UNIVERSIDADE DO EXTREMO SUL CATARINENSE - UNESC UNIDADE ACADÊMICA DE CIÊNCIAS, ENGENHARIAS E TECNOLOGIAS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

ROSELANE BUSSOLO CESCONETO

AVALIAÇÃO DE CRISTAL LÍQUIDO PARA UTILIZAÇÃO EM SENSORES DE MONITORAMENTO DE TEMPERATURA EM CONECTORES ELÉTRICOS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Roberto da Rocha Co-orientador: Prof. Dr. Tiago Elias Allievi Frizon Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

C421a Cesconeto, Roselane Bussolo. Avaliação de cristal líquido para utilização em sensores de monitoramento de temperatura em conectores elétricos / Roselane Bussolo Cesconeto ; orientador: Márcio Roberto da Rocha, coorientador: Tiago Elias Allievi Frizon. – Criciúma, SC : Ed. do Autor, 2015. 88 p: il. ; 21 cm. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul

Dissertação (Mestrado) - Universidade do Extremo Sul Catarinense, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Criciúma, SC, 2015.

 Sensor de temperatura.
Indicador de temperatura.
Condutividade elétrica.
Semicondutores.
Cristal líquido termocrômico.
Título.

CDD. 22^a ed. 620.11215

Bibliotecária Rosângela Westrupp – CRB 14º/364 Biblioteca Central Prof. Eurico Back - UNESC Roselane Bussolo Cesconeto

Avaliação de cristal líquido para utilização em sensores de monitoramento de temperatura em conectores elétricos.

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

Criciúma, SC, 25 de outubro de 2015.

Banca Examinadora:

lenondre g. De a Prof. Dr. Alexandre Gonçalves Dal-Bó

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

lett Prof. Dr. Elidio Angioletto

Universidade do Extremo Sul Catarinense - UNESC

Prof. Dr. Fabiano Severo Rodembusch Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Professor Doutor Marcio Roberto da Rocha pela valiosa orientação, pelo incentivo constante e pelas discussões e sugestões para a realização desse trabalho.

Ao co-orientador Professor Doutor Tiago Elias Allievi Frizon, pela dedicação incondicional, pelos ensinamentos e pela amizade.

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

Ao Prof. Dr. Alexandre Gonçalves Dal-Bó, sempre presente e disposto a ajudar na concretização desse trabalho. Ao Prof. Dr. Luciano da Silva pela oportunidade de estudo no programa do PPGCEM da UNESC. Ao Prof. Dr. Marcos Marques da Silva Paula, pelo apoio. Aos Professores Doutores Adriano Michael Bernardin e Michael Peterson pelo espaço e equipamentos concedidos para a execução desse trabalho.

Aos colegas de laboratório Elton, Gina, César, Luana, Zé, Fred, Jamile, Alice, Priscila, Francine, Andrieli, Luíze, Jackson, Letícia e Luis pelo companheirismo e amizade. Agradeço à IC Andresa pelo auxilio no acompanhamento dos trabalhos e à doutoranda Janaína pelo auxílio nos ensaios.

Agradeço especialmente ao meu irmão de coração Leonardo, pelo apoio, pelas discussões, pelos ensinamentos e pela amizade. À minha querida amiga Gabriela, pela amizade, pela paciência, pelas conversas, críticas e sugestões que me auxiliaram no desenvolvimento desse trabalho.

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

A todos os membros da equipe da Divisão de Pesquisa e Desenvolvimento (DVEE) da CELESC Distribuição S.A pelo suporte financeiro do projeto P&D código ANEEL: 5697-8712/2012, nas pessoas da Sra. Maria de Lourdes Machado Viccari, Rafael Lemos e Luiz Afonso Pereira Athayde Filho, pelo acompanhamento de execução administrativa, ao Eng. Roberto Kinceler pela revisão prévia do artigo Citenel e ao José Romancini. Em especial, agradeço também ao Eng. Giovan Menosso, gerente do projeto, Eng. Marco Aurélio Gianesini, Chefe da Divisão de Pesquisa, Desenvolvimento e Eficiência Energética do Programa de P&D e EE da CELESC, pela atenção e presteza, que tornaram possível a realização deste projeto.

RESUMO

Nos sistemas de distribuição de energia elétrica são utilizados conectores que devem permitir a passagem de energia elétrica de forma continua e sem interrupções. Porém, nem sempre isso ocorre devido a falhas ocasionadas por montagem inadequada e/ou corrosão dos materiais utilizados, o que reflete na gualidade do servico prestado. Como tais falhas normalmente envolvem dissipação de calor por efeito Joule, promovendo aquecimento do conector, pode esta característica ser utilizada para a deteccão de defeitos com o uso, por exemplo, de câmeras de infravermelho ou termopares. Porém, devido à dificuldade de utilização destes equipamentos, bem como os custos envolvidos, há a necessidade do desenvolvimento de novos dispositivos que facilitem a sua identificação. Novas tecnologias de detecção têm sido estudadas e, dentre elas, destaca-se o uso de materiais termocrômicos, os quais permitem a identificação de pontos quentes de modo simples, dispensando o uso de equipamentos e pessoal especializado. Neste sentido, este trabalho avaliou o desempenho de um cristal líquido termocrômico para o desenvolvimento de um sensor de temperatura em conectores de redes do sistema elétrico. Para avaliação do seu desempenho foram realizados ensaios de degradação térmica e sob radiação ultravioleta, e analisados por métodos espectroscópicos (FTIR, FTIR-HATR, UV-Vis, RMN de ¹H) e métodos térmicos (DSC, MOLP). Os resultados indicaram que o cristal líquido utilizado, bem como os componentes de montagem, não apresentaram degradação nas condições de ensaios térmicas e sob radiação ultravioleta, viabilizando seu uso na construção de um sensor de temperatura, inclusive com relação à estabilidade da cor obtida.

Palavras-chave: Sensor de temperatura. Conector elétrico. Cristal líquido. Termocrômico.

ABSTRACT

In electrical power distribution systems are used connectors which should allow the passage of electricity continuously and without interruption. However, this does not always occur due to failure caused by improper assembly and/or corrosion of the materials used, which reflects the quality of service. As such failures typically involve heat dissipation by the Joule effect, promoting heating of the connector, and this feature can be used to detect defects using, for example, thermocouples or infrared cameras. However, due to difficulty of use of these devices, as well as the costs involved, there is a need to develop new devices that facilitate their identification New detection technologies have been studied, among which stands out the use of thermochromic materials, which allow the identification of "hot spots" easily, without the need for specialized equipment and personnel. In this sense, this study evaluated the performance of a thermochromic liquid crystal in the development of a temperature sensor in the electrical system network connectors. For evaluation of these performance, thermal and under ultraviolet radiation degradations tests were conducted, and analyzed by spectroscopic methods (FTIR, FTIR-HATR, UV-Vis, ¹H NMR) and thermal methods (DSC, PLOM). The results indicated that the liquid crystal used and the mounting components showed no degradation under test conditions, in the conditions of thermal tests and under ultraviolet radiation, indicating the viability of their use in the construction of a temperature sensor, including with regard to the stability of the color obtained.

Keywords: Temperature sensor. Electrical connector. Liquid Crystal. Thermocromic.

LISTA DE FIGURAS

| Figura 1 – Conectores cunha, identificando a cunha, o elemento C e condutores (fios ou cabos) |
|--|
| Figura 2 – Conectores cunha: (a) de liga especial de alumínio, (b) de liga de cobre e (c) de cobre estanhado |
| Figura 3 – Ilustração do fluxo de funcionamento de um sensor |
| Figura 4 – Representação da ordem molecular nas fases: cristal, cristal líquido, líquido isotrópico |
| Figura 5 – Representação esquemática das classificações dos cristais líquidos |
| Figura 6 – Ilustração de CLL's com representação das moléculas 35 |
| anfifílicas solúveis em água e formação de micelas |
| Figura 7 – Estruturas micelares de algumas mesofases liotrópicas: (a) esférica, (b) cilíndrica e (c) lamelar |
| Figura 8 – Ilustração das mesofases líquido-cristalinas, aumentando o 36 |
| grau de desordem com o aumento da temperatura |
| Figura 9 – Cristal líquido calamítico: (a) estrutura molecular e (b) geometria |
| Figura 10 – Representação ilustrativa da estrutura de uma molécula de um cristal líquido calamítico. A e B: núcleos rígidos; C: grupos conectores; X e Y: grupos terminais; L: grupos laterais |
| Figura 11 – Ilustração das mesofases mais comumente encontradas em CLT's calamíticos, formadas entre as fases sólida cristalina e isotrópica. |
| |
| Figura 12 - Representação das mesofases esméticas: (a) esmética-A, (b) esmética-C |
| Figura 13 – Cristal líquido discótico: (a) estrutura molecular e (b) geometria |
| Figura 14 – Ilustração das mesofases mais comumente encontradas em CLT's discóticos: Colunar discótica e Nemática, formadas entre as fases sólida cristalina e isotrópica40 |

Figura 15 - Ilustração da: (a) estrutura geral de mesofases colunares, onde as moléculas são alinhadas na mesma direção formando colunas. (b) representação da mesofase colunar retangular (Colr) e (c) Figura 16 - Representação da mesofase colestérica, mostrando o passo da hélice o os diretores (n) nas camadas. 42 Figura 17 – Estruturas de CLT's que apresentam mesofase colestérica. Figura 19 - Reação de degradação mostrando a formação de radicais Figura 20 - Reação de degradação mostrando a quebra da ligação C-O. Figura 21 – Diagrama esquemático da metodologia experimental 53 Figura 22 - Ilustração esquemática do protótipo do sensor de Figura 23 - Esquema de montagem do protótipo do sensor de temperatura mostrando a cavidade: (a) vazia; (b) com fundo em cor Figura 24 - Espectros de FTIR do CL original (sem exposição aos Figura 25 - Espectros de FTIR do CL exposto em câmara de radiação Figura 26 - Espectros de FTIR do CL exposto em câmara de radiação Figura 27 – Espectros de FTIR do CL exposto em câmara térmica sob Figura 28 – Espectro de RMN de ¹H, do CL sem exposição (0h). 62 Figura 29 – Espectro de RMN de ¹H do CL exposto em câmara de radiação UV-A com refrigeração por 1000 h......63 Figura 30 – Espectro de RMN de ¹H do CL exposto em câmara de radiação UV-A e UV-B sem refrigeração por 1000 h......63

| Figura 31 – Espectro de RMN de ¹ H do CL exposto em câmara térmica sob 50 °C por 1000 h64 |
|---|
| Figura 32 - Espectros UV-Vis do CL (solução de CH ₂ Cl ₂ 9,5x10 ⁻³ M) exposto em câmara de radiação UV-A com refrigeração conforme o tempo de exposição |
| Figura 33 - Espectros UV-Vis do CL (solução de CH ₂ Cl ₂ 9,5x10 ⁻³ M) exposto em câmara de radiação UV-A e UV-B sem refrigeração conforme o tempo de exposição |
| Figura 34 - Espectros UV-Vis do CL (solução de CH ₂ Cl ₂ 9,5x10 ⁻³ M) exposto em câmara térmica sob 50 °C conforme o tempo de exposição. |
| Figura 35 - Método utilizado para determinação do coeficiente de absortividade (ε) do CL em estudo (solução de CH2Cl2 em diferentes concentrações), mostrando os dados, o gráfico e a equação da reta obtidos |
| Figura 36 – Termograma de DSC do CL original (0h) na 2 ^a corrida de aquecimento-resfriamento |
| Figura 37 – Termograma de DSC do CL exposto em câmara de radiação UV-A com refrigeração por 1000 horas, na 2ª corrida de aquecimento-resfriamento |
| Figura 38 – Termograma de DSC do CL exposto em câmara de radiação UV-A e UV-B sem refrigeração por 1000 horas, na 2 ^a corrida de aquecimento-resfriamento |
| Figura 39 – Termograma de DSC do CL exposto em câmara térmica sob temperatura de 50 °C por 1000 horas, na 2 ^a corrida de aquecimento-resfriamento |
| Figura 40 – Texturas em MOLP do CLT original71 |
| Figura 41 – Texturas em MOLP do CL exposto em câmara de radiação UV-A com refrigeração por 1000 horas71 |
| Figura 42 – Texturas em MOLP do CL exposto em câmara de radiação UV-A e UV-B sem refrigeração por 1000 horas71 |
| Figura 43 – Texturas em MOLP do CL exposto em câmara térmica sob 50 °C por 1000 horas |

Figura 44 - Espectros de FTIR de amostras do filme polimérico expostas sob radiação UV-A com refrigeração segundo o tempo de exposição.. 73

Figura 45 - Espectros de FTIR de amostras do filme polimérico expostas sob radiação UV-A e UV-B sem refrigeração segundo o tempo de Figura 46 - Espectros de FTIR de amostras do filme polimérico expostas em câmara térmica sob 50 °C segundo o tempo de exposição......74 Figura 47 - Espectros UV-Vis do filme polimérico em câmara de Figura 48 - Espectros UV-Vis do filme polimérico em câmara de radiação UV-A e UV-B sem refrigeração segundo tempo de exposição. Figura 49 - Espectros UV-Vis do filme polimérico em câmara térmica Figura 50 - Variação da cor do CL no protótipo do sensor de Figura 51 - Variação da cor do CL em protótipos do sensor de temperatura expostos aos ensaios de degradação por 1000 horas....... 78 Figura 52 - Protótipo em câmara térmica sob temperatura de 78±2 °C: Figura 53 – Sensor de temperatura desenvolvido em conector cunha: (a) em temperatura ambiente; (b) em aquecimento e resfriamento; (c) CL

LISTA DE ESQUEMAS

| Esquema 1 - Início do processo de degradação de materiais orgâni- | cos. |
|---|----------|
| | . 47 |
| Esquema 2 – Propagação e término do processo de degradação materiais orgânicos. | de 48 |

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Energias de ligação para algumas das ligações químicas maisfreqüentes em polímeros comerciais.44

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CDCl₃ - Clorofórmio deuterado

CL – Cristal líquido

CLC - Cristal líquido colestérico

CLE - Cristal líquido esmético

CLL - Cristal líquido liotrópico

CLN - Cristal líquido nemático

CLT – Cristal líquido termotrópico

CMC - Concentração micelar crítica

Col – Fase nemática colunar

Col_H – Fase nemática colunar hexagonal

Col_r – Fase nemática colunar retangular

DSC – Calorimetria diferencial de varredura

FTIR - Infravermelho por Transformada de Fourier

h – hora

HATR- Refletância Total Atenuada Horizontal

Molar – M

MOLP - Microscopia óptica de luz polarizada

N - Mesofase nemática

N* - Fase nemática quiral

N_D-Fase nemática discótica

RMN de ¹H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

Sm - Mesofase esmética

Sm-A – Mesofase esmética A

Sm-B – Mesofase esmética B

Sm-C – Mesofase esmética C

T – Temperatura

TMS - Tetrametilsilano

UV – Ultravioleta

UV-A – Ultravioleta A

UV-B - Ultravioleta B

UV-C – Ultravioleta C

UV-Vis – Ultravioleta e visível

SUMÁRIO

| 1 INTRODUÇÃO | |
|--|-----------------|
| 2 OBJETIVOS | |
| 2.1 OBJETIVO GERAL | |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | |
| 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA | |
| 3.1 CRISTAIS LÍQUIDOS | |
| 3.1.1 Classificação dos cristais líquidos | |
| 3.1.1.1 Cristais líquidos liotrópicos | |
| 3.1.1.2 Cristais líquidos termotrópicos | |
| 3.2 DEGRADAÇÕES FOTOQUÍMICA E TÉRMICA NORGÂNICOS | MATERIAIS 43 |
| 4 METODOLOGIA | 53 |
| 4.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL | 53 |
| 4.1.1 Câmaras térmica e de radiação ultravioleta | 55 |
| 4.1.2 Caracterização dos materiais | |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES | 59 |
| 5.1 CRISTAL LÍQUIDO TERMOCRÔMICO | 59 |
| 5.1.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada | ı de Fourier59 |
| 5.1.2 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio | |
| 5.1.3 Espectroscopia no UV-Visível | |
| 5.1.4 Calorimetria diferencial de varredura | |
| 5.1.5 Microscopia óptica de luz polarizada | 71 |
| 5.2 FILME POLIMÉRICO PARA PROTEÇÃO UV | |
| 5.2.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada | ı de Fourier72 |
| 5.1.2 Espectroscopia no UV-Visível | 75 |
| 5.3 SENSOR DE TEMPERATURA | 77 |

| 6 CONCLUSÃO | 81 |
|-------------|----|
| REFERÊNCIAS | |

1 INTRODUÇÃO

Os sistemas de distribuição de eletricidade contam com diversos componentes, os quais devem permitir a transferência de energia, de forma contínua e sem interrupções. Estes sistemas envolvem conexões elétricas entre circuitos, equipamentos e ramais, os quais desempenham papel importante na passagem de corrente elétrica entre as superficies de contato e também na redução de perdas (BRAUNOVIC, 2006).

Quando há necessidade de se fazer conexões elétricas entre fios e cabos de alumínio e cobre, são utilizados os conectores do tipo cunha. A instalação desses conectores é executada por ferramentas de impacto apropriadas, com detonação de cartuchos de carga explosiva (CELESC, 2006).

Entretanto, o uso inadeguado da ferramenta pode ocasionar defeitos, como mau contato, que refletem em aumento das perdas no sistema elétrico, com ocorrência de constantes interrupcões no energia elétrica e, consequentemente, com a fornecimento de insatisfação dos consumidores. ocorrência de falha А por sobreaquecimento em conexões também pode ser causada por processos de corrosão dos materiais utilizados. Esses fatores interferem na qualidade do serviço prestado pelas concessionárias, que devem atender certos padrões de qualidade e parâmetros estabelecidos pela Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) (ANEEL, 2014), sob pena de pesadas multas (BRAUNOVIC et al, 2006; PELIZZARI et al, 2006; REVIE, 2011).

A maioria das falhas dos sistemas elétricos supracitadas são acompanhadas ou precedidas de fenômenos térmicos. Nesse contexto, a identificação dos pontos quentes em conectores, através do monitoramento da temperatura apresentada por esses materiais, torna-se preponderante para a prestação de bons serviços pelas concessionárias (BRAUNOVIC et al, 2006; PELIZZARI et al, 2006).

Atualmente, a detecção de pontos quentes em conectores é realizada com base em diferentes mecanismos de transmissão de sinal (como sensores de contato, termopares, detectores de resistência à temperatura, termômetros, sensores de infravermelho, termovisores) (LINDQUIST et al, 2005; SUESUT et al, 2011). Porém, elas são limitadas em sua aplicação devido à falta de sensibilidade, seletividade ou portabilidade (SANTOS, 2006).

Novas tecnologias têm sido desenvolvidas e utilizadas no monitoramento e detecção de pontos quentes, onde destaca-se o uso de sensores que utilizam materiais termosensíveis que produzem resposta óptica de fácil visualização (BRAUNOVIC, 1994; FU et al, 2011; SMITH et al, 2001). Neste sentido, a aplicação de sensores de natureza orgânica pode ser uma alternativa, visto que apresentam alteração de cor quando submetidos à variação de temperatura, possibilitando a detecção.

Assim, o presente trabalho visou avaliar a utilização e o comportamento de um cristal líquido termocrômico e de um filme polimérico de proteção para o desenvolvimento de um sensor de temperatura. A aplicação desse sensor foi direcionada a detecção de pontos quentes em conectores tipo cunha, utilizados nas redes de distribuição de energia elétrica.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

• Desenvolver um sensor de temperatura, a base de cristal líquido termocrômico para detecção visual de pontos quentes em conectores de redes de distribuição de energia elétrica.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o efeito da temperatura sobre um cristal líquido termocrômico.
- Avaliar o efeito da radiação UV sobre um cristal líquido termocrômico.
- Avaliar o comportamento de um cristal líquido termocrômico para confecção de um sensor de temperatura.
- Avaliar a aplicação de um filme polimérico como filtro da radiação ultravioleta para proteção do cristal líquido no sensor.
- Desenvolver e avaliar um protótipo de sensor de temperatura para detecção de pontos quentes em conectores tipo cunha do sistema distribuição de energia elétrica.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

As linhas de distribuição de energia elétrica são responsáveis pelo fornecimento de energia em uma cidade/região, conectando os consumidores a uma subestação. Sejam em regiões urbanas ou rurais, os sistemas de distribuição permeiam regiões de forma mais intensa e, por isto, resultam em um maior número de desligamentos do que os verificados em sistemas de transmissão. Fato este que compromete a qualidade do serviço e atendimento dos parâmetros estabelecidos pela ANEEL através da Resolução nº 024/2000 (ANEEL, 2014), a qual contem procedimentos de controle de qualidade sobre o aspecto da continuidade (BELISÁRIO et al, 2003). Portanto, a distribuição de energia elétrica pelas concessionárias deve possuir certos padrões, sob pena de pesadas multas. Em face disso, a necessidade de detecção prévia de pontos de aquecimento, que indicam irregularidade do sistema e possível ponto de falha, se torna importante.

Diversos componentes são utilizados nos sistemas de distribuição de eletricidade, os quais devem permitir a transferência de energia de forma contínua e sem interrupções. São conexões elétricas entre circuitos, equipamentos e ramais, as quais se utilizam conectores que permitem a passagem ininterrupta de corrente elétrica entre as superfícies de contato (BRAUNOVIC et al, 2006). Todos os materiais e equipamentos utilizados nas instalações devem atender às especificações das respectivas normas da ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas (CELESC, 2006). Um componente utilizado é o conector do tipo cunha, constituído de uma cunha e de um elemento C para realizar ligações ou derivações elétricas de condutores, fios ou cabos, de distribuição de energia elétrica (Figura 1).





Fonte: CELESC, 2006.

Os conectores cunha são fabricados em diferentes materiais conforme a derivação a qual será destinado. Conectores cunha para ligações bimetálicas são feitos em liga especial de alumínio compatível para conectar alumínio x alumínio e alumínio x cobre. Conectores cunha em cobre estanhado são compatíveis para conectar alumínio x alumínio, alumínio x cobre e cobre x cobre. Os conectores cunha em cobre são feitos em liga de cobre, para conectar cobre x cobre (CELESC, 2006). Os conectores são mostrados na Figura 2.

Figura 2 – Conectores cunha: (a) de liga especial de alumínio, (b) de liga de cobre e (c) de cobre estanhado.



A instalação dos conectores cunha é executada com ferramentas específicas para tal aplicação, devendo tornar perfeito o contato entre as superficies dos metais envolvidos na conexão. Para os conectores cunha de cobre estanhado, a aplicação é feita por meio de alicates tipo bomba d'água de 12 polegadas (CELESC, 2006). Para os conectores de alumínio ou de cobre são utilizadas ferramentas de impacto com detonação de cartuchos de carga explosiva de espoleta. Os cartuchos podem ser feitos em materiais plásticos ou metálicos, conforme o tipo da ferramenta (CELESC, 2006). Entretanto, tal evento nem sempre é garantido. O uso inadequado das ferramentas ou a escolha incorreta do cartucho de detonação específico para o tipo de conector pode ocasionar defeitos. Esses defeitos refletem em aumento das perdas no sistema elétrico, com ocorrência de constantes interrupções no fornecimento de energia elétrica e, consequentemente, a insatisfação dos consumidores.

Outro fator que contribui para a ocorrência de falha por sobreaquecimento em conexões são os processos de corrosão dos materiais utilizados. O alumínio possui elevada afinidade com o oxigênio atmosférico e forma uma camada passivante de óxido de alumínio na superfície exposta do metal (REVIE, 2011). Associado a isso, a susceptibilidade de corrosão galvânica, o elevado coeficiente de dilatação e tensões mecânicas que promovem fenômenos de fluência e relaxação, podem ocasionar desgaste por fricção na superfície deste metal (BRAUNOVIC, 1994) e, consequente aquecimento.

A evolução dos processos de corrosão ou mau contato produzem calor aumentando da resistência de contato "R" do material. Esse calor decorre da dissipação de potência no conector "P_n" (Equação 1) em função do corrente passante "I". Como essa resistência de contato é diretamente proporcional à resistividade do material, elevações na temperatura aumentam a dissipação de calor, perdas por efeito Joule, podendo ocasionar interrupção no fornecimento de energia (BRAUNOVIC et al, 2006; PELIZZARI et al, 2006).

$$\mathbf{P}_{\mathbf{n}} = \mathbf{R} \cdot \mathbf{I}^2 \tag{1}$$

Considerando-se que a maioria das falhas dos sistemas elétricos supracitadas são acompanhadas ou precedidas de fenômenos térmicos, a identificação de pontos quentes torna-se de grande importância para o setor (BRAUNOVIC et al, 2006; PELIZZARI et al, 2006). Com igual importância, a temperatura torna-se um parâmetro de controle, tendo em vista que pode indicar a condição de funcionamento do sistema elétrico.

Atualmente, a identificação dos pontos quentes em conectores de rede de distribuição de energia elétrica é realizada por monitoramento, através de medições diretas e indiretas da temperatura, e manutenção preventiva. No entanto, a taxa de degradação dos conectores de energia utilizados em campo, que evidenciam a evolução de fenômenos térmicos, não pode ser predita, o que torna difícil a programação do tempo de manutenção. As medições diretas são realizadas com o uso de sensores de contato, termopares, detectores de resistência à temperatura e termômetros, que coletam e transportam os dados para um centro de aquisição e processamento, sendo necessário o uso de extensa fiação (BRAUNOVIC et al, 2006), equipamentos, softwares e pessoal especializado.

O método indireto de medição é realizado com o uso de sensores de infravermelho, denominados de termovisores (LINDQUIST et al, 2005; SUESUT et al, 2011). Porém, esse método apresenta limitações que podem induzir a um diagnóstico incorreto ou, até mesmo, incapacitar a detecção do defeito. Como os termovisores medem a radiação emitida, a utilização de um valor inadequado de emissividade, parâmetro necessário a ser informado pelo operador, a variação de corrente de carga do equipamento inspecionado e componentes de pequena dimensão a grandes distâncias são difíceis de serem inspecionados (SANTOS, 2006). Além disso, o termovisor é um equipamento de alto custo e que exige manuseio e interpretação dos dados por pessoal especializado.

Diante dessas considerações, torna-se fundamental o desenvolvimento de tecnologias que permitam um monitoramento contínuo das conexões em redes de distribuição de energia elétrica, a fim de facilitar a identificação de pontos quentes e consequentes falhas e interrupções no fornecimento de energia. Dentre as novas tecnologias usadas no monitoramento de pontos quentes, destaca-se o uso de sensores de resposta óptica.

Por definição, sensor é o termo empregado para designar dispositivos sensíveis a alguma forma de energia, que pode ser luminosa, térmica, cinética, entre outros, relacionando informações sobre uma grandeza que precisa ser medida, como: temperatura, pressão, velocidade, corrente elétrica, aceleração, posição ou outra (THOMAZINI & ALBUQUERQUE, 2009). Dessa forma, pode-se entender que um sensor é um conversor de energia. A transferência de energia ocorre a partir do objeto de medição para o sensor, que por sua vez, transforma e transmite a informação também em forma de energia (FRADEN, 2010). Em curtas palavras, um sensor é um dispositivo que recebe e responde a um sinal ou estímulo (FRADEN, 2010). Baseado nessas definições a Figura 3 ilustra o fluxo de funcionamento de um sensor.

Figura 3 – Ilustração do fluxo de funcionamento de um sensor.



Fonte: O autor.

Quando um sensor de temperatura está em contato com um objeto aquecido, ocorre transferência de calor por condução e um elemento de detecção aquece (FRADEN, 2010) e transmite a informação sob a forma de um sinal de saída. Um sensor pode ser construído com uma extensa variedade de materiais e empregar diversas técnicas de detecção e de resposta. O uso de materiais termosensíveis, que apresentam fenômenos crômicos, mudança de coloração, tem sido uma das opções (SMITH et al, 2001). Esses materiais facilitam a identificação visual, sem o uso de equipamentos de alto custo (BRAUNOVIC, 1994; FU et al, 2011) e pessoal especializado. Dentre esses materiais, os cristais líquidos são amplamente utilizados, pois respondem facilmente à mudanças de temperatura (BROWN, 2005; FU et al, 2011) e, assim, possibilitam estimar a temperatura (BRAUNOVIC, 1994; FU et al, 2011).

3.1 CRISTAIS LÍQUIDOS

Os cristais líquidos (CL's) são substâncias orgânicas que não apresentam uma simples transição entre as fases cristalina e isotrópica. Estes materiais apresentam fases intermediárias denominadas líquidocristalinas ou mesofases, e suas moléculas constituintes são denominadas mesógenos. São caracterizados por apresentarem um grau de ordem molecular intermediário entre a ordem posicional e orientacional de longo alcance dos sólidos cristalinos e a desordem posicional de longo alcance e a fluidez dos líquidos isotrópicos.

Em um sólido cristalino, as unidades de fase (íons, moléculas) estão em um arranjo ordenado em três dimensões, ou seja, possuem uma orientação e uma posição dentro de uma célula unitária de longo alcance. Os sólidos são frequentemente anisotrópicos, suas propriedades variam conforme a direção. Em um líquido isotrópico as unidades perdem tal arranjo e se encontram aleatoriamente dispersas no espaço, com propriedades ópticas, elétricas e magnéticas, invariáveis (ECCHER, 2010; FRIZON, 2012). Tem-se, então, que o grau de desordem aumenta com o aumento da temperatura (ECCHER, 2010; FRIZON, 2015). A Figura 4 apresenta uma representação da ordem molecular nas fases cristal, cristal líquido e líquido isotrópico em função da temperatura.

Figura 4 – Representação da ordem molecular nas fases: cristal, cristal líquido, líquido isotrópico.



Fonte: Adaptado de CRISTIANO, 2008.

Os créditos para a descoberta dos cristais líquidos são atribuídos ao botânico austríaco Friedrich Reinitzer. Quando ele investigava a função do colesterol nas plantas, observou que o benzoato de colesterila, que é sólido em temperatura ambiente, apresentava dois pontos de fusão quando aquecido. O primeiro ponto de fusão ocorria a 145,5 °C e dava origem a um fluido turvo e viscoso. O segundo ponto de fusão ocorria a 178,5 °C e um fluido transparente e menos viscoso podia ser observado (GOODBY, 1998; VASCONCELOS, 2006).

Conhecendo os trabalhos do físico alemão Otto Lehmann, que construiu um microscópio que permitia controlar as pequenas variações de temperatura, Reinitzer enviou amostras para que Lehmann as observasse. Lehmann verificou que as substâncias apresentavam uma forma amorfa antes de cristalizar e conjecturou que esse fenômeno estava relacionado de alguma forma com a transição da fase líquida para a fase sólida. Tanto Reinitzer quanto Lehmann obtiveram os mesmos resultados e identificaram um novo estado de agregação da matéria, a fase líquido-cristalina ou mesofase (VASCONCELOS, 2006).

Outros experimentos realizados com derivados do colesterol revelaram que tais compostos apresentavam cores diferentes quando resfriados (COLLINGS, 2002). Lehmann descobriu que na mesofase líquido-cristalina. 0 material apresentava dupla refração (birrefringência) como alguns cristais uniaxiais conhecidos. Em 1907, o químico alemão Daniel Vorlander produziu importante contribuição quando sintetizou e identificou muitos compostos líquido-cristalinos (JESUS, 2009). Em particular, Vorlander foi o primeiro a perceber que um único composto poderia apresentar mais de uma fase líquidocristalina (VASCONCELOS, 2006). Além disso, ele identificou que a forma linear alongada das moléculas parecia ser determinante para que os compostos apresentassem estados líquido-cristalinos. Em 1922, Georges Freidel descreveu e organizou as diferentes fases líquidocristalinas na forma que são conhecidas hoje (CRAWFORD, 1997): nemáticas, esméticas ou colestéricas.

Somente por volta dos anos 60 os avanços nesta área foram mais significativos devidos aos trabalhos inovadores de James Ferguson e Ted Ray Taylor. Eles apresentaram uma interessante aplicação para os cristais líquidos como indicadores de temperatura, utilizando derivados colestéricos. Em 1966/67 a *Radio Corporation of America* (RCA) fez a primeira demonstração prática da aplicação de cristais líquidos em mostradores ópticos. Mas foi em 1968 que surgiu o interesse da comunidade científica sobre o potencial destes materiais em aplicações como dispositivos eletro-ópticos (GOODBY, 1998; VASCONCELOS, 2006).

A primeira patente de mostrador líquido-cristalino foi criada no início dos anos de 1970, por Martin Sdhadt e Wolfgang Helfrich. Foi então que surgiram vários equipamentos eletrônicos como relógios e calculadoras com displays pequenos. No final da década de 1980, mostradores de cristais líquidos de maior tamanho, como televisores foram desenvolvidos (DEMUS, 1998; GOODBY, 1998; VASCONCELOS, 2006). Atualmente, os cristais líquidos possuem ampla aplicação tecnológica, utilizados como sensores de temperatura, dispositivos como relógios digitais, calculadoras, computadores e são de grande interesse científico.

3.1.1 Classificação dos cristais líquidos

Necessariamente a formação das propriedades líquido-cristalinas, ou propriedades mesomórficas, podem ser atribuídas a elementos fundamentais na constituição química como: anisotropia geométrica, interações dipolo-dipolo e moléculas altamente polarizáveis ou, ainda, em função de diferentes parâmetros físicos (pressão, temperatura, concentração). Cada um desses parâmetros tem maior ou menor influência nas transições das fases (BLINOV, 2011; CABRAL 2013). Assim, diferentes critérios podem ser selecionados para a classificação dos cristais líquidos. A seguir são mostrados os critérios mais comumente adotados na literatura.

Os cristais líquidos podem ser classificados em relação ao método de formação, à forma geométrica de seus constituintes, quanto à ordem orientacional e posicional apresentada por eles. Quanto à estrutura, são classificados em convencionais e não convencionais. As estruturas convencionais são divididas em duas classes: calamíticos (forma semelhante a de um bastão) e discóticos (forma semelhante a de um bastão) e discóticos (forma semelhante a de um disco). Os cristais líquidos não convencionais apresentam formas distorcidas dos bastões ou discos, como formas de centro curvado (banana), *bowl-like* (tigela) ou em forma de "V" (DONG et al, 2009; YAMADA et al, 2013).

Os cristais líquidos são subdivididos em duas classes principais, os cristais líquidos termotrópicos (CLT) e os cristais líquidos liotrópicos (CLL). Em cada classe existem parâmetros relevantes que regem a natureza das transições das diversas mesofases apresentadas (FRIZON, 2012; JESUS, 2006). Com relação à ordem orientacional e posicional exibida por seus constituintes, existem várias classes de cristais líquidos, destacando-se as mais comuns: nemáticos (CLN), esméticos (CLE) e colestéricos (CLC) (JESUS, 2006; GENNES, 1993). A Figura 5 apresenta um diagrama esquemático das classificações de CL's mais utilizadas na literatura.





Fonte: O autor.

3.1.1.1 Cristais líquidos liotrópicos

Os cristais líquidos liotrópicos (CLL's) são sistemas químicos compostos por dois ou mais constituintes. São misturas de compostos anfifilicos, os quais possuem na mesma molécula dois grupos que diferem grandemente em suas propriedades de solubilidade, apresentam regiões polares (geralmente iônica) e apolares (em geral longas cadeias alifáticas) (ECCHER, 2010; MOREIRA, 2015). Diferentes fases e arranjos, chamados micelas, são formados quando em contato com diferentes solventes e com a variação da concentração dessas moléculas na solução, ou seja, a fase líquido-cristalina é dependente da concentração do solvente (BECHTOLD, 2005; CHANDRASEKHAR, 1980; DEMUS, 1998; LUK, 2005; MOREIRA, 2015). O solvente mais comumente empregado na preparação de um cristal líquido liotrópico é a água (MOREIRA, 2015) e uma ilustração é mostrada na Figura 6.

34

Figura 6 – Ilustração de CLL's com representação das moléculas anfifilicas solúveis em água e formação de micelas.



Fonte: BECHTOLD, 2005.

Quando uma determinada concentração é alcançada, chamada concentração micelar crítica (CMC), as micelas podem organizar-se em forma esférica (ECCHER, 2010). Nas micelas, cabeças hidrofílicas estão localizadas em permanente contato com solventes polares, enquanto as caudas hidrofóbicas são mantidas no interior das micelas sem contato com o solvente e, mesmo após o aparecimento de micelas, continuam havendo moléculas anfifilicas dispersas na solução, conforme mostrado na Figura 6. Em solventes não-polares estas moléculas formam micelas reversas, ficando a cauda na parte exterior em contato com o solvente e a cabeça polar no interior (BECHTOLD, 2005; MOREIRA, 2015). Aumentando-se a concentração dos monômeros, as micelas podem adquirir forma cilíndrica, como bastões, estruturas discóticas, em forma de discos, ou lamelares (BECHTOLD, 2005; ECCHER, 2010; JESUS, 2009). Algumas estruturas micelares de mesofases liotrópicas estão ilustradas na Figura 7.

Figura 7 – Estruturas micelares de algumas mesofases liotrópicas: (a) esférica, (b) cilíndrica e (c) lamelar.



Fonte: HOLMBERG, 2002.

3.1.1.2 Cristais líquidos termotrópicos

Os cristais líquidos termotrópicos (CLT's) apresentam como parâmetros relevantes nas transições de fase, basicamente a temperatura e em menor grau a pressão. Daí vem o nome termotrópico (BECHTOLD, 2005). O grau de desordem dos constituintes aumenta com o aumento da temperatura, conforme mostra a Figura 8 (BECHTOLD, 2005; GRAY, 1974). Quando as mesofases são observadas tanto no aquecimento quanto no resfriamento recebem o nome de enantiotrópicas e quando surgem somente durante o resfriamento, formando-se em temperaturas inferiores ao ponto de chamadas fusão são de monotrópicas (FRIZON. 2012· VASCONCELOS, 2006).

Figura 8 – Ilustração das mesofases líquido-cristalinas, aumentando o grau de desordem com o aumento da temperatura.



Fonte: Adaptado de BECHTOLD, 2005.

A classificação dos CLT's se deve à estrutura molecular de seus constituintes, que apresentam relação geométrica com elevada anisometria, e que é determinante para a formação de mesofases termotrópicas. De acordo com a mesofase formada, os CLT's convencionais são então, classificados em dois grandes grupos: os calamíticos e os discóticos. Na Figura 9 (a) apresenta-se um exemplo de CLT calamítico, com forma linear alongada, semelhante a de um bastão e em (b) sua geometria com dimensões no eixo X muito maior em relação as dos eixos Y e Z (CABRAL, 2013; CRISTIANO, 2008; DADMUN, 1998; FRIZON, 2012; MOREIRA, 2015).




Fonte: (a) YANG, 2006 e (b) CABRAL, 2013.

Existe um grande número de cristais líquidos calmíticos com combinações diferentes de unidades que lhes conferem diferentes propriedades físico-químicas e aplicações tecnológicas específicas. Neste tipo de composto, é necessária rigidez molecular para que seja mantida a forma alongada, permitindo interações que favoreçam o alinhamento molecular. Entretanto, certa flexibilidade é necessária, visando manter o ponto de fusão baixo e estabilizar o alinhamento molecular dentro da estrutura da mesofase (FRIZON, 2012; VASCONCELOS, 2006). A Figura 10 mostra um modelo geral ilustrativo da estrutura de uma molécula de cristal líquido calamítico.

Figura 10 – Representação ilustrativa da estrutura de uma molécula de um cristal líquido calamítico. A e B: núcleos rígidos; C: grupos conectores; X e Y: grupos terminais; L: grupos laterais.



Fonte: CABRAL, 2013.

As moléculas de CLT's calamíticos são, em geral, constituídas de núcleos rígidos centrais, altamente polarizáveis e determinantes da estrutura na forma de bastão, representadas por "A" e "B" (na Figura 10) formadas frequentemente por anéis aromáticos, heteroaromáticos, cíclicos ou heterocíclicos. Estes grupos rígidos podem ser interligados através de grupos conectores, representados por "C" na Figura 10, que

são basicamente grupos funcionais imina, amida, azo, éster, acetileno, diacetileno ou mesmo ligados diretamente sem grupos conectores. Os grupos conectores geralmente contêm ligações múltiplas, fazendo com que a livre rotação seja restrita, conservando a rigidez e a linearidade da molécula. Os grupos terminais, representados por "X" e "Y" na Figura 10, podem ser cadeias alifáticas, como aquil, alcóxi, ou grupos compactos como nitrila, nitro, ciano ou halogênios, dando maior ou menor mobilidade e polaridade à molécula. A introdução de grupo lateral "L", na Figura 10, ciano, flúor ou nitro, tem como objetivo alterar a interação molecular, pois confere aumento na largura molecular, podendo diminuir o ponto de fusão e alterar o comportamento mesomórfico (CRISTIANO, 2008; CABRAL, 2013; FRIZON, 2012; RAMPON, 2009).

A geometria dos CLT's calamíticos, cujo eixo de simetria se orienta segundo uma direção espacial, permite mostrar uma ou mais fases adicionais em intervalos de temperaturas. As variedades de fases mais comumente encontradas nos CLT's calamíticos são as esmética-C (Sm-C), esmética-A (Sm-A) e nemática (N) (FRIZON, 2012), formadas entre as fases sólida cristalina e isotrópica (Figura 11).

Figura 11 – Ilustração das mesofases mais comumente encontradas em CLT's calamíticos, formadas entre as fases sólida cristalina e isotrópica.



Temperatura

Fonte: Adaptado de YANG, 2006.

Com o aumento da temperatura, as moléculas dos CLT's apresentam perda na ordem posicional e orientacional, característica de suas mesofases, chegando ao estado líquido isotrópico. Com a diminuição da temperatura, o material retorna para certa organização, podendo formar uma fase nemática (N). Essa fase é composta por moléculas com fracas interações laterais que apresentam ordem de orientação de longo alcance, com longos eixos moleculares alinhados em média em uma direção preferencial (ao longo do diretor n), paralelos entre si, mas ainda sem ordem posicional ou ordem de curto alcance (BECHTOLD, 2005, FRIZON, 2012; YANG, 2006). É a menos ordenada de todas as mesofases calamíticas. Os CLT's podem apresentar duas fases nemáticas de acordo com a simetria da molécula utilizada: nemática calamítica ou cilíndrica (N_c), no caso de uma molécula alongada ou nemática discótica (N_D), no caso de uma molécula achatada (em forma de disco) (FRIZON, 2012).

As fases esméticas dos CLT's calamíticos são caracterizadas por apresentarem uma ordem posicional ao longo de uma dimensão, onde as moléculas estão organizadas em camadas periódicas, com ordem orientacional bem definida no interior das camadas, o que difere as fases esméticas entre si. Existem vários tipos de fases esméticas e são designadas e diferenciadas pelas letras que vão de **A** a **K**, sendo as esmética-A e a esmética-B as mais encontradas na literatura. Na fase esmética-A as moléculas estão orientadas com seu eixo de simetria normal (n) ao plano das camadas (Figura 12 a). Na fase esmética-C, a orientação média das moléculas está inclinada com um ângulo θ em relação à normal (n), como mostrada na Figura 12 (b) (BECHTOLD, 2005, FRIZON, 2012; YANG, 2006). Ainda há a fase esmética-B, que por alguns autores é considerada como uma fase cristalina, por apresentar ordem posicional em três dimensões (BECHTOLD, 2005).

Figura 12 - Representação das mesofases esméticas: (a) esmética-A, (b) esmética-C



Fonte: BECHTOLD, 2005.

Na outra classe de CLT's ocorre formação do mesógeno discótico, cujo nome é devido a sua geometria se assemelhar a forma de um disco. Suas dimensões nos eixos X e Y apresentam-se muito maiores que as do eixo Z (MOREIRA, 2015). Os mesógenos discóticos consistem de núcleos rígidos planos (geralmente aromáticos) ligados à

cadeias alquílicas flexíveis periféricas que proporcionam fluidez. Na Figura 13 (a) e (b) é ilustrada uma molécula discótica e sua geometria, respectivamente.

Figura 13 – Cristal líquido discótico: (a) estrutura molecular e (b) geometria



Fonte: (a) Adaptado de YANG, 2006 e (b) CABRAL, 2013.

O comportamento térmico dos CLT's discóticos é semelhante ao dos calamíticos, diferindo somente os arranjos estruturais das mesofases, devido à diferença de forma entre eles. (FRIZON, 2012; MOREIRA, 2015). Com o decréscimo da temperatura os CLT's discóticos podem formar a fase nemática (N_D) e/ou a fase colunar (Col) (YANG, 2006) mais ordenada, as quais estão ilustradas na Figura 14 em relação às fases sólida e isotrópica.

Figura 14 – Ilustração das mesofases mais comumente encontradas em CLT's discóticos: Colunar discótica e Nemática, formadas entre as fases sólida cristalina e isotrópica.



Temperatura

Fonte: Adaptado de YANG, 2006.

Na fase nemática discótica (N_D) , as moléculas estão aleatoriamente posicionadas como em muitos líquidos. Exibem apenas ordem orientacional com moléculas alinhadas em média com o eixo diretor n, mas não apresentam formação em camadas.

A fase colunar é mais comumente encontrada nos CLT's discóticos, exibindo ordenamento orientacional e posicional. Apresenta um arranjo geométrico seguindo uma configuração colunar bidimensional, propiciada pelos núcleos em forma de disco que tendem a empilharem-se em colunas. Essa fase pode ainda ser subdividida de acordo com o arranjo das colunas dentro de vértices em mesofase colunar retangular (Colr) e colunar hexagonal (Colh) (CRISTIANO, 2008; FRIZON, 2012; MOREIRA, 2015) (Figura 15).

Figura 15 - Ilustração da: (a) estrutura geral de mesofases colunares, onde as moléculas são alinhadas na mesma direção formando colunas,

(b) representação da mesofase colunar retangular (Colr) e (c) representação da mesofase colunar hexagonal (Colh).



Fonte: Adaptado de MOREIRA, 2015.

Os cristais líquidos termotrópicos podem ainda apresentar mesofase colestérica, uma espécie de mesofase nemática composta por moléculas opticamente ativas, também chamada de mesofase nemática quiral (N*). Apresentam mudança de cor em função da temperatura e por isso, os cristais líquidos que apresentam essa mesofase, também são chamados de termocrômicos (BECHTOLD, 2005; FRIZON, 2012).

Assim como nos nemáticos, as moléculas na mesofase colestérica apresentam uma direção preferencial média de orientação dada pelo diretor (n). Pode-se imaginar uma sucessão de "camadas" da mesofase nemática, onde o diretor (n) de uma camada individual é levemente torcido em relação ao diretor da camada adjacente. Esta mudança gradual do diretor é constante de "camada a camada" e faz com que ele descreva, ao longo do espaço, uma rotação como a de uma hélice, apresentando assim ordenamento helicoidal das moléculas constituintes da fase (Figura 16). As moléculas assim empacotadas são chamadas de moléculas quirais (ECCHER, 2010; ELY et al, 2007; FRIZON, 2012).





Fonte: (a) FRIZON, 2012 e (b) Adaptado de BECHTOLD, 2005.

A estrutura helicoidal resultante pode ser descrita por um vetor unitário (z) e o passo da hélice (p) de uma estrutura é definido pela distância que é necessária à rotação de "n" para completar um ângulo de 360° em torno de z, conforme mostrado na Figura 16 (a) e (b) (ECCHER, 2010; FRIZON, 2012; MEIER, 1975). Uma vez que os eixos longitudinais das moléculas orientam-se ao longo de uma direção comum, os índices de refração, paralelos e perpendiculares ao eixo normal, são diferentes (YANG, 2006) e apresentam uma reflexão seletiva da luz em resposta às mudanças de temperatura. Esse fato está relacionado com o tamanho do passo da hélice, que é muito sensível as variações da temperatura (BECHTOLD, 2005). O tamanho do passo é da ordem de algumas dezenas de angstroms, tendo, portanto, a mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda do espectro eletromagnético visível (JESUS, 2009). O passo da hélice também pode ser sensível à ação mecânica, campos elétricos ou campos magnéticos. Estruturas de cristais líquidos que apresentam mesofase colestérica são mostradas na Figura 17.

Figura 17 – Estruturas de CLT's que apresentam mesofase colestérica.



Fonte: ELY et al. 2007.

colesterila

3.2 DEGRADAÇÕES FOTOQUÍMICA E TÉRMICA MATERIAIS ORGÂNICOS

colesterila

A utilização de CLT's colestéricos em pesquisas e aplicações comerciais cresce a cada ano devido às suas propriedades ópticas sensíveis à temperatura. Por apresentarem reflexão seletiva da luz em função da temperatura, habilidade de mudança de coloração, essas substâncias têm sido utilizadas como sensores de temperatura (BECHTOLD, 2005).

Para a identificação de pontos quentes em conectores de redes de distribuição de energia, esses sensores estarão expostos sob radiação solar quando em serviço e, essa exposição, pode inferir degradação ao material. A degradação pode ocorrer devido à energia térmica e à energia da radiação ultravioleta (UV) incidentes. Portanto, torna-se importante o estudo sobre das degradações fotoquímica e térmica em materiais orgânicos.

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

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

exemplos das faixas de energias das ligações químicas mais comuns em materiais comerciais são mostrados na Tabela 1.

| Tipo de ligação | Energia de ligação / kJ mol ⁻¹ |
|-----------------|---|
| C-H primário | 432 |
| C-H secundário | 410 |
| C-H terciário | 390 |
| C-H aromático | 460 |
| C-F | 486 |
| C-Cl | 340 |
| C-Br | 285 |
| C-I | 214 |
| C-C | 348 |
| C=C | 612 |
| C≡C | 838 |
| C≡N | 893 |
| C-0 | 419 |
| 0-C0 | 461 |
| C=O aldeído | 742 |
| C=O cetona | 746 |
| C=O éster | 750 |
| C=O amida | 750 |
| S-S | 226 |
| 0-0 | 136 |
| О-Н | 465 |
| N-CO | 360 |

Tabela 1- Energias de ligação para algumas das ligações químicas mais freqüentes em polímeros comerciais.

Fonte: PAOLI, 2008.

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

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

Em fotodegradação, a cisão de ligação química ocorre por reação fotoquímica chamada fotólise. A cisão é causada por absorção de energia luminosa correspondente a uma transição eletrônica ou por transferência de energia de um sensibilizador em seu estado excitado (PAOLI, 2008; SINGH & SHARMA, 2008). A composição da radiação solar que atinge a superfície da Terra seja constituída, principalmente de radiação na faixa de comprimentos de onda do visível, do infravermelho e do ultravioleta (Figura 18) (FRAGATA et al. 2010). A radiação ultravioleta é dividida em três sub-regiões: ultravioleta A (UV-A) compreendida entre 320 e 400 nm, ultravioleta B (UV-B) entre 280 e 320 nm e ultravioleta C (UV-C) entre 100 e 280 nm.



Figura 18 – Distribuição espectral da radiação solar.

Fonte: FRAGATA et al, 2010.

As faixas de comprimentos de onda das radiações que atingem a superfície terrestre apresentam valores de energia e irradiância equivalentes. A irradiância é definida como sendo a grandeza que quantifica o fluxo de radiação que atinge a superfície terrestre, dividido pela área exposta a esta radiação (OKUNO, 2005). A Tabela 2 apresenta esses valores, bem como a distribuição percentual de cada uma das faixas de comprimento de onda presentes no espectro solar (FRAGATA et al, 2010).

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

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

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

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

Apesar de o Sol emitir radiação em uma ampla faixa de comprimentos de onda, aquela responsável pelos processos fotoquímicos de materiais orgânicos é a radiação ultravioleta compreendida entre 280 e 400 nm (FRAGATA et al, 2010; RANBY, 1989). Por esse motivo, muitos ensaios fotodegradativos são conduzidos em câmaras que utilizam lâmpadas fluorescentes que emitem radiação no espectro característico da região do UV-B (280 a 315nm) e do UV-A (315 a 400nm) (FRAGATA et al, 2010). Ainda, outro motivo se deve ao

fato de ser possível encontrar na literatura, autores que relatam que toda a radiação UV-C é bloqueada pela camada de ozônio (GAO et al, 2010; TERAMOTO, 2013).

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

Materiais orgânicos obtidos por reações de condensação, como poliésteres ou policarbonatos, são mais susceptíveis à hidrólise, porém eles também podem sofrer cisão homolítica das ligações covalentes C-H, C-C ou C-O, tanto por efeito de termólise quanto por fotólise, resultando na formação de radicais livres (representado por R_i · no Esquema 1). Uma vez iniciada a degradação, na presença de oxigênio, iniciará também um processo auto-catalítico de oxidação. (PAOLI, 2008; SINGH & SHARMA, 2008), conforme Esquema 1.

Esquema 1 – Início do processo de degradação de materiais orgânicos.



Fonte: Adaptado de SINGH & SHARMA, 2008.

A auto-oxidação é um processo auto-catalítico e, obviamente, só ocorre na presença de O₂. A molécula do oxigênio é uma espécie química altamente reativa, pois possui dois elétrons desemparelhados em um orbital de sua camada mais externa, chamado de orbital antiligante. Assim, espera-se que o oxigênio reaja espontaneamente e muito rapidamente com um radical alquila livre, como exemplificado anteriormente, formando o primeiro radical peroxila (PAOLI, 2008).

Na etapa de propagação, o macroradical peroxila (representado por ROO· no Esquema 1 e 2) reagirá com outra cadeia ou outro segmento da mesma cadeia carbônica, abstraindo um hidrogênio, formando um hidroperóxido e um novo macroradical alquila. A energia da ligação O-O do hidroperóxido é muito baixa e, por isso, ocorre cisão homolítica dessa ligação, tanto por termólise quanto por fotólise, formando dois radicais, um alcoxila e uma hidroxila (ROOH \rightarrow RO· + ·OH). O radical alcoxila poderá abstrair um hidrogênio de outra cadeia polimérica gerando outro macroradical alquila e um grupo álcool. O radical hidroxila pode reagir de diversas maneiras, por exemplo, por abstração de hidrogênio, cisão da cadeia, rearranjo ou também reagir com outra cadeia carbônica gerando água e um outro macroradical alquila (representado por R' no Esquema 1 e 2) (BATISTA, 2004; PAOLI, 2008; RANBY, 1989; SINGH & SHARMA, 2008). Uma vez formado o radical peroxila inicial, a reação se propaga formando os produtos usuais da oxidação: grupos carbonila, carboxila, alcoóis (Esquema 2).

Esquema 2 – Propagação e término do processo de degradação de materiais orgânicos.



Fonte: Adaptado de SINGH & SHARMA, 2008.

Embora cada poliéster tenha seu próprio mecanismo de degradação, de um modo geral, as energias das ligações C-C na cadeia carbônica sofrerão forte efeito dos grupos químicos em sua vizinhança. Na proximidade com instaurações e de ligação do carbono com heteroátomos, grupos cetona, por exemplo, pode ocorrer deslocamento da energia de ligação para menores valores (PAOLI, 2008) favorecendo a cisão. Quebras diretas das ligações C-H e C-C promovem formação de radicais livres (BOTELHO et al, 2001; FECHINE et al, 2004, PAOLI, 2008, SINGH & SHARMA, 2008). A quebra da ligação C-H no carbono metilênico, gerando um macroradical alquila e um radical H é mostrada da Figura 19 (a) e a quebra da ligação C-C com formação de macroradicais alquilas na Figura 19 (b). Entretanto, quando houver hidrogênios em posição β , a etapa inicial será a quebra da ligação alquil-

oxigênio (C-O) (Figura 20) (GRASSIE & SCOTT, 1985; SINGH & SHARMA, 2008).

Figura 19 - Reação de degradação mostrando a formação de radicais livres pela quebra da ligação C-H e C-C.



Fonte: Adaptado de SINGH & SHARMA, 2008.

Figura 20 - Reação de degradação mostrando a quebra da ligação C-O.



Fonte: Adaptado de SINGH & SHARMA, 2008.

Os grupos químicos mais comuns, presentes nos materiais orgânicos, responsáveis pela absorção de energia luminosa na região do espectro solar são as ligações duplas C=C conjugadas, os anéis aromáticos ou ligações C=O. Essas ligações darão origem ao primeiro estado excitado singleto e, com cruzamento intersistema, geram o estado excitado tripleto. O estado excitado tripleto apresenta tempo de vida mais longo (da ordem de microssegundos) e, por esse motivo, pode iniciar a maioria das reações fotoquímicas (PAOLI, 2008; RANBY, 1989; SINGH & SHARMA, 2008) segundo os processos descritos anteriormente e representados nos Esquemas 1 e 2.

Os processos de degradação de um material podem ser detectados e acompanhados por métodos que fornecem informações sobre mudanças químicas ou físicas. A escolha dos métodos deve ser fortemente dependente às condições de degradação e da propriedade de interesse (WYPYCH, 2015). As respostas quanto à degradação podem ser feitas de forma comparativa a outro material ou ainda comparando ao seu estado natural (anterior ao início dos ensaios de degradação). Existem vários métodos instrumentais usuais para a detecção ou degradação. acompanhamento de processos de como os espectroscópicos e térmicos (WYPYCH, 2015). A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é o método predominante para análise de mudanças na degradação de materiais orgânicos (WYPYCH, 2015). Este método detecta vibrações das ligações atômicas, que são diferentes entre si conforme o tipo de ligação e o componente ligante, informando os grupos funcionais presentes no composto e suas alterações diante de uma amostra padrão (STUART, 2004). Outra abordagem consiste em monitorar uma ou mais bandas de absorção em relação a uma banda que não mude durante o processo de degradação. Assim, aumento ou diminuição de absorção do material, no andamento da degradação, serão detectados e apresentados nos espectros (WYPYCH, 2013).

Outro método espectroscópico utilizado é o de ressonância magnética (RMN), nuclear que pode fornecer informações complementares a outras técnicas, para a confirmação de processos químicos envolvidos com a degradação de um composto. Pode ser usado tanto para distinguir entre várias espécies formadas na degradação e para identificar e quantificar estes, através de alterações estruturais fundamentais sobre o material (WYPYCH, 2013). Mudanças no tempo de relaxação spin-spin, que envolvem a interação entre spins vizinhos e fornecem informações sobre os campos locais vivenciadas pelos núcleos. são detectadas (CHALMERS & MEIER. 2008). Α espectrofotometria ultravioleta (UV-Vis) é uma técnica muito sensível e pode ajudar a resolver uma ampla gama de questões relacionadas com a determinação e o monitoramento da cinética de degradação. Essa técnica pode ser usada para detectar novos cromóforos formados por processo de degradação, acompanhar a permanência de absorvedores de radiação UV ou como técnica complementar para estudar a estabilização de um material orgânico (WYPYCH, 2013).

Dentro os métodos térmicos utilizados, a calorimetria diferencial de varredura (DSC), que é baseada na variação de entalpia do sistema necessária para transformação física, resulta em picos referentes às transições endotérmicas (absorção de energia) ou exotérmicas (liberação de energia) (BODEN, 1998). A intensidade na mudança de entalpia durante a transição de fase revela o tipo de mudança que ocorre em nível de ordem molecular entre as fases. Portanto, uma degradação no material, que promova mudança morfológica alterando a cinética e a termodinâmica das transições de fases, será detectada (CHALMERS & MEIER, 2008). A microscopia óptica de luz polarizada (MOLP),

vinculada a um sistema de aquecimento, é uma técnica essencial para a caracterização de materiais mesogênicos, através de imagens das texturas exibidas pela amostra em determinados intervalos de temperatura (DEMUS, 1978).

4 METODOLOGIA

O cristal líquido (CL) utilizado para o desenvolvimento desse trabalho apresenta o fenômeno de termocromismo. A visualização da alteração da cor apresentada por ele com variação da temperatura e através do desenvolvimento de um sensor nesse trabalho, visa-se a identificação de pontos quentes em conexões elétricas decorrentes de falhas. Assim, foram realizadas avaliações da degradação do cristal líquido frente à radiação ultravioleta e frente ao aquecimento, depositado em placas de petri recobertas com um filme polimérico de proteção UV e em protótipos do sensor, simulando alguns fatores aos quais estarão expostos em serviço. O filme polimérico também foi avaliado sob as mesmas condições. O diagrama esquemático da metodologia utilizada está apresentado na Figura 21.



Cristal líquido

termocrômico

- FTIR

- RMN

UV-Vis

- DSC

- MOLP





Fonte: O autor

4.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O cristal líquido termocrômico utilizado para o desenvolvimento desse trabalho foi fundido em placas de petri, sobre uma chapa

aquecedora, formando uma camada com espessura média de 0,37 mm e após sua solidificação, por resfriamento na própria chapa até a temperatura ambiente, foi recoberto com filme polimérico moldado com soprador térmico.

O filme polimérico foi utilizado para fins de contenção do cristal líquido, quando fluido sob temperatura no desenvolvimento do sensor, e para proteção da radiação UV. O filme polimérico é de procedência comercial, de poliéster laminado e incolor, auto-adesivo, com 0,04 mm de espessura, da marca Insulglass[®]. As amostras foram produzidas nas dimensões 120x30 mm.

Os materiais supracitados foram utilizados para a confecção de protótipos de sensores de temperatura, sendo sua base construída em chapa de alumínio 1090, com 0,4 mm de espessura, cortada nas dimensões 50x50 mm, na qual foi embutida uma cavidade central em formato circular com 300 mm de diâmetro e 2 mm de profundidade. Nessa cavidade foi aplicado carbono proveniente da reação combustão de gás butano (2 $C_4H_{10(g)}$ + 13 $O_{2(g)} \rightarrow 8 CO_{2(g)}$ + 10 $H_2O_{(g)}$ + calor), formando uma camada em cor preta, para fornecer contraste de cor com o cristal líquido depositado posteriormente. Sobre o carbono foi aplicada uma camada de verniz poliuretano bi-componente, acrílico/alifático (WEGTHANE ONA 501, da marca WEG), e curado por 24 horas. A cavidade foi preenchida com cristal líquido, fundido em chapa aquecedora e resfriado até a temperatura ambiente na própria chapa. A superfície do protótipo foi recoberta com o filme polimérico moldado por aquecimento com soprador térmico. As Figuras 22 e 23 ilustram o esquema de montagem do protótipo do sensor de temperatura.







Figura 23 – Esquema de montagem do protótipo do sensor de temperatura mostrando a cavidade: (a) vazia; (b) com fundo em cor preta; (c) com cristal líquido em temperatura ambiente.



Fonte: O autor.

4.1.1 Câmaras térmica e de radiação ultravioleta

A câmara térmica utilizada nesse trabalho foi da marca Biopar Equipamentos Eletrônicos Ltda, modelo S22 SD, do LAFEN/IPARQUE-UNESC. Nessa câmara foram ensaiados o cristal líquido termocrômico depositado em placa de petri e amostras do filme polimérico de proteção sob temperatura de 50 ± 2 °C. Essa temperatura foi utilizada com base nos dados da estação meteorológica da Epagri (EPAGRI, 2015), situada no Iparque/UNESC, da temperatura máxima obtida no ano de 2014. Posteriormente, foi utilizada para ensaiar os protótipos do sensor, sob temperatura de 78 ± 2 °C.

Foram utilizados dois tipos de câmaras de radiação ultravioleta, uma câmara, do LABREPI/IPARQUE-UNESC, com 4 lâmpadas fluorescentes tubulares da marca Glight, 15 W, com duas lâmpadas que emitem radiação UV-A no comprimento de onda 365 nm e as outras duas em UV-B no comprimento de onda 312 nm, com intensidade de radiação 0,435 mW/cm². A câmara não possui dispositivo de refrigeração e o aquecimento promovido pelas lâmpadas atingia temperatura de 45 \pm 2 °C.

A outra câmara contém seis lâmpadas da marca Philips, modelo Actinic BL, que emitem radiação UVA, no comprimento de onda de 330 nm, com intensidade de radiação de 2,01 mW/cm², provida com dispositivo de refrigeração, do GMC/IPARQUE-UNESC.

As medidas de radiação das câmaras foram realizadas instrumento de medição digital de luz ultravioleta (Instrutherm, modelo MRUR-202). A primeira câmara de radiação reproduzia artificialmente a incidência de 144% de UV-A e UV-B e a segunda câmara 824% de UV-A. Os valores correspondentes foram calculados com base nos

dados da Epagri, da estação meteorológica instalada no Iparque /UNESC, referentes aos meses de janeiro a dezembro de 2014 e com média de 13 horas diárias de radiação, (EPAGRI, 2015). O cristal líquido termocrômico depositado em placas de petri, amostras do filme polimérico de proteção e protótipos do sensor foram ensaiados nessas câmaras.

4.1.2 Caracterização dos materiais

As respostas obtidas nos métodos de análise em relação as amostras ensaiadas nos processos de degradação foram realizadas de forma comparativa ao material em seu estado original (sem qualquer exposição aos ensaios de degradação).

A análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier da marca Shimadzu, modelo IRAffinity-1S, do LAPEM/IPARQUE-UNESC, com 20 varreduras e resolução de 2 cm⁻¹. As amostras de cristal líquido original e amostras coletadas das placas de petri ensaiadas sob degradação foram analisadas no modo transmitância em janelas de cloreto de sódio, em números de onda de 4000 a 600 cm⁻¹. As amostras do filme polimérico original e amostras provenientes dos ensaios de degradação foram analisadas por Refletância Total Atenuada Horizontal (HATR) em cristal de seleneto de zinco (ZnSe).

O cristal líquido original e as amostras coletadas das placas de petri, ensaiadas sob degradação por 1000h, foram caracterizadas e comparadas por análises espectroscópicas de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ¹H). Os espectros correspondentes foram obtidos em equipamento Oxford Instruments, do LAPEM/IPARQUE-UNESC, operando em 60 MHz e as amostras foram solubilizadas em clorofórmio deuterado (CDCl₃).

Espectrofotômetro UV-Vis, da marca Shimadzu, modelo UV-1800, do LAPEM/IPARQUE-UNESC, com duplo feixe foi utilizado para análise do cristal líquido original e amostras coletadas das placas de petri ensaiadas sob degradação. As amostras foram analisadas em solução de diclorometano, com concentração de 9,5x10⁻³ Molar (M), utilizando cubetas de quartzo, com caminho óptico de 10 mm como porta amostra, e com varredura de 600 a 200 nm. Essa concentração foi utilizada devido a apresentar as melhores respostas para os ensaios. O filme polimérico foi ensaiado o original e amostras provenientes dos ensaios de degradação, sem *liner*, com varredura de 600 a 200 nm, fixadas diretamente no porta cubetas.

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi realizada em equipamento da TA Instruments, modelo DSC Q20, do IQ/UFRGS, sob fluxo de nitrogênio (70 ml.min⁻¹). Amostras de cristal líquido original e amostras expostas aos ensaios de degradação em placa de petri por 1000 h foram submetidas sob taxa de aquecimento a 10 °C/min de 25°C a 110 °C, mantidas em temperatura constante em 110 °C por 3 minutos, e em seguida resfriadas até 25 °C com a mesma taxa. A segunda corrida de aquecimento e resfriamento foi realizada nos mesmos intervalos de temperatura e sob taxa de 5 °C/min.

As imagens referentes ao cristal líquido original e das amostras coletadas de placas de petri expostas aos ensaios de degradação foram obtidas por Microscópio Óptico de Luz Polarizada (MOLP) da marca Zeiss, modelo Z1, do LAPEM/IPARQUE-UNESC, com ampliações de 20X. As amostras foram submetidas a taxa de aquecimento a 5 °C/min, de 20 a 110 °C, e resfriadas até 20°C, mantendo-se essa taxa.

Avaliações visuais das mudanças de cor apresentadas pelo CL no protótipo do sensor foram realizadas em chapa aquecedora, tanto em aquecimento quanto em resfriamento, com temperatura monitorada por termômetro de infravermelho. A estabilidade de manutenção da cor do CL no protótipo foi avaliada visualmente em câmara térmica, do LAFEN/IPARQUE-UNESC sob temperatura constante de 78 °C.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 CRISTAL LÍQUIDO TERMOCRÔMICO

5.1.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

O cristal líquido termocrômico em estudo (CL) foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), em janela de cloreto de sódio, no modo transmitância (Figura 24). As amostras expostas aos ensaios de degradação foram monitoradas por essa técnica até decorridas 1000 h de ensaio. Os espectros correspondentes as amostras expostas aos ensaios de degradação são apresentados nas Figuras 25 a 27 para as amostras expostas em câmara de radiação UV-A com refrigeração, em câmara com radiação UV-A e UV-B sem refrigeração e em câmara térmica, respectivamente, após 1000 horas de exposição.

Figura 24 - Espectros de FTIR do CL original (sem exposição aos ensaios de degradação).



Fonte: O autor

Figura 25 - Espectros de FTIR do CL exposto em câmara de radiação UV-A com refrigeração por 1000 h.



Fonte: O autor

Figura 26 - Espectros de FTIR do CL exposto em câmara de radiação UV-A e UV-B sem refrigeração por 1000 h.



Figura 27 – Espectros de FTIR do CL exposto em câmara térmica sob 50 °C por 1000 h.



As bandas características de espectros de FTIR apresentadas pelo CL original, sem exposição aos ensaios de degradação e indicado como (0h), estão em conformidade com a literatura (FRENKEL & MARSH, 1994). Foi observada uma banda intensa situada em 1735 cm⁻¹ correspondente às vibrações de estiramento das ligações de grupos carboxila (C=O). O conjunto de bandas em 2952 a 2852 cm⁻¹ são referentes às vibrações de estiramento das ligações entre carbono e hidrogênio (C-H) alifáticos.

No monitoramento da degradação do CL em estudo, os espectros de FTIR provenientes das amostras das placas de petri expostas sob ensaios de degradação após 1000 h (Figuras 25 a 27), não apresentaram alterações significativas em comparação ao espectro da amostra original (Figura 24). Isso indicou que os grupos químicos das amostras ensaiadas permaneceram inalterados e, portanto, o cristal líquido em estudo apresentou boa estabilidade nas condições a qual foi exposto.

5.1.2 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ¹H) foi utilizada para avaliar a estabilidade da estrutura química do CL termocrômico em estudo, através da comparação dos espectros das amostras expostas frente às condições ensaiadas com a amostra do CL sem exposição.

Os espectros correspondentes a essa técnica foram realizados em um equipamento OXFORD de 60 MHz. Nas Figuras 28 a 31 são apresentados os espectros de RMN de ¹H dos CL's em estado original (sem exposição) e das amostras provenientes das placas de petri expostas sob ensaios de degradação em câmara de radiação UV-A com refrigeração, câmara com radiação UV-A e UV-B sem refrigeração e em câmara térmica, solubilizados em CDCl₃.



Figura 28 – Espectro de RMN de ¹H, do CL sem exposição (0h).

Fonte: O autor



Figura 29 – Espectro de RMN de ¹H do CL exposto em câmara de radiação UV-A com refrigeração por 1000 h.

Figura 30 – Espectro de RMN de ¹H do CL exposto em câmara de radiação UV-A e UV-B sem refrigeração por 1000 h.





Figura 31 – Espectro de RMN de ¹H do CL exposto em câmara térmica sob 50 °C por 1000 h.

Fonte: O autor

No espectro de RMN de ¹H do CL original (Figura 28) pode-se observar um conjunto de sinais de 0,30 até 2,50 ppm (representados por **a** e **b**) com área relativa a 60 hidrogênios, que correspondem a parte alifática. O sinal em 4,59 ppm é referente ao hidrogênio (representado por **c**) vizinho ao átomo de oxigênio da ligação C-O do carbono sp₃ da molécula. Em 5,37 ppm observa-se um sinal que corresponde ao hidrogênio (representado **d**) da dupla ligação no ciclohexeno. Os sinal em 0,0 e 7,25 ppm referem-se aos solventes tetrametilsilano (TMS) e clorofórmio deuterado (CDCl₃) utilizados para a análise.

Comparando-se os sinais apresentados pelos espectros de RMN de ¹H das amostras provenientes das placas de petri do CL exposto aos ensaios de degradação por 1000 h (Figuras 29 a 31) com os sinais do CL original (Figura 28), não foram observadas alterações nos deslocamentos dos sinais referentes aos hidrogênios do CL ou aparecimentos de novos sinais. Esses resultados demonstraram que o material apresentou estabilidade química, mantendo sua estrutura, nas condições ensaiadas.

5.1.3 Espectroscopia no UV-Visível

Espectroscopia no UV-Vis foi utilizada para o acompanhamento do CL em estudo exposto aos ensaios de degradação, comparando-se os resultados com os dados obtidos do CL original, sem exposição (0 h). Os espectros de absorção obtidos tiveram seus dados normalizados para remover as variações sistemáticas das amostras.

A normalização foi aplicada dividindo-se cada medida pelo valor de intensidade máxima das suas absorbâncias. Com esse método, os espectros normalizados apresentam as mesmas intensidades máximas e mesma linha de base.

Os espectros resultantes dessa normalização, do CL original (0 h) e das amostras provenientes do CL das placas de petri (100 a 1000 h), são apresentados nas Figuras 32 a 34 em relação ao tipo de exposição: em câmara de radiação UVA com refrigeração, em câmara de radiação UV-A e UV-B sem refrigeração e em câmara térmica, respectivamente.

Figura 32 - Espectros UV-Vis do CL (solução de CH₂Cl₂ 9,5x10⁻³ M) exposto em câmara de radiação UV-A com refrigeração conforme o tempo de exposição.



Fonte: O autor

Figura 33 - Espectros UV-Vis do CL (solução de CH₂Cl₂ 9,5x10⁻³ M) exposto em câmara de radiação UV-A e UV-B sem refrigeração conforme o tempo de exposição.



Figura 34 - Espectros UV-Vis do CL (solução de $CH_2Cl_2 9,5x10^{-3}$ M) exposto em câmara térmica sob 50 °C conforme o tempo de exposição.



Foi determinado o coeficiente de absortividade molar (ϵ) e o tipo de transição eletrônica correspondente a máxima absorção do CL em estudo, com dados de ensaios em UV-Vis do CL solubilizado em CH₂Cl₂ em diferentes concentrações. Os dados obtidos foram plotados e linearizados (Figura 35).

Figura 35 - Método utilizado para determinação do coeficiente de absortividade (ε) do CL em estudo (solução de CH2Cl2 em diferentes concentrações), mostrando os dados, o gráfico e a equação da reta obtidos



Fonte: O autor

Os espectros de absorção UV-Vis do CL em estudo apresentaram uma banda de absorção máxima em 227 nm com baixo coeficiente de absortividade molar (ε), 81,4 l/mol.cm, que corresponde a uma transição n $\rightarrow \pi^*$ do grupo carbonílico. Nos espectros de absorção das Figuras 32 a 34 não foram observadas alterações significativas das amostras de CL expostas aos ensaios de degradação em comparação com a amostra original (0h).

Os resultados ainda demonstram que a banda de máxima absorção do composto encontra-se na região referente a UV-C e, segundo a literatura, essa radiação não atinge a superfície terrestre, pois é bloqueada pela camada de ozônio (GAO, 2010; TERAMOTO, 2013) ou, quando atinge, apresenta um percentual pequeno (FRAGATA et al, 2010). Fator esse que vem favorecer a utilização do CL em estudo em ambientes externos, como no caso dos sensores de temperatura para identificação de pontos quentes em conectores elétricos.

5.1.4 Calorimetria diferencial de varredura

Nas Figuras 36 a 39 são apresentados os termogramas da segunda corrida dos ensaios de calorimetria diferencial de varredura (DSC) obtidos num processo de aquecimento/resfriamento do CL sob taxa de 5 °C/min e intervalo de 25°C a 110 °C.

Figura 36 – Termograma de DSC do CL original (0h) na 2^a corrida de aquecimento-resfriamento.



Figura 37 – Termograma de DSC do CL exposto em câmara de radiação UV-A com refrigeração por 1000 horas, na 2^a corrida de aquecimentoresfriamento.







Figura 39 – Termograma de DSC do CL exposto em câmara térmica sob temperatura de 50 °C por 1000 horas, na 2ª corrida de aquecimento-resfriamento.



No termograma de DSC do CL original no processo de aquecimento (curva inferior da Figura 36) são observados dois eventos endotérmicos. Um pico mais pronunciado em temperatura mais baixa corresponde à transformação de fase sólida para a mesofase líquida-

cristalina e o segundo pico em temperatura mais alta corresponde à

transformação da mesofase para a fase líquida isotrópica. No processo de resfriamento (curva superior da Figura 36) a partir do isotrópico, são observados dois eventos exotérmicos. O primeiro pico corresponde à transformação da fase isotrópica para a mesofase líquida-cristalina e o segundo pico corresponde à transformação da mesofase líquida-cristalina para a fase sólida. Os valores determinados das temperaturas e das variações de entalpia referentes aos termogramas das Figuras 36 a 39 são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Valores determinados de temperatura (T) e de variação de entalpia (Δ H) em DSC do CL sem exposição e amostras expostas aos ensaios de degradação por 1000 h, 2ª corrida de aquecimento-

| Tipo de exposição | Aquecimento/resfriamento T (°C) (ΔH (J/g)) |
|-------------------|---|
| Sem exposição | Cr 79,45 (46,30) CL 92,46 (0,95) Iso Iso 91,24 (1,11) CL 74,61 (0,49) Cr |
| UV-A | Cr 79,45 (46,34) CL 92,46 (1,09) Iso Iso 91,24 (1,30) CL 74,61 (0,47) Cr |
| UV-A e UV-B | Cr 79,44 (46,98) CL 92,48 (1,11) Iso Iso 91,23 (1,35) CL 74,60 (0,44) Cr |
| Térmica | Cr 79,70 (48,09) CL 92,57 (0,90) Iso Iso 91,13 (1,11) CL 74,41 (0,41) Cr |

resfriamento.

Cr = cristal; CL = mesofase do cristal líquido; Iso = isotrópica

Fonte: O autor

A análise comparativa das curvas de DSC apresentadas nas Figuras 37 a 39 para as amostras expostas aos respectivos ensaios de degradação não revelaram surgimento e/ou desaparecimento de transição de fase em relação ao CL original (Figura 36). Pode-se, portanto, sugerir que não houve formação de novos compostos, demonstrando estabilidade do cristal líquido em relação às condições ensaiadas nesse trabalho.

5.1.5 Microscopia óptica de luz polarizada

As texturas obtidas em microscópio óptico de luz polarizada (MOLP), com aquecimento, do CL original (sem exposição) e das amostras provenientes das placas de petri expostas aos ensaios de degradação são apresentadas nas Figuras 40 a 43.

Figura 40 – Texturas em MOLP do CLT original.



Aquecimento





Resfriamento

Fonte: O autor

Fusão

Figura 41 – Texturas em MOLP do CL exposto em câmara de radiação UV-A com refrigeração por 1000 horas.



Aquecimento



Fusão Fonte: O autor



Resfriamento

Figura 42 – Texturas em MOLP do CL exposto em câmara de radiação UV-A e UV-B sem refrigeração por 1000 horas.



Aquecimento





Resfriamento

Fusão Fonte: O autor Figura 43 – Texturas em MOLP do CL exposto em câmara térmica sob 50 $^{\circ}$ C por 1000 horas.









Resfriamento

Fusão Fonte: O autor

A análise das texturas apresentadas pelas amostras do CL exposto aos ensaios de degradação, provenientes das placas de petri, apresentadas nas Figuras 41 a 43 mostraram que não ocorreram alterações nas temperaturas de transições de fases, formação da mesofase e fusão, quando comparadas à Figura 40 do CL original, sem exposição. Observou-se, também, que nas imagens do composto houve fusão completa do material, o que é indicativo da não ocorrência de produtos de degradação. Portanto, as imagens obtidas com MOLP, indicaram que não ocorreram alterações nas amostras do CL em estudo sob as condições ensaiadas.

Diante dos resultados obtidos nos métodos espectroscópicos e térmicos do CL em estudo e, das considerações apresentadas, a utilização do material em sensor de temperatura torna-se viável, haja vista que apresentou boa estabilidade térmica e química sob as condições de ensaio.

5.2 FILME POLIMÉRICO PARA PROTEÇÃO UV

5.2.1 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

O filme polimérico de proteção em estudo nesse trabalho foi avaliado por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier. As amostras do filme polimérico sem exposição (0 h) e amostras expostas aos ensaios de degradação foram analisadas pelo método HATR.

Os espectros correspondentes a esses ensaios são apresentados nas Figuras 44 a 46: em câmara de radiação UVA, em câmara de radiação UVA e UVB sem refrigeração e em câmara térmica, respectivamente.


Figura 44 - Espectros de FTIR de amostras do filme polimérico expostas sob radiação UV-A com refrigeração segundo o tempo de exposição.

Figura 45 - Espectros de FTIR de amostras do filme polimérico expostas sob radiação UV-A e UV-B sem refrigeração segundo o tempo de



Figura 46 - Espectros de FTIR de amostras do filme polimérico expostas em câmara térmica sob 50 °C segundo o tempo de exposição.



Embora a composição química do filme polimérico não seja totalmente conhecida, pois as informações concedidas pelo fornecedor foram acerca de tratar-se de poliéster, o conjunto de bandas apresentado pelos espectros FTIR-HATR sugere a presença de grupamentos ésteres. A banda em 1726 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento de ligação C=O para grupos ésteres e as múltiplas bandas de absorções em 1250-1050 são atribuídas às vibrações de alongamento de -COO-. A banda intensa em 720 cm⁻¹ é identificada em deformações angulares de CH₂, sugere a presença de polímero à base de éster (NOGUEIRA, 2007).

As bandas apresentadas em 2960, 2930 e 2860 cm⁻¹ são referentes aos estiramentos das ligações C-H de alifáticos, em 1630, 1450 e 1410 cm⁻¹ podem ser referentes aos estiramentos de anel aromático e em 870 cm⁻¹ pode referir-se a deformação da ligação C-H de dois átomos de hidrogênio adjacentes no anel aromático (HOLLAND & HAY, 2002). A banda em 3485 cm⁻¹ de ligação do tipo O-H pode ser referente à presença de umidade durante o ensaio, visto que não foram conduzidos sob atmosfera inerte.

Em análises espectrais de infravermelho em fotodegradação ou termodegradação de poliésteres, estudos reportam a ocorrência de variações das bandas dos espectros das amostras expostas em comparação com amostra não exposta aos ensaios. Demonstram que a intensidade de uma ou mais bandas pode ser diminuída em detrimento ao aumento de outra(s). Também podem ocorrer surgimentos e/ou deslocamentos de bandas indicando alterações nas posições de substituição em anel aromático (BATISTA, 2004; BOTELHO et al, 2001; BRUNO et al, 2008; HOLLAND & HAY, 2002).

75

Os espectros de FTIR do filme polimérico para as amostras expostas aos ensaios de degradação em comparação com a amostra não exposta, não apresentaram qualquer alteração descrita na literatura. Dessa forma, pode-se sugerir que os resultados não indicaram ocorrência de degradação do filme polimérico de proteção nas condições ensaiadas.

5.1.2 Espectroscopia no UV-Visível

Para o acompanhamento da degradação do filme polimérico, as amostras foram ensaiadas em espectroscopia UV-Vis, em transmissão. As Figuras 47 a 49 apresentam os espectros das amostras do filme polimérico original e das amostras ensaiadas conforme o tipo de exposição: em câmara de radiação UV-A, em câmara de radiação UV-A e UV-B sem refrigeração e em câmara térmica, respectivamente.



Figura 48 - Espectros UV-Vis do filme polimérico em câmara de radiação UV-A e UV-B sem refrigeração segundo tempo de exposição.



Figura 49 - Espectros UV-Vis do filme polimérico em câmara térmica sob 50 °C segundo tempo de exposição.



Nos espectros UV-Vis observou-se que na região de 402 nm a transmitância diminui rapidamente de 90% até próximo de 0% na região de 360 nm e se mantém até 200 nm. Nesse contexto, pode-se verificar que o filme polimérico oferece bloqueio da radiação em quase toda a região do ultravioleta, fato que torna interessante sua utilização no sensor como protetor de radiação UV para o CL. Na região do visível a transmissão se mantém em aproximadamente 90%.

Observou-se que as curvas de transmitância das amostras provenientes dos ensaios de degradação são coincidentes com a curva da amostra original (0h). Independentes do tipo de energia incidente e do tempo de exposição, os espectros não apresentaram qualquer alteração nos comprimentos de onda e aumentos ou diminuições de intensidades, o que sugere ausência de processos degradativos no filme polimérico nas condições ensaiadas.

Da análise dos espectros, ainda pode-se verificar que a eficiência de bloqueio da radiação ultravioleta do filme polimérico, devido a inalterabilidade dos espectros nas condições ensaiadas, não foi afetada. Com base nos resultados apresentados para o filme polimérico em estudo, indica-se que esse material poderá ser utilizado na construção do sensor de temperatura, com boa durabilidade e desempenho durante a utilização em campo.

5.3 SENSOR DE TEMPERATURA

O desenvolvimento do protótipo do sensor de temperatura desse trabalho foi descrito e ilustrado no procedimento experimental (item 4.1) e baseou-se no fenômeno de termocromismo apresentado pelo CL em estudo. A variação da cor apresentada pelo CL no protótipo, realizadas em ciclo de aquecimento e resfriamento em chapa, foram avaliadas visualmente. A Figura 50 mostra o resultado desse ensaio.

Figura 50 – Variação da cor do CL no protótipo do sensor de temperatura em ciclo de aquecimento/resfriamento.

Fonte: O autor





80 a 90 °C





T ambiente

Acima de 90 °C

de 90 °C a 80 °C

Observou-se que no aquecimento, ao atingir a temperatura de 80 °C, com a formação da mesofase, o CL apresentou a cor azul e mantevese nessa cor até a temperatura de 90 °C. Na continuidade do aquecimento ocorreram a fusão e a alteração de cor para incolor, o que permitiu a visualização da cor preta aplicada no fundo da cavidade. Assim, o sensor pode ser utilizado para identificar duas condições de temperatura. A cor azul indicativa de temperaturas mais amenas, de 80 a 90 °C, e a cor preta (do fundo), temperaturas mais críticas, acima de 90 °C. Ensaio idêntico foi realizado para os protótipos do sensor de temperatura expostos aos ensaios de degradação por 1000 horas, com os resultados apresentados na Figura 51.

Figura 51 – Variação da cor do CL em protótipos do sensor de temperatura expostos aos ensaios de degradação por 1000 horas.



Fonte: O autor

Os protótipos expostos aos ensaios de degradação, após 1000 h de exposição, apresentaram alterações de cor equivalentes as do

protótipo sem exposição (Figuras 50 e 51). Esse resultado possibilitou avaliar que a exposição dos protótipos nas condições ensaiadas não alterou a característica desejada, alteração de cor, mostrando boa estabilidade do CL em estudo quando aplicado como sensor de temperatura.

A estabilidade da cor azul apresentada pelo cristal líquido no protótipo de sensor de temperatura desenvolvido nesse trabalho foi avaliada em câmara térmica sob temperatura de 78±2 °C e monitorada diariamente. A Figura 52 mostra o protótipo na câmara térmica no início do ensaio e após 1000 h.

Figura 52 - Protótipo em câmara térmica sob temperatura de 78±2 °C: (a) no início do ensaio; (b) após 1000 horas de ensaio.



Fonte: O autor

Durante o período de ensaio, com monitoramento da cor realizado diariamente, verificou-se que a mesma manteve-se inalterada em todo o tempo de exposição (Figura 52). Esse resultado indica que o sensor de temperatura com o cristal líquido sob estudo, apresentará boa estabilidade para a identificação de pontos quentes em conectores, já que a cor é a característica a ser considerada na sua utilização.

Para simular a funcionalidade do sensor de temperatura desenvolvido em condições de serviço, o protótipo foi montado em um conector elétrico do tipo cunha e colocado sobre uma chapa para promover o aquecimento e deixado resfriar na mesma chapa. Nesse ensaio, a avaliação da variação da cor de cor do cristal líquido em estudo foi visual. Na Figura 53 pode ser observado o sensor montado no comportamento ciclo de conector e 0 seu sob um aquecimento/resfriamento.

Figura 53 – Sensor de temperatura desenvolvido em conector cunha: (a) em temperatura ambiente; (b) em aquecimento e resfriamento; (c) CL fundido.



Fonte: O autor

O sensor de temperatura desenvolvido correspondeu ao comportamento desejado durante a simulação do ponto quente no conector do tipo cunha (Figura 53), com fácil visualização da alteração da cor. Esse resultado indicou que a identificação de pontos quentes nos conectores cunha pode ser visualmente percebida, o que é fator determinante para as inspeções, sem a necessidade de uso de equipamentos e pessoal especializados. Outro fator interessante deveuse a concepção do uso de chapa de alumínio como base do sensor de temperatura desenvolvido. Com apenas pequenos ajustes dimensionais, pode-se ampliar as possibilidades de utilização em outros componentes da rede de distribuição de energia elétrica que apresentem aquecimentos inadequados.

6 CONCLUSÃO

O cristal líquido termocrômico e o filme polimérico de proteção tiveram seus comportamentos, frente às condições de degradação ultravioleta e térmica, avaliados para utilização no desenvolvimento de um sensor de temperatura. Os resultados obtidos nos métodos de avaliação espectroscópicos e térmicos demonstraram que não ocorreram alterações nas suas estruturas químicas, na propriedade de alteração de cor do cristal líquido e na capacidade de bloqueio da radiação UV do filme polimérico. Assim, observou-se que, independente do tipo de energia fornecida, térmica ou através de incidência de radiação UV-A e UV-B, não houve indícios de degradação no cristal líquido e no filme polimérico nas condições de ensaio. A estabilidade apresentada por esses materiais apontou viabilidade na utilização em sensor de temperatura.

Os resultados possibilitaram o desenvolvimento de protótipo de sensor de temperatura, construído sobre uma base de chapa de alumínio, com uma cavidade embutida e preenchida em camadas: um fundo em cor preta recoberto com resina e o cristal líquido termocrômico fundido. Por último, a superfície foi recoberta com o filme polimérico de proteção. Os protótipos foram expostos sob ensaios de degradação e tiveram seus comportamentos de mudanças e estabilidade da cor avaliados visualmente. As respostas mostraram estabilidade térmica e frente à radiação ultravioleta do sensor desenvolvido, haja vista que não alterou suas características funcionais, mudança de cor, após os ensaios.

Foi realizada simulação de um ponto quente em um conector do tipo cunha e o protótipo do sensor respondeu conforme desejado, com fácil detecção da cor azul apresentada pelo cristal líquido avaliado.

Diante dos resultados obtidos, o sensor de temperatura desenvolvido mostra-se apto para identificação de pontos quentes em conectores de redes de distribuição de energia elétrica e por longos períodos de tempo em serviço. Destaca-se, ainda, que a facilidade de visualização da cor é preponderante para agilizar as inspeções nesses componentes.

REFERÊNCIAS

ANEEL. AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Resolução Nº 024:** Estabelece as disposições relativas a continuidade da distribuição de energia elétrica às unidades consumidoras. Brasil, Jan. 2000. Disponível: http://www.aneel.gov.br> Acesso em 12 fev. 2014.

BATISTA. Marcos Antonio Jacó. Síntese de poliésteres е caracterização de revestimentos poliéster/melamina anós degradação em intemperismo acelerado. 2004. 150 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Faculdade de Engenharia Ouímica de Lorena. Lorena.

BECHTOLD, Ivan Helmuth. Cristais líquidos: um sistema complexo de simples aplicação. **Revista Brasileira de Ensino Física**, v. 27, n. 3, p. 333-342, 2005.

BELISÁRIO, C. D. A. et al. Continuidade nos serviços de distribuição de energia elétrica. **Conjuntura & Planejamento**, n. 105, p. 36-40, 2003.

BLINOV, Lev M. Structure and property of liquid crystals. Springer Science & Business Media, 2011. 439 p.

BORRELLY, D. F. Estudo comparativo da degradação de poliestireno e poliestireno de alto impacto por envelhecimentos natural e artificial. 2002. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

BOTELHO, Gabriela et al. Studies on thermal and thermo-oxidative degradation of poly(ethylene terephthalate) and poly(butylene terephthalate). **Polymer Degradation and Stability**. v. 74, p. 39-48, 2001.

BRAUNOVIC, Milenko. Aluminium connections: legacies of the past. In: Electrical Contacts, 1994. Proceedings of the Fortieth IEEE Holm Conference on Electrical Contacts. IEEE, 1994, v. 44, p. 1-31. BRAUNOVIC, Milenko; MYSHKIN, Nikolai. K.; KONCHITS, Valery V. Electrical contacts: fundamentals, applications and technology. CRC Press, 2006.

BROWN, T. L. **Química: a ciência central.** 9 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005. 972 p.

BRUNO, Sonia et al. Metodología para estimar la Resistencia al "Weathering" de Material Prepintado. Corrosão e Proteção de Materiais, v. 27, n. 2, 2008.

CABRAL, Marília Gabriela Belarmino. Síntese e estudo das propriedades térmicas e óticas de cristais líquidos contendo o heterociclo 1,2,4-oxadiazol. 2013. 95 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

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

CELESC, Centrais Eletricas de Santa Catarina S.A. **Manual especial: Conector cunha.** Sistema de desenvolvimento de sistemas de distribuição, Subsistema normas e estudos de materiais e equipamentos de distribuição. 2006. 41 p.

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

CHANDRASEKHAR, S. Liquid Crystals. Cambridge University Press, 1980. 342 p.

COLLINGS, P. J. Liquid Crystals. Nature's Delicate Phase of Matter. 2nd ed. New Jersey: Princeton University Press, 2002.

CRAWFORD, Gregory P.; ZUMER, Slobodan. Liquid Crystals in Complex Geometries. London: Zaylor & Francis, 1997.

CRISTIANO, Rodrigo. Materiais moleculares funcionais contendo

N-Heterociclos: Síntese e estudo de suas propriedades ópticas e térmicas. 2008. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pósgraduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

DEMUS, D. et al. Handbook of Liquid Crystals: Fundamentals. v. 1, Weinheim: VCH, 1998.

DEMUS, D., RICHTER, L. Textures of Liquid Crystals. Weinheim: VCH, 1978.

DONG YanMing et al. Disclination and molecular director studies on bowlic columnar nematic phase using mosaic-like morphology decoration method. **Science in China Series B: Chemistry**, v. 52, n. 7, p. 986-999, 2009.

ECCHER, Juliana. Estudo de mesofases líquido-cristalinas através de processamento digital de texturas ópticas. 2010. 133 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

EDGE, M. et al. Identification of luminescent species contributing to the yellowing of poly(ethyleneterephthalate) on degradation. **Polymer**, v. 36, p. 227-234, 1995.

EIDENSCHINK, Rudolf. Liquid crystals: new compounds, new applications. Advanced Materials. v. 1, p. 338-343, 1989.

ELY, Fernando et al. Cristais líquidos colestéricos: a quiralidade revela as suas cores. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1776-1779, 2007.

EPAGRI.Dadoshistóricos.Disponívelem:<</th>http://sol.ciram.sc.gov.br/siscrici/produtos/form_dadosHist.jsp?Dia1=20&Mes1=4&Ano1=2015&Dia2=20&Mes2=5&Ano2=2015&estacao=1043>.Acesso em 12 de fev. 2015.

FECHINE G. J. M. et al. Surface characterization of photodegraded poly(ethylene terephthalate): the effect of ultraviolet absorbers. **Polymer**, v. 45, p. 2303-2308, 2004.

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

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

FRENKEL, Michael; MARSH, K. N. Spectral Data for Steroids. Texas: CRC Press, 1994, 966 p.

FRIED, J. R. Polymer Science and Technology. New Jersey: Prentice Hall, 2003.

FRIZON, Tiago. E. A. Selenetos e disselenetos contendo Nheterociclos ou colesterol: novas classes da materiais funcionais. 2012. 200 f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina.

FU, Wei-Huan et al. All fiber-optic sensing of light using side-polished fiber overlaid with photoresponsive liquid crystals. **Sensors and Actuators B: Chemical,** v. 156, p. 423-427, 2011.

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

GENNES, P. G.; PROST, J. The physics of liquid crystals. Oxford: Clarendon press, 1993. 616 p.

GOODBY, J. et al. Handbook of Liquid Crystals: Low Molecular Weight Liquid Crystals I. v. 2A, New York: Wiley-VCH, 1998.

GRAY, G. W.; WINSOR, P. A. Liquid crystals & plastic crystals. v. 1. Chichester: Horwood, 1974.

GRASSIE N.; SCOTT, G. **Polymer Degradation and Stabilisation.** Cambridge: Cambridge University Press, 1985, 222 p.

HOLLAND, B. J.; HAY, J. N. The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis–Fourier transform infrared spectroscopy. **Polymer**, v. 43, p. 1835-1847, 2002.

HOLMBERG, Krister et al. Surfactants and polymers in aqueous solution. 2nd ed. John Wiley & Sons, 2002.

HUGHES, A. J.; BELL, J. P. Selective degradation of nylon 6,6. I. Description of the degradation technique and preliminary morphological characterization. Journal of Polymer Science: Polymer Physics, v. 16, 201-214 p, 1978.

JOARP Ferragens Elétricas. **Produtos.** Disponível em: http://www.joarp.com.br/ferragens/. Acesso em 15 de fev. 2015.

JESUS, Manoel M. A. de. Caracterização eletro-óptica de uma mistura líquido cristalina, eutética, em diferentes configurações de confinamento. 2009. 202 f. Tese (Doutorado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Maringá, Marringá.

KOPČANSKÝ, P.; et al. Phase Transitions in Liquid Crystal Doped with Magnetic Particles of Different Shapes. International Journal of Thermophysics, v. 32, p. 807-817, 2011.

LINDQUIST, T. M. et al. Estimation of disconnector contact condition for modelling the effect of maintenance and ageing. In: **Power Tech**, **2005 IEEE Russia.** IEEE, 2005, p. 1-7.

LUK, Y. Y. et al. Influence of lyotropic liquid crystals on the ability of antibodies to bind to surface-immobilized antigens. **Chemistry of Materials**, v. 17, p. 4774-4782, 2005.

MEIER, G. et al. Applications of liquid crystals. Crystal Research & Technology, v. 11, 1975.

MOREIRA, Thamires dos S. Síntese e Caracterização das Propriedades Mesomórficas e Óticas de Cristais Líquidos Fotorresponsivos Derivados do Azobenzeno. 2015. 144 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa.

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

NOGUEIRA, Luciano M. Avaliação da aplicabilidade de técnicas MIC/FT-IR/DSC para a caracterização de filmes multicamadas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 2, p. 158-165, 2007.

OGATA, Katsuhiko. Engenharia de Controle Moderno. 4. ed. Rio de Janeiro, LTC, 2003. 824 p.

OJEDA, T. et al. Degradability of linear polyolefins under natural weathering. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, p. 703-707, 2011.

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

PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. Chemkeys, 2008. 221 p.

PASSALACQUA, V. et al. Thermal degradation of poly(butylene terephthalate. **Polymer**, v. 17, p. 1044-1048, 1976.

PELIZZARI, Elisangela et al. Aplicações da termografia como ferramenta de manutenção preditiva em conectores elétricos. CBECimat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Foz do Iguaçu, p. 6315-6325, 2006.

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

RAMPON, Daniel da Silveira. 2009. 127 f. Síntese de Novos Cristais Líquidos Fotoluminescentes Derivados de Selenoésteres. Dissertação (Mestrado em Química), Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegra.

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

REVIE, R. W. Uhlig's Corrosion Handbook. 3rd ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2011. 1296 p.

SANTOS, Laerte dos. Termografia Infravermelha em Subestações de Alta Tensão Desabrigadas. 2006. Dissertação (Mestrado em

Engenharia de Energia), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia da Universidade Federal de Itajubá, Itajubá.

SCHNEIDER, H. A. Thermogravimetric Kinetics of Polymer Degradation: Science or Fiction? **Polymer Engineering and Science**, v. 32, n. 17, p. 1309-1315, 1992.

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

SMITH, C. R et al. Temperature sensing with thermochromic liquid crystals. **Experiments in Fluids**. v. 30, p 190-201, 2001.

STUART, Barbara. Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications. Hoboken: John Wiley & Sons, Ltd, 2004. 203 p.

SUESUT, T; NUNAK N. et al. Emissivity Measurements on Material and Equipment in Electrical Distribution System. 11th ed. International Conference on Control, Automation and Systems (ICCAS), p. 1259-1263, 2011.

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

THOMAZINI, Daniel; ALBUQUERQUE, Pedro U. B. Sensores Industriais: Fundamentos e Aplicações. 4. ed. São Paulo: Érica, 2009. p. 222.

VASCONCELOS, Ursula Bohlke. **Heterotolanos. Desenho, Síntese e Caracterização de Cristais Líquidos Quirais.** 2006. 168 f. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa De Pós-Graduação Em Química, Porto Alegre.

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

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

YAMADA, Kazuhiko et al. Structural analysis of a banana-liquid crystal in the B4 phase by solid-state NMR. The Journal of Physical Chemistry B, v. 117, n. 22, p. 6830-6838, 2013.

YANG, Deng-Ke; WU, Shin-Tson. Fundamentals of Liquid Crystal Devices. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006. 394 p.