

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA
ENGENHARIA**

**MICROESFERAS TERMOCRÔMICAS POTENCIALMENTE
APLICÁVEIS À MANUTENÇÃO PREDITIVA DE
TRANSFORMADORES DE POTÊNCIA**

MAYARA LIMA PERES DE OLIVEIRA

ITAJUBÁ

2022

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA
ENGENHARIA**

MAYARA LIMA PERES DE OLIVEIRA

**MICROESFERAS TERMOCRÔMICAS POTENCIALMENTE
APLICÁVEIS À MANUTENÇÃO PREDITIVA DE
TRANSFORMADORES DE POTÊNCIA**

Defesa de Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia como requisito para a obtenção do título de Doutor em Ciências em Engenharia de Materiais.

Área de Concentração: Não Metais

Orientador: Prof. Dr. Alvaro Antonio Alencar de Queiroz

ITAJUBÁ

2022

AGRADECIMENTOS

Ao Pai criador, por me permitir chegar ao final dessa fase;

Ao meu orientador, Prof.º Dr. Alvaro Antonio Alencar de Queiroz, faltam-me palavras para agradecer toda paciência, sabedoria, compreensão, apoio, ajuda psicológica durante todo período que me orientou.

A todos os professores do programa de pós-graduação de materiais para engenharia da Unifei.

Aos professores, técnicos e bolsistas do LAT-EFEI, pela enorme ajuda e contribuição para o desenvolvimento da minha pesquisa.

À Universidade de São Carlos pela parceria e contribuição para o desenvolvimento e conclusão do meu trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

À minha mãe, meus irmãos e meu esposo por todo apoio, ajuda e incentivo.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	IV
RESUMO	IX
1 INTRODUÇÃO	11
1.1 Objetivo Geral	14
1.2 Objetivos Específicos	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 Transformadores de Potência	15
2.2.1 Núcleo do transformador	17
2.2.2 Sistema de isolamento	18
2.3 Número de transformadores de potência instalados no Brasil.....	20
2.4 Falhas e defeitos em transformadores de potência.....	22
2.5 Métodos utilizados para monitoramento de temperatura em TP.....	23
2.5.1 Termografia ou termovisão.....	23
2.6 Materiais termocrômicos orgânicos e inorgânicos.....	24
2.7 Aplicação de materiais termocrômicos para monitoramento da temperatura	26
2.8 Hopeita ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$) ou fosfato de zinco dopado com cobalto (Co).....	26
3 MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1 Materiais e equipamentos	30
3.2 Síntese das microesferas CoHoM.....	31
3.3 Métodos para estudo das microesferas de CoHoM	34
3.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	34
3.3.2 Estudos das propriedades térmicas.....	35
3.3.3 Caracterização morfológica do CoHoM por MEV	36
3.3.4 Estudo estrutural do CoHoM.....	37
3.3.5 Análise da composição química por espectroscopia de fluorescência de raios X	37
3.4 Preparação do sensor termocrômico	38
3.5 Métodos para estudo óptico dos sensores termocrômicos	39
3.5.1 Caracterizações ópticas por espectroscopia de UV-Vis.....	39
3.5.2 Estudo de cromaticidade.....	39
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1 Espectroscopia na região de infravermelho com Transformada de Fourier	45
4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	49

4.4	Difratometria de raios X.....	51
4.5	Fluorescência de raios X.....	52
4.6	Espectroscopias na região de Ultravioleta visível (UV-Vis).....	53
4.7	Rede neural artificial.....	58
5	CONCLUSÕES.....	62
	APÊNDICE A- PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	63
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64

Lista de Figuras

FIGURA 2-1. TRANSFORMADOR DE POTÊNCIA TRIFÁSICO.....	15
FIGURA 2-2. TRANSFORMADOR MONOFÁSICO COM NÚCLEO DE FERRO.....	16
FIGURA 2-3. CONSTRUÇÃO DO NÚCLEO DE TRANSFORMADOR. (A) NÚCLEO ENVOLVIDO; (B) NÚCLEO ENVOLVENTE.....	17
FIGURA 2-4. EXEMPLO DE FUNCIONAMENTO DE SISTEMA DE ISOLAMENTO DE UM TRANSFORMADOR DE POTÊNCIA.	18
FIGURA 2-5. GRÁFICO DE CAPACIDADE ENERGÉTICA NO BRASIL DISTRIBUÍDA POR FONTES DE GERAÇÃO.....	20
FIGURA 2-6. EVOLUÇÃO DA CAPACIDADE DE TRANSFORMAÇÃO NO SEP.	21
FIGURA 2-7. TERMOGRAFIA APLICADA A TRANSFORMADORES DE POTÊNCIA.....	23
FIGURA 2-8. MODELO COMERCIAL DE LENTES DE ÓCULOS COM USO DE TECNOLOGIA FOTOCRÔMICA.	25
FIGURA 2-9. A ESTRUTURA MOLECULAR DO FOSFATO DE ZINCO HIDRATADO (HOPEITA) É UM TETRA-HIDRATO DE FOSFATO DE ZINCO COM CADEIAS DE $Zn(H_2O)_2_4HO_2$ EM UM GEOMETRIA MOLECULAR OCTAÉDRICA E UM ARRANJO TETRAÉDRICO DE CADEIAS DE ZnO_4 E PO_4	27
FIGURA 2-10 (A) REPRESENTA A A-HOPEITA ANTES DA DOPAGEM COM Co. (B) A SUBSTITUIÇÃO DE ZN POR Co EM SÍTIOS OCTAÉDRICOS DA A-HOPEITA RESULTA EM CAMADAS DE $[ZnPO_4]$ INTERLIGADAS POR OCTAEDROS $Co(H_2O)_4O_2$ ORIGINANDO DOPAGEM DE HOPEITA COM COBALTO (CoHo).	28
FIGURA 2-11. MAPA DE POTENCIAL ELETROSTÁTICO E ESTRUTURA QUÍMICA DO PGLYD UTILIZADO NESSE TRABALHO. CARBONO, ÁTOMOS DE OXIGÊNIO E HIDROGÊNIO SÃO REPRESENTADOS EM CINZA, VERMELHO E BRANCO, RESPECTIVAMENTE.	29
FIGURA 3-1 REATOR ENCAMISADO.....	31

FIGURA 3-3. PREPARAÇÃO DAS MICROESFERAS DE CoHoM.....	33
FIGURA 3-4. FILMES DE CMC MISTURADO COM O CoHoM PARA ANÁLISES PRELIMINARES DA RESPOSTA TERMOCRÔMICA DO CoHoM.	33
FIGURA 3-5. IRTRACER-100, DA MARCA SHIMADZU COM MODO DE REFLETÂNCIA ATENUADO.	34
FIGURA 3-6. EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA OBTENÇÃO DOS DADOS DE TG. (TGA-50, SHIMADZU).....	35
FIGURA 3-7. MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV) EVO MA 15 (CARLS ZEISS). UTILIZADO PARA OBTENÇÃO DAS MICROGRAFIAS DO CoHoM.	36
FIGURA 3-8. DIFRATÔMETRO DE RAIOS X DE ALTA RESOLUÇÃO X'EXPERT PRO DA PAN ANALYTICAL.	37
FIGURA 3-9. UM ELÉTRON DE CAMADA INTERNA É EXCITADO POR UM FÓTON INCIDENTE NA REGIÃO DE RAIOS X E OS POSSÍVEIS ARRANJOS DE DETECÇÕES.	38
FIGURA 3-10. COLORÍMETRO PORTÁTIL CELAB UTILIZADOS PARA RECOMENTO DE CROMATICIDADE A PARTIR DAS COORDENADAS DE ESPAÇO DE CORES CIEL *A*B.	40
FIGURA 3-11. MOSTRA QUE O SISTEMA CIELAB SEPARA AS INFORMAÇÕES DE COR NOS EIXOS DE LUMINOSIDADE (L *) E INFORMAÇÕES DE COR (A *, B *).....	41
FIGURA 3-12. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO MLP-ANN IMPLEMENTADO NESTE TRABALHO PARA ESTUDO DAS MUDANÇAS DE COR DO CoHoM COM TEMPERATURA. L *, A * E B * REPRESENTAM AS COORDENADAS ESPACIAIS DAS CORES E P (25 °C) E P (60 °C).	42
FIGURA 4-1. REPRESENTAÇÃO CRISTALOGRÁFICA DAS LIGAÇÕES ATÔMICAS DURANTE A PREPARAÇÃO DA HOPEITA ENCAPSULADA.	43
FIGURA 4-2. PÓ DE CoHoM À TEMPERATURA AMBIENTE (25° C) SINTETIZADO NESSE TRABALHO.	44
FIGURA 4-3. AS AMOSTRAS DE FILME DE CMC COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE CoHoM	

APRESENTARAM RESPOSTAS TERMOCRÔMICAS REVERSÍVEIS INDEPENDENTE DAS CONCENTRAÇÕES DE CoHoM NO CMC	45
FIGURA 4-4. COMPARAÇÃO DAS ESPECTROSCOPIAS DO PGLYD EM (A) E DO CoHoM EM (B). OBSERVA-SE A PRESENÇA DAS BANDAS DO PGLYD NO COMPRIMENTO DE 3300 A 3600 cm^{-1} , 2900 E 1100 cm^{-1} COINCIDEM COM AS BANDAS DE ABSORÇÃO DO CoHoM.....	46
FIGURA 4-5. ESPECTROS DE ATR-FTIR DAS AMOSTRAS DE CoHoM SOB DIFERENTES TEMPERATURAS.	47
FIGURA 4-6. TGA E DTG DO CoHoM COM TAXA DE AQUECIMENTO EM 10 $^{\circ}\text{C}/\text{MIN}$, APRESENTANDO DUAS ETAPAS SIGNIFICATIVAS DE PERDA DE MASSA.....	48
FIGURA 4-7. MICROGRAFIA DO CoHoM DE AUMENTOS DE 30 kX, $\kappa=1,000$	50
FIGURA. 4-8. MICROGRAFIA DAS MICROESFERAS CoHoM COM AUMENTO DE 10K ($\kappa=1000$). AS MICROESFERAS APRESENTAM FORMATO UNIFORMEMENTE ARREDONDADO COM TAMANHOS VARIANDO EM TORNO DE 0,82 μm	51
FIGURA 4-9. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DO CoHoM. OS DOIS PICOS DE DIFRAÇÃO EM (1 1 0) E (2 0 0) ESTÃO ASSOCIADOS AOS PLANOS CRISTALOGRÁFICOS DA FASE A-HOPEITA.	52
FIGURA 4-10. FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X DA AMOSTRA EM PÓ DE CoHoM. O RESULTADO QUANTITATIVO MOSTRA A PRESENÇA DOS ELEMENTOS QUÍMICOS Co, Zn, P, O.....	53
FIGURA 4-11. CARACTERIZAÇÃO UV-VIS DO EFEITO TERMOCRÔMICO DO REVESTIMENTO DE CoHoM A 25 $^{\circ}\text{C}$ (A) E 60 $^{\circ}\text{C}$ (B).....	54
FIGURA 4-12. MUDANÇA DA ESTRUTURA TETRAÉDRICA PARA OCTAÉDRICA A PARTIR DE 58 $^{\circ}\text{C}$. .	55
FIGURA 4-13. CICLO DE AQUECIMENTO (\rightarrow) E RESFRIAMENTO (\rightarrow) COM SATURAÇÃO DA COR ROSA EM APROXIMADAMENTE 70 $^{\circ}\text{C}$. A REVERSIBILIDADE TERMOCRÔMICA É INICIADA COM TEMPERATURA LIGEIRAMENTE INFERIOR A TEMPERATURA DE SATURAÇÃO DA COR ROSA.....	56
FIGURA 4-14. EFEITO GRADUAL DE MUDANÇA DE COR EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DO CoHoM. A BARRA LATERAL DIREITA MOSTRA AS IMAGENS DIGITAIS DA AMOSTRA DURANTE O PROCESSO DE	

AQUECIMENTO.	57
FIGURA 4-15. CIRCUITO DE MODO DE REFLETÂNCIA PARA MONITORAR A TRANSIÇÃO DE COR DO CoHoM COM A TEMPERATURA. DOIS LEDs D65 FORAM USADOS COMO FONTE DE LUZ E SIMULAM A LUZ NATURAL DO DIA. O CHIP SENSOR FAZ USO DO FOTODIODO TCS230-DB (PD).....	58
FIGURA 4-16. DIAGRAMA DE CROMATICIDADE CIE MOSTRANDO A EMISSÃO DE COR DO CoHoM EM TEMPERATURAS SELECIONADAS.	59
FIGURA 4-17. HISTOGRAMA DE ERRO DO MLP-ANN COM 20 BINS PARA CROMATICIDADE CIE PARA RECONHECIMENTO DE MICROESFERAS DE CoHoM.....	60
FIGURA 4-18. A RELAÇÃO DO SINAL DE REFLETÂNCIA (DETECTADO A 650 NM) DE MICROESFERAS CoHoM COM TEMPERATURA DA TEMPERATURA AMBIENTE (20°C) A 200°C.....	61

Lista de Abreviaturas

- ABNT- Agência brasileira de normas técnicas
- ANEEL- Agência nacional de energia elétrica
- ANN- Redes neurais artificiais (Artificial Neural Network)
- CMC- Carboxmetil Celulose
- CoHo- Hopeitas dopadas com cobalto
- CoHoM- Hopeitas dopadas com cobalto encapsulados por microesferas de dendrímero de poliglicerol.
- DPGM- Dendrímero de poli glicerol metacrilato
- PGLyD- Dendrímero de poli(glicerol).
- DRX- Difractométrica de raios X
- DTG- Derivada da termogravimetria
- EA- emissão acústica
- I- Intensidade de corrente
- MEV- Microscopia Eletrônica de Varredura
- MLP- Multi-layer perceptron
- MME- Ministério de Minas e Energia
- MPD- Manutenção Preditiva
- MTC- Materiais Termocrômicos
- MVA- Mega Volts-Amper
- MW- Mega watts
- RXF- Fluorescência de raio-x
- SEP- Sistema Elétrico de Potência
- TCM- Materiais termocrômicos
- TG- Termogravimetria
- TGA- Análise termogravimétrica
- TP- Transformador de Potência
- U- Tensão
- UV-Vis- Ultravioleta-Visível
- W = Watt*

RESUMO

MAYARA LIMA PERES DE OLIVEIRA. **Microesferas Termocrômicas Potencialmente Aplicáveis à Manutenção Preditiva de Transformadores de Potência.** Exame de Qualificação- Materiais para Engenharia – Universidade Federal de Itajubá.

Os transformadores de potência conectam toda a rede de energia elétrica, que se inicia desde a geração de energia até o consumidor final. Sendo, por isso, necessário o monitoramento das suas condições de operação. A condição de operação dos transformadores está diretamente relacionada ao seu sistema de isolamento, que não deve operar em temperaturas acima das especificações técnicas, pois estas condições tendem a provocar falhas no transformador de potência que podem levar a interrupção do fornecimento de energia elétrica. Nesta pesquisa, foram sintetizadas microesferas de Hopeitas dopadas com cobalto encapsuladas por poliglicerol (CoHoM) a fim de desenvolver um sensor ótico com propriedade termocrômica reversível acoplado a uma rede neural artificial *feed-forward* de multicamadas como proposta para monitoramento de temperatura em transformadores de potência. O objetivo desse sensor é apresentar mudança de cor quando a temperatura do transformador de potência atingir níveis de alertas. As estruturas das microesferas foram estudadas usando microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho (ATR-FTIR), difração de raios X (XRD) e análise termogravimétrica (TGA). Através da TGA foi possível obter informações sobre a tolerância térmica do material, que suporta temperaturas acima de 300°C. A partir das micrografias obtidas do material em pó é possível observar as microesferas com superfícies lisas e com média de diâmetro de aproximadamente 0,82µm. Através da análise de difratometria de raios X (DRX) observou-se a formação de fase cristalina nos planos (110) e (200) na estrutura da Hopeita. Após essas análises foi produzida uma tinta como revestimento termocrômico, a qual teve as propriedades óticas analisadas pelas técnicas de UV-Vis e o reconhecimento automatizado de cores em coordenadas de espaço CIEL*a*b*. E por fim foi mostrados que os sensores termocrômicos reversíveis de CoHoM permitem detectar temperaturas em torno 60°C mudando a cor de azul anil para rosa claro. Os sensores CoHoM apresentam um potencial para monitoramento de transformadores de potência e se mostram promissores para uso em análise em tempo real.

Palavras-chave: Microesferas, Hopeitas, Transformador de potência, Sensor termocrômico, Termocromismo.

ABSTRACT

MAYARA LIMA PERES DE OLIVEIRA. **Microesferas Termocrômicas Potencialmente Aplicáveis à Manutenção Preditiva de Transformadores de Potência.** Exame de Qualificação- Materiais para Engenharia – Universidade Federal de Itajubá.

Power transformers (TP) connect the entire electrical energy network, which goes from the generation and production of energy to the final consumer. Therefore, it is necessary to monitor their operating conditions. The operating condition of the TP is related to its insulation system, which includes the refrigerant oil and insulating paper, which must not operate at temperatures above technical specifications, as these conditions cause failures in the TP that can lead to interruption of the power supply. In this research, poly(glycerol dendrimer) microspheres encapsulating cobalt-doped hopeite (CoHoM) was synthesized for its potential use as optical thermometer with reversible thermochromic property coupled to a multilayer feed-forward artificial neural network as a proposal for temperature monitoring in power transformers. The purpose of this sensor is to show color change when the power transformer temperature reaches alert levels. The structures of the microspheres were studied using scanning electron microscopy (SEM), infrared spectroscopy (ATR-FTIR), X-ray diffraction (XRD) and thermogravimetric analysis (TGA). Through TGA it was possible to obtain information about the thermal tolerance of the material, which supports temperatures above 300°C. From the micrographs obtained from the powder material, it is possible to observe microspheres with smooth surfaces and with an average diameter of approximately 0.82µm. Through the analysis of X-ray diffractometry (XRD) it was observed the formation of crystalline phase in the planes (110) and (200) in the structure of Hopeite. After these analyzes an ink was produced as a thermochromic coating, which had its optical properties analyzed by UV-Vis techniques and automated color recognition in CIEL*a*b* space coordinates. Finally, it was shown that the CoHoM reversible thermochromic sensors allow detecting temperatures around 60°C, changing the color from dark blue to light pink. CoHoM sensors have potential for monitoring power transformers and show promise for use in real-time analysis.

Key words: Hopeites microspheres, Power transformers, Reversible thermochromism, Thermochromic sensor.

1 INTRODUÇÃO

A produção de energia elétrica é prioridade nacional e internacional¹, a estabilidade e o desenvolvimento de uma região dependem dos sistemas e recursos energéticos disponíveis em seus respectivos países². A arquitetura tradicional de Sistemas Elétricos de Potência (SEP) é baseada em subsistemas interconectados de geração, transmissão, distribuição e consumidor de energia². No Brasil, é chamado de SISTEMA INTERLIGADO NACIONAL (SIN) com predominância de fontes hidroelétricas. A finalidade de um sistema de potência é distribuir energia elétrica para uma multiplicidade de pontos de consumo³.

Cada etapa se distingue pelo nível de tensão nominal, havendo, portanto, transformações nos níveis de tensão ao longo do sistema. Os transformadores de potência são responsáveis por esses diferentes níveis de tensão nominal e, devido à sua funcionalidade essencial destacam-se como um elo fundamental para o sistema elétrico de potência^{4,5}

A demanda crescente por energia e a sobrecarga dos sistemas de potência impõe a necessidade cada vez maior do uso de ferramentas adequadas de monitoramento e diagnóstico das condições operacionais dos sistemas e equipamentos elétricos, de modo a aumentar sua confiabilidade e reduzir o número de paradas programadas e não programadas. Dessa forma, manter sua operação confiável tem levado ao desenvolvimento de pesquisas a níveis mundiais destinadas ao monitoramento em tempo real, para garantir a qualidade, confiabilidade e disponibilidades dos dispositivos de potência^{1,6}

Os transformadores de potência são projetados para funcionar de forma confiável por muitos anos² e sua expectativa de vida é baseada em condições de operações normais conforme especificações do fabricante. Entretanto, a aplicação de uma carga acima da classificação da placa de identificação, operar com temperatura superior à nominal envolve risco de falha e envelhecimento acelerado⁴. O processo de envelhecimento de um Transformador de Potência pode ocorrer de diversas maneiras, uma vez que o equipamento está exposto a oscilações térmicas, mecânicas e elétricas. No entanto, o tempo de vida útil está condicionado essencialmente à velocidade de envelhecimento dos materiais que o compõe.

O óleo isolante do transformador contém cerca de 70% das informações de diagnóstico e o aumento da temperatura do óleo pode reduzir drasticamente a vida útil dos transformadores de potência. Diante desse fato, a temperatura do óleo é considerada o parâmetro que deve ser monitorado continuamente em tempo real³.

Existem técnicas para acompanhamento das condições operacionais dos transformadores, entretanto, nem todas estão disponíveis para o monitoramento online. Sensores que detectam estímulos de calor e realizam respostas na região visível do espectro eletromagnético serão atrativos para o desenvolvimento de sensoriamento inteligente em transformadores de potência. Atualmente a solução tecnológica mais promissora para a implantação de sensores termo responsivos é o uso de materiais termocrômicos (MTCs). Os MTCs podem ser polímeros, compostos orgânicos ou inorgânicos ou sistema multicomponente a exemplo dos compósitos. Suas características ópticas podem sofrer mudanças abruptamente ou gradativa em função da temperatura⁷.

Os MTCs foram usados em trabalhos anteriores para indicação ou medição de temperatura em dispositivos de engenharia, tais como componentes de motores aeronáuticos e de turbina a gás^{8,9}. No Brasil, já existem algumas patentes de materiais termocrômicos para diferentes aplicações. Entretanto para o setor de transmissão de energia de potência as pesquisas ainda são incipientes.

Por exemplo¹⁰, uma patente referente a um material termocrômico desenvolvido com a proposta de ser um aditivo termoestável compatível com tintas industriais para sensoriamento térmico e visual de dispositivos elétricos de subestações, redes de transmissões, distribuições e outros componentes. O objetivo dessa patente parece ser a sinalização da ocorrência de possíveis surtos, através do registro de mudança irreversível de cor em função do aquecimento do sistema. Esse aditivo é um pó de fosfato de cobalto amoniacal nanoparticulado disperso em um meio carreador, constituído de solventes orgânicos e dispersantes. A faixa de temperatura compreendida entre 100°C e 130°C ativam a mudança de cor de forma irreversível dos dispositivos¹⁰ pintados com esse material. Outro material termocrômico voltado para a área de engenharia de potência, trata-se de um verniz termocrômico a base de poliuretano acrílico incorporado com molécula de 1,3,3-Trimetilidolino-beta-naftoespiropiran, conhecida comercialmente com o nome de Spyropiran T0423¹¹. O objetivo desse trabalho foi projetar um sensor com resposta crômica para indicação de mudança de temperatura aplicado ao monitoramento

de temperatura em diversos tipos de processos, como por exemplo: para sinalizar o sobreaquecimento em conexões elétricas ¹¹.

Nesta pesquisa, foram explorados materiais conhecidos como Hopeitas (Ho), por ter potencial de aplicação em efeito termocrômico. As Ho são compostas de fosfato de zinco hidratado com fórmula $Zn_3(PO_4)_2(H_2O)_4$ ¹². Quando esses materiais são dopados com cobalto (CoHo) podem exibir transição de fase no estado sólido (transformação polimórfica), acompanhando uma mudança reversível significativa em suas propriedades ópticas, tornando-se MTCs promissores para aplicação prática em sistemas de potência; para o monitoramento online, foi desenvolvido em parceria com a Universidade de São Paulo- Instituto de Física de São Carlos (IFSC-USP), uma rede neural artificial para monitoramento inteligente.

As hopeitas dopadas com cobalto foram encapsuladas por dendrímero de poliglicerol (PGLyD), que nos permitem ter CoHo de uma forma mais estável para que possam ser aplicadas como materiais termocrômicos reversíveis. Como as microcápsulas PGLyD possuem transparência óptica na região entre 400nm e 700 nm, estabilidade térmica até 300 °C, flexibilidade de processamento, esta solução permite integração nos processos de fabricação e a possibilidade de se obter um sensor óptico para automação de processo de aquisição de temperatura. Além disso, o polímero PGLyD é um tipo de derivado de glicerol produzido a partir de recursos renováveis. Neste estudo, CoHo foi usado como núcleo e as microesferas PGLyD foram sintetizadas como invólucro polimérico transportador das partículas inorgânicas.

1.1 Objetivo Geral

O trabalho proposto tem como objetivo desenvolver um sensor termocrômico para a monitoração da temperatura de transformadores de potência e mostrar como tais dispositivos poderiam ser inseridos em um sistema de análise e diagnóstico de equipamentos elétricos de potência.

1.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar microesferas de hopeita (CoHoM) para utilização como sensores termocrômicos para monitoramento de temperatura de transformadores de potência.
- Validar as propriedades ópticas dos CoHoM a fim de se avaliar a eficiência do dispositivo sensor termocrômico.
- Desenvolver o protótipo do sensor e definir os seus parâmetros físico-químicos de funcionamento.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Transformadores de Potência

Os transformadores de potência recebem uma variedade de nomes diferentes, dependendo da finalidade de uso em sistemas de energia. Um transformador conectado à saída de um gerador e usado para elevar sua tensão aos níveis de transmissão às vezes é chamado de transformador de unidade. O transformador na extremidade da linha de transmissão, que reduz a tensão dos níveis de transmissão para os níveis de distribuição, é chamado de transformador de subestação. E, o que transforma a tensão de distribuição e a abaixa até a tensão final na qual a energia é realmente usada é chamado de transformador de distribuição. Todos esses dispositivos são essencialmente os mesmos - a única diferença entre eles é o finalidade pretendida¹³. Na Figura 2-1 é apresentado um modelo de transformador de potência trifásico.

Figura 2-1. Transformador de potência trifásico.



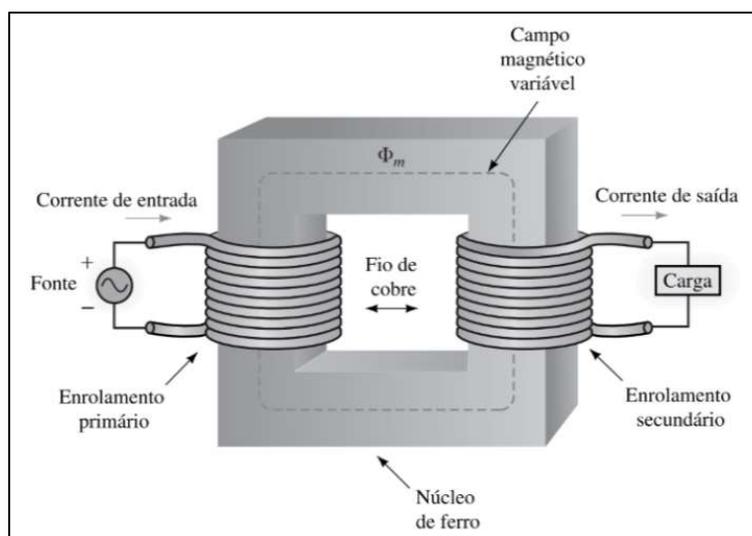
Fonte:¹⁴

Um transformador é um dispositivo estático que transforma ou transfere energia elétrica para diferentes níveis de tensão, através da ação de um campo magnético⁵ sem que sua frequência seja alterada, cujo objetivo é transmitir potência elétrica entre partes de um sistema de energia^{13,15}.

O funcionamento do transformador é baseado no princípio da indução eletromagnética mútua ou lei de Faraday. Na Figura 2-2 é ilustrado simplificada

um transformador monofásico com núcleo magnético e dois enrolamentos envolvidos no núcleo. O enrolamento primário com N_1 voltas, está conectado a uma fonte de tensão alternada. A corrente alternada de entrada I_1 circulará por este enrolamento, induzindo ao surgimento de um fluxo magnético também alternado, ϕ_m , que varia na mesma frequência que a tensão de entrada V_1 .

Figura 2-2. Transformador monofásico com núcleo de ferro.



Fonte adaptada ¹⁶

Como a permeabilidade do aço é de 800 a 1000 vezes a permeabilidade do ar, a maior parte do fluxo magnético ϕ_m (que é chamado de fluxo principal) ficará confinado dentro do núcleo. Porém, ocorrem perdas que podem ser denominadas perdas por “*Eddy*” e “histerese”. A perda por histerese é causada pela reversão cíclica de fluxo no circuito magnético e pode ser reduzida pelo controle metalúrgico do aço. A perda de *Eddy* é causada por correntes parasitas circulando dentro do aço induzidas pelo fluxo magnético normal.

De acordo com a lei da indução eletromagnética, o fluxo principal ϕ_m que varia periodicamente ligando ambos os enrolamentos primário e secundário, induzem uma força eletromotriz (FEM) em cada enrolamento. A FEM induzida depende do número de voltas de cada bobina primária e secundária¹⁷.

Ao conectar o enrolamento secundário à carga, dará origem a um fluxo de corrente através da carga e esta corrente causará um aumento na corrente que flui no enrolamento primário. Assim, a energia elétrica fornecida ao enrolamento primário é transformada em

energia eletromagnética e, em seguida, torna-se energia elétrica novamente e consumida pelo circuito de carga conectado ao enrolamento secundário^{4,3,15}.

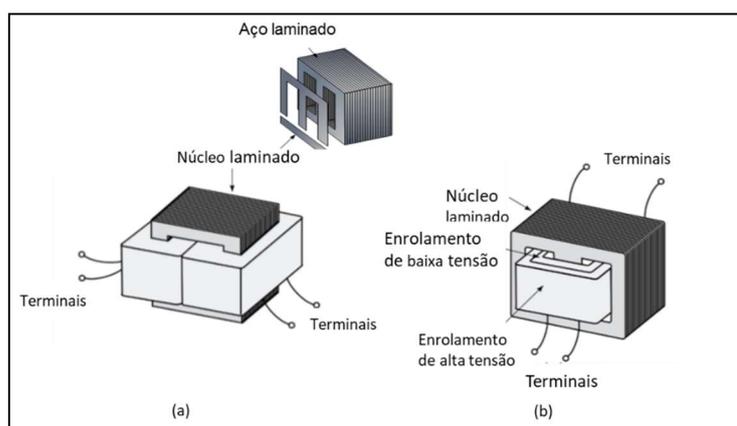
2.2 Aspectos construtivos

Independente da função, todo transformador de potência tem a mesma base construtiva, que consiste num circuito magnético, circuito elétrico e o tanque. O circuito magnético envolve o núcleo e suas partes. O circuito elétrico são as tensões, isolamento das bobinas e sistemas de apoio. O tanque armazena o núcleo, as bobinas e o sistema de refrigeração¹⁸. Nos itens seguintes, há uma breve explicação sobre o núcleo e o sistema de isolamento localizados no tanque do transformador.

2.2.1 Núcleo do transformador

Existem dois tipos básicos de construção do núcleo do transformador: núcleo envolvido, também chamado de tipo núcleo/*core type*, representado na Figura 2.3 (a) e núcleo envolvente (tipo concha ou *shell type*), Figura 2.3 (b). No núcleo envolvido, os enrolamentos são colocados sobre a coluna central do núcleo e envolvem o respectivo circuito magnético; e formam bobinas de formato cilíndrico^{18,19}. Em ambos os tipos de construção o núcleo é feito de camadas finas ou laminações de aço, que é desenvolvido por suas propriedades magnéticas. Essas propriedades magnéticas, no entanto, são melhores ao longo de uma direção específica, chamada de direção de laminação¹³.

Figura 2-3. Construção do núcleo de transformador. (a) núcleo envolvido; (b) núcleo envolvente.



Fonte: Adaptada²⁰

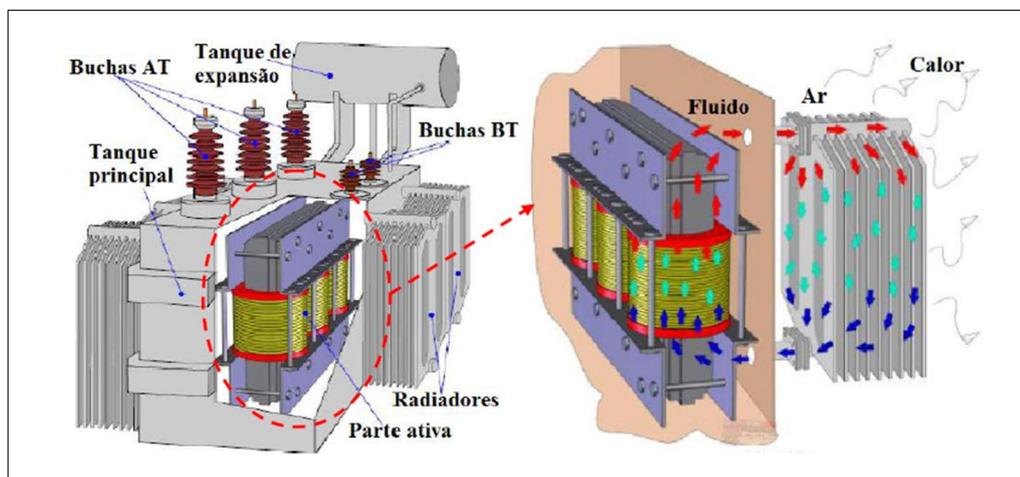
As chapas de aço são eletricamente isoladas entre si com objetivo de evitar correntes elétricas circulantes dentro do próprio núcleo. As correntes circulantes são

chamadas de correntes de Foucault, que causam aquecimento e perdas de energia dentro do núcleo, diminuindo a eficiência dos transformadores^{13,16}.

2.2.2 Sistema de isolamento

O desempenho do transformador está ligado ao seu sistema de isolamento. Esse sistema é formado por papel de isolamento do condutor e o óleo isolante, este tem como funções principais a proteção de isolamento sólido, extinção de descargas de arco e dissipação de calor (agindo meio refrigerante)²¹. Na Figura 2-4 é ilustrado o funcionamento do sistema de isolamento e de resfriamento, no qual o óleo isolante desempenha a função de dissipar o calor por convecção natural com o meio.

Figura 2-4. Exemplo de funcionamento de sistema de isolamento de um transformador de potência.



Fonte ²²

Ao longo da vida útil do transformador, o sistema de isolamento se degrada e o mecanismo de degradação depende das condições de operação dentro do tanque. Os processos térmicos, hidrolíticos e de oxidação são as principais causas do envelhecimento de um transformador²³. Entre todos, a temperatura é o fator mais importante, pois decompõe o óleo à medida que ocorrem pontos quentes no transformador.

A Tabela 2.1 apresenta valores limites para condições ambientais do local de operação do transformador, onde a temperatura média anual é maior que 30 °C.

Tabela 2.1. Condições ambientais do local de operação do transformador²⁴

Parâmetro	Valor limite
Altitude acima do nível do mar	≤ 1000 m
Temperatura máxima anual	$\geq 40^{\circ}\text{C}$
Temperatura média anual	$\geq 30^{\circ}\text{C}$

Sob essas condições, os limites de elevação de temperatura aceitáveis para funcionamento de transformadores de potência encontram-se na Tabela 2.2. Onde os limites de temperatura são determinados pelo tipo de óleo e pontos de interesses a serem aferidos.

Tabela 2.2 Limites de elevação de temperatura²⁴

Condições e local de referência	Limites de elevação de temperatura ($^{\circ}\text{C}$) em função do líquido isolante	
	Óleo mineral	Óleo vegetal
Média dos enrolamentos	65	85
Ponto mais quente dos enrolamentos	80	100
Óleo isolante (topo do óleo)	65	85
Temperatura de referência para perdas totais e impedância	85	105

A temperatura dos transformadores de potência, geralmente varia na faixa entre 65°C e 95°C , entretanto, durante a sobrecarga pode subir até 150°C ²⁵.

Os transformadores podem ser operados acima de 110°C na temperatura do ponto mais quente por curtos períodos, desde que sejam operados por longos períodos a temperaturas abaixo de 110°C .²⁶ O Porcentagem normal de perda de vida para operação em um ponto mais quente a 110°C durante 24 h é $0,0133\%$ ²⁶.

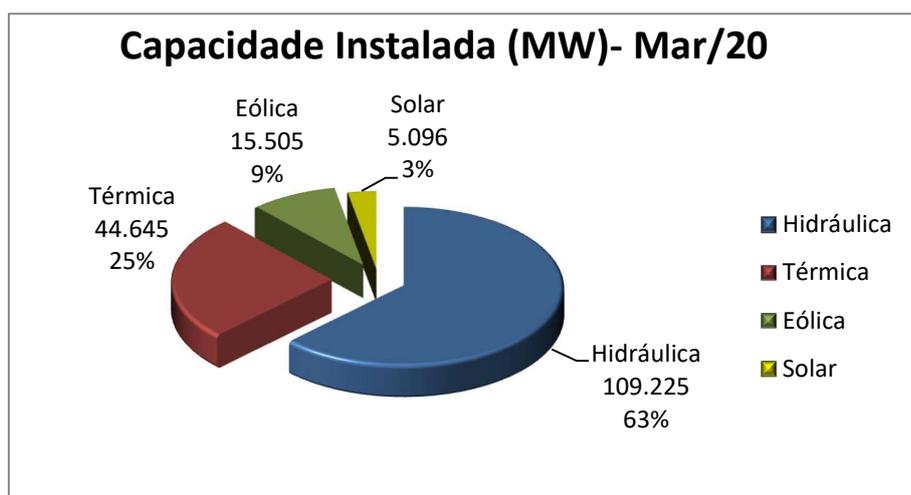
2.3 Número de transformadores de potência instalados no Brasil

Em fevereiro de 2020, a capacidade de geração de energia elétrica no Brasil atingiu aproximadamente 174 MW. Até o fim de 2022, a previsão é acrescentar 4.84 MW de fontes eólicas, 6.03 MW de fonte solar, e aproximadamente 5 MW de origens térmicas e hidráulicas, totalizando cerca de 16 MW²⁷

Na Figura 2-5 é apresentado o gráfico de capacidade energética do Brasil, estratificando as fontes geradoras de energia elétrica instalada e seu percentual de contribuição para a capacidade instalada de geração de energia elétrica do país. Os dados correspondem ao primeiro trimestre de 2020. Dispondo de 174 MW de potência instalada, em 156.538 km em linha de transmissão²⁷

As usinas hidrelétricas são responsáveis por 109 MW de potência, cerca de 63% de toda energia produzida no Brasil. Seguida das usinas termoelétricas, responsáveis por 25% do total da capacidade instalada em março de 2020²⁷.

Figura 2-5. Gráfico de capacidade energética no Brasil distribuída por fontes de geração.



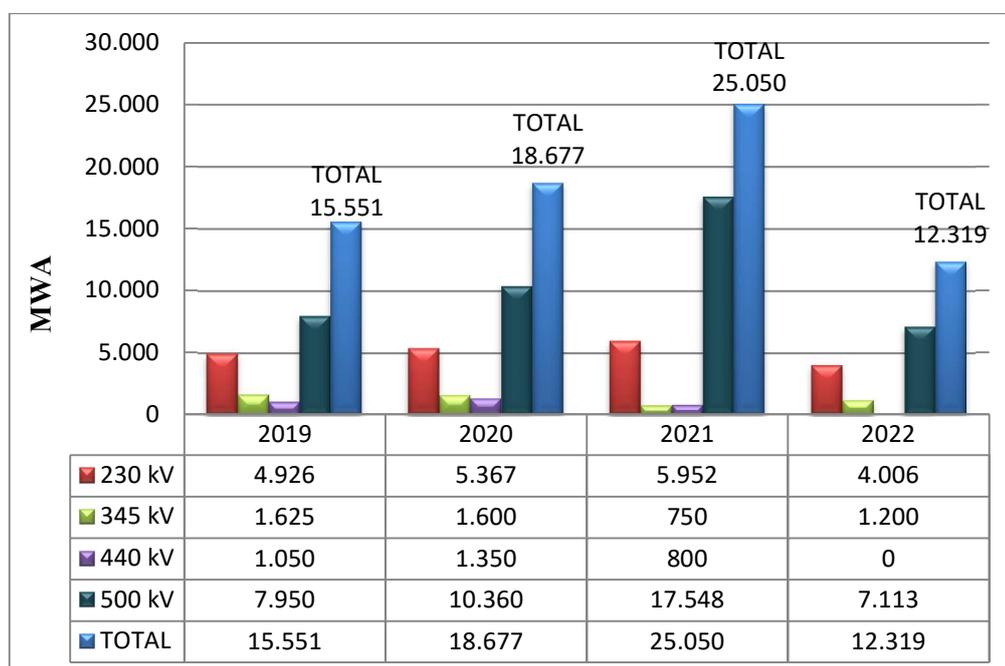
Fonte ²⁸

A expansão do SIN, em 2019 atingiu 154.430 km em linhas de transmissão, com acréscimo de 8.886,5 km de linhas de transmissão. Esse crescimento exigiu que novos

transformadores entrassem em operação. O aumento da capacidade de transformação atingiu 7.26 MW na fase de geração de energia elétrica e 13.55 MVA de capacidade de transformação na rede básica²⁸.

Na Figura 2-6 são apresentados dados evolutivos da expansão da capacidade de transformação. Os valores foram contabilizados por classe de tensão medida em kV. A previsão totaliza um aumento de capacidade em 71.5MVA. (Faixas de tensões operativas no Brasil estão entre 138 kV a 765 kV, incluindo as tensões de 230 kV, 345 kV, 440 kV, 500 kV)²⁸.

Figura 2-6. Evolução da capacidade de transformação no SEP.



Fonte: Adaptada²⁸

Esses dados expõem o perfil energético do Brasil e as necessidades de técnicas eficazes para monitoramento e do sistema energético do país.

Algumas pesquisas mundiais retratam as perdas energéticas e valores monetários atribuídos às falhas ocasionadas em transformadores de potência. Em 2005 havia uma estimativa mundial de perdas da rede elétrica em 1.279 TWh, essa mesma pesquisa indicou que um terço das perdas ocorre nos transformadores e dois terços no restante do sistema. E que aproximadamente 70% das perdas ocorrem no sistema de distribuição, que representavam US\$ 61 bilhões para economia mundial²⁹.

2.4 Falhas e defeitos em transformadores de potência

A agência nacional de energia elétrica divulgou um levantamento de dados sobre principais motivos de interrupção não programada de energia elétrica, no período entre 2013 e 2016. Além de falhas ocasionadas por eventos da natureza e falhas operacionais e humanas, têm-se interrupção de energia elétrica por falhas de equipamentos e acessórios, falhas de proteção, medição e controle³⁰. As causas que mais se destacaram são: enrolamento e isolamento, nível de óleo, sobreaquecimento e umidade³¹, descargas atmosféricas, curtos-circuitos na rede secundária, sobrecargas e envelhecimento precoce do isolamento^{32,33}.

A maioria dos transformadores em operação ao redor do mundo está próxima ou além de sua vida útil. As estatísticas de falhas de transformadores disponíveis reconhecem que a vida útil típica de transformadores, que apresentou falha devido a problemas de isolamento, é de 17,8 anos, o que é quase metade da vida esperada de 35 a 40 anos. Outro dado mostra que 75% do colapso de transformadores de alta tensão foi originado por questões de isolamento dielétrico. A confiabilidade operacional e a vida útil dos transformadores dependem principalmente das características e da condição do material de isolamento³⁴.

O aumento médio máximo da temperatura do enrolamento (para transformadores de modo de resfriamento ON / OF) é 65°C³⁵. Com uma temperatura ambiente média anual de 20°C, a temperatura média nominal do enrolamento é 85°C. Os valores de aumento de temperatura correspondentes são 65°C para o aumento médio do enrolamento e 95°C para a temperatura média nominal do enrolamento, a uma temperatura ambiente média máxima de 30°C durante qualquer período de 24 horas³⁶.

Durante a operação dos transformadores de potência, a temperatura do ponto de aquecimento do isolamento é um parâmetro crítico que deve ser mantido abaixo do limite recomendado. Os estresses térmicos a que são submetidos os transformadores de potência são fatores determinantes para o tempo de vida médio.

Temperaturas internas dos enrolamentos e do óleo do transformador são de suma importância para implantação de métodos de diagnóstico que levem a uma previsão da redução de vida útil e à implementação de mecanismos de proteção³⁷.

2.5 Métodos utilizados para monitoramento de temperatura em TP

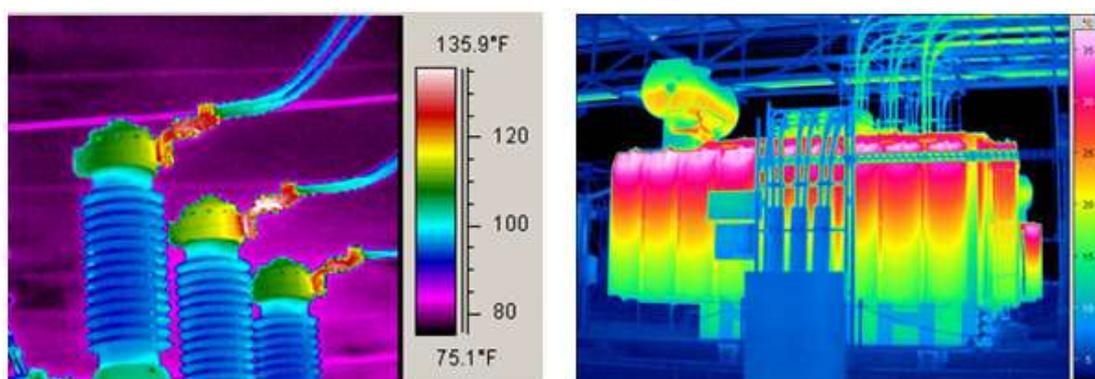
O monitoramento e diagnóstico de transformadores contribuem para prevenção de possíveis falhas. O monitoramento do sistema de isolamento e da parte ativa do transformador permite aperfeiçoar o gerenciamento do ciclo de vida de transformador de potência³².

As técnicas preditivas são baseadas no monitoramento e tendência de certas variáveis. Em transformadores de potência, algumas técnicas preditivas analisam fatores que indicam as condições dos sistemas de isolamento e refrigeração. A Cromatografia gasosa, tensão interfacial, descarga parcial, espectroscopia de infravermelho, teste de cor, viscosidade e densidade são exemplos de técnicas preditivas aplicadas em transformadores de potência³⁷. Uma das principais técnicas preditivas aplicadas em transformadores de potência é a termografia³⁸.

2.5.1 Termografia ou termovisão

A termografia é uma técnica de manutenção preditiva que monitora a condição de máquinas, estruturas e sistemas, através da detecção da radiação infravermelha do objeto, obtendo as condições de operação do alvo³⁹.

Figura 2-7. Termografia aplicada a transformadores de potência.



Fonte ⁴⁰

O diagnóstico de falhas é realizado na análise da imagem térmica de regiões quentes por meio de imagem capturada pela câmera infravermelha. O perfil térmico ou termograma consiste em uma imagem colorida e uma escala de temperatura

correspondente (Figura 2-7). As diferentes cores da escala de temperatura representam os diferentes pontos de calor no transformador ^{39,41}

Deve-se levar em consideração fatores de influência externa que normalmente afetarão os resultados da análise. A inspeção direta sem considerar esses fatores irá definitivamente levar a medições imprecisas e tomadas de decisão incorretas⁴².

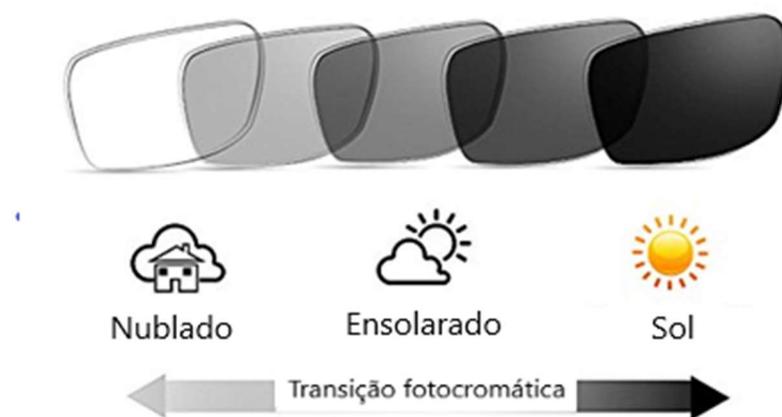
2.6 Materiais termocrômicos orgânicos e inorgânicos.

Os materiais que mudam de cor reversivelmente conforme estímulos externos, ou em resposta a variação ambiental, são chamados de cromogênicos. Este efeito, denominado cromismo, envolve mudança na microestrutura ou no estado eletrônico das substâncias. Seu princípio de funcionamento se dá pela alteração no equilíbrio dos elétrons com a consequente modificação das propriedades ópticas, como a refletância, absorção, emissão ou transmissão⁴³

Existem várias categorias entre os materiais cromogênicos, que são classificados conforme a fonte de energia que provoca a modificação de suas propriedades ópticas⁴⁴. Assim, a mudança de cor induzida por calor é chamada de termocromismo, o fotocromismo é uma mudança na cor provocada normalmente pela luz UV, o eletrocromismo é uma mudança de cor reversível após a oxidação ou redução provocada por uma corrente elétrica ou potencial. Outra categoria relevante é o ionocromismo, no qual a mudança de cor é provocada por íons, esse tipo de material aplicado na confecção de papel de fax térmicos, detecção de íons metálicos e formadores de cor⁴⁵.

Os materiais fotocromômicos têm sido usados principalmente em produtos oftálmicos (Figura 2-8), impressão de segurança, cosméticos, armazenamento óptico de dados, memórias e interruptores, sensores e outros. E, usados principalmente pela indústria aeroespacial e pela indústria química para alterar a emissividade de superfícies durante o aquecimento⁴⁶.

Figura 2-8. Modelo comercial de lentes de óculos com uso de tecnologia fotocromática.



Fonte adaptada⁴⁷.

Os materiais termocrômicos, mudam reversivelmente suas propriedades ópticas em resposta a mudança de temperatura. A transição de cor é devido a uma mudança na fase cristalina e na estrutura. A temperatura ou faixa de temperatura a qual ocorre a mudança de fase ou de cor é definida como temperatura de transição. Quando essa temperatura de transição é atingida, a mudança de cor ocorre abruptamente^{48,49}.

O efeito termocrômico funciona principalmente com base em rearranjos moleculares ou em nanoescala. As principais categorias de materiais termocrômicos são pontos quânticos, plasmônicos, cristais fotônicos, polímeros conjugados, bases de Schiff e cristais líquidos⁴⁸.

A maioria dos compostos termocrômicos é de natureza orgânica e sofrem modificações químicas termicamente ativadas que dão origem à mudança de cor⁵⁰.

O termocromismo dos materiais inorgânicos se desenvolve por meio de vários mecanismos, como mudança na geometria do ligante, *gap* de energia (por exemplo, semicondutor) e a esfera de solvatação de um composto dissolvido, coordenação de metal, arranjo e distribuição de defeitos nos sólidos cristalinos, e principalmente devido à transição de fase⁵¹⁻⁵³.

Em solução, as mudanças de cor são frequentemente associadas à modificação da esfera de solvatação, mudanças no número de coordenação ou troca de ligante com o solvente. Um exemplo comum é o CoCl_2 em solução aquosa, que é azul em temperatura ambiente (25°C), e verde em 0°C . À medida que o sistema é aquecido, a coordenação do Co (II) muda de octaédrica para tetraédrica e é acoplada à troca de ligante. Essa mudança

estrutural altera o campo eletrônico experimentado pelo Co^{2+} central, modificando o comprimento de onda da luz absorvida e dando origem ao termocromismo⁵⁰. Em geral, a cor azul é atribuída à formação de complexos tetraédricos. Estes são frequentemente formados quando a ligação Co-L (L: ligante) é bastante fraca e iônica, e o ligante é volumoso, portanto, a repulsão interligante favorece uma geometria tetraédrica⁵².

2.7 Aplicação de materiais termocrômicos para monitoramento da temperatura

Os materiais termocrômicos têm aplicações como sensores de temperatura em vários dispositivos, como componentes de motores aeronáuticos, eletrodomésticos, utensílios de cozinha, placas de aquecimento, fornos, atuadores e dispositivos de coleta de energia, dispositivos vestíveis, preservação de alimentos, materiais de segurança e materiais de economia de energia⁵⁴⁻⁵⁶. Os materiais termocrômicos apresentam vantagens, pois é possível aplicá-los em ambientes térmicos e eletromagneticamente hostis, como estações de energia elétrica, perto de linhas de transmissão elétrica de alta potência e detecção remota de temperatura em edifícios em chamas⁵⁴.

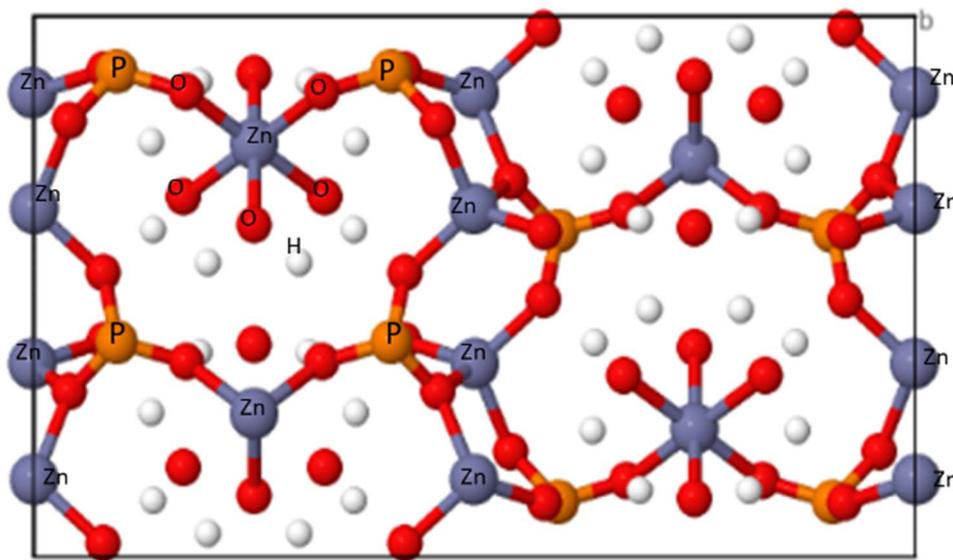
O controle de temperatura tornou-se uma variável importante a ser medida ou controlada na área de SEP⁵⁶. Embora algumas tintas termocrômicas tenham sido utilizadas como indicadores de temperatura⁵⁷, ainda não há na literatura tintas termocrômicas baseadas no sistema CoHoM para a determinação da temperatura de transformadores de potência.

2.8 Hopeita ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ou fosfato de zinco dopado com cobalto (Co).

O fosfato de zinco (ZnP), é um fosfato metálico multifuncional atóxico e de grande importância devido a suas propriedades e ampla aplicação em diversos campos, incluindo revestimentos anticorrosivos. Tem excelentes propriedades catalíticas no processo de conversão de hidrocarbonetos, como desidratação e desidrogenação e conversão de metanol⁵³. ZnP também é um tipo de material hospedeiro, os fosfatos consistem em

compostos que podem ser derivados do ácido fosfórico H_3PO_4 , ou quando derivados do ânion PO_4^{3-} são também chamadas de ortofosfatos. As estruturas são predominantemente determinadas por tetraedros PO_4 . E, em sua maioria, contém água. A hopeita pertence a classe dos fosfatos que contêm água. A Esses minerais podem ser atribuídos à fórmula geral com $\text{A}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Onde a letra A é principalmente um cátion divalente, como Zn, Fe, Co, Cu ou Ca em graus de substituição que variam de 1 a 10^{58,57}. Na natureza, existem dois polimorfos de $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$, hopeita (ortorrômbico) e paraopeita (triclínico).⁵⁹ Em estudos de laboratório, as hopeitas se apresentam em duas formas alotrópicas, α -Hopeita e β -Hopeita, que se distinguem por propriedades ópticas e comportamento térmico ligeiramente diferentes. Essas duas variedades diferem pela orientação de uma molécula de água na estrutura cristalina⁶⁰. A $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ é uma estrutura ortorrômbica (Figura 2-9), dominada pela presença de arranjos tetraédrico das cadeias $[\text{ZnO}_4]$ e $[\text{PO}_4]$ e sítios octaédricos $[\text{ZnO}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ⁶¹.

Figura 2-9. A estrutura molecular do fosfato de zinco hidratado (Hopeita) é um tetra-hidrato de fosfato de zinco com cadeias de $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4\text{HO}_2$ em um geometria molecular octaédrica e um arranjo tetraédrico de cadeias de ZnO_4 e PO



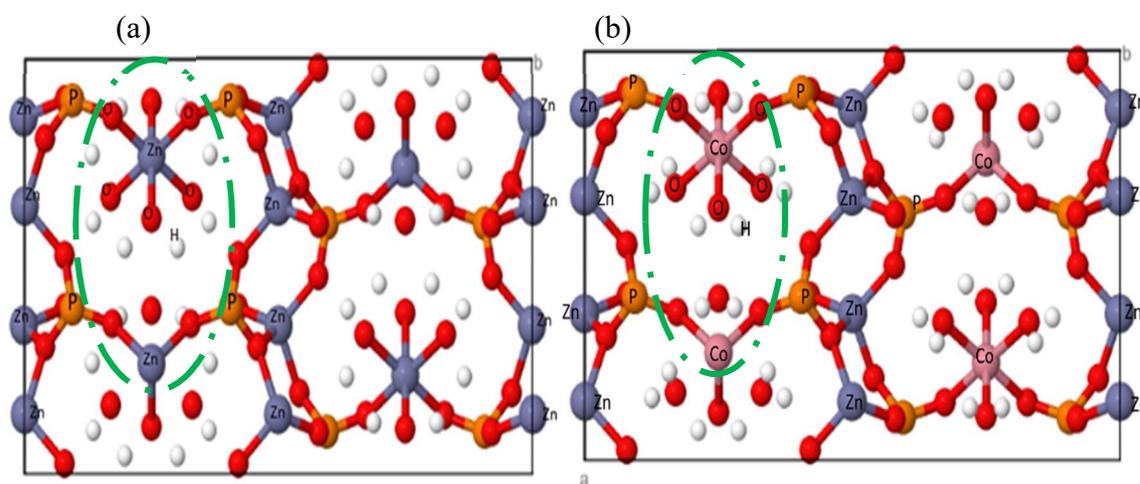
Fonte^{62,63}

Alguns estudos demonstraram propriedades termocrômicas do mineral α -hopeita (Ho) dopado com íons M^{2+} (M^{2+} : Co^{2+} , Ni^{2+} e Mn^{2+}). A substituição do zinco em sítio octaédrico da α -hopeita por cobalto (Co) resulta em camadas de $[\text{ZnPO}_4]$ interligadas pela estrutura octaédrica $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_2$ originando Hopeita dopada com cobalto (CoHo). Sua

geometria molecular está representada na Figura 2-10. Quando esses materiais são dopados com cobalto (CoHo) podem exibir transição de fase no estado sólido (transformação polimórfica), acompanhando uma mudança reversível significativa em suas propriedades ópticas, tornando-se MTCs muito interessantes para aplicação prática.

Na Figura 2-10 pode ser observado a substituição de átomos de zinco em sítio octaédrico da α -hopeita por cobalto (Co) resultando em camadas de $[\text{ZnPO}_4]$ interligadas por octaedros $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_2$ dando origem a dopagem de Hopeita com cobalto (CoHo) ⁶¹.

Figura 2-10 (a) representa a α -hopeita antes da dopagem com Co. (b) A substituição de Zn por Co em sítios octaédricos da α -hopeita resulta em camadas de $[\text{ZnPO}_4]$ interligadas por octaedros $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_2$ originando dopagem de Hopeita com cobalto (CoHo).



Fonte^{61,63}

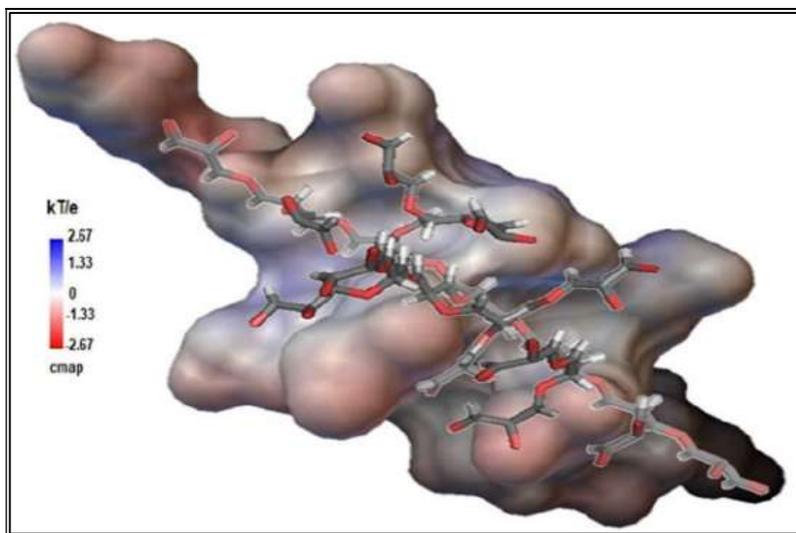
A substituição do zinco no sítio octaédrico da α -hopeita por cobalto (Co) resulta em camadas de $[\text{ZnPO}_4]$ interligadas por octaedro $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{O}_2$ originando Hopeita dopada com cobalto (CoHo)⁶⁴. CoHo é uma classe interessante de indicador de temperatura termocrômica que existe em duas fases de cores distintas. A forma hidratada rosa é estável abaixo de temperaturas de 250°C, enquanto a segunda forma desidratada azul é estável acima dessa temperatura.

A CoHo tem algumas dificuldades em relação às suas aplicações em termometria óptica. A sua insolubilidade em água e a desidratação total dos cristais CoHo com o aquecimento são problemas que limitam as suas aplicações práticas. Também existem problemas como a adequação para a produção de revestimentos à temperatura ambiente (25°C). Por essas razões, as partículas CoHo precisam ser microencapsuladas antes de

suas aplicações tecnológicas. A microencapsulação tem muitas vantagens como a proteção dos cristais do meio ambiente evitando a desidratação total dos cristais de CoHo.

Apesar de propriedades potencialmente interessantes, como cavidades com grande área de superfície, comportamento hidrofóbico e hidrofílico e interações eletrostáticas, até o momento, nenhuma pesquisa introduziu qualquer abordagem para microencapsulação CoHo usando microesferas de dendrímeros de poli(glicerol) (PGLyD). O PGLyD nos permitiria ter CoHo de uma forma mais estável para que possam ser usados na engenharia de potência de forma mais eficiente. Como as microcápsulas PGLyD possuem transparência óptica na porção do espectro eletromagnético entre 400 nm e 700 nm, estabilidade térmica de até 300°C, flexibilidade de processamento e baixo módulo de elasticidade no estado sólido, esta solução permite a melhor integração em processos de fabricação e a possibilidade de fornecer um sensor óptico de maior qualidade a um custo reduzido. Além disso, PGLyD é um tipo de polímero derivado de glicerol produzido a partir de recursos renováveis. Na Figura 2-11 está ilustrada a estrutura molecular do dendrímero de poli(glicerol).

Figura 2-11. Mapa de potencial eletrostático e estrutura química do PGLyD utilizado nesse trabalho. Carbono, átomos de oxigênio e hidrogênio são representados em cinza, vermelho e branco, respectivamente.



Fonte⁶⁵

Os dendrímeros têm capacidade de adaptar suas propriedades às necessidades de uma molécula hóspede que os tornam transportadores ideais para encapsulamento molecular⁶⁶.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo apresenta os materiais e métodos utilizados para as caracterizações estrutural e óptica das CoHoM, desenvolvidas neste trabalho. As técnicas de caracterizações e estudo estrutural do CoHoM foram realizadas utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) e difratometria de raios X (DRX), a composição química foi analisada por espectroscopia de fluorescência de raios X (XRF). As propriedades térmicas foram obtidas por meio de Análise Termogravimétrica (TGA)/ Termogravimetria Derivada (DTG). Além disso, houve uma parceria com a Universidade de São Paulo- Campo São Carlos: Instituto de Física de São Carlos (IFSC-USP), para a análise de propriedades ópticas e a relação entre a cromaticidade do material obtido com a temperatura. Essas características ópticas foram investigadas através da espectroscopia na região de Ultravioleta visível (UV-Vis) acoplada a uma rede neural artificial para encontrar uma relação entre a cor e a temperatura do sensor termocrômico, a partir de um conjunto de dados que contém imagens da variação de cor do CoHoM em diferentes intervalos de temperatura.

3.1 Materiais e equipamentos

Os reagentes utilizados para obtenção da síntese de CoHoM foram: nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$, Sigma-Aldrich Chemical Company); hidroxila do glicerol (Sigma-Aldrich), ácido metacrílico (Sigma-Aldrich) e trifenilfosfina (Sigma-Aldrich) cloreto de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, Sigma-Aldrich). Foram adicionados como catalisadores, isopropanol (pureza 99%, Sigma-Adrich) e ácido fosfórico (85% de pureza). Persulfato de amônio (Sigma-Aldrich Chemical Company), di-hidrogenosfosfato de sódio (Sigma-Aldrich Chemical Company), água destilada e água deionizada. Os equipamentos auxiliares para dosagem, pesagem e preparação foram: balança eletrônica de precisão da marca Marte, modelo AY220; pipeta volumétrica; vidro relógio *becker* de 50 mL, gás nitrogênio (25mL/min, White Martins), reator encamisado provido com condensador de refluxo, agitação magnética, aquecimento com óleo térmico (silicone) e registrador de temperatura (Eurotherm chessell 5100e) equipado com termopar.

3.2 Síntese das microesferas CoHoM

As microesferas foram sintetizadas por etapas, o primeiro passo envolveu a preparação do dendrímero de poliglicerol (PGLyD) de geração 4, que foi sintetizado repetindo a etapa de alilação de um grupo hidroxila do glicerol (Sigma-Aldrich) e a etapa de conversão do grupo alila em um grupo hidroxila por oxidação com ácido ósmico⁶⁷, A preparação do PGLyD foi realizada pelo grupo de pesquisa do Professor Alvaro Queiroz.

PGLyD (1,3 mmol), ácido metacrílico (1,0 mol.) e trifetilfosfina (25 mmol), foram adicionados juntos em um recipiente de reator encamisado de 250 mL equipado com uma barra magnética de agitação e condensador de refluxo. Em seguida foi aquecida a 150°C durante 20 horas a 200 rpm sob fluxo de gás nitrogênio (25 mL/min, White Martins), após esse processo, obtêm-se dendrímeros de poliglicerol metacrilato (PGLyDM), que foram precipitados em isopropanol e seco sob pressão reduzida à temperatura ambiente (25°C) durante 12 horas.

Após esse processo, as microesferas foram sintetizadas via polimerização em emulsão⁶⁸. Foram preparados separadamente 0,07 mol de nitrato de zinco diluídos em 10 mL de água destilada e deionizada e 0,01 mol de nitrato de cobalto (II) diluído em 10 mL de água destilada.

Figura 3-1 Reator encamisado



Fonte: A autora

As soluções aquosas de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ foram adicionadas separadamente gota a gota ao PGLyD (Figura 3-1) ao longo de 30 min sob agitação constante à temperatura ambiente de 25°C . A solução de di-hidrogenofosfato de sódio (NaKH_2PO_4) foi adicionada gota a gota à solução de PGLyD: Zn^{+2} : Co^{+2} ao longo de 1 hora sob agitação magnética constante à temperatura ambiente (25°C). Em seguida, acrescentou-se ácido fosfórico, ajustando o pH para 3 e o persulfato de amônio. Esse processo de polimerização do PGLyD metacrilato contendo os cristais CoHo foi realizado em um reator encamisado de 250 mL, contendo um agitador mecânico, um condensador de refluxo, equipado com um registrador de temperatura em tempo real (Eurotherm chessell 5100e), a coleta de dados foi realizada através de um termopar inserido na camisa do reator. A mistura foi aquecida a 60°C por 1 h e, em seguida, a 120°C por mais 6 h sob agitação constante. Após finalizar esse processo, o CoHo:PGLyD (CoHoM) foi lavado várias vezes com água quente (60°C), água deionizada e acetona para remover as impurezas, separado por meio de filtração a vácuo e em seguida, seco em estufa sob vácuo à temperatura de 25°C por 24h.

As soluções aquosas transparentes gradualmente mudaram sua coloração em decorrência do avanço do processo de síntese, conforme pode ser visualizado na Figura 3-3(a). Após a total adição das soluções aquosas, os cristais foram mantidos em agitação constante por mais seis horas.

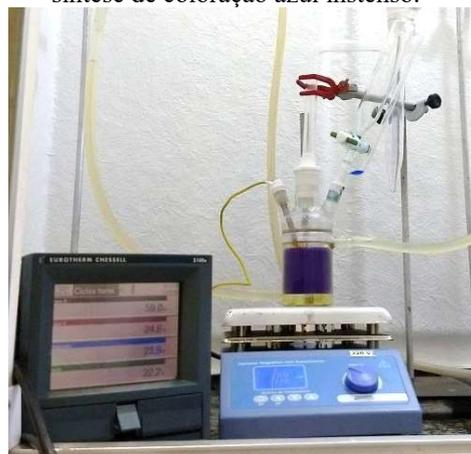
Na Figura 3-3(b) mostra a coloração da substância após as adições das soluções aquosas. O rendimento do CoHoM obtido a partir da polimerização em emulsão foi de 83% em peso. O produto obtido apresentou coloração azul intensa.

Figura 3-2. Preparação das microesferas de CoHoM

(a) Adição gota a gota dos precursores para o processo de polimerização em emulsão.



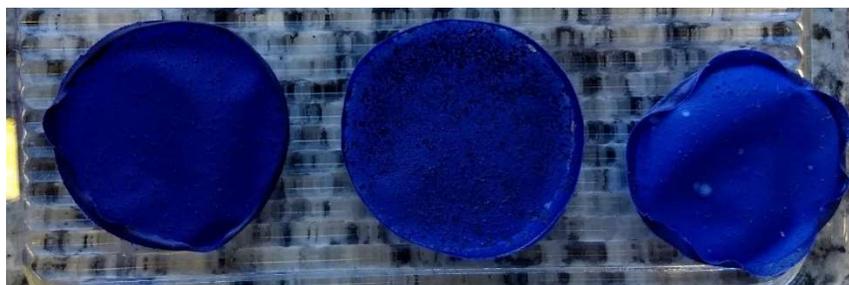
(b) Após a adição dos precursores, obteve-se uma síntese de coloração azul intenso.



Fonte: A autora

Após a obtenção do pó, foram realizadas análises para verificação das respostas termocrômicas do produto sintetizado (de CoHoM), para posteriormente iniciar os estudos físico-químicas do material. Para essas análises, foram feitos três filmes de carboxymethylcellulose (CMC) com diferentes quantidades do CoHoM. A primeira amostra foi composta por 0,11g de CMC, 0,08 g de CoHoM dispersados em 10 mL de água, a Amostra 02 foi preparada com a mesma quantidade de CoHoM da amostra 01 (0,08g de CoHoM), 0,22 g de CMC dispersados em 10 mL de água. A amostra 03 foi composta de 0,22 g de CMC, 0,04 g de pó de CoHoM em 10 mL de água. Todas as amostras foram depositadas em um porta amostras de teflon. Em seguida, foram armazenadas em uma estufa aquecida a 25 °C durante 48 h sob atmosfera de nitrogênio. Na Figura 3-4 é mostrado os filmes em temperatura ambiente controlada (25°C) apresentando coloração azul intenso antes do aquecimento, a diferença geométrica nas amostras é em decorrência do manuseio durante a remoção do porta amostra de teflon.

Figura 3-3. Filmes de CMC misturado com o CoHoM para análises preliminares da resposta termocrômica do CoHoM.



Fonte: A autora.

3.3 Métodos para estudo das microesferas de CoHoM

3.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Com o objetivo de detectar as bandas relacionadas ao PGLyD e confirmar sua presença nas microesferas de CoHoM foram realizadas análises por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier⁸². O uso da técnica de FTIR se baseia no fato de as ligações químicas possuírem suas próprias frequências naturais de vibração que correspondem aos níveis de energia da molécula⁸². Os espectros FTIR foram coletados pelo aparelho IRTracer-100, SHIMADZU (ver Figura 3-4). Este espectrômetro é equipado com um módulo de refletância total atenuada (ATR) constituído por um cristal misto de Diamante e ZnSe para múltiplas reflexões. O espectro eletromagnético da região de infravermelho (IR) foi projetado no número de onda entre 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , com resolução de $\pm 4\text{ cm}^{-1}$.

Figura 3-4. IRTracer-100, da marca SHIMADZU com modo de refletância atenuado.



Fonte: A autora

As amostras em pó do CoHoM foram depositadas diretamente sobre o cristal de ZnSe no módulo de ATR sob temperatura ambiente. Para verificação do comportamento do CoHoM sob variação de temperatura, foram realizadas novas caracterizações em pastilha de KBr, essa pastilha foi depositada em um dispositivo circular metálico acoplado a uma fonte de corrente variável para obter as temperaturas de a 25°C , 50°C , 75°C e 100°C e 150°C .

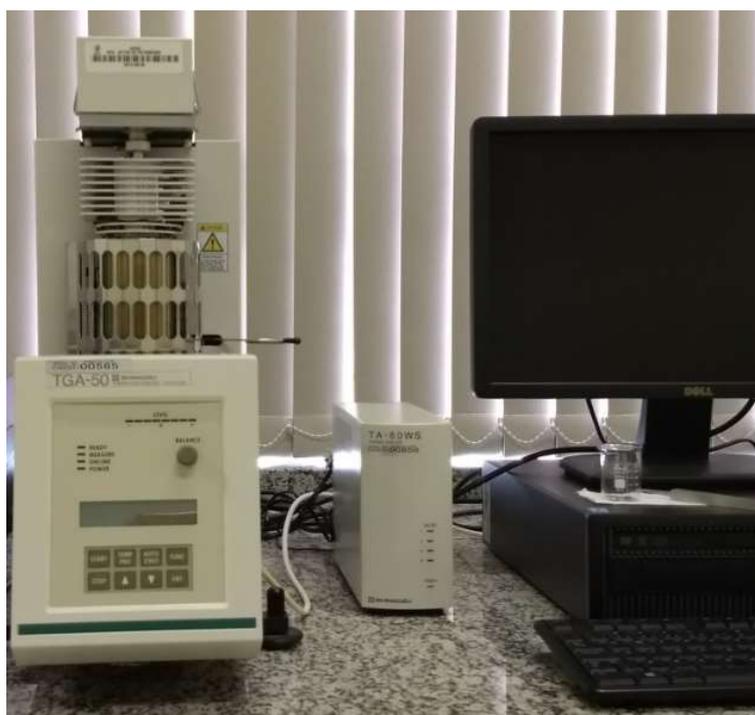
A variação de temperatura foi acompanhada através de um termopar que aferia a temperatura diretamente na pastilha de KBr.

3.3.2 Estudos das propriedades térmicas

A fim de obter os dados de estabilidade térmica da amostra, foi utilizada a técnica de termogravimetria.

Os dados quantitativos foram obtidos a partir da mudança da massa de uma substância, submetida a uma variação de temperatura ou de tempo. Para aquisição desses dados foi utilizado o equipamento TGA-50, SHIMADZU (Figura 3-5), cadinho de alumina, 2 mg da amostra. A temperatura de aquecimento do forno variou de 25°C e 800°C, sob atmosfera de ar com fluxo 50 mL/min. Para caracterização dos materiais, a taxa de aquecimento adotada foi de 10°C/min. As análises foram realizadas no Laboratório de Alta Tensão – Professor Manuel Luis Barreira Martinez (LAT-EFEI).

Figura 3-5. Equipamento utilizado para obtenção dos dados de TG. (TGA-50, SHIMADZU)



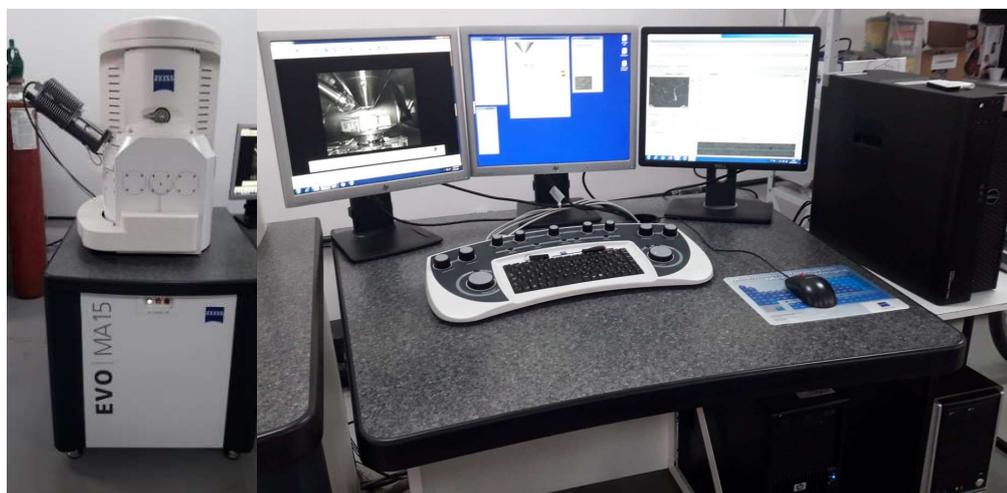
Fonte: A autora.

3.3.3 Caracterização morfológica do CoHoM por MEV

Com o propósito de analisar a microestrutura das amostras em pó do CoHoM, e evidenciar as dimensões e morfologia do CoHoM, as amostras foram fixadas em um porta amostras de alumínio com fita condutora de carbono dupla-face e cobertas por uma fina camada de ouro para evitar cargas elétricas.

As amostras foram observadas através de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Carls Zeiss, modelo EVO MA 15 (Figura 3-6). Os diâmetros do CoHoM foram medidos usando o software *ImageJ*⁶⁹. O diâmetro médio de cada amostra foi calculado com base nas medições de cerca de 100 partículas selecionadas aleatoriamente.

Figura 3-6. Microscópio eletrônico de varredura (MEV) EVO MA 15 (Carls Zeiss). Utilizado para obtenção das micrografias do CoHoM.



Fonte: A autora.

3.3.4 Estudo estrutural do CoHoM

Para investigação estrutural e planos cristalinos do CoHoM, os padrões de raios X foram medidos usando um Difratorômetro de raios X de alta resolução X'Expert PRO da *Pan analytical* (Figura 3.8) com radiação de Cu Ka ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e monocromador de grafite. O difratograma foi registrado em ângulo de 2θ de 20° a 50° , passo de $0,02^\circ$ e tempo de varredura de 2,0 s/ passo.

Figura 3-7. Difratorômetro de raios X de alta resolução X'Expert PRO da Pan analytical.



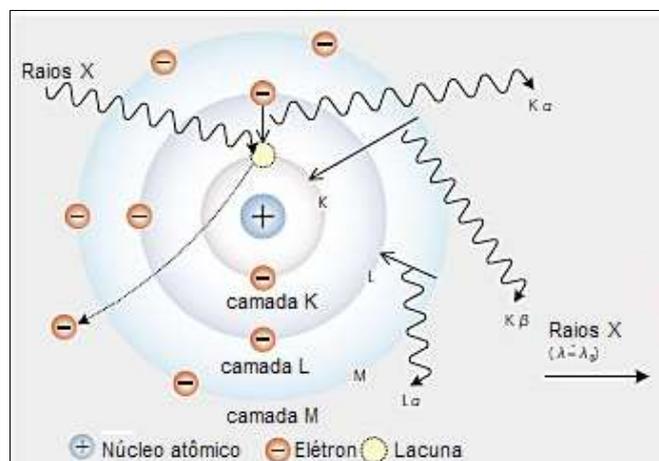
Fonte: A autora.

3.3.5 Análise da composição química por espectroscopia de fluorescência de raios X

A espectroscopia de XRF é uma técnica rápida, precisa e não destrutiva usada para identificar e detectar composição de materiais. É compatível com amostras sólidas, líquidas e em pó⁷⁰. Na Figura 3-8 são mostrados possíveis raios X característicos emitidos da amostra quando é irradiada por um feixe de raios X. Tais raios são conhecidos como raios X fluorescentes e possuem comprimento de onda e energia específicas que são característicos de cada elemento químico presente na amostra. Conseqüentemente, a

análise qualitativa pode ser feita pela investigação dos comprimentos de onda dos raios X específicos de cada elemento.

Figura 3-8. Um elétron de camada interna é excitado por um fóton incidente na região de raios X e os possíveis arranjos de detecções.



Fonte⁷¹.

A fluorescência de raios X das amostras de $(\text{Co,Zn})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ foi realizada no laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMA) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR). Foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia da marca *Shimadzu*, modelo *EDX-720*. As seguintes condições de operação do equipamento foram selecionadas: tensão do tubo de 15 keV (Na a Sc) e 50 keV (Ti a U) com corrente no tubo de 184 e 25 μA , respectivamente; colimador de 10 mm; tempo real de integração de 300 s; tempo morto do detector de 40 e 39%, sob vácuo e detector de Si (Li) refrigerado com nitrogênio líquido.

3.4 Preparação do sensor termocrômico

Foi desenvolvido um filme de CoHo:PGLyD pela técnica de serigrafia empregando a pasta de CoHo: PGLyD (20% em peso) com solução de silicato de potássio (K_2SiO_3 , 62% em peso) como aglutinante e água deionizada (16% em peso) como solvente. A pasta CoHo: PGLyD foi simetricamente serigrafada nos filmes de tereftalato de polietileno (PET, espessura de 100 μm) com uma máscara de tela 420 *mesh* e seca por 48 h em forno a vácuo à temperatura ambiente (25 °C) para obter o sensor termocrômico flexível de CoHo: PGLyD.

3.5 Métodos para estudo óptico dos sensores termocrômicos

3.5.1 Caracterizações ópticas por espectroscopia de UV-Vis

Para análise da propriedades ópticas dos sensores CoHo: PGLyD foi utilizada a técnica de espectroscopia de absorção molecular na região de ultravioleta visível (UV-vis) no modo de reflexão difusa com uma esfera de integração acoplada ao espectrofotômetro UV-Vis (Varian Cary 50) na faixa de comprimento de onda 300-700 nm na faixa de temperatura de 20°C a 200°C. Foi utilizado um acessório para medidas espectroscópicas por reflectância difusa a altas temperaturas, este acessório é composto por um termopar do tipo S (Platina/Ródio-Platina), juntamente com um controlador modelo HW4200 do fabricante Coel Controles Eletricos Ltda, para o controle da temperatura. As medições foram realizadas colocando as amostras na frente da janela de luz incidente e concentrando a luz refletida da amostra no detector usando uma esfera com seu interior revestido com sulfato de bário.

3.5.2 Estudo de cromaticidade

O reconhecimento de cromaticidade do revestimento CoHo:PGLyD e as propriedades colorimétricas com mudanças de temperatura foram realizadas a partir de coordenadas de espaço de cores CIEL*a*b* através de um colorímetro portátil CELAB (WR10-8mm, Sucolor Figura 3.9) com um algoritmo de ML usando uma arquitetura *perceptron* multicamadas (MLP) baseada em redes neurais artificiais (ANN) *feed-forward*.

Figura 3-9. Colorímetro portátil CELAB utilizados para recomento de cromaticidade a partir das coordenadas de espaço de cores CIEL*a*b*.

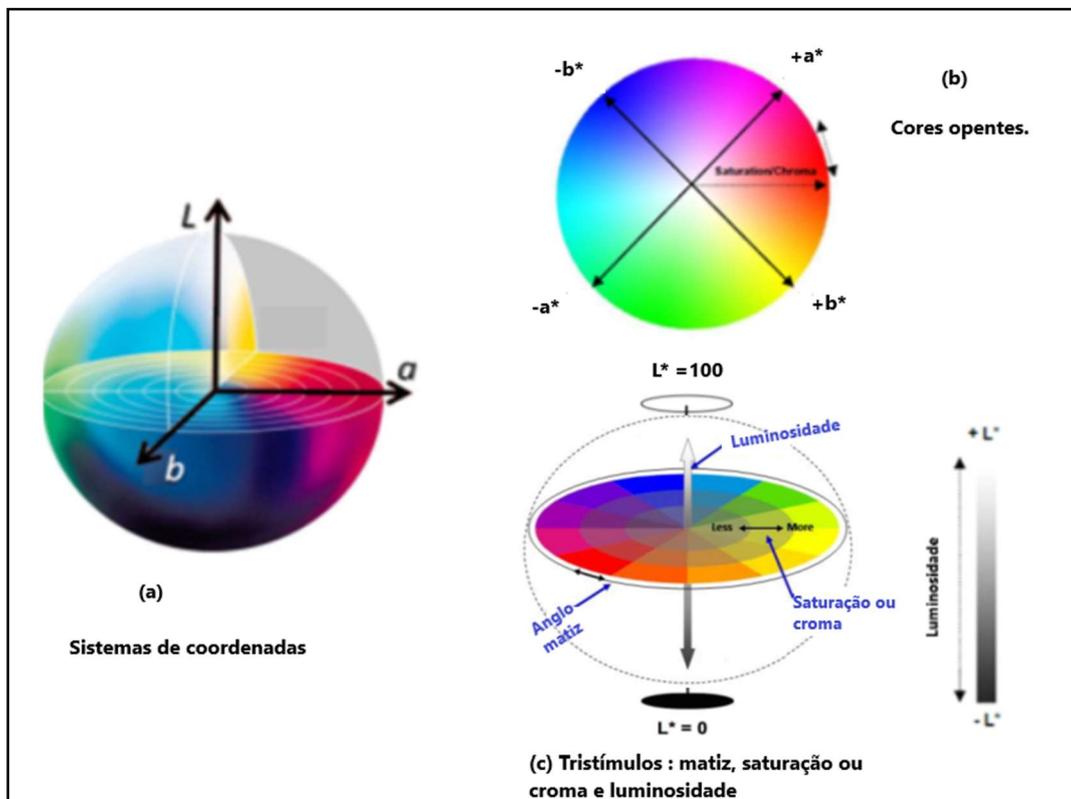


Fonte: A autora.

O CIEL*a*b*. (CIE: Commission Internationale d'Eclairage) fornece um sistema para triangular, definir e especificar com precisão qualquer ponto de referência de cor dentro da esfera teórica contendo todas as cores visíveis⁷². Esse sistema é baseado nos três eixos ortogonais L*, a*, b* apresentados na Figura 3.10(a), que apresenta graficamente a disposição de cada eixo e o que cada um representa no sistema CIE L*a*b*. O eixo L* representa a luminosidade, onde L*= 0 representa cores acromáticas para preto ideal e L*= 100 para branco ideal (Figura 3.10b), as cores oponentes⁷³ vermelho e verde são representados ao longo do eixo a*, enquanto as cores oponentes amarelo e azul são representadas ao longo do eixo b*. Na Figura 3.10(c) é apresentada a forma como é calculado a matiz, saturação e luminosidade. A saturação é medida do centro para a borda do círculo, quanto mais externo maior o grau de saturação ou, em outras palavras, a saturação representa a pureza de uma cor.

O diagrama de cromaticidade CIE mostra toda a gama de croma, matiz e saturação que o sistema humano é capaz de perceber.

Figura 3-10. Mostra que o sistema CIELAB separa as informações de cor nos eixos de luminosidade (L^*) e informações de cor (a^* , b^*).



Fonte: adaptada ^{73,74}

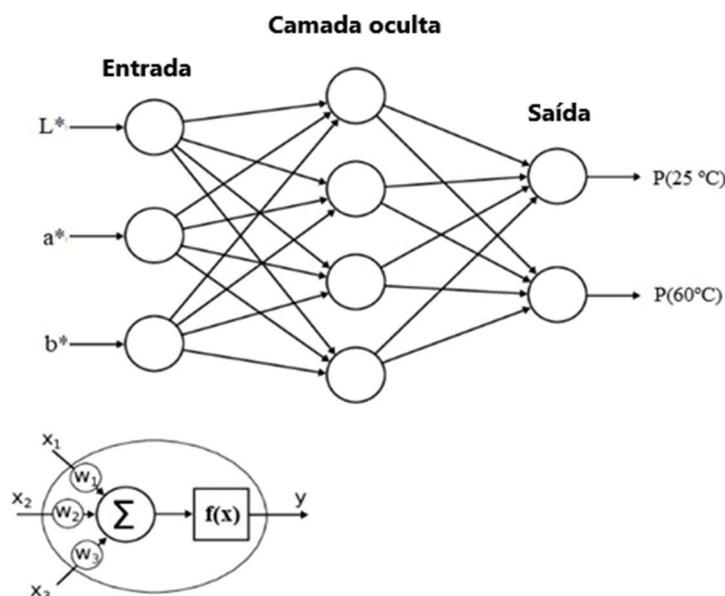
O reconhecimento das mudanças de cores do sensor CoHoM com a temperatura foi realizado a partir de coordenadas de espaço de cores CIE $L^*a^*b^*$ com algoritmo de aprendizado de máquina usando uma arquitetura *perceptron* multicamadas (MLP) baseada em redes neurais artificiais (ANN) *feed-forward*⁷⁵, um dos tipos de redes neurais mais utilizados para coleta de dados em sistema de potência. O MLP-ANN usa o algoritmo de aprendizado de retropropagação e consistem em uma camada de entrada, camadas ocultas e uma camada de saída na configuração de redes "*feedforward*" onde o sinal flui da camada de entrada para a camada de saída. Estas redes, que representam uma generalização do *perceptron* de camada única.

As entradas para a plataforma MLP-ANN foram desenvolvidas utilizando as bibliotecas de aprendizado profundo do *TensorFlow* (TF) e *Keras* (K) com *Python* (versão 2.7.12), como uma linguagem de programação para classificação de cor para o CoHo:PGLyD de acordo com a temperatura⁷⁶.

Os resultados experimentais foram divididos aleatoriamente em dois conjuntos: 80 conjuntos de dados aleatórios foram usados como dados de treinamento, 20 conjuntos de dados foram usados como dados de teste e 20 conjuntos de dados foram usados para validação. O conjunto de treinamento foi aumentado com sequências de complementos reversos e o gradiente descendente usou uma taxa de aprendizagem de 0,1 e parâmetro de momentum de 0,0. Os conjuntos de dados (y_i) de 60 instâncias de padrões de cores do CoHoM a 25°C (x_1) e 60 instâncias dos padrões de cores CoHoM a 60°C (x_2) foram usados para a classificação ANN 0 (25°C) ou 1 (60°C) através da implementação da função *softmax* ($S(y_i)$) logo antes da camada de saída para prever uma probabilidade (p)

Inicialmente, o conjunto de valores experimentais foi normalizado a partir de $1 \leq |L * a * b *| \leq 1$. Foi usada na camada interna uma função de ativação tangente hiperbólica (*tanh*) no intervalo [- 1, 1]. A qualidade da predição da MLP-ANN foi caracterizada por meio da função de erro de entropia cruzada^{75,77}. Na Figura 3-11 é apresentado o diagrama esquemático da MLP-ANN aplicada neste trabalho.

Figura 3-11. Diagrama esquemático do MLP-ANN implementado neste trabalho para estudo das mudanças de cor do CoHoM com temperatura. L^* , a^* e b^* representam as coordenadas espaciais das cores e $P(25^\circ\text{C})$ e $P(60^\circ\text{C})$.



Fonte⁷⁸

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

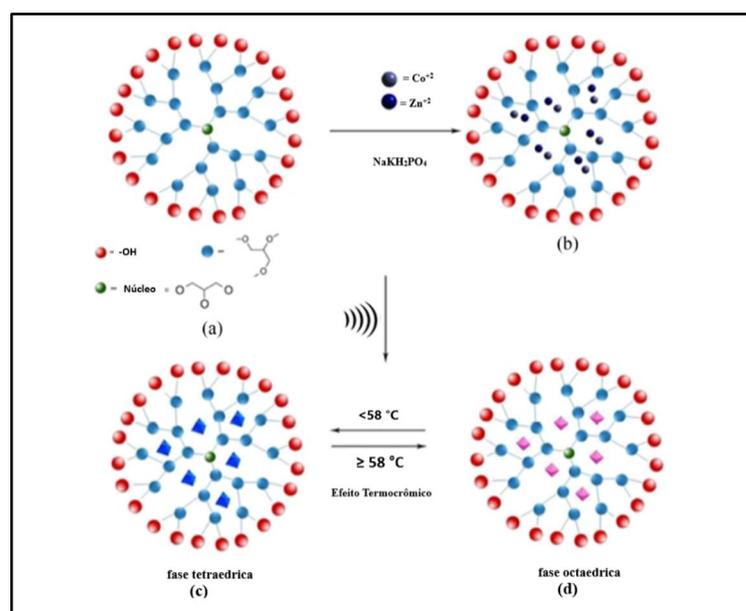
Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos no processo de caracterização do material termocrômico CoHoM. As caracterizações estruturais realizadas por microscopia eletrônica de varredura revelaram que os diâmetros, em sua maioria, estão na escala de micrômetros, enquanto o EDS revelou que a composição química da amostra não possui impurezas detectáveis.

4.1 Microesferas de CoHoM

As representações cristalográficas das formações das moléculas de CoHoM são apresentadas nas Figuras 4.1(a) e Figura 4.1(b). A Figura 4.1(a) representa a estrutura do dendrímeros de poliglicerol em formato núcleo/casca, no qual as extremidades estão os íons OH. O PGLyD funciona como um carreador, podendo transportar diferentes substâncias.

Na Figura 4.1 (b) foram adicionados os íons de Co^{+2} e Zn^{+2} ao PGLyD, nas Figura 4-1 (c) e (d), ilustram as formações tetraédrica e octaédrica dos cristais de Co e Zn quando submetidos a variação de temperatura.

Figura 4-1. representação cristalográfica das ligações atômicas durante a preparação da hopeita encapsulada.



Fonte: A autora.

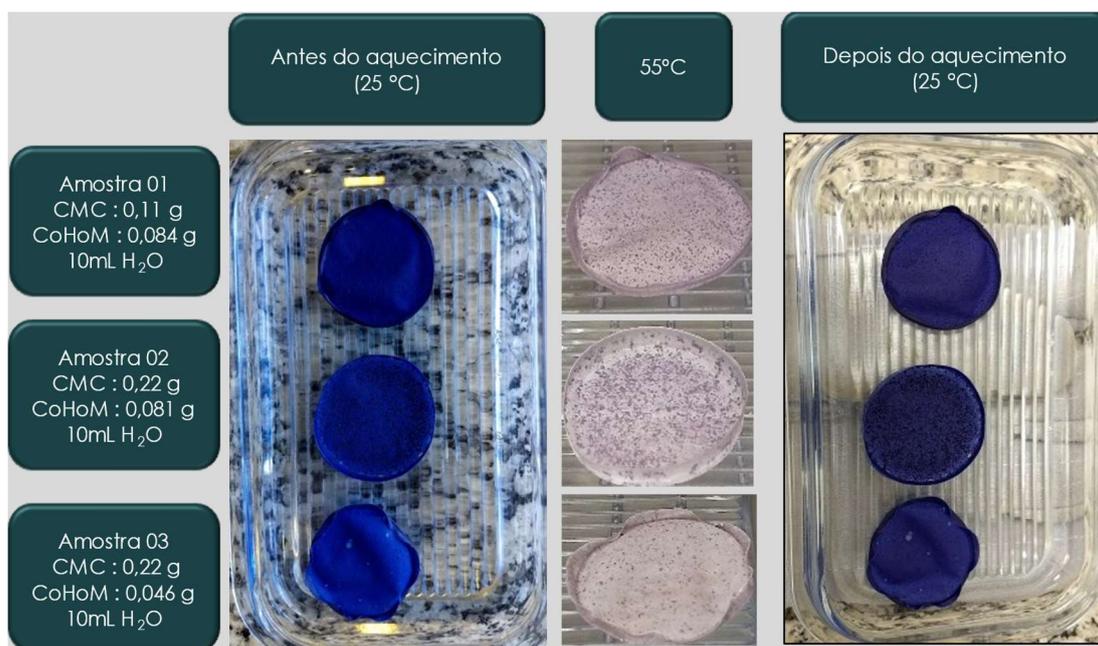
O resultado da síntese do CoHoM originou um pó de coloração azul inenso conforme apresentado na Figura 4-2.



Figura 4-2. Pó de CoHoM à temperatura ambiente (25° C) sintetizado nesse trabalho.
Fonte: A autora.

Na Figura 4-3 são apresentados os resultados das respostas termocrômicas do CoHoM em CMC quando aquecido até a temperatura de 55°C, na amostra 01 com proporção de 1:3 de CoHoM, amostra 02 proporção de 1:6 de CoHoM em CMC e a amostra 3 com proporção de 1:5. Após o aquecimento, cada amostra apresentou o resultado esperado: a mudança de cor de azul anil para rosa claro. É possível observar que, independentemente da concentração de CoHoM, as amostras apresentaram efeito termocrômico e o mesmo padrão de cor. Todas as amostras, após serem retiradas do forno e colocadas em temperatura ambiente, retornaram a cor original azul anil, caracterizando as respostas termocrômicas reversíveis. Entretanto, percebeu-se que não houve homogeneização na mistura de CMC com o CoHoM, sendo perceptível a existência de granulados no filme de CMC.

Figura 4-3. As amostras de filme de CMC com diferentes concentrações de CoHoM apresentaram respostas termocrômicas reversíveis independente das concentrações de CoHoM no CMC

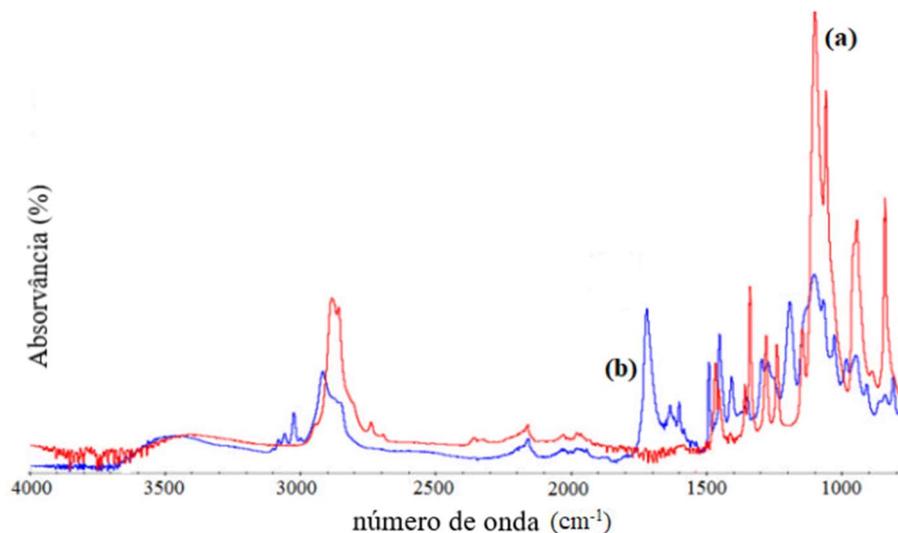


Fonte: A autora.

4.1 Espectroscopia na região de infravermelho com Transformada de Fourier

Os resultados apresentados na Figura 4-4 mostram os espectros de ATR-FTIR do PGLyD e de CoHoM. As bandas de absorção em 3500 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} e 1100 cm^{-1} estão associadas com os grupos hidroxila periféricos (OH), C-H e estiramento de éster (C-O-C) das bandas de microesferas PGLD, respectivamente^{64,79}. O espectro ATR-FTIR de microesferas CoHoM é mostrado na Figura 4.4 (b). O espectro reflete as absorções características das ligações PO_4^{3-} em 800 cm^{-1} a 1350 cm^{-1} presentes no CoHo⁸⁰. As ligações de água em 1650 cm^{-1} e bandas de O-H centradas entre 3400 e 3600 cm^{-1} sugerem a presença de cristalização da água⁸⁰. A partir dos resultados dos espectros de FT-IR é possível observar a compatibilidade dos picos de PGLyD e de CoHo, confirmando a presença do PGLyD juntamente com o CoHo na estrutura molecular das microesferas.

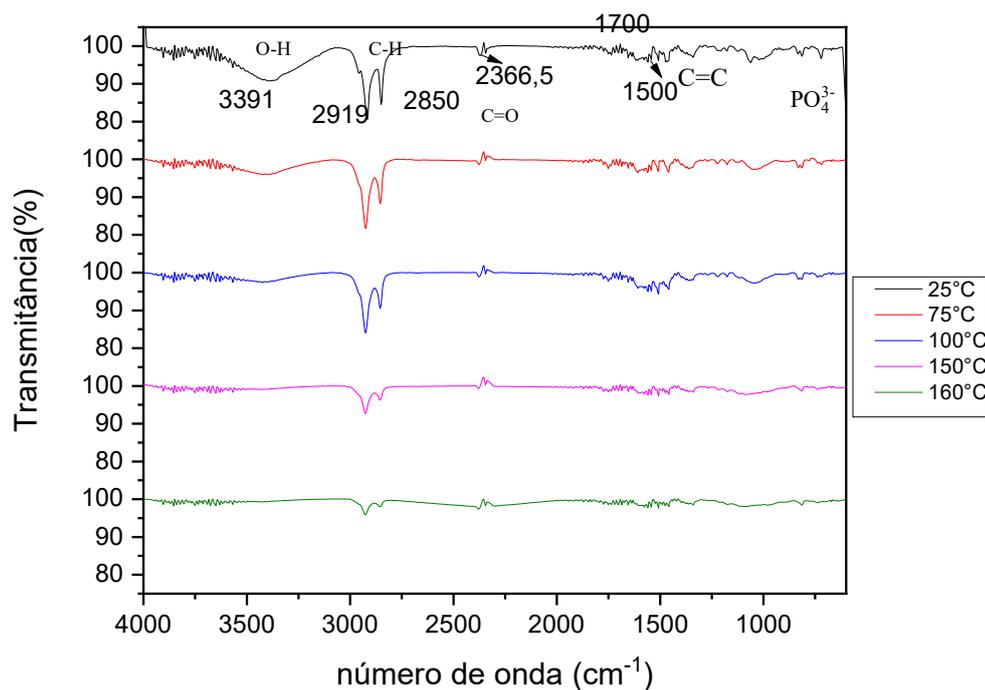
Figura 4-4. Comparação das espectroscopias do PGLyD em (a) e do CoHoM em (b). Observa-se a presença das bandas do PGLyD no comprimento de 3300 a 3600 cm^{-1} , 2900 e 1100 cm^{-1} coincidem com as bandas de absorção do CoHoM.



Fonte: A autora

Na Figura 4-5 é apresentada a espectroscopia de ATR-FTIR do CoHoM na faixa de temperaturas compreendida entre 25°C a 160°C. Com base nesses resultados, verificou-se a diminuição da transmitância em decorrência do aumento da temperatura, principalmente na banda larga centrada nas frequências de 3600 a 2900 cm^{-1} , que correspondem a vibrações de estiramento de grupos-OH⁸¹, correspondente a moléculas de água⁸². As intensidades dessas bandas reduziram significativamente com a elevação da temperatura, indicando que a volatilização das moléculas de água. A região compreendida entre 1500 e 1700 cm^{-1} corresponde à banda de absorção do grupo OH, devido à flexão da molécula de água^{83,84}.

Figura 4-5. Espectros de ATR-FTIR das amostras de CoHoM sob diferentes temperaturas.

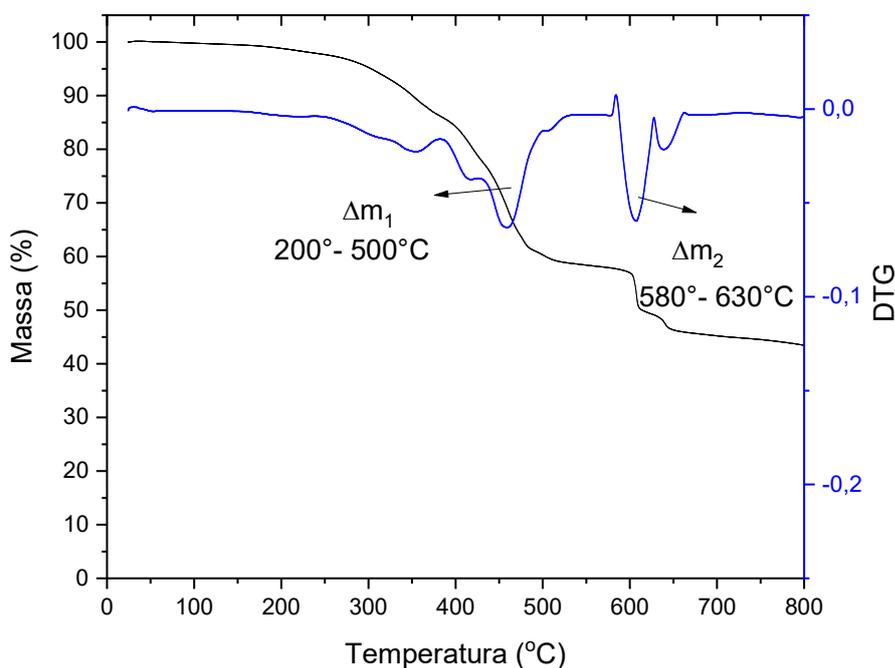


Fonte: A autora.

4.2 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica do CoHoM pode ser estudada pelo uso de técnicas termogravimétricas. Na Figura 4-6 são apresentadas as curvas TG e DTG, (derivada de primeira ordem da curva TG). Através da curva DTG é possível obter a faixa de temperatura na qual ocorreu a maior perda de massa do CoHoM. O processo de degradação ocorreu principalmente em duas faixas de temperatura, as quais correspondem às perdas de massa Δm_1 e Δm_2 da amostra. O processo de perda de massa se apresenta de modo contínuo até atingir a temperatura de aproximadamente 200°C. Nesse intervalo ocorre desidratação⁸⁵ das microesferas por perda de água localizada na superfície⁸¹ do CoHoM, podendo ser absorvida novamente quando hidratada.

Figura 4-6. TGA e DTG do CoHoM com taxa de aquecimento em 10 °C/min, apresentando duas etapas significativas de perda de massa.



Fonte: A autora

O primeiro momento significativo de perda de massa tem início a partir da temperatura de 200°C e que se prolonga até 500°C.

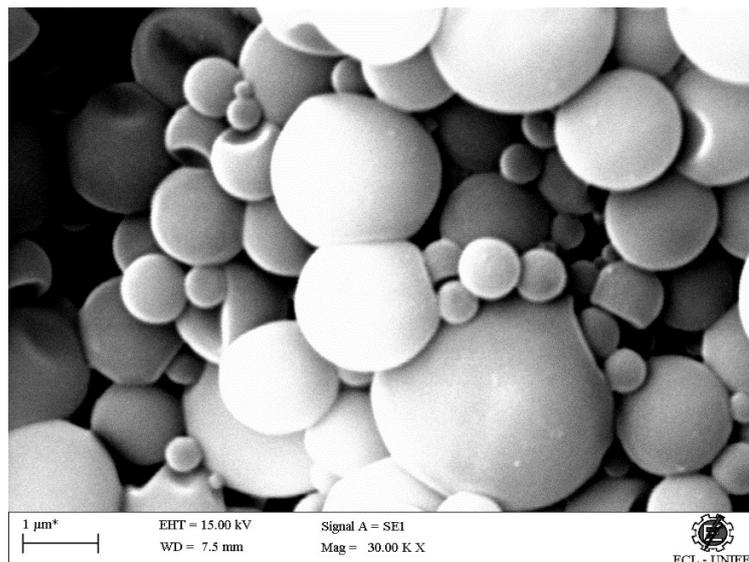
Essa fase corresponde à perda de moléculas de água de cristalização localizada nas camadas de hidratação do CoHoM. É nessa fase que ocorre a principal decomposição da amostra, em torno de 450°C com Δm_1 correspondente a 40% de massa da amostra de CoHoM⁸⁶. O segundo processo de degradação se inicia em torno de 580°C e tem o percentual de perda de massa Δm_2 em torno de 10% da massa de CoHoM. A inclinação abrupta da curva, corresponde a perda das moléculas de água restantes em CoHoM e o rompimento da cadeia polimérica por hidrólise. Os dois sucessivos processos de perda de massa são correspondentes ao processo de desidratação da síntese^{87,88}. Trabalhos publicados anteriormente mostram perdas de massas relacionadas às moléculas de água em temperaturas inferiores. Entretanto, quanto maior a dopagem ou a concentração do Co, maior será a temperatura para início do processo de liberação das moléculas de água de cristalização, devido à maior interação das moléculas de água com Co⁸⁹.

Os resultados da TG também podem fornecer informações indiretas sobre a quantidade de CoHo na microesfera orgânica. A porcentagem residual foi de 45% em massa a 800°C e corresponde à fração CoHo presente nas microesferas de dendrímero de poliglicerol, ou seja, em 800°C, o material residual é composto unicamente por CoHo. A curva termogravimétrica (Tg), possibilita a análise sobre tolerância térmica do material, que suporta temperaturas acima de 400°C. A tolerância térmica do CoHoM pode contribuir para o projeto de sensores termocrômicos, aplicados ao monitoramento de temperatura de transformadores de potência, já que as informações obtidas das medições de TG e DTG podem ajudar a definir temperaturas de operação de potenciais dispositivos sensores termocrômicos.

4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Através das microscopias obtidas pelo MEV das amostras em pó do CoHoM, é possível observar a morfologia das microesferas apresentadas na Figura 4-7, com magnificação de 30 kX, sendo possível observar que as microesferas de CoHoM apresentam superfície lisa. O dendrímero PGLyD possui cavidades nas quais os microcristais de CoHo se acomodam de modo que, após o encapsulamento as superfícies tornam-se lisas, permitindo a proteção contra a perda de água de cristalização dos cristais de CoHo⁹⁰.

Figura 4-7. Micrografia do CoHoM de aumentos de 30 kX, k=1,000.

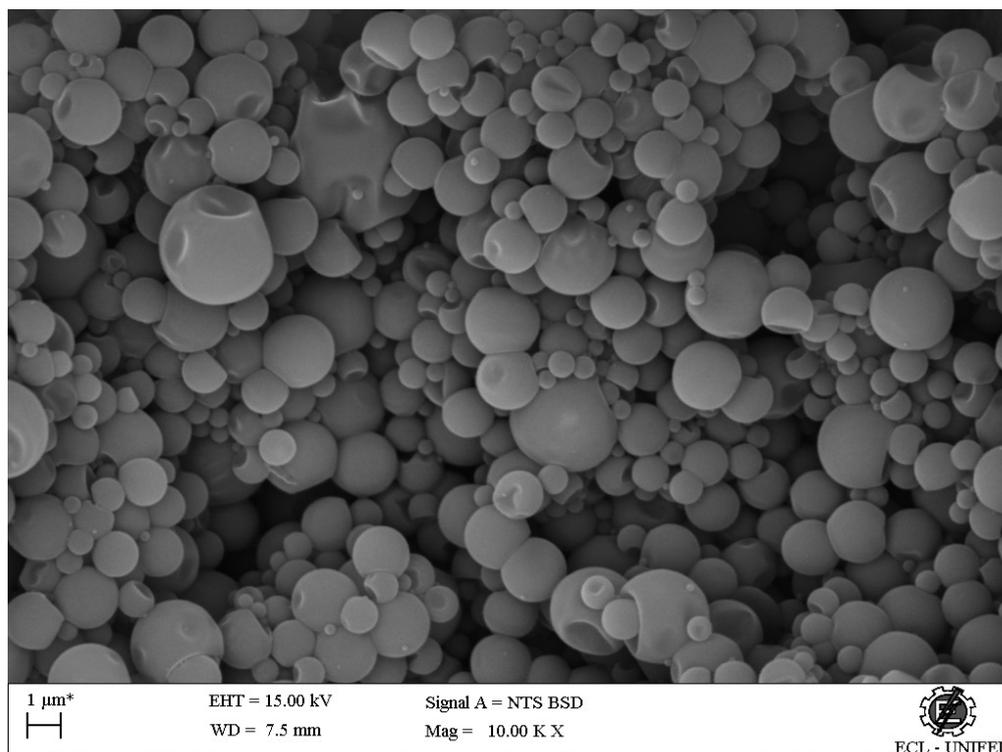


Fonte: A autora.

Na Figura. 4-8 as micrografias foram obtidas com magnificações de 10 kX, onde é possível observar que as microesferas CoHoM são formadas por aglomerados de microesferas uniformemente redondas, porém com diferentes diâmetros.

Através do programa *Image J*, foi possível obter a distribuição do tamanho de partícula do CoHoM. As microesferas são estreitas e uni modais e de acordo com a distribuição obtida pelo *Image J*, o tamanho da partícula é de aproximadamente 0,82 µm. Nota-se que as microesferas não se aglutinaram, indicando que o PGLyD demonstrou reduzir de forma eficiente a tensão superficial da água evitando o processo de coalescência das gotas poliméricas. Nesse caso, o PGLyD contribui para reduzir significativamente a tensão superficial da água para que a fase dispersa possa formar gotículas menores e mais estáveis favorecendo a preparação de microesferas CoHoM com diâmetros menores⁹¹.

Figura. 4-8. Micrografia das microesferas CoHoM com aumento de 10k (k=1000). As microesferas apresentam formato uniformemente arredondado com tamanhos variando em torno de 0,82 μm .

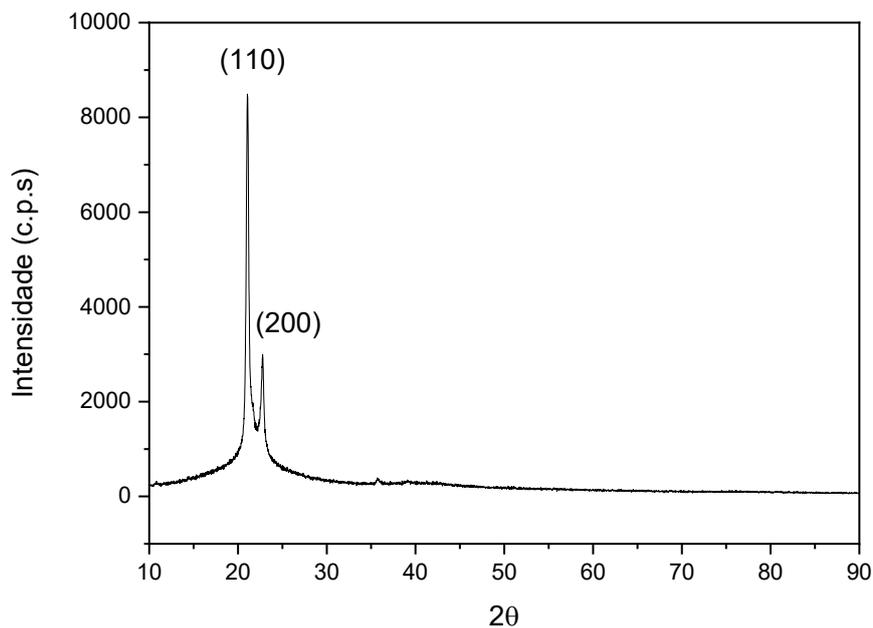


Fonte: A autora

4.4 Difratomia de raios X

O CoHoM obtido após total desidratação da hopeita se encontra na fase α . O padrão de XRD registrado para CoHoM mostrado na Figura 4-9 revelou sua natureza de composto. Os dois picos de difração em $2\theta = 21,4^\circ$ e $23,8^\circ$ são atribuídos aos planos (1 1 0) e (2 0 0), que estão associados aos planos cristalográficos correspondentes aos planos cristalinos indetificados na estrutura da α -hopeita. Esses dados revelam que a estrutura cristalina de CoHo não sofreu alteração após o processo de encapsulamento pelo PGLyD^{64,92}.

Figura 4-9. Difratometria de raios X do CoHoM. Os dois picos de difração em (1 1 0) e (2 0 0) estão associados aos planos cristalográficos da fase α -hopeita.

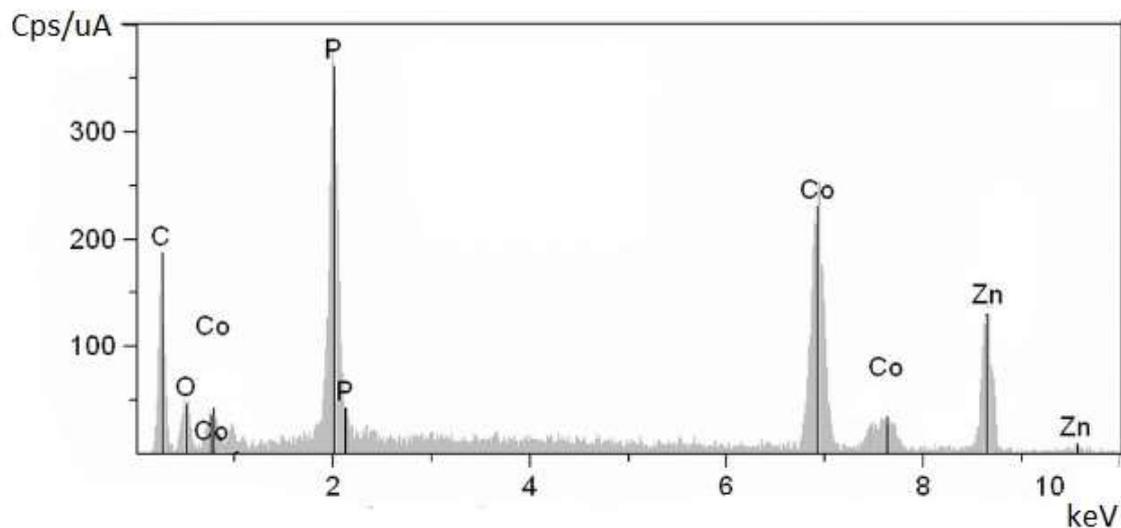


Fonte: A autora

4.5 Fluorescência de raios X

A estequiometria do CoHoM foi determinada com base nos valores obtidos a partir da análise de fluorescência de raios X (XRF). Os resultados correspondentes são apresentados na Figura 4.10. O espectro mostra a radiação característica $K\alpha$ emitida como respostas de cada átomo confirmando a presença de átomos de zinco (Zn), cobalto (Co), fósforo (P) e oxigênio (O) no CoHoM. A partir desses dados foi possível obter a estequiometria $(\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Zn}_2(\text{PO}_4)_2$ para as microesferas de CoHoM.

Figura 4-10. Fluorescência de raios X da amostra em pó de CoHoM. O resultado quantitativo mostra a presença dos elementos químicos Co, Zn, P, O.

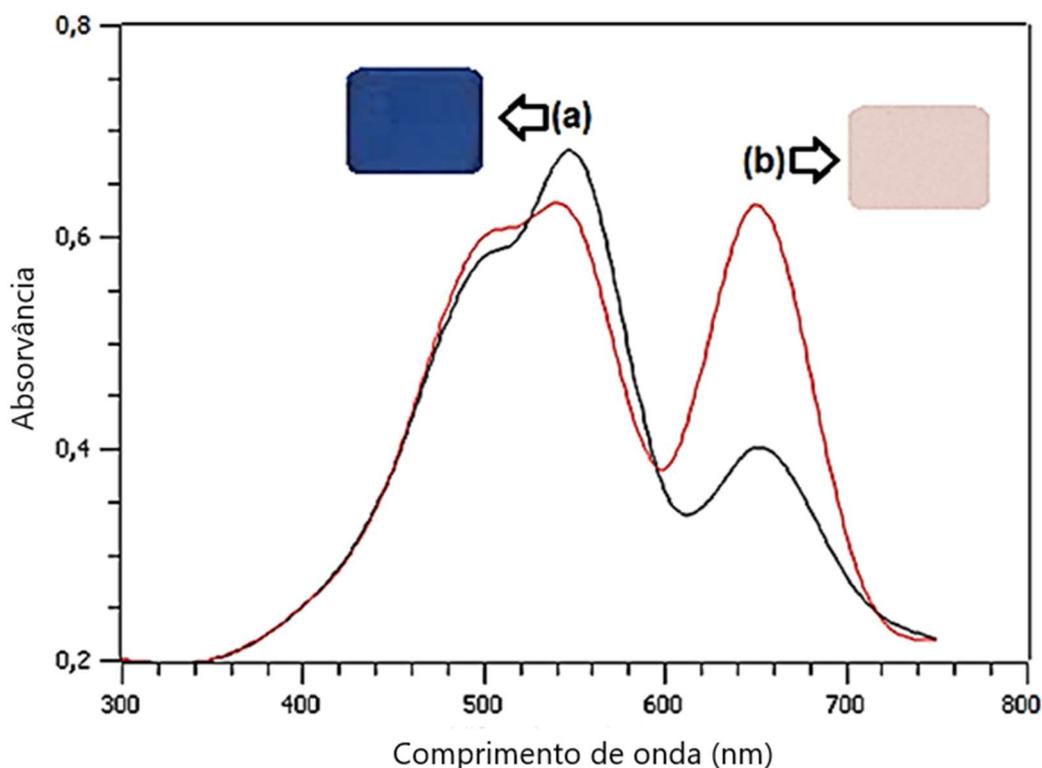


Fonte: A autora

4.6 Espectroscopias na região de Ultravioleta visível (UV-Vis)

Para investigar a transição cromática e as propriedades ópticas dos revestimentos termocrômicos de CoHoM, foram realizadas caracterizações usando espectroscopia UV-vis (Figura 4-11) dos revestimentos termocrômicos. A curva (a) está sob a temperatura de 25°C apresenta um ombro em 490 nm e pico a 550 nm correspondendo à fase azul do CoHoM. A curva de cor vermelha está sob temperatura de 60°C, no qual o pico de intensidade em 650 nm foi associado à fase rosa. A intensidade do pico 550 nm diminuiu enquanto a intensidade do pico em 650 nm aumentou em função do aumento da temperatura, o que também foi verificado pela mudança de cor de azul para rosa.

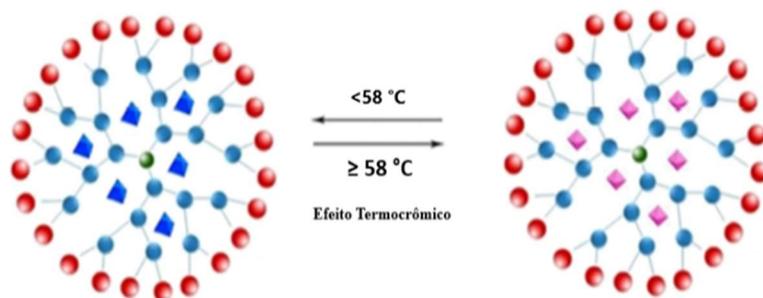
Figura 4-11. Caracterização UV-Vis do efeito termocrômico do revestimento de CoHoM a 25°C (a) e 60°C (b).



Fonte: A autora.

O composto CoHoM demonstrou ter propriedades termocrômicas capazes de alterar suas propriedades ópticas em função da temperatura. Assim as mudanças de temperatura acima de 58°C induzem variação de cor do ponto azul anil para o ponto rosa claro⁹³. Esta mudança de cor de CoHoM está relacionada às mudanças na geometria de coordenação e / ou força do campo de ligante do Co^{+2} presente na estrutura de hopeita. A temperatura tende a induzir a transição no ambiente eletrônico de Co^{+2} da coordenação tetraédrica (cor azul) para a coordenação octaédrica (cor rosa). Conforme ilustrado na Figura 4-12, onde os cristais tetraédricos representados na cor azul assumem a forma octaédrica durante a fase de cor rosa.

Figura 4-12. Mudança da estrutura tetraédrica para octaédrica a partir de 58°C.



Fonte: A autora.

Uma vez que o PGLyD é um ligante doador de oxigênio capaz de coordenar em um modo quelato, onde os íons metálicos ligados por várias ligações covalentes com cobalto tendem a ser reorganizar de modo a manter o equilíbrio do sistema.

Este equilíbrio pode ser perturbado pela alteração da temperatura, prevista pelo princípio de Le Chatelier⁹¹.

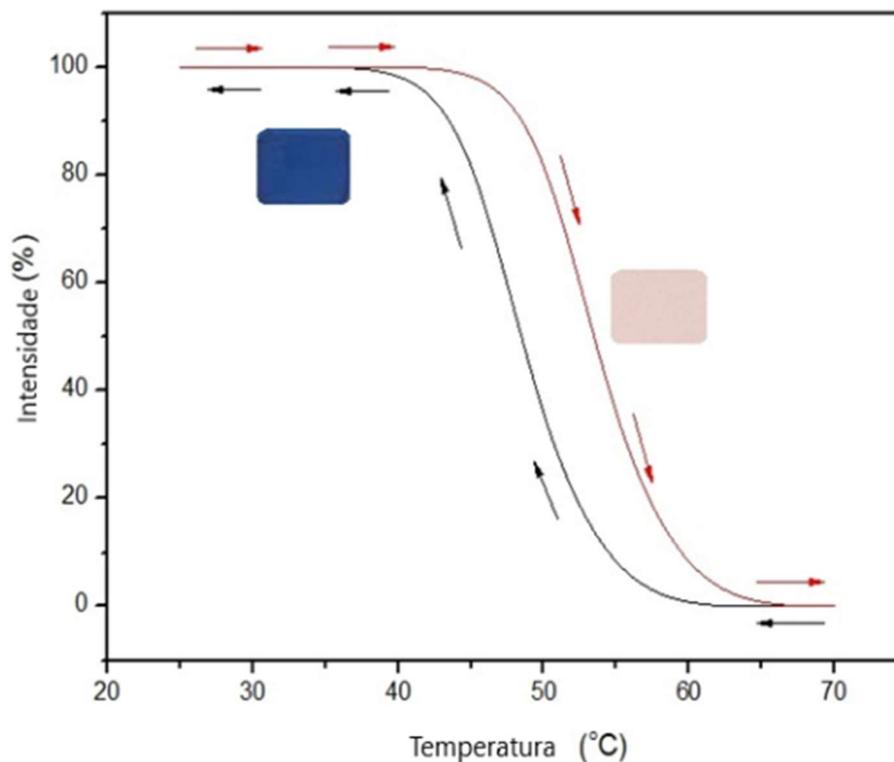
Quando o sistema sofre estas perturbações, decorrente da exposição a mudança de temperatura, há necessidade de ajustar o sistema deslocamento os elementos de modo a se ajustarem novamente, anulando o efeito da perturbação, sendo, portanto, as estruturas tetraédricas e octaédricas existem juntas em equilíbrio no CoHoM.

Em baixas temperaturas, prevalece as interações de CoHoM de cor azul. Quando em temperaturas mais altas, a água de hidratação do CoHo parece desconstruir os complexos CoHoM, transformando em seu estado cor de rosa.

A microencapsulação de CoHo por PGLyD permite que o equilíbrio azul anil e rosa claro seja reversível para que este processo possa ser repetido várias vezes permitindo o desenvolvimento de um sensor comercial.

A cor pode variar com a mudança de temperatura a partir da temperatura de uma transição crômica. A mudança de cor visível de CoHoM ocorre em uma faixa de temperatura de aproximadamente 58°C e a rápida reversibilidade da transição de cor foi mantida após vários ciclos térmicos.

Figura 4-13. Ciclo de aquecimento (→) e resfriamento (←) com saturação da cor rosa em aproximadamente 70°C. A reversibilidade termocrômica é iniciada com temperatura ligeiramente inferior a temperatura de saturação da cor rosa.



Fonte: A autora

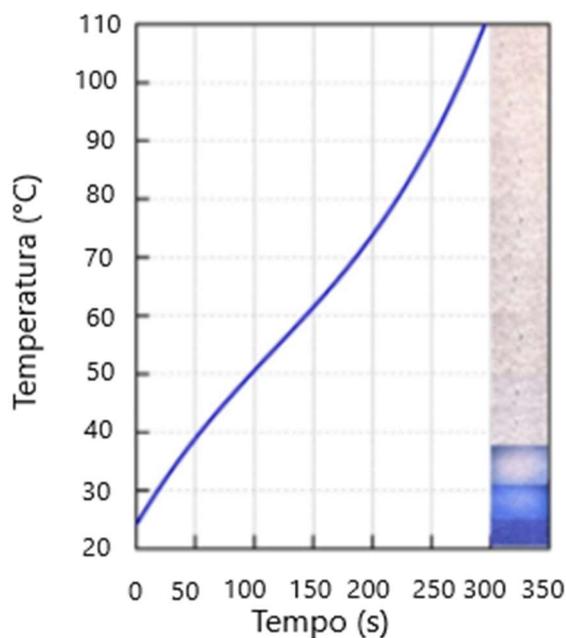
Na curva de histerese apresentada na Figura 4-13 é possível visualizar que o CoHoM apresenta uma histerese térmica muito pequena, onde a temperatura na qual a cor rosa claro satura é ligeiramente igual a temperatura na qual a cor azul começa a retornar no resfriamento. A histerese térmica foi medida aplicando pequeno gradiente de temperatura no corpo de prova contendo os revestimentos de CoHoM. Esta condição garante a alta repetibilidade da medição necessária para quantificar as propriedades dinâmicas da cor do CoHoM. A forma da histerese de cor obtida para os filmes CoHoM mostrados na Figura 4-13 é característica do termocromismo reversível de cor única⁹⁴. Nota-se que a partir de 70°C, aproximadamente, há saturação do efeito termocrômico. Esse processo pode ser também visualizado no gráfico experimental exibido na Figura 4-14, onde as medições foram realizadas com as amostras preparadas com CMC e, posteriormente, feito registro digital em função do aumento de temperatura. Essa figura mostra a temperatura da amostra em função do tempo em que ela está sendo aquecida. Em $t = 0$ s, a temperatura inicial é 25°C e em $t = 300$ s a temperatura é de 110°C, aproximadamente. É possível

verificar que em $t \sim 190$ s, a temperatura é de 70°C . A partir deste ponto, não é possível perceber nenhuma alteração visual de cor da amostra, que permanece cor de rosa até 110°C conforme indicado na barra lateral direita.

Esses resultados estão de acordo com a curva de histerese apresentada na Figura 4-13 e ambas as figuras apresentam saturação em torno de 70°C . Isto é, após o rearranjo da estrutura tetraédrica para octaédrica, não há novas mudanças estruturais no CoHoM, independente do aumento de temperatura, até que seja atingido o limite de tolerância do material. Porém, ao retornar a temperatura ambiente, a estrutura retorna a estado anterior (tetraédrica), confirmando o efeito termocrômico reversível.

Esse ciclo de aquecimento e resfriamento pode ser mantido dentro do limite de tolerância de temperatura do material, que conforme a curva de TGA, apresenta degradação e rompimento da cadeia polimérica a partir de 200°C . Esses dados configuram o uso do sensor para a faixa de temperatura limite em 200°C .

Figura 4-14. Efeito gradual de mudança de cor em função da temperatura do CoHoM. A barra lateral direita mostra as imagens digitais da amostra durante o processo de aquecimento.

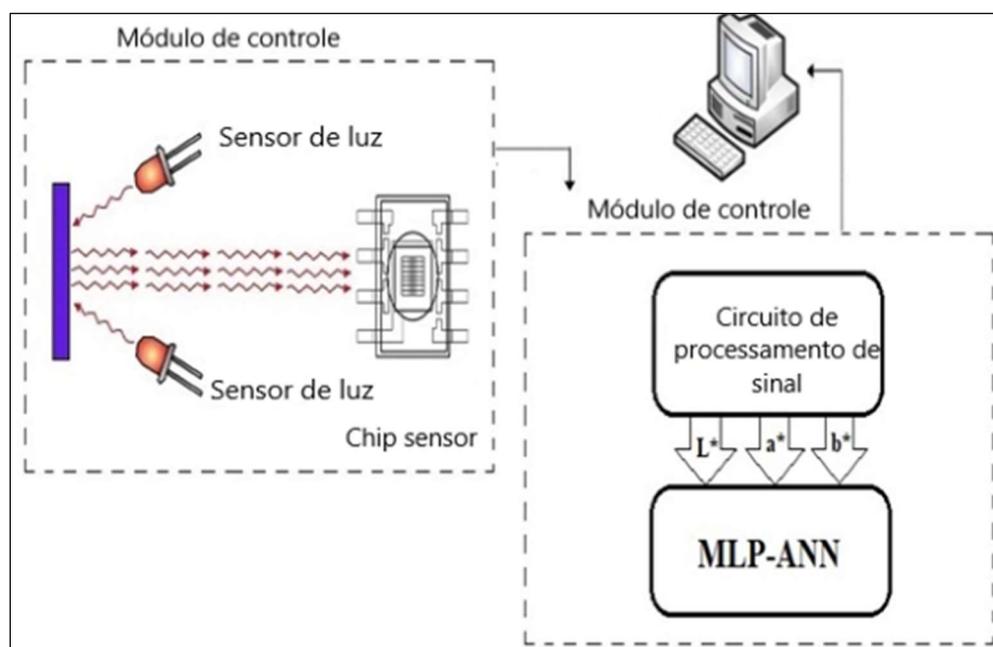


Fonte: A autora.

4.7 Rede neural artificial

A transição de cor associada às mudanças de temperatura dos transformadores de alta tensão foi feita utilizando-se os sensores CoHoM em modo de reflectância (Figura 4-15). O sinal refletido da superfície CoHoM foi produzido por um LED vermelho-verde-azul (RGB) acionado por uma unidade de microcontrolador (MCU) e detectado por um fotodiodo (PD). O sinal analógico do PD foi então amplificado e aplicado ao MCU, onde foi convertido para sinais digitais e processado do espaço RGB para coordenadas CIEL* a^* b^* por meio de um algoritmo de conversão de cores.

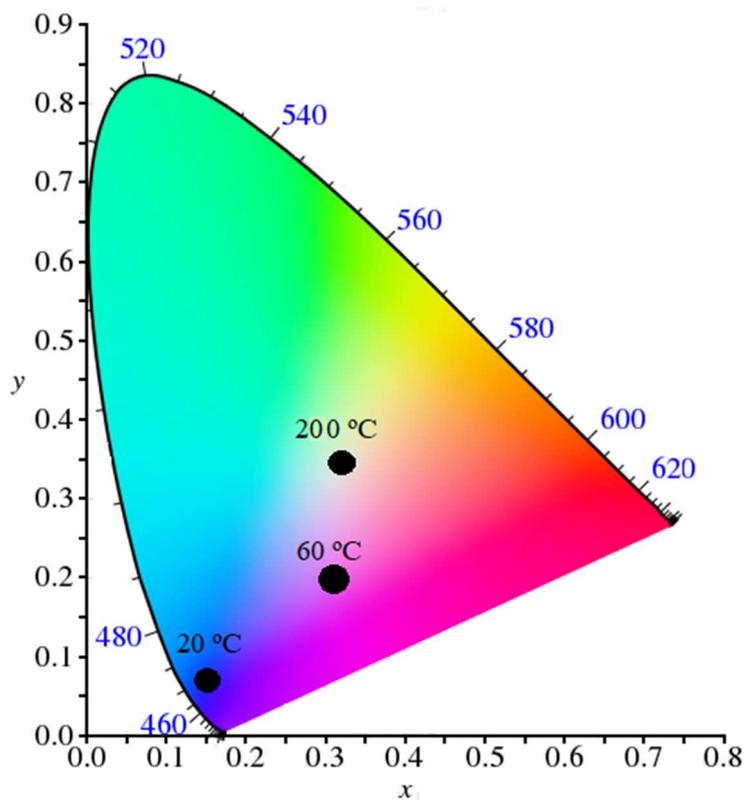
Figura 4-15. Circuito de modo de refletância para monitorar a transição de cor do CoHoM com a temperatura. Dois LEDs D65 foram usados como fonte de luz e simulam a luz natural do dia. O chip sensor faz uso do fotodiodo TCS230-DB (PD).



Fonte: A autora

As alterações correspondentes nas coordenadas CIE de CoHoM são mostradas na Figura 4-16. Com a coordenada (0,17, 0,07) a 20°C, corresponde a uma cor azul escuro, a leitura feita a 60°C, apresentou a cor rosa nas coordenada CIE (0,32, 0,20).

Figura 4-16. Diagrama de cromaticidade CIE mostrando a emissão de cor do CoHoM em temperaturas selecionadas.



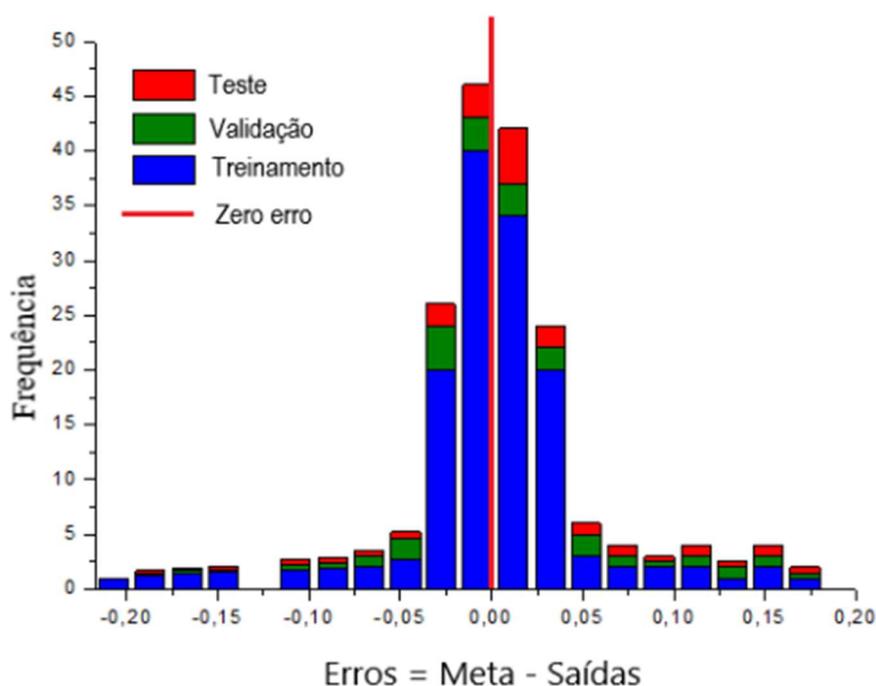
Fonte: A autora.

Os resultados indicam que MLP-ANN foi capaz de reconhecer o padrão de cor do sensor CoHoM a 20°C e 60°C, respectivamente. A MLP-ANN foi testada a 20°C e a 60°C durante 600 s da etapa de treinamento atingindo 94,0% de acerto para 20°C e 95,67% para 60°C. Estes resultados indicam que o MLP-ANN determina, com precisão acima de 90%, a cor necessária em função da temperatura com erro percentual mínimo e pode ser utilizado na análise em tempo real do transformador de potência em condições operacionais.

O histograma de erro da MLP-ANN das etapas de treinamento, validação e teste são apresentados na Figura 4-17. Os resultados de satisfação são obtidos uma vez que os erros de ajuste de dados são distribuídos dentro de uma faixa razoavelmente boa em torno de zero. Para o reconhecimento de cromaticidade CIEL * a * b *, todos os erros estão entre 4,7%.

Além disso, os erros de validação e teste estão entre 6,9%. Estes resultados indicam que o MLP-ANN determina a cor em função da temperatura com precisão acima de 90% com erro percentual mínimo, indicando que as microesferas CoHo: PGLyD podem ser usadas para análise em tempo real das mudanças de temperatura.

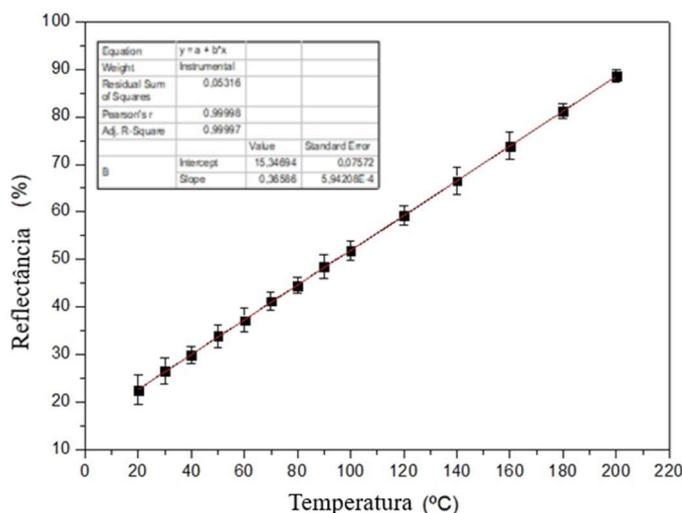
Figura 4-17. Histograma de erro do MLP-ANN com 20 Bins para cromaticidade CIE para reconhecimento de microesferas de CoHoM.



Fonte: A autora

Os espectros de refletância registrados das microesferas CoHoM medidos a 650 nm em função da temperatura são mostrados na Figura 4-18. Verificou-se que a relação do sinal óptico com a temperatura de 20°C a 200°C pode ser descrita pela equação $R_{650} = 0,36 \cdot T + 15,35$ ($r^2 = 0,999$).

Figura 4-18. A relação do sinal de refletância (detectado a 650 nm) de microesferas CoHoM com temperatura da temperatura ambiente (20°C) a 200°C.



Fonte: A autora.

Em resumo, um sensor de temperatura aplicável para monitoramento de temperatura de 20°C a 200°C pode ser desenvolvido usando CoHoM como um indicador óptico de temperatura associado a uma rede neural para coleta de dados. Os resultados dos testes preliminares ilustraram o potencial de aplicação desses sensores CoHoM para monitorar temperaturas em sistemas de potência.

5 CONCLUSÕES

Levando em consideração a importância da termometria óptica em aplicações tecnológicas, foi estudado um sensor termocrômico reversível baseado em microesferas de hopleita dopadas com cobalto (CoHo) e revestidas por um polímero hiperramificado, o dendrímero de poliglicerol (PGLyD). A formação de uma estrutura monofásica e a composição química das microesferas de CoHo:PGLyD (CoHoM) foi confirmada por dados de análise de XRD e XRF, respectivamente. Além disso a espectroscopia ATR-FTIR confirmou que a microencapsulação de CoHo pelo PGLyD foi realizada com êxito.

A cor de filmes de CoHo:PGLyD mudou reversivelmente de azul anil para rosa claro com a temperatura de transição de cor em torno de 58°C e sua estabilidade térmica como sensor compreende a faixa de temperatura de 20°C a 200°C, sendo portanto compatível para determinação de temperaturas dentro dessa faixa de operação.

Com auxílio de um algoritmo de aprendizado de máquina foi possível reconhecer e classificar as coordenadas do espaço de cores CIE $L^* a^* b^*$ do sensor CoHo: PGLyD. Esses resultados sugerem que os sensores CoHo: PGLyD podem ser usados com êxito em aplicações tecnológicas que requeiram monitoração para evitar o superaquecimento ou, quando a temperatura ambiente ultrapassar determinados requisitos operacionais na faixa de temperaturas entre 20-200°C.

APÊNDICE A- PRODUÇÃO CIENTÍFICA

1. Oliveira, M.L.P, Wanderley, E.T., Queiroz, A. A. A., Queiroz. A. A. A. Intelligent Optical Temperature Sensor based on Polyglycerol Dendrimer Microspheres Encapsulating Hopeites. Materials Research. 2021. Disponível em:
<https://www.scielo.br/j/mr/a/DgwtfZFTdJVZyR6HZjDSwhs/?lang=en>.
2. Oliveira, M.L.P, Wanderley, E.T., Queiroz, A. A. A., Queiroz. A. A. A. Intelligent Electrospun Thermo-chromic Composite Nanofibers for Temperature Measurements. IEEE Sensor Letters.2021. Volume: 5, Edição: 3, março de 2021. Disponível em:
<http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=9351611&isnumber=7862766>.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. I. Hurezeanu, C.I. Nicola, D. Sacerdotianu, M. Nicola, A. M. Aciu, M. C. Nitu. Temperature control and monitoring system for power transformer windings using fiber optic sensors. in 2016 International Symposium on Fundamentals of Electrical Engineering, ISFEE 2016 (2016). doi:10.1109/ISFEE.2016.7803151.
2. M. R. Tousi, S.H. Hosseinian, A. H. Jadidinejad, M. B. Menhaj. Reactive power control in power system. PECon 2008 - IEEE 2nd International Power and Energy Conference. (2008).
3. S.Fujio, W. Freitas. Análise de curto-circuito e princípios de proteção em sistemas de energia elétrica. 1. ed. - Rio de Janeiro: Elsevier, 2015.
4. I. Dasgupta. Power transformers quality assurance, 2009.
5. Barry, W. K. Energy efficient transformers. McGraw-Hill, 1998.
6. N. T Nascimento, S. L Lima, O. R. Saavedra, R. Girardi. Sistema fuzzy para monitoramento da operação de transformadores de potência e análise de tendências. Congresso Brasileiro de Inteligência Computacional 2016.
7. A. Seeboth, D. Lotzsch. Thermochromic and thermotropic materials. CRC Press Taylor & Francis group, 2013.
8. H. Mackilligan, N. Champness, P. Licence. Thermochromic paint. Patente WO 2018/028943 A1, 2018.
9. C. W. D. L Pelvich, T. W. P. Foulk, Method of sensing high surface temperature in an aircraft. Patent EP 1959 246 A3, 2010.
10. J. F Contandini, T. Guedes, T. D.W. L Mohallem. Aditivo termocrômico inorgânico utilizado como sensor na prevenção de surtos em dispositivos elétricos. Patente BR102013002517-8 A2, 2014
11. A. V. D. Souza. Desenvolvimento de um sensor crômico para monitoramento indireto de temperatura. 2014. 92p. Dissertação (mestrado)- Universidade federal de Santa Catarina, 2014.
12. M. A White, A. Bourque. Colorant, Thermochromic. Encycl. Color Sci. Technol. 1–12, 2020 doi:10.1007/978-3-642-27851-8.
13. S. J Chapman. Electric machinery fundamentals. McGraw-Hill, 2005.
14. Mladen Banovic & Sanchez, J. Basics of Power Transformers. Transformers magazine vol. 1 22–25, 2013.
15. Norma Brasileira, ABNT NBR 5356-1. Transformadores de potência. Parte 1: Generalidades 2010.
16. S. J Chapman, Solutions manual to accompany electric machinery fundamentals. Fifth Edition. McGraw-Hill, Inc. 2012.
17. J.H. Harlow. Electric Power Transformer Engineering. CRC Press; 3rd edition. 2012
18. A. H. Robbins; W. C. Miller. Análise de circuitos – teoria e prática. vol. 1. Cengage Learning; 1ª edição, 2009
19. M.V. Deshpande. Design and Testing of Electrical Machines, PHI,2009.

20. F. Sato, W. Freitas. *Análise de Curto-circuito e Princípios de Proteção em Sistemas de Energia Elétrica. Fundamentos e prática*, Elsevier Editora Ltda, 2015.
21. I. Fofana, "50 years in the development of insulating liquids," in *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 29, no. 5, pp. 13-25, September-October 2013, doi: 10.1109/MEI.2013.6585853.
22. M. R. Murano. *Obtenção de nanolamelas de nitreto de boro para nanoaditivação de óleo vegetal isolante utilizado em transformadores de potência*. Universidade Federal do Paraná, 2017.
23. T. K. Saha, P. Purkait. *Transformer Ageing: Monitoring and Estimation Techniques*. John Wiley & Sons, IEEE Press, 2017.
24. Operador Nacional do sistema elétrico, nota técnica- Requisitos técnicos complementares aos requisitos funcionais para transformadores e reatores do sin. ONS NT 097/2016.
25. J. Bagniuk, D. Pawcenis, A. M. Conte, O. Pulci, M. Aksamit-Koperska, M. Missori, J. Łojewska. How to estimate cellulose condition in insulation transformers papers. Combined chromatographic and spectroscopic study. *Polymer Degradation and Stability*, Vol 168, 2019.
26. IEEE Guide for Loading Mineral-Oil-Immersed Transformers and Step-Voltage Regulators - Redline. IEEE Std C57.91-2011, 1–172, 2012.
27. Boletim mensal de monitoramento do sistema elétrico brasileiro. Ministério de minas e energia secretaria de energia elétrica secretaria de energia elétrica departamento de monitoramento do sistema elétrico, 2017.
28. A. G. L. Perim, et al. Boletim Mensal de Monitoramento do Sistema Elétrico Brasileiro. 42 (2014).
29. R. Belmans, R. Declercq, J. Keulenaer, H. Furuya, K. Karmarkar, M. Martinez, M. McDermott, M. Pinkiewicz, Ivo. The Potential for Global Energy Savings from High Efficiency Distribution Transformers. ResearchGate, 2005.
30. Agência Nacional de Energia Elétrica. Nota Técnica nº 016/2005-SRT/ANEEL. Disponível e (2020).
31. L. L. Grigsby. *The Electric Power Engineering Handbook*, 3rd Edition, Boca Raton: CRC Press LLC, 2001.
32. Grupo de Trabalho A2.05. *Guia de Manutenção para Transformadores de Potência*. Cigré Brasil. 15, 248, 2013.
33. E. Guarnier, L. M. B. Beekhuizen, M. A. Pelegri, H. Kagan, *Avaliação da confiabilidade de subestações através de indicadores técnicos que incorporam análise de riscos - Uma metodologia baseada na simulação probabilística de defeitos e do carregamento em transformadores*. XX Seminário Nacional de Distribuição de Energia Elétrica 1–12 (2012).
34. C. H. B. Azevedo, A. P. Marques, J. A. L. dos Santos, C. J. Ribeiro, *Estudos sobre Transformadores de Potência: Sistema Elétrico Celg*. In: IV SBSE - Simpósio Brasileiro de Sistemas Elétricos, 2012. Goiânia – GO, 2012.
35. International Electrotechnical Commission, IEC 60076-2:2011. *Power transformers – Part 2: Temperature rise for liquid-immersed transformers*, 2011

36. M. Rafiq, Y. Lv, C. Li. A review on properties, opportunities, and challenges of transformer oil-based nanofluids. *Journal of Nanomaterials*, 2016.
37. D. Arvind, S.Khushdeep, K. Deepak, Condition monitoring of power transformer: A review. *Transmission and Distribution Exposition Conference: 2008 IEEE PES Powering Toward the Future, PIMS 2008*, doi:10.1109/TDC.2008.4517046.
38. J. M. F. JÚNIOR, et al. Técnicas de análise termográfica para avaliação de eficiência de carregamento térmico de transformadores em sistemas de distribuição de energia elétrica. *The 12th latin-american congress on electricity generation and transmission – clagtee*, 1–9, 2017.
39. J. M. F. Júnior, Q. de Freitas, F. M. A. Linard, N. X. Melo, B. F. S. Júnior, M. A. T. Lira, F. R. Barbosa. Técnicas preditivas de manutenção em transformadores de potência – um estudo de caso. 43–47 2013.
40. Parâmetros para uma termografia bem-sucedida. Disponível no site: <https://www.faw7.com.br/artigos-tecnicos/parametros-para-uma-termografia-bem-sucedida/>. Acessada em Dezembro de 2021.
41. A. S. N. Huda, S. Taib Application of infrared thermography for predictive / preventive maintenance of thermal defect in electrical equipment. *Applied Thermal Engineering*. 61, 220–227, 2013.
42. M. Shawal, S. Taib. Recent progress in diagnosing the reliability of electrical equipment by using infrared thermography. *Infrared Physics & Technology* 55 236–245, 2012.
43. D. Löttsch, V. Eberhardt, C. Rabe, Chromogenic Materials. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 1–26, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016 . doi:10.1002/14356007.t07_t01.
44. M. Ferrara, M. Bengisu. *Materials that Change Color: Smart Materials, Intelligent Design*, SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology, 2013.
45. M. D Damaceanu, I. Sava, I. C. P Constantin. The chromic and electrochemical response of CoCl₂ – filled polyimide materials for sensing applications, sensors and actuators B: *Chemical*, vol 234, 549–561, 2016.
46. C. M Lampert. Chromogenic smart materials, *materials today* vol. 7, pp 28-35 2004.
47. Transition Photochromic. Disponível em: <https://www.amazon.com/Transition-Photochromic-Reading-Glasses-Sunglasses/dp/B07CVSNNTG?th=1>. Acessado em abril de 2020.
48. F. Asdrubali, U. Desideri. Chapter 6 - Building Envelope, in *Handbook of Energy Efficiency in Buildings*, Butterworth-Heinemann, 295–439, 2019. doi:10.1016/B978-0-12-812817-6.00039-5.
49. Y. He, W. Li, N. Han, J. Wang, X. Zhang. Facile flexible reversible thermochromic membranes based on micro/nanoencapsulated phase change materials for wearable temperature sensor, *Applied Energy*. vol 247, pp 615-629, 2019.
50. A. Nawade, K. Ramya, S. Mukhopadhyay. Design of thermochromic materials and coatings for cool building applications. *Energy Saving Coating Materials* (Elsevier Inc., 2020). doi:10.1016/b978-0-12-822103-7.00009-1.
51. J. H. Day, Thermochromism of inorganic compounds. *Chem. Rev.* 68, 1968.

52. K. Sone. Thermochromic and Chromotropic Phenomena of Cobalt (II) Chloride Solutions in Various Solvents. *J. Am. Chem. Soc.* 13–42, 1987.
53. S. Mehta, A. Kushwaha, R. R. Kisannagar, D Gupta. Fabrication of a reversible thermochromism based temperature sensor using an organic-inorganic composite system. *RSC Adv.* 10, 21270–21276, 2020.
54. A. E Shalan, N. Peřinka, E. S. A Serea, M. F Sanad. Chapter five - Advances in thermochromic and thermoelectric materials Advances in thermochromic and thermoelectric materials. In *Advanced Lightweight Multifunctional Materials*, 2021. doi:10.1016/b978-0-12-818501-8.00013-5.
55. D. K Nguyen, et al. Synthesis of Cr-doped Al₂O₃ by Pechini sol-gel method and its application for reversible thermochromic sensors. *Mater. Chem. Phys.* 223, 2019.
56. N. Carmona, et al. Cobalt (II) environment characterization in sol-gel thermochromic sensors. *Sensors Actuators, B Chem.* 145, 139–145, 2010.
57. A. S.Ubaidillah, L. R. Daryono, Idrus, A, I. W. Warmada, K. Knorr. Characteristics and Structure of Hopeite-Mineral (Type A₃(PO₄)₂·4H₂O). *Asian J. Appl. Sci.* 7, 3–7 2019.
58. B. E. Jargalsaikhan, et al. Comparação entre modelo numérico detalhado e simplificado do enrolamento de um transformador de potência para determinação das elevações de temperatura internas. *Molecules* 9, 148–162, 2019.
59. A. R. Kampf, A. U. Falster, W. B. Simmons, R. W. Whitmore. Nizamoffite, Mn²⁺ Zn₂(PO₄)₂ (H₂O)₄, the Mn analogue of hopeite from the Palermo No. 1 pegmatite, North Groton, New Hampshire, *American Mineralogist*, Volume 98, pages 1893–1898, 2013.
60. L. Herschke, V. Enkelmann, I. Lieberwirth, G. Wegner. The Role of Hydrogen Bonding in the Crystal Structures of Zinc Phosphate Hydrates. *Chem. - A Eur. J.* 10, 2795–2803, 2004.
61. L. Robertson, M. Gaudon, S. Pechev, A. Demourgues. Structural transformation and thermochromic behavior of Co²⁺ -doped Zn₃(PO₄)₂·4H₂O hopeites. *J. Mater. Chem* 3585–3590, 2012. doi:10.1039/c2jm14759a.
62. G. Salek, A. Demourgues, V. Jubera, A. Garcia, M. Gaudon. Mn²⁺ doped Zn₃(PO₄)₂ phosphors: Irreversible thermochromic materials useful as thermal sensors. *Opt. Mater. (Amst)*. 47, 323–327 (2015).
63. Base de Estruturas Cristalinas. Disponível em: <https://bdec.dotlib.com.br/bridge/index/5>.
64. M. Tryznowski, J. Kro. Hyperbranched polyglycerol as an additive for water-based printing ink. (2015) doi:10.1007/s11998-014-9643-2.
65. P. Santos, A.S. Nunes, Exposito de Queiroz, A. A. A. & Alencar de Queiroz, A. A. Interactions of polyglycerol dendrimers with human serum albumin: insights from fluorescence spectroscopy and computational modeling analysis. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 30, 2019.
66. A. Chauhan, S. Svenson, L. Reyna, D. T. Solubility Enhancement of Poorly Water-Soluble Molecules using Dendrimers. *Mater. Matters* (2007).
67. R. Haag, A. Sunder, J. F. Stumbé, An approach to glycerol dendrimers and pseudo-dendritic polyglycerols. *Journal of the American Chemical Society* vol. 122 (2000).

68. P. A Lovell, F. J. Schork, Fundamentals of Emulsion Polymerization. Biomacromolecules 21, 4396–4441, 2020.
69. C. A Schneider, W. S. Rasband, K.W. Eliceiri. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis. Nature Methods vol. 9, 2012.
70. B. N. Dias, D. F. Oliveira, M. J. dos Anjos. A utilização e a relevância multidisciplinar da fluorescência de raios X. Rev. Bras. Ensino Fis. 39, (2017).
71. SHIMADZU. Disponível em: <https://www.shimadzu.eu/edx-70008000>. acessado em 2020.
72. Service, P. T. Defining and Communicating Color : The CIELAB System. 1–8 2013.
73. S. Tominaga, Color classification of natural color images. Color Res. Appl. 17, 230–239, 1992.
74. M. Banf, V. Blanz, V. A Modular Computer Vision Sonification Model for the Visually Impaired, Proceedings of the 18th International Conference on Auditory Display, Atlanta, GA, USA, June 18-21, 2012.
75. A. Finnegan, J. S. Song. Maximum entropy methods for extracting the learned features of deep neural networks. PLoS Comput. Biol. 13, (2017).
76. M. A Abu, N. H Indra, A. H. Rahman, N.A Sapiee, I. Ahmad, A study on image classification based on deep learning and tensor flow. Int. J. Eng. Res. Technol. 12, 2019.
77. D. M Hutton. The Cross-Entropy Method: A Unified Approach to Combinatorial Optimisation, Monte-Carlo Simulation and Machine Learning. Kybernetes vol. 34, 2005.
78. M. Lima, et al. Intelligent Optical Temperature Sensor based on Polyglycerol Dendrimer Microspheres Encapsulating Hopeites. 24, 2021.
79. W. Wu, Y. Liang, X. Q, Y.Z. Li.. CoZn₂(PO₄)₂·4H₂O, a cobalt-doped modification of hopeite. Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online 61, 105–107 2006.
80. D. G. Thakurata, A. Kalyan, R. Sen, R. Bhattacharjee. Vibrational ir active spectra of copper (ii) chloride and cobalt (ii) chloride : a combined experimental and theoretical lie algebraic study vibrational ir active spectra of copper (ii) chloride and cobalt (ii) chloride : a combined experimental a. (2014).
81. P. Parhi, V., Manivannan, S. Kohli, P. Mccurdy . Room temperature metathetic synthesis and characterization of α -hopeite, Zn₃(PO₄)₂·4H₂O. Mater. Res. Bull. 43, 1836–1841, 2008.
82. I. C. Mcneill, , S. M. T. Sadeghi. Thermal stability and degradation mechanisms of poly(acrylic acid) and its salts: Part 2—Sodium and potassium salts. Polym. Degrad. Stab. 30, 213–230, 1990.
83. F. Zhan, X. Lu, C. Yuan, L.Zhang. Facile growth of mesoporous Co₃O₄ nanowire arrays on Ni foam for high performance electrochemical capacitors Facile growth of mesoporous Co₃O₄ nanowire arrays on Ni foam for high performance electrochemical capacitors. J. Power Sources 203, 250–256, 2012.
84. B. Grabowska, M. Holtzer, S. Eichholz, K. Hodor, A. bobrowski. Thermal analysis of a sodium salt of the maleic acid-acrylic acid copolymer used as a polymeric binder. POLIMERY 151–155, 2011.

85. Y. Arnaud, E. Sahakian, J. Lenoir, A. Roche. Study of hopeite coatings II. Study of polycationic hopeites: structure and dehydration process. 32, 296–308, 1988.
86. A. Oki, M. Zeller, A. Reynolds, X. Qiu, A. D. Hunter. Synthesis and crystal structure of a neutral open framework cobalt(II) phosphate $\text{Co}_6(\text{PO}_4)_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ with a channel structure. 37–41. doi:10.1080/00958970600990135.
87. S. Haussühl, B. Middendorf, M. Dörffel. Structure and properties of hopeites $(\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x})_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. J. Solid State Chem. 93, 9–16, 1991.
88. M. Ge, X. Zou, Z. Huang, Three-dimensional electron diffraction for structural analysis of beam-sensitive metal-organic frameworks. Crystals 11, 2021.
89. M. Sutapun, B. Boonchom, N. V. Sonochemical Synthesis of $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ Powders M. vol. 506 94–97, 2012.
90. X. Wang, Structural and Interfacial Properties of Hyperbranched-Linear Polymer Surfactant. 959–965, 2014, doi:10.1007/s11743-014-1592-3.
91. A. G. Blackman, Cobalt: Inorganic & Coordination Chemistry. 2011 doi:10.1002/9781119951438.eibc0044.
92. P. V. da Silva. Microesferas de Poliglicerol Contendo Fumarato de Dimetila e Curcumina para Aplicação na Terapia da Esclerose Múltipla Microesferas de Poliglicerol Contendo Fumarato de Dimetila e Curcumina para Aplicação na Terapia da Esclerose Múltipla. 2019.
93. N. Traiphol, K. Faisadcha, R. Potai, R. Traiphol. Fine tuning the color-transition temperature of thermoreversible polydiacetylene/zinc oxide nanocomposites: The effect of photopolymerization time. J. Colloid Interface Sci. 439, 105–111, 2015.
94. W.R. Borja, Química de coordenação. <https://docplayer.com.br/16426138-Compostos-de-coordenacao-ou-complexos-metalicos-sao-compostos-formados-atraves-de-interacoes-acidobase-especies-receptoras-de-pares-eletrons.html>.
95. C. F. Zhu, A. B. Wu, Studies on the synthesis and thermochromic properties of crystal violet lactone and its reversible thermochromic complexes. Thermochim. Acta 425, 2005.