associada à estrutura termocrômica do revestimento. A Figura 23 apresenta a análise de DSC do composto SP, o qual tem sua temperatura de fusão em torno de 180°C.

Figura 23 – Análise DSC amostra do SP (T0423).



Fonte: Acervo da autora.

Considerando a faixa de fusão e a faixa de degradação associada ao composto SP foi possível verificar que ambas as amostras estão acima da faixa de trabalho considerada na sua aplicação, por isso a temperatura requerida não causaria influência na atuação do mecanismo de ativação termocrômica. Além disso, os resultados encontrados nas análises de DSC e TGA para o spiropyran corroboram os resultados obtidos por Westphal (2012), que observou as mesmas faixas de temperaturas.

#### 4.4 ANÁLISE DE SALT SPRAY

A análise de *Salt Spray* foi realizada conforme a norma ASTM D1654 – *Standard Test Method for Evaluation of Paints on Coated Specimens Subjected to Corrosive Environments*. Os dois corpos de prova não apresentaram nenhum tipo de corrosão por exposição à névoa salina em 1000 horas do ensaio (Figuras 24 e 25).

As características desejáveis de aço inoxidável, tais como a aparência atraente, resistência à corrosão, e baixo custo de manutenção, são capazes de proporcionar o uso atraente em certas aplicações, onde os benefícios alcançáveis pode compensar o custo material (YOUNG, B; CAI, Y, 2014)

Figura 24. Análise de *Salt Spray* para amostra 1.



Fonte: Acervo da autora.

Figura 25- Análise de *Salt Spray* para amostra 3.



Fonte: Acervo da autora.

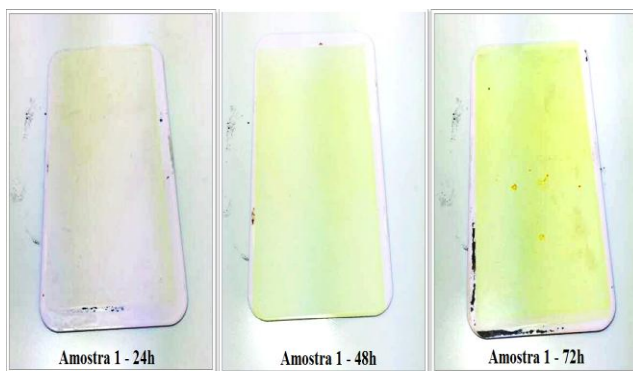
#### 4.5 ANÁLISE DE INTEMPERISMO

A amostra 1 (Figura 26) foi exposta na câmara de intemperismo por 24, 48 e 72 horas. Com objetivo de comparar o efeito de degradação as amostras foram comparadas a um padrão, o qual não foi submetido na câmara. Com o avanço do tempo de exposição ocorre a degradação do composto SP devido à interação dos raios UVA e UVB. Isso ocorre devido à quebra da ligação de Spiro- C e O causando o amarelamento da peça (CELANI et al.,1997).

Nestas mesmas condições, foi realizado a amostra 3, o qual obteve uma menor degradação podendo ser observado através do aspecto visual na figura 27. As amostras não perderam sua propriedade termocrômica, justificada pela diferença realizada na amostra, ou seja, o modo de aplicação, o uso de fotoestabilizantes (Tinuvim 328 e Tinuvim 292) e antioxidante (Ionol) que foi utilizada na peça, ajudando no teste de intemperismo.

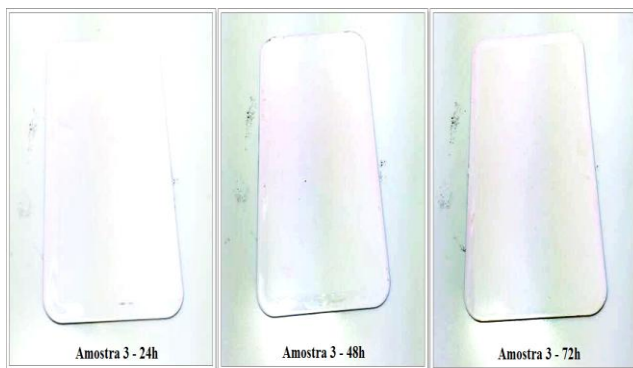
Tal fenômeno é criteriosamente estudado para determinar as mudanças a serem realizadas na composição da tinta, pois o spiropyran reage com o grupo do isocianato (NCO) usado no catalisador que compõe a tinta e o verniz. Para minimizar o efeito da degradação não foi colocado diretamente o SP com o catalisador na mesma solução, e sim dissolvido em acetato de etila, já que o mesmo tem a vantagem do seu grupo funcional, éster, não reagir com a molécula SP, além disso, o acetato de etila volatiliza a temperatura ambiente. Outro fator que leva a degradação é o contato superficial do verniz com a tinta, pois nestas formulações há a presença do grupo isocianato que acaba reagindo com spiropyran.

Figura 26: Análise de Intemperismo realizado para amostra 1 (a) 24 h, (b) 48 h, (c) 72h.



Fonte: Acervo da autora.

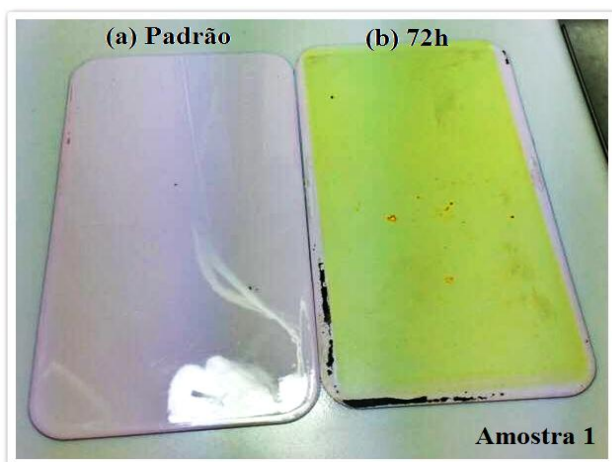
Figura 27 - Análise de Intemperismo realizado para amostra 3 (a) 24 h, (b) 48 h, (c) 72 h.



Fonte: Acervo da autora.

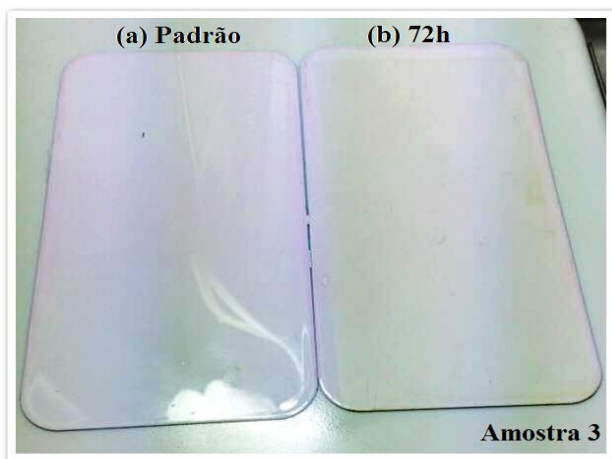
As amostras 1 e 3 foram submetidas a um aquecimento de até 120 °C e após 72 horas a amostra 1 não apresentou a presença de coloração quando aquecida devido à degradação, mostrando uma grande diferença de tonalidade em relação ao padrão. As figuras 28 e 29 mostram o aquecimento das amostras 1 e 3 respectivamente.

Figura 28 - Aquecimento a 120°C da amostra 1 (a) Padrão e (b) após 72 horas de exposição.



Fonte: Acervo da autora.

Figura 29 - Aquecimento a 120°C da amostra 3 (a) Padrão e (b) após 72 horas de exposição.

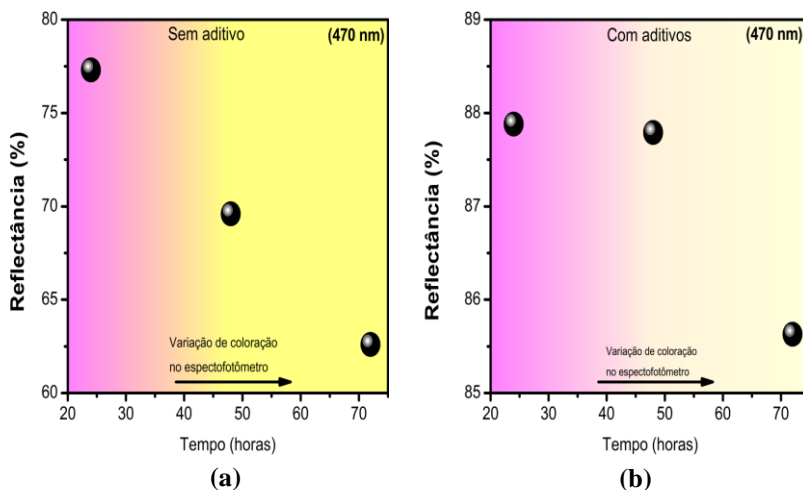


Fonte: Acervo da autora.



As amostras 1 e 3 foram submetidas à análise de reflectância com propósito de determinar a diferença da tonalidade no decorrer do tempo. Para isso, as amostras foram lidas no espectrofotômetro de bancada Color i5™, onde a luz visível do equipamento é composta por uma faixa de comprimento de onda entre 400 e 700 nanômetros. As amostras 1 e 3 apresentaram uma variação de reflectância de 14,71 e 6,88 %, respectivamente. Ao se comparar com seus respectivos padrões, as amostras 3 obtiveram resultados mais próximos do padrão, comprovando uma melhora pelo modo de aplicação e pela introdução de fotoestabilizantes e antioxidante no verniz. Os gráficos apresentados na Figura 30 apresentam as análises de reflectância.

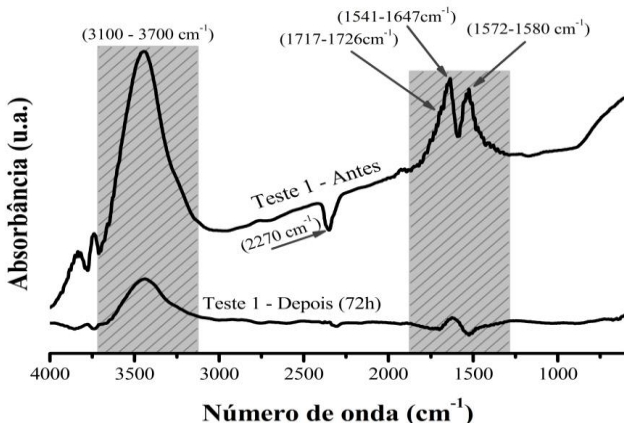
Figura 30 - Análise de Reflectância realizada para as amostras 1 (a) e amostra 3 (b).



Fonte: Acervo da autora.

Para comprovar que a o isocianato que compõe o catalisador aumenta a degradação foi realizado a análise de espectroscopia infravermelho (FTIR), conforme apresentado na Figura 31.

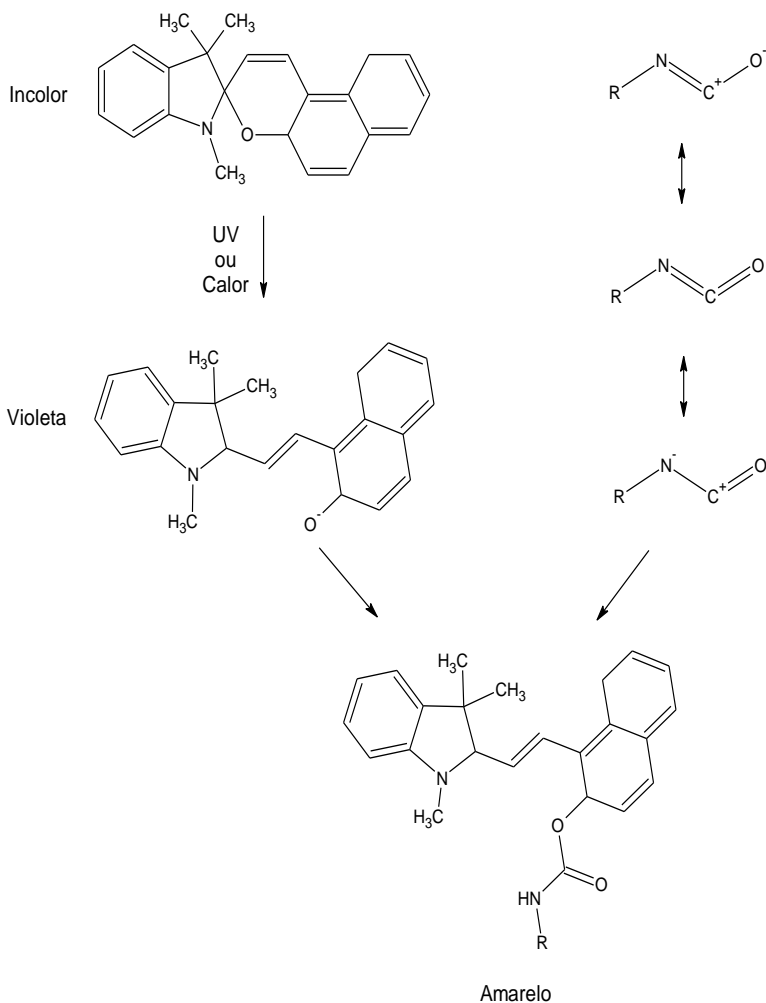
Figura 31 - Análise de FTIR após 72 horas de exposição à câmara de intemperismo.



Fonte: Acervo da autora.

Como visto na figura 31, na amostra 1 (sem exposição) foi evidenciada a presença de bandas características na região do grupo C=O, na faixa de  $(1717-1726) \text{ cm}^{-1}$  e  $(1541-1647) \text{ cm}^{-1}$  que estão sobrepostos em  $(1572-1580) \text{ cm}^{-1}$  e  $(3100-3700) \text{ cm}^{-1}$  que podem ser associados com a ligação de hidrogênio do grupo uretano, ligação de hidrogênio com o grupo ureia e a ligação N-H (amida II), respectivamente (TROVATI *et al.*, 2010; VALÉRIO *et al.*, 2014; GOGOI *et al.*, 2014). Em aproximadamente  $2270 \text{ cm}^{-1}$  está situada a banda de NCO (VALÉRIO *et al.*, 2014). Na banda apresentada na região de  $(3100 - 3700) \text{ cm}^{-1}$  estão presentes absorções características de NH e OH (GOGOI *et al.*, 2014). Após 72h, ocorreu a degradação do revestimento e, conforme o Figura 31, a banda de isocianato não foi observada após esse período. O desaparecimento dos picos característicos do isocianato no FTIR sugere a formação do grupo uretano (PATTANAYAK & JANA, 2005; VALÉRIO *et al.*, 2014) durante a degradação. A reação decorrente que gera o consumo do isocianato pelo suprimento da banda em  $2270 \text{ cm}^{-1}$  durante o processo de degradação pode ser descrita através da reação do SP com o isocianato, conforme ilustrado no mecanismo de reação da Figura 32.

Figura 32 - Mecanismo de reação do SP com o grupo NCO.



Fonte: Acervo da autora.

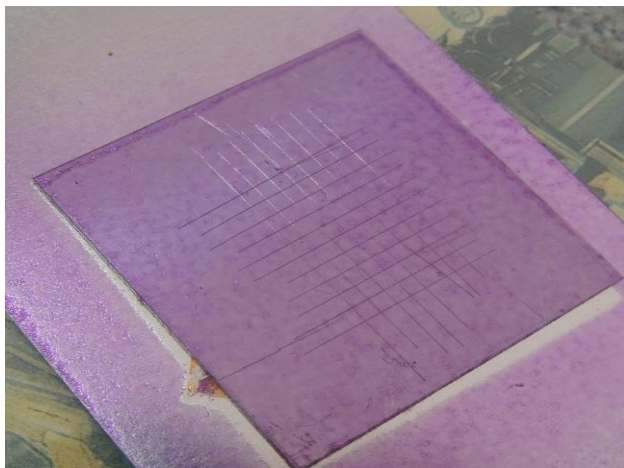
Quando o spiropyran entra em contato com a luz UV ou sob o efeito do calor, ocorre a clivagem da ligação de oxigênio no carbono quartenário, também ligado ao nitrogênio, alterando para a estrutura da merocianina que forma uma ligação C=C com espaçador, e que

apresenta a cor violeta através das suas alterações estruturais e de interação com a luz. A formação da estrutura da merocianina também fornece a geração de um fenolato (Ar-O-), que sendo um ótimo nucleófilo ataca o carbono positivamente carregado do catalisador isocianato (R-N=C+=O-) presente na composição da tinta, formando a ligação uretano. Essa reação entre o fenolato e o isocianato é responsável pela formação da cor amarela na tinta e é irreversível devido à estabilidade da ligação uretano.

#### 4.6 TESTE DE ADERÊNCIA AO AÇO INOX

Foram avaliados os parâmetros de aderência da amostra 3 ao aço inox conforme a norma da ABNT NBR 11003, pelo método B (Corte em grade). Como pode ser observado na Figura 33, a classificação obtida foi GR<sub>0</sub>, onde nenhuma área de película foi destacada após realização dos ensaios. Isso comprova total aderência do sensor termocrômico aplicado em aço inox.

Figura 33 - Teste de aderência ao aço inox.



Fonte: Acervo da autora.

#### 4.7 CALIBRAÇÃO RGB X TEMPERATURA

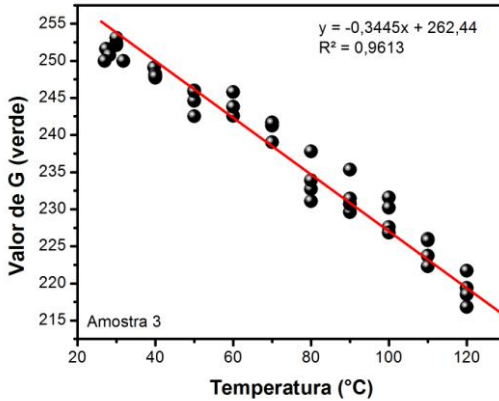
Foram realizadas análises de RGB em diferentes pontos de temperatura. O G (verde) foi o que obteve maior sensibilidade com a variação de temperatura e apresentou uma mudança linear, justificando o seu uso para a calibração com a temperatura. De acordo com o gráfico apresentado na Figura 34, a leitura da temperatura pode ser determinada utilizando equação 1:

$$x = \frac{-y + 262,44}{0,3445} \quad (1)$$

Onde  $x$  é a temperatura e  $y$  é o valor de G (verde), podendo assumir valores entre 0 e 255.

Com base nos dados obtidos, o erro máximo foi de 13 °C. Quando comparado com outros sistemas de medição mais precisos, tais como termopar e termo-transistor, este erro possui um valor superior, porém o erro apresentado se encontra em uma faixa aceitável, uma vez que a leitura foi realizada com a calibração da termocâmara e depois as fotos foram capturadas com uma câmara fotográfica e neste intervalo de tempo pode ter intensificado o aumento deste erro. Entretanto, o método proposto tem a grande vantagem de visualizar sua mudança de coloração, podendo ser utilizado de forma qualitativa (visual) ou de forma quantitativa através de uma imagem medindo o RGB para leitura de temperatura.

Figura 34 - Calibração G (verde) em função da Temperatura.



Fonte: Acervo da autora.

#### 4.8 ANÁLISE DE CICLO X G (VERDE)

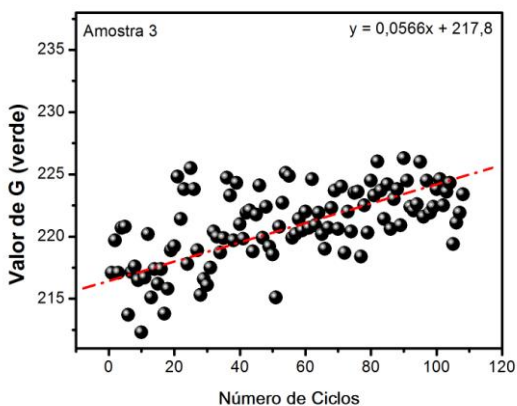
A análise de ciclo de resistência térmica foi realizada para as duas amostras (1 e 3). O melhor resultado foi obtido quando se utilizou antioxidante e fotoestabilizante (amostra 3). Esta análise foi realizada na faixa de temperatura de 120°C e posteriormente medindo o RGB, porém trabalhando apenas com o G (verde) por sua resposta ser linear. De acordo com o gráfico apresentado na Figura 35, a leitura de números de ciclos pode ser determinada através da equação 2:

$$x = \frac{-y + 217,8}{0,0566} \quad (2)$$

Onde x é o número de ciclos e o y é G(verde).

Com base nos dados obtidos, obteve-se uma diferença de 5,06 em valores de G (verde) que mostra a variação de coloração com o número de ciclos deixando as amostras com diferença do início ao fim e degradação de 2,0%.

Figura 35 - Análise de ciclos realizados para amostra 3.



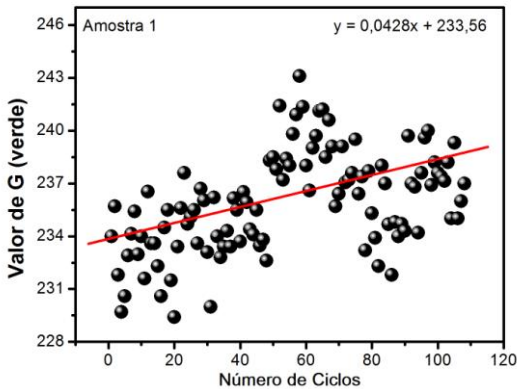
Fonte: Acervo da autora.

Ambos as amostras 1 e 3 foram realizados nas mesmas condições (108 ciclos de aquecimentos). Pode-se observar no gráfico da Figura 36 o comportamento da amostra 1. A leitura de números de ciclos pode ser determinada através da equação 3:

$$x = \frac{-y + 233,56}{0,0428} \quad (3)$$

Onde  $x$  é o número de ciclos e  $y$  é  $G(\text{verde})$ , podendo assumir valores entre 0 e 255.

Figura 36 - Análise de ciclo realizado para amostra 1.



Fonte: Acervo da autora.

Visualmente, após os 108 ciclos a amostra 3 continuou mudando sua coloração sem perder sua intensidade. Isso mostra que o poder da ação do antioxidante e fotoestabilizantes são essenciais para a diminuição da degradação tanto com o tempo de exposição ao UV quanto ao calor.

#### 4.9 APLICAÇÃO DO SENSOR TERMOCRÔMICO EM UMA SECCÃO CILÍNDRICA TÍPICAMENTE PRESENTE NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO E GÁS.

Todas as amostras foram realizadas em placas planas de aço inox. Como na prática há uma diversidade de equipamentos com geometrias diferentes, neste trabalho foi aplicado o sensor em uma secção cilíndrica tipicamente usada na indústria de petróleo e gás. Foi realizada análise de G (verde) em diferentes pontos de temperatura. De acordo com a figura 37 foi apresentada a leitura da temperatura determinada através da equação 4:

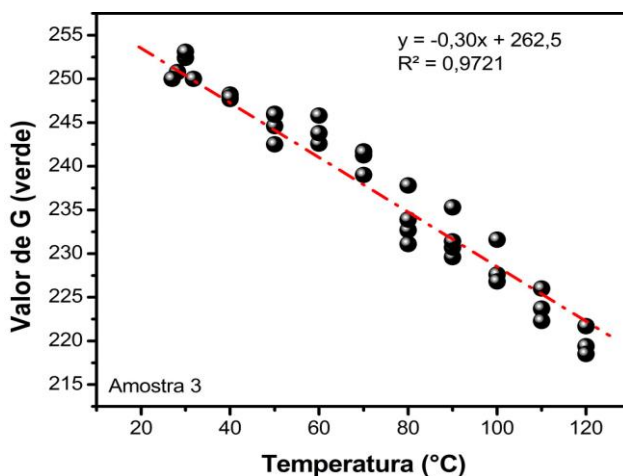
$$x = \frac{-y + 262,5}{0,30} \quad (4)$$

Onde x é a temperatura e y é G (verde).



Com base nos dados obtidos, obteve-se uma diferença de 6,05 em valores de G (verde) que mostra a variação de coloração com o número de ciclos deixando as amostras com diferença do início ao fim e houve uma degradação de 2,8%.

Figura 37 - Calibração G (verde) em função da temperatura.



Fonte: Acervo da autora.

Com base nos dados obtidos, o erro máximo foi de 12°C. Comparando-se estes resultados aos realizados em uma placa de aço inox, pode-se perceber que os erros de temperatura continuam praticamente iguais. A grande vantagem de utilizar este sensor é sua mudança de coloração, podendo ser utilizado de forma qualitativa (visual) ou de forma quantitativa através de uma imagem medindo o G. Assim podem ser aplicados em trocadores de calor, motores, caldeiras, disjuntores, coluna de destilação, entre outros.



## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi desenvolvido um material que possui uma resposta crômica baseada em estruturas funcionais que pode ser utilizado como sensor para monitoramento de temperatura aplicado a um substrato sujeito a variações de temperatura. As formulações desenvolvidas/testadas apresentaram respostas crômicas satisfatórias, tendo destaque a amostra com adição de aditivos estabilizantes. Esta condição foi suficiente para o melhor resultado na análise de UV e aquecimento contínuo. Quando submetidos a câmara de intemperismo, não apresentaram sinais de alterações significativas na coloração.

A amostra sem aditivos, quando avaliado para utilização em ambiente externo, não se mostrou resistente à radiação UV, perdendo sua coloração característica e, conseqüentemente, sua funcionalidade. Portanto, essa condição não se apresenta apropriada para uso em equipamentos em ambientes externos. A estabilidade dos vernizes obteve resultados aceitáveis para aplicação com exposição direta à névoa salina, uma vez que na análise de *Salt Spray* os resultados de corrosão foram satisfatórios.

Em relação à análise de ciclo, a amostra com aditivos estabilizantes apresentou um tempo de resposta crômica maior do que em relação ao sem aditivos, então estes sensores podem ser melhor aplicados em equipamentos que aquecem e resfriam, por exemplo em microprocessadores de notebooks que suportam até 100 °C.

As análises de reflectância demonstraram que o sensor sofre mais amarelamento na ausência dos aditivos estabilizantes, podendo ser justificado pela ausência do grupo isocianato durante o envelhecimento, pois ocorre a reação de uretanização com a molécula termocrômica, isso foi comprovado pela análise de infravermelho que comprovou o desaparecimento de bandas características do isocianato que estavam presentes na composição antes da exposição a UVA e UVB.

O desenvolvimento do software no ambiente Lab VIEW pode ser utilizado para medição de temperatura de equipamentos com aquecimento através das cores aditivas, mostrando-se com mais sensibilidade o verde (G). O método proposto tem a grande vantagem de visualizar sua mudança de coloração momentaneamente, podendo ser utilizado de forma qualitativa (visual) ou de forma quantitativa através de uma imagem medindo o RGB para leitura de temperatura.

Este software é promissor uma vez que pode auxiliar ao monitoramento de equipamentos que tenham impossibilidade ou até

mesmo dificuldade de medição de temperatura não importando a geometria do equipamento.

Tendo em vista todas as características analisadas o sensor será bem aplicado na área de equipamentos com aquecimento com limitação de temperaturas até 170 °C, podendo ser utilizados em sinalização de equipamento que se trabalha com temperaturas extremas tais como, motores, trocadores de calor, disjuntores, transformadores e processadores de notebooks.

## **6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Como sugestões de trabalhos futuros propõem-se a realização de estudos mais aprofundados para melhorar a estabilidade térmica e radiação UVA e UVB. Adicionalmente, propõem-se aplicar este sensor em outros equipamentos de segurança, sinalização, disjuntores, motores e microprocessadores, bem como testar a possibilidade de incorporar o spiropyran em outras matrizes poliméricas e avaliar outras possíveis faixas de temperatura para outras composições.



## REFERÊNCIAS

AKISHINO, K.J. **Desenvolvimento e avaliação de sensor termossensível para detecção de aquecimento de conectores elétricos.** Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2014.

ANDRÉASSON, J.; STRAIGHT, S. D.; KODIS, G.; PARK, C.-D.; HAMBOURGER, M.; GERVALDO, M.; ALBINSSON, B.; MOORE, T. A.; MOORE, A. L.; GUST, D. All-photonic molecular half-adder **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, p. 16259-16265. 2006

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11003**: informação e documentação: numeração progressiva das seções de um documento escrito: apresentação. Rio de Janeiro, 2009.

BAKKER, E.; BUEHLMANN, P.; PRETSCH, E. Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 1. General characteristics. **Chemical Reviews**, v. 97, p. 3083-3132. 1997.

BAMFIELD, P. **Chromic Phenomenal**, The Technological Applications of Colour Chemistry. p. 978-8540. Copyright: 2001.

BERKOVIC, G.; KRONGAUZ, V.; WEISS, V. Spiropyran and spirooxazines for memories and switches. **Chemical Reviews**, v. 100, n.5, p. 1741-1754, 2000.

BRAND, J.; MASON J. A comparative assessment of three approaches to pixel-level human skin detection. In: PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE ON PATTERN RECOGNITION, 15, 2000, Barcelona. **Anais...** Barcelona: IEEE, 2000.v. 1. p. 1056-1059.

BRAUNOVIC, M. Aluminum connections: legacies of the past. CONFERENCE ON ELECTRICAL CONTACTS, 1944, Chicago. **Anais...** Chicago: IEEE, 1994. v. 44, p. 1-31.

BRAUNOVIC, M.; MYSHKIN, N. K.; KONCHITS, V. V. **Electrical contacts: fundamentals, applications and technology.** [S.l.]: CRC Press, 2006. 672p.

BYRNE, R.; DIAMOND, D. Chemo/bio-sensor networks. **Nature Material**, v.5, p. 421-424. 2006.

CELANI, P.; BERNARDI, F.; OLIVUCCI, M.; ROBB, M. A. Conical intersection mechanism for photochemical ring opening in benzos piropyran compounds. **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, p.10815-10820. 1997.

DAVIS, D. A.; HAMILTON, A.; YANG, J.; CREMAR, L. D.; GOUGH, D. V.; POTISEK, M. T. ONG, P. V. BRAUN, T. J.; MARTÍNEZ, S. R. WHITE, J. S. MOORE E N. R. SOTTOS. Force-induced activation of covalent bonds in mechanoresponsive polymeric materials. **Nature International weekly journal of science**. v. 87, p.19.2009.

DIAMOND, D.; LAU, K.T.; BRADY, S.; CLEARY, J. **Integration of analytical measurements and wireless communications current issues and future strategies**. The International Journal of Pure and Applied Analytical Chemistry -Talanta, v. **75**, p. **606–612**.2008.

DOS SANTOS, L. **Termografia Infravermelha em Subestações de Alta Tensão Desabrigadas**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2006.

DOS SANTOS, L.; BORTONI, E. C.; SOUZA, L. E.; BASTOS, G. S.; CRAVEIRO, M. A. C. Infrared thermo graphy applied for outdoor powersubstations. **Proceedings of the SPIE**, v. 6939, Mar. 2008.

EL-AYAAN, U.; MURATA, F.; FUKUDA, Y. Thermochromism and Solvatochromism in Solution. **Monatshefte für Chemie Chemical Monthly**, v. 132, n.11, p, 1279-1294. 2001.

FEDERAÇÃO DAS COOPERATIVAS DE ENERGIA, TELEFONIA, E DESENVOLVIMENTO RURAL DO RIO GRANDE DO SUL. **Especificação técnica - distribuição: conector derivação cunha**, Rio Grande do Sul, 2010.

FERINGA, B. L.; BROWNE, W. R. **Molecular Switches**.3.ed. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2011. p. 792.



FILHO, P. **Apostila do curso de colorimetria**. Disponível em: <<http://www.coralis.com.br/novo/index.php/consultoria/gerenciamento-de-cores.html>> Acesso: 15 set. 2014.

FINNIGAN, B.; MARTIN, D.; HALLEY, P.; TRUSS, R.; CAMPBELL, K. Morphology and properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites incorporating hydrophilic layered silicates. **Polymer**, v. 45, p. 2249-2260. 2004.

FREITAS, C. A. **Aplicação de métodos de mecânica quântica no estudo do termocromismo de alcóxidos de vanádio(IV) em solução**. Dissertação (Mestrado)-Universidade Federal Do Paraná, Paraná, 2008.

GOGOI, S.; BARUA, S.; KARAK, N. Biodegradable and thermostable synthetic hyperbranched poly (urethane-urea)s as advanced surface coating materials. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, p. 1418-1427. 2014.

HEILEMANN, M.; DEDECKER, P.; HOFKENS, J.; SAUER, M. Photoswitches: key molecules for subdiffraction-resolution fluorescence imaging and molecular quantification. **Laser Photonics Reviews**, v.3, p. 180-202. 2009.

HENTSCHELL, T.; MÜNSTEDT, H. Kinetics of the molar mass decrease in a polyurethane melt: a rheological study. **Polymer**, v. 42, p. 3195-3203. 2001.

HERRERA M.; MATUSCHEK, G.; KETTRUP, A. Thermal degradation of thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) based on MDI. **Polymer Degradation and Stability**, v. 78, p. 323-331. 2002.

JAMES, S. **Common Thermography Uses and Applications within the Petrochemical, Offshore Oil and Gas, Chemical, and Power Generation Industries**. Disponível em: <[http://www.irinfo.org/articles/2\\_1\\_2009\\_james.html](http://www.irinfo.org/articles/2_1_2009_james.html)>. Acesso: 10 out. 2014.

LINDQUIST, T. M.; BERTLING, L.; ERIKSSON, R. Estimation of disconnector contact condition for modelling the effect of maintenance

and ageing. POWER TECH, 2005, St. Petersburg. **Anais...St. Petersburg: IEEE, 2005.** p. 1-7.

NAIR, P. R.; NAIR, C. P. R.; FRANCIS, D. J. Phosphazene-modified polyurethanes: synthesis, mechanical and thermal characteristics. **European Polymer Journal**, v. 32, p. 1415-1420. 1996.

NETO, E. T. W.; COSTA, E. G.; MAIA, M. J. A. Influence of Emissivity and Distance in High Voltage Equipments Thermal Imaging. Transmission & Distribution Conference and Exposition: Latin America 2006, Caracas. **Anais.** Caracas: IEEE, 2006. p. 1-4.

NORMAS TÉCNICAS COMPANHIA PARANAENSE DE ENERGIA. **NTC 810062:** Conectores derivação cunha, 2013. 21 p.

OLIVEIRA, N.A.C. **Caracterização termoelástica de atuadores helicoidais da liga Cu-Zn-Al com memória de forma.** Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 2007.

PATTANAYAK, A.; SADHAN, C. J. Thermoplastic polyurethane nanocomposites of reactive silicate clays: effects of soft segments on properties. **Polymer** v. 46, p. 5183-5193. 2005.

PEDROSA, I. **O universo da cor.** Ed. Senac Nacional, Rio de Janeiro, 2003. p. 160.

PEREZ, I. M.; SANTOS, R.; KULOWITCH, P.; RYAN, M.. In: THERMOSENSE CONFERENCE, 20, 1988, Orlando. **Calorimetric modeling of thermographic data** [S. l.]: SPIE, 1998. v. 3361.

RADU, A.; SCARMAGNANI, S.; BYRNE, R.; SLATER, C.; LAU, K.T.; DIAMOND, D. Photonic modulation of surface properties: a novel concept in chemical sensing. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 40, p. 7238-7244. 2007.

REVIE, R. W. **Uhlig's Corrosion Handbook.** 3. ed. United States of America: John Wiley & Sons, 2011. 1288 p.

RUFINO, R. **Gerenciamento de cores em fotografia digital.** Disponível em:

<<http://www.coralis.com.br/cursos/TutorialProofSetup.pdf>> Acesso: 10 agosto 2014.

SALLES, F. **Apostila de cinematografia**. Disponível em: <[file:///C:/Users/Positivo/Downloads/cine cap10cor temp.pdf](file:///C:/Users/Positivo/Downloads/cine%20cap10cor%20temp.pdf)>. Acesso: 10 set. 2014.

SÁNCHEZ-ADSUAR, M. S. Influence of the composition on the crystallinity and adhesion properties of thermoplastic polyurethane elastomers. **International Journal of Adhesion & Adhesives**, v. 20, p. 291-298.2000.

SEEBOTH, A.; SCHNEIDER, J.; PATZAK, A. Materials for intelligent sun protecting glazing. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, n.60, p. 263- 277. 2000.

SOCIEDADE AMERICANA DE TESTES E MATERIAIS. **ASTM G 154**: informação e documentação: citações em documentos: apresentação. Estado Unidos, 2006.

SOCIEDADE AMERICANA DE TESTES E MATERIAIS. **ASTM D 1654**: informação e documentação: citações em documentos: apresentação. Estado Unidos, 2008.

SOCIEDADE AMERICANA DE TESTES E MATERIAIS. **ASTM B 117**: informação e documentação: citações em documentos: apresentação. Estado Unidos, 2011.

SUESUT, T.; NUNAK, N.; NUNAK, T.; ROTRUGSA, A.; TUPPADUNG, Y. Emissivity Measurements on Material and Equipment in Electrical Distribution System. INTERNATIONAL CONFERENCE ON CONTROL, AUTOMATION AND SYSTEMS, 11, 2011, Gyeonggi-do. **Anais**...2011. p. 1259-1263.

SUZUKI, T.; KATO, T.; SHINOZAKI, H. Photo-reversible Pb<sup>2+</sup>-complexation of thermosensitive poly (N-isopropyl acrylamide-co-spiropyran acrylate) in water. **Chemical Communications**, v. 18, p. 2036-2037. 2004.

TIAN, W.; TIAN, J. An insight into the solvent effect on photo-, solvatochromism of spiropyran through the perspective of intermolecular interactions. **Dyes and Pigments**, v. 105, p. 66-74. 2014

TROVATI, G.; SANCHES, E. A.; NETO, S. C.; MASCARENHAS, Y. P.; CHIERICE, G. O Characterization of polyurethane resins by FTIR, TGA, and XRD. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, p. 263-268. 2010.

VALÉRIO, A.; ROCHA, P.R.S.; ARAÚJO, H.H.P.; SAYER, C. Degradable polyurethane nanoparticles containing vegetable oils. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v.116, p. 24-30. 2014.

WHITE, M. A.; LEBLANC, M. Thermochromism in Commercial Products. **Journal of Chemical Education**, v. 76, n.9, p. 1201-1205, 1999.

WESTPHAL, R. **Obtenção de materiais poliméricos mecanocrômicos por duas rotas: cristais fotônicos e formação de excímeros**. Dissertação (Mestrado)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

YOUNG, B.; CAI, Y. High temperature tests of cold-formed stainless steel double shear bolted connections. **Journal of Constructional Steel Research**, v. 104, p. 49-63. 2014.

ZHAN, G.; YANG, P.; WU, S.; LEI, Y.; DOU, Y. A semiclassical molecular dynamics of the photochromic ring-opening reaction of spiropyran. **Chinese Chemical Letters**, v. 25, p. 727-731. 2014.

ZHANG, T.; MA, N.; YAN, L.; MA, T.; SU, Z. Theoretical exploration on switchable NLO response induced by photochromic properties of covalently connected unsymmetrical spiropyran-polyoxometalate complex. **Dyes and Pigments**, v. 106, p. 105-110. 2014.