



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**Campus Universitário de Ondina  
Programa de Pós-Graduação em Química  
Curso: Mestrado em Química**

**Área de Concentração: Físico-Química**

**Avaliação da tensão interfacial dinâmica em  
revestimentos epóxi do tipo DGEBA modificada com  
agentes de cura à base de amina**

**Leila Augusta Friedrich**

**Orientadora: Profa. Dra. Cristina M. Quintella**

# COMISSÃO EXAMINADORA

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Cristina M. A. L. T. M. H. Quintella  
(orientadora – IQ/UFBA)

Prof. Dr. Marcelo Macedo  
(IQ/UFS)

Dr<sup>a</sup> Cristiane Carla Gonçalves  
(FORD)

Homologada pelo Colegiado de Pós-Graduação em Química  
Em \_\_/\_\_/\_\_\_\_.

*(...) Pois de tudo fica um pouco.  
Fica um pouco de teu queixo  
no queixo de tua filha.  
De teu áspero silêncio  
um pouco ficou, um pouco  
nos muros zangados,  
nas folhas, mudas, que sobem.*

*Ficou um pouco de tudo  
no pires de porcelana,  
dragão partido, flor branca,  
ficou um pouco  
de ruga na vossa testa,  
retrato.*

*(...) E de tudo fica um pouco.  
Oh abre os vidros de loção  
e abafa  
o insuportável mau cheiro da memória.*

*(Carlos Drummond de Andrade)*

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho aos meus pais, Albano e Maria, a quem devo os primeiros ensinamentos fundamentados na honestidade, coragem, determinação e dedicação. A minha irmã Leidi, pelo amor, carinho e compreensão e a minha filhinha Laura, que mesmo estando ainda dentro de mim, já faz parte da minha vida, minha eterna companheira.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por ter guiado meus passos pelos caminhos da vida e me dado coragem nos momentos mais difíceis desta caminhada e pela sua constante presença em minha vida.

A professora Dr<sup>a</sup> Cristina M. Quintella pela orientação, amizade e confiança em mim depositada. Agradeço aos meus colegas de trabalho, aos que ajudaram e colaboraram na aquisição dos dados e toda a equipe LabLaser, pelo aprendizado obtido nos últimos dois anos, em especial a Magela Paula Casiraghi pelo tempo integral de convivência.

Ao professor Dr. Marcelo Macedo do Instituto de Física da Universidade de Sergipe pelo fornecimento das amostras analisadas neste trabalho.

# Índice Geral

Abreviaturas de Símbolos.....	6
Índice de Figuras.....	7
Índice de Tabelas.....	9
Índice de Equações.....	10
Resumo.....	11
Capítulo 1 – Introdução.....	13
Capítulo 2 – Revestimentos em tubulações utilizando resina epóxi.....	16
2.1 - As Tubulações.....	16
2.2 - A Resina Epóxi.....	17
2.3 - A Composição.....	19
2.4 – A Cura.....	20
Capítulo 3 – Técnicas experimentais.....	23
3.1 – Polarização da fluorescência induzida por laser em sistema de fluxo (PLF-FI).....	23
3.1.1 – A técnica.....	23
3.1.2 – Sistema Experimental.....	30

3.2 – Espectroscopia no infravermelho com Transformada de Fourier ( FT-IR).....	34
3.2.1 – A técnica.....	34
3.2.2 - Sistema Experimental.....	38
3.3 - Espectroscopia de Absorção e Reflectância.....	39
3.3.1 – A técnica.....	39
3.3.2 - Sistema Experimental.....	41
Capítulo 4 – Resultados e Discussões.....	53
4.1 - Inspeção visual dos revestimentos.....	53
4.2 – Tensão interfacial.....	54
4.3 – Grupos funcionais da resina epóxi.....	57
4.4 – Espectros de absorção.....	60
Capítulo 5 – Conclusão.....	82
Referências Bibliográficas.....	84

## Abreviaturas e símbolos

$k_{ec}$  – constante de conversão externa

$k_i$  – constante de conversão interna

$k_{ic}$  – constante de conversão intersistemas

$k_d$  – constante de dissociação

$k_f$  – constante de emissão fluorescente

$k_{pd}$  – constante de pré-dissociação

DGEBA – Diglicidil éter do bisfenol A

FT-IR – Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

PD – Fotodiodo

$I_{\perp}$  - Intensidade da luz paralelamente plano-polarizada

$I_{//}$  - Intensidade da luz verticalmente plano-polarizada

JL – Jato líquido

MEG – Monoetileno Glicol

$N_{Re}$  – Número de Reynolds

$\tau_{rot}$  – Período de rotação molecular

P – Polarização em percentagem

PLF – Polarização da fluorescência induzida por laser

$\phi$  - Rendimento quântico fluorescente

$\tau_{ex}$  – Tempo de vida do estado excitado

$T_{SL}$  - Tensão interfacial líquido-sólido

## Índice de Figuras

Figura 1 – Revisão bibliográfica com o números de publicações de artigos científicos e patentes para resina epóxi realizada dia 19/12/2005 nos bancos de dados da Web of Science e SciFider Scholar.....	22
Figura 2 – Estrutura molecular do diglicidil éter do bisfenol A (DGEBA).....	22
Figura 3 – Diagrama parcial de Jablonski referente à energia de um sistema fotoluminescente.....	43
Figura 4 – Espectro de absorção e emissão para a molécula de Rodamina B.....	44
Figura 5 – Molécula de rodamina B no processo de fotosseleção.....	45
Figura 6 – Representação esquemática dos domínios moleculares presentes na interface sólido-líquido.....	46
Figura 7 – Alinhamento intermolecular de sistemas dinâmicos.....	46
Figura 8 – Sistema experimental: técnica PLF-FI (polarização da fluorescência induzida por laser em sistema de fluxo).....	47
Figura 9 – Fluxo líquido livre sobre superfície sólida.....	48
Figura 10 – Modos de vibrações moleculares.....	49
Figura 11 – Representação esquemática de uma medida por espectroscopia com transformada de Fourier de absorção no infravermelho.....	50
Figura 12 – Interferência de duas ondas.....	51
Figura 13 – Sistema experimental para espectroscopia de absorção e reflectância .....	52
Figura 14 – Polarização para 11 pontos medidos ao longo das linhas 1 e 3 na amostra curada a 100°C por 1,0 h.....	68
Figura 15 – Mapa da polarização para a amostra curada a 100°C por 1,0 horas.....	69
Figura 16– Mapas da polarização para as amostras curadas a 100°C.....	70



Figura 17 – Mapas da polarização para as amostras curadas a 120°C.....	71
Figura 18 – Mapas da polarização para as amostras curadas a 140°C.....	72
Figura 19 – Mapas da polarização para as amostras curadas a 160°C.....	73
Figura 20 – Mapas da polarização para as amostras curadas a 180°C.....	74
Figura 21 – Perfis da média de polarização para uma temperatura fixada em função de tempo.....	75
Figura 22 – Perfis da média de polarização para todas as temperaturas em função do tempo.....	76
Figura 23 – Mapa tridimensional das médias de polarização em função da temperatura e do tempo de cura.....	77
Figura 24 – Espectro de infravermelho com transformada de Fourier na região de 4000 a 360 cm <sup>-1</sup> da amostra de resina epóxi de bisfenol-A modificada curadas com agentes a base de amina nas temperaturas de 100°C, 120°C, 140°C, 160°C e 180°C por 24 h.....	78
Figura 25 – Espectro de infravermelho com transformada de Fourier na região de 2000 a 360 cm <sup>-1</sup> da amostra de resina epóxi de bisfenol-A modificada curadas com agentes a base de amina nas temperaturas de 100°C, 120°C, 140°C, 160°C e 180°C por 24 h.....	79
Figura 26 – Espectro de infravermelho com transformada de Fourier na região de 1000 a 850 cm <sup>-1</sup> da amostra de resina epóxi de bisfenol-A modificada curadas com agentes a base de amina nas temperaturas de 100°C, 120°C, 140°C, 160°C e 180°C por 24 h.....	80
Figura 27 – Espectros de absorção para as amostras de resina epóxi curada em determinados tempos e temperaturas de cura.....	81

## Índice de Tabelas

Tabela 1 – Regiões espectrais do infravermelho.....	42
Tabela 2 – Listas das amostras analisadas com as temperaturas e tempos de cura .....	62
Tabela 3 – Variação da coloração das amostras de resina epóxi em função da temperatura e tempo de cura.....	64
Tabela 4 – Fluorescência verticalmente polarizada medida para a amostra curada a 100°C por 1,0 h.....	65
Tabela 5 – Fluorescência horizontalmente polarizada medida para a amostra curada a 100°C por 1,0 h.....	65
Tabela 6 – Grau de polarização da rodamina em MEG escoando sobre a amostra de resina epóxi curada a 100°C por 1,0 h.....	66
Tabela 7 – Média de polarização para as amostras curadas na temperatura de 100°C ..	66
Tabela 8 – Média de polarização para cada amostra .....	67
Tabela 9 – Áreas de picos dos espectros de FT-IR.....	68

## Índice de Equações

Equação 3.1 – Cálculo do rendimento quântico.....	26
Equação 3.2 – Cálculo da intensidade de absorção.....	27
Equação 3.3 – Cálculo da polarização.....	28
Equação 3.4 – Cálculo do número de Reynolds.....	29
Equação 3.5 – Cálculo da intensidade da luz emitida.....	39
Equação 3.6 – Cálculo da percentagem de refletância.....	40
Equação 3.7 – Cálculo da intensidade da luz incidida, utilizando aço polido.....	41

## RESUMO

As tubulações de aço carbono, para a produção e transporte de produtos químicos, apresentam limitações como resistência à ação da corrosão, sob ação do calor, causando desgaste. Por esse motivo se faz o uso de revestimentos que reduzem o contato da superfície com o meio corrosivo.

No entanto, os revestimentos usados para o escoamento de fluídos têm ainda que apresentar uma menor interação com a superfície, uma menor tensão interfacial. Uma grande aplicação destes revestimentos é em dutos de petróleo, devido às obstruções ocasionadas à medida que o óleo escoava através do duto, pois este perde calor para o meio e conseqüentemente se dá à deposição de compostos parafínicos.

Análises destes revestimentos com a técnica PLF-FI são de suma importância para avaliar a tensão interfacial dinâmica, pois esta técnica difere das tradicionais para a caracterização da superfície, por ser um método não destrutivo e dinâmico.

Para a confecção das amostras alguns tempos e temperaturas de cura foram aplicados. Neste presente trabalho, avaliamos quais as superfícies apresentam menor molhabilidade sob condições de fluxo com a superfície, visando um menor número de ocorrências de obstruções das tubulações e paradas para manutenções.

Os valores de polarização máxima são verificados para as amostras curadas numa faixa de temperatura entre 120°C a 140°C e tempos de 6 a 10 horas, e sendo estes as variáveis de processo mais indicadas para a produção em alta escala.

O presente trabalho foi organizado em 5 capítulos, apresentando-se no Capítulo 1 uma introdução do estudo realizado para a otimização do processo de cura em resinas epóxi modificada com agentes de cura a base de amina. No capítulo 2, apresenta-se uma revisão das tubulações, resina epóxi, a composição, e a cura dos revestimentos. No

capítulo 3, revisam-se as técnicas de análises e descrevem-se todas as técnicas experimentais realizadas. No capítulo 4, discutem-se os resultados adquiridos pelas técnicas utilizadas. No capítulo 5, relatam-se as conclusões deste trabalho.

## Capítulo 1 – Introdução

Um dos materiais de grande aplicação, tanto nas indústrias quanto na engenharia é o aço-carbono, principalmente em hastes de bombeio e dutos para petróleo. As propriedades mecânicas desses aços, como as respostas à tração, à compressão e à flexão, são adequadas para atender a maioria das aplicações práticas.

Na indústria petrolífera e petroquímica, principalmente na exploração de poços de petróleo, são utilizadas hastes de aço-carbono que bombeiam o petróleo até a plataforma [Ferreira 02].

É evidente que os aços-carbono apresentam certas limitações, especialmente quando se almeja obter determinadas propriedades como resistência à ação da corrosão, do calor e do desgaste [Talles 94]. A taxa geral de corrosão do aço-carbono exposto à atmosfera varia com, o ambiente que o cerca e aumenta com o grau de umidade e temperatura. Além disto, aumentando-se a acidez e/ou a basicidade do fluxo, aumenta-se à taxa de corrosão [Atkins 98].

Nas perfurações utilizam-se fluídos sintéticos de bases orgânicas e aquosas que, juntamente com o ácido clorídrico e naftênico presentes nos poços de petróleos, provocam a oxidação e corrosão. Na produção e transporte de produtos químicos e *in natura*, como o petróleo, pode-se utilizar revestimentos internos para inibir a corrosão provocada pela presença de oxigênio e por produtos químicos [Ferreira 02].

A deposição de parafinas e naftenos nas paredes internas dos dutos de petróleo é um dos problemas críticos encontrados pela indústria petrolífera. À medida que o óleo escoar através do duto, perde calor para o meio e, quando uma determinada temperatura crítica for atingida, as parafinas e naftenos podem precipitar-se e depositar-se nas paredes internas do duto. O acúmulo de material depositado pode ocasionar um

aumento na pressão requerida de bombeamento, uma diminuição da vazão ou mesmo o bloqueio completo da linha com decorrentes perdas na produção e nos investimentos.

Os revestimentos de proteção são películas aplicadas sobre a superfície metálica que reduzem ou evitam o contato da superfície com o meio corrosivo, objetivando minimizar a degradação da mesma pela ação do meio. No entanto, eles devem ter interação mínima com o fluido para evitar tanto a degradação química como depósito de parafinas.

Segundo Ferreira et al [Ferreira 02] a utilização de revestimentos internos em dutos em operação pode levar uma minimização da formação de depósitos, da corrosão interna e aumento de fluxo, garantindo a qualidade do produto transportado, a integridade dos dutos, aumento de sua vida útil e a diminuição dos custos envolvidos na manutenção dos mesmos. Para isto, os autores caracterizaram as propriedades mecânicas de epóxis antes de sua utilização no recobrimento interno de oleodutos e gasodutos. Nesta caracterização, Ferreira et al estudaram quatro tintas epóxi, levaram em conta especialmente às caracterizações: (1) espessura do recobrimento; (2) adesão testada por resistência à tração; (3) testes de impacto; (4) taxas de desgaste pela resistência à abrasão e seus mecanismos; (5) dureza superficial.

No entanto, estas caracterizações mecânicas, apesar de sua relevância, consistem apenas em metade da avaliação visto que não permitem avaliar a afinidade química com o fluido, ou seja, a tensão interfacial sólido-líquido ( $T_{sl}$ ). Esta consiste na avaliação das forças de interação intramoleculares do fluido com a superfície, deve ser minimizada para aumentar a eficiência no transporte e produção do petróleo. Testes estáticos de laboratório são utilizados, mas, suas respostas são claramente diferentes da resposta do material quando o fluido está em movimento.

Nesta dissertação apresenta-se o resultado da investigação da Tsl de um revestimento termorrígido que está sendo testado em hastes de bombeio de petróleo de campos maduros do Recôncavo Baiano e no estado de Sergipe. Este petróleo apresenta uma concentração acentuada de parafinas. A principal característica deste revestimento interno consiste na diminuição da molhabilidade, i.e., da tensão interfacial.

Para caracterizar a Tsl dinâmica destas superfícies, utilizou-se a técnica polarização da fluorescência induzida por laser em sistema de fluxo (PLF-FI). Esta avalia o alinhamento intermolecular em sistemas dinâmicos em fluxo, diferindo-se das técnicas tradicionais para a caracterização de superfície como microscopia eletrônica de varredura, ângulo de contato, espectroscopia de fotoacústica.

Estudos com o método de ângulo de contato ( $\theta_C$ ) para avaliar a tensão interfacial (Tsl) são dados estáticos que avalia o fenômeno macroscópico e não reproduzem a realidade de bombeio nos ductos.

Para caracterizar os materiais utilizados na produção deste revestimento, as amostras foram analisadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e refletância.



## Capítulo 2 – Revestimentos

### 2.1 As Tubulações

As tubulações são conjuntos de tubos fechados destinados para o transporte de todos os materiais capazes de escoar, ou seja, todos os fluidos líquidos e gasosos, assim como materiais pastosos e fluidos sólidos em suspensão [Talles 03].

As aplicações de tubulações para a indústria são amplas, a maior parte das indústrias tem redes de tubulações de maior ou menor importância, e quase todas essas redes são essenciais ao seu funcionamento. Nas indústrias de processo, que são indústrias em que materiais fluidos sofrem transformações físicas e/ou químicas, as tubulações têm uma grande importância, pois são elementos físicos de ligação entre os equipamentos por onde circulam os fluidos de processos e de utilidade [Talles 03].

Chamam-se tubulações de processo as tubulações do fluido ou dos fluidos que constituem a finalidade básica da indústria, cuja atividade principal é o processamento, a armazenagem ou distribuição de fluidos. Tais são, por exemplo, as tubulações de óleos em refinarias, terminais e instalações de armazenagem ou distribuição de produtos de petróleo, tubulações de vapor em centrais termelétricas, tubulações de produtos químicos em indústrias químicas, etc [Talles 94].

As tubulações podem ser classificadas quanto ao fluido conduzido. Por exemplo, tubulações para óleos, os quais transportam petróleos crus, produtos intermediários e finais do petróleo, óleos vegetais e óleos hidráulicos.

Existe disponível no mercado uma grande variedade de materiais utilizados para a fabricação de tubos, sendo que os de aço-carbono apresentam a melhor relação custo/resistência mecânica e são de fácil soldagem [Talles 94]. Em refinarias de petróleo, mais de 90% de toda a tubulação é constituída hoje em dia de aço-carbono

[Telles 03]. Por este material apresentar baixa resistência à corrosão, se faz uso de maior espessura, revestimento interno ou tintura, desde que seja adequada para o serviço.

Esses revestimentos podem ser aplicados no interior do tubo de aço para algumas finalidades como: revestimentos anticorrosivos, ou para evitar que o fluxo seja contaminado, revestimentos antiabrasivos e também como isolante térmico interno. Os principais materiais plásticos empregados nos tubos de aço para revestimentos internos são o PTFE (Teflon), resina epóxi, resinas fenólicas, os poliuretanos [Telles 94] e PEAD (polietileno de alta densidade) [Meniconi 05].

Revestimentos que apresentam uma boa resistência à corrosão são os epóxios, que são utilizados como revestimentos internos em tubos de grande diâmetro (até 90cm) [Telles 03].

Este material é o objetivo de nossos estudos, pois um bom revestimento, além de ter resistência mecânica e corrosiva, também tem que possuir pequena tensão interfacial entre a superfície do revestimento e o fluido.

A utilização de revestimentos internos resulta na diminuição da rugosidade da superfície, por consequência disto há diminuição do atrito do fluido a superfície e da formação de depósitos [Ferreira 02].

## **2.2 A Resina Epóxi**

As resinas epóxi são amplamente utilizadas comercialmente devido à diversidade de propriedades que podem apresentar em virtude da seleção adequada dos reagentes e dos processos de cura.

Sendo também conhecidas como resinas epoxídicas, constituem as matrizes poliméricas mais utilizadas em compósitos encontrados nas indústrias eletroeletrônicas, nas construções civis e manutenções industriais [Varley 95], sendo que o pré-polímero

mais usado é a diglicidil éter do bisfenol A (DGEBA). Diversas aplicações são feitas além de serem utilizadas nos revestimentos internos de tubos [Varley 95].

Na manutenção industrial [Fernandéz 01] são usados como adesivo, solda a frio, anticorrosivo, revestimento com resistência química, etc. Na construção civil [Fernandéz 01], elas são utilizadas para reconstituição de concreto, adesão de concreto novo com o velho, remendo de trincas e fissuras, juntas de dilatação e rejunte.

As maiores aplicações desta resina epóxi na indústria elétrica e eletrônica são como isolantes e adesivos. Por apresentarem boas propriedades elétricas, térmicas e mecânicas [Fernandéz 01], podem ser aplicadas à temperatura ambiente ou curadas em estufa.

Além de uso como adesivos nas indústrias eletrônicas e na construção civil, as resinas epóxi são amplamente utilizadas como adesivos de metais e madeiras para colagem automotiva, naval, móveis, aeronaves, aeromodelismo e onde houver necessidade de um adesivo de grande poder aderente, com boa resistência química, térmica e mecânica.

Depois de aplicadas e curadas, as resinas são extremamente resistentes e impermeáveis. Basicamente, as resinas não curadas, que são líquidos altamente viscosos, solúveis em solventes orgânicos, tornam-se materiais rígidos, insolúveis e infusíveis, devido à sua estrutura com ligações cruzadas [Romão 04].

A compatibilidade química é dependente de alguns fatores, incluindo tempo de exposição, temperatura e tensões internas no material e qualquer tipo de ataque externo que a aplicação esteja submetida.

Dentre as características principais das resinas epóxi estão relacionadas à inércia química e biológica, boas propriedades adesivas bem como estabilidade estrutural e baixa permeabilidade [May 88].

Nos últimos anos as publicações de artigos científicos e depósitos de patentes, sobre resinas epóxi e DGEBA, tem sido expressivas em números de publicações. A Figura 1 mostra os dados obtidos na revisão bibliográfica realizada para este trabalho com as palavras chaves resina epóxi e DGEBA.

### 2.3 A Composição

No presente trabalho o objeto de estudo é o pré-polímero resina epóxi do bisfenol A modificada com agentes de cura à base de aminas.

Em virtude de o fabricante estar mantendo sob sigilo as informações sobre a composição detalhada e os processos de preparação e modificação, devido à proteção industrial (patente), apenas nos foram informadas as seguintes composições: 80-92% resina epóxi do bisfenol A; 10-18% glicidil éter alifático. O agente endurecedor possui uma natureza química de poliamina cicloalifática e alifática, cuja composição: 30-42% isofofonadiamina; 30-42% álcool benzílico e 5-11% trimetilhexametilenodiamina.

Na Figura 2 apresentamos a estrutura do diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), sem a modificação proposta pelo fabricante.

Podemos encontrar outras nomenclaturas para o Bisfenol A [Site 05]: bis (4-hidroxifenil) dimetilmetano; bis(4-hidroxifenil)propano; 4,4'-bisfenol A; DIAN; p,p'-dihidroxidifenildimetilmetano; 4,4'-dihidroxidifenilpropano; 4,4'-dihidroxi-2,2-difenilpropano; dimetilmetileno-p,p'-difenoil; beta, beta-di-(p-hidroxifenil)propano; dimetil bis(p-hidroxifenil)metano; 2,2-di(4-fenilol)propano; p,p'-isopropilidenobisfenol; 4,4'-dimetilmetilenodifenol; Fenol, 4,4'-(1-metiletilideno)bis-; 2,2-Bis(4-Hidroxifenil)propano; 2,2-Bis(4'-hidroxifenil)propano; 4,4-Isopropilidenodifenol.

A resina epóxi em estudo possui um agente endurecedor à base de aminas cicloalifática e alifáticas, sendo que as aminas cicloalifáticas possuem anéis cíclicos

fazendo com que apresentem menor volatilidade, maior estabilidade à luz e a coloração e menor reatividade [Urbanski 77]. Em estado puro, encontram grande dificuldade de cura a temperatura ambiente, devido a sua baixa reatividade. O agente endurecedor utilizado neste trabalho foi a isofofonadiamina (IPDA) que apresenta baixa viscosidade, estabilidade de cor, boa resistência química e média resistência térmica [Urbanski 77].

Já as aminas alifáticas são, em sua maioria, líquidos de baixa viscosidade com odor característico e irritante. Neste trabalho foi utilizado o etileno diamina (EDA) que apresenta alta volatilidade, rápida cura à temperatura ambiente e boa resistência química.

## **2.4 A Cura**

Alguns estudos já foram realizados para analisar o processo e o efeito de cura utilizando aminas como agente de cura em resina epóxi a base de diglicidil éter do bisfenol A (DGEBA) [Rong 96].

A cura da resina com diferentes agentes, tanto à temperatura ambiente como a altas temperaturas, depende dos produtos de partida utilizados no processo e das propriedades esperadas para o produto final.

É de grande importância ter o conhecimento da característica da formulação do sistema epoxídico para alcançar as propriedades desejadas, que dependem da resina utilizada, do agente de cura (endurecedor), do grau da ligação cruzada e da razão estequiométrica resina/endurecedor.

Os conhecimentos dos produtos formados na reação são essenciais para estabelecer a relação de estrutura-propriedade, e a influência das propriedades mecânicas do compósito e otimização das condições de utilização como um adesivo,

revestimento ou matriz em fibra reforçada. Portanto, o conhecimento de agentes de cura é importante para alcançar as propriedades desejadas.

Os agentes de cura mais conhecidos são os anidridos e aminas. Entretanto, polimercaptanas também são utilizadas em compósitos com resinas epoxídicas ou fenólicas. Outros agentes de última geração, à base de aminas modificadas ou poliaminoamida, são tradicionais no mercado e apresentam alta resistência química [Cui 01].

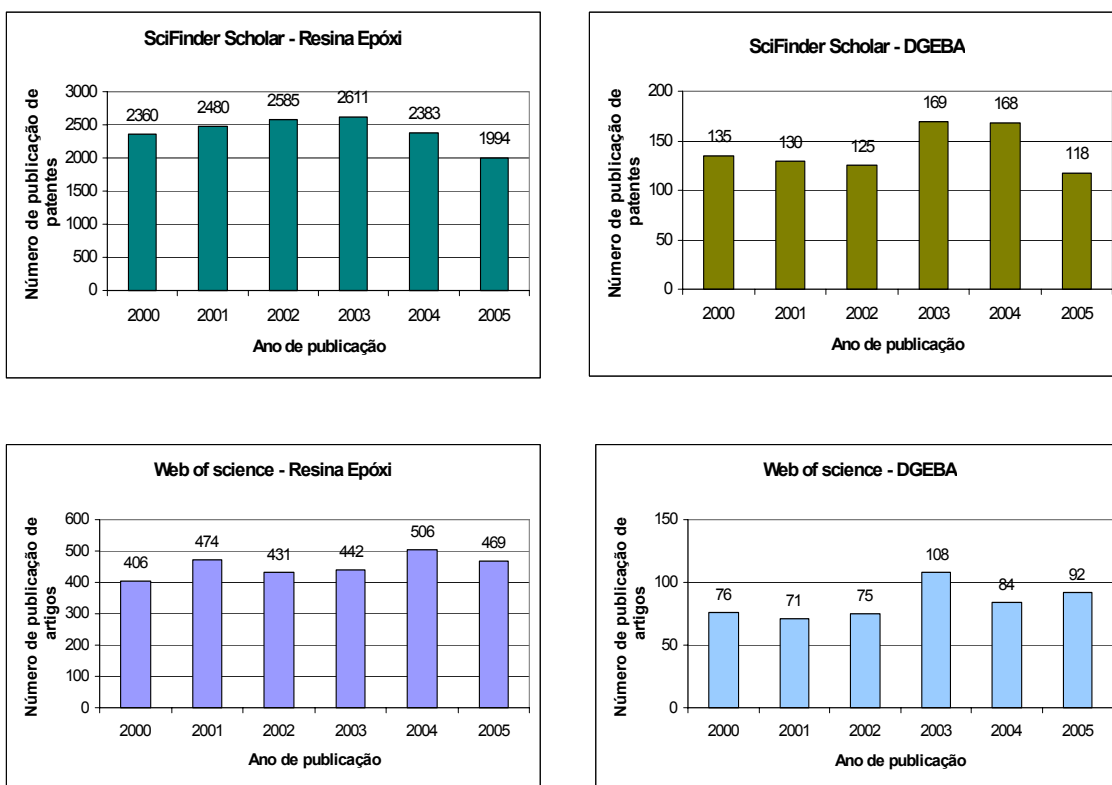


Figura 1: Revisão bibliográfica com o números de publicações de artigos científicos e patentes para resina epóxi e DGEBA realizada dia 19/12/2005 nos bancos de dados da Web of Science e SciFider Scholar.

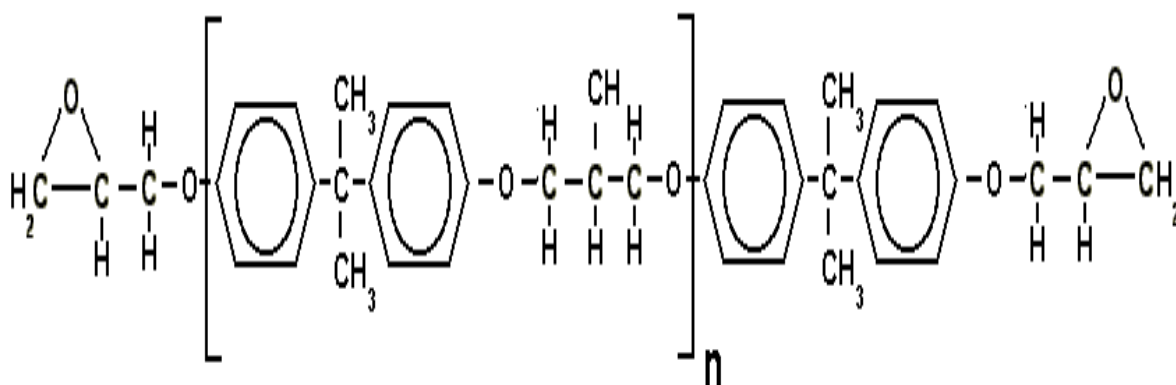


Figura 2 Estrutura molecular do diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) [Site 05]

## Capítulo 3 – Técnicas de Análise

### 3.1 Polarização da Fluorescência Induzida por Laser em Sistema de Fluxo (PLF-FI)

#### 3.1.1 A Técnica

Para estudarmos o alinhamento intermolecular em sistemas dinâmicos utilizamos a técnica de polarização da fluorescência induzida por laser em sistema de fluxo (PLF-FI). Uma grande vantagem no uso desta técnica é por ser um método não destrutivo, confiável para a detecção da tensão interfacial em superfícies sólidas com diferentes constituições químicas.

Esta técnica difere das demais técnicas de fluorescência molecular pela detecção da fluorescência resolvida em suas componentes polarizadas e pelo sensor estar no líquido que flui sobre uma superfície sólida, podendo ser aplicada a sistemas que possuem gradientes de velocidades. A fluorescência induzida por laser é emitida por soluções líquidas em fluxo quando irradiadas por laser contínuo ou pulsado.

A luminescência é a consequência da perda de parte da energia de uma molécula excitada por um decaimento radiativo, ou seja, a emissão de luz, quando moléculas ou átomos restabelecem seu estado fundamental ou configurações eletrônicas em estados energéticos a um nível mais baixo de energia.

Segundo a Regra de Hund [Skoog 02], uma molécula no seu estado fundamental ( $S_0$ ) estará no estado singlete com elétrons antiparalelos nos orbitais moleculares. Com a absorção da radiação, os elétrons da camada de valência sofrem uma transição entre níveis eletrônicos, podendo também passar a diferentes sub-níveis vibracionais e



rotacionais. A velocidade com que o elétron absorve um fóton está em torno de  $10^{-14}$  a  $10^{-15}$  s. Dependendo do comprimento de onda absorvido, estes elétrons podem ser excitados ao enésimo estado singlete de mais alta energia ( $S_n \leftarrow S_0$ ).

Quando elétrons retornam ao estado fundamental ou de menor energia, a molécula pode perder a energia absorvida por mecanismos não-radiativos, por exemplo, conversão interna e conversão externa, quando pode ser estudada por técnicas como espectroscopia de fotoacústica e calorimetria. A energia pode também ser liberada por mecanismos radiativos como fluorescência e fosforescência. Os processos de desativação são diretamente proporcionais à sua constante de velocidade. Na Figura 3 podemos visualizar os processos de desativação tanto radiativos, quanto não radiativos.

Para sistemas radiativos, fosforescência e fluorescência são definidas de acordo com o intervalo de tempo entre a absorção e a emissão de fótons pelo sistema químico. Tempo de vida do estado excitado é a probabilidade de se encontrar uma determinada molécula no estado excitado depois de um intervalo de tempo, da ordem de  $10^{-9}$  s [Atkins 98], após a energia de excitação ter cessado, sendo estes valores específicos para cada espécie química.

Na fosforescência ( $T_1 \leftarrow S_0$ ), a emissão espontânea persiste por um tempo longo, geralmente maior que  $10^{-4}$  s [Atkins 98]. Para que este fenômeno ocorra, tem que existir um cruzamento intersistema, que é um processo no qual o spin de um elétron excitado é invertido resultando na mudança na multiplicidade da molécula. Ou seja, o estado vibracional do singlete se superpõe a um dos níveis vibracionais do tripleto e este por sua vez retorna ao estado fundamental (Figura 3).

Na fluorescência ( $S_1 \leftarrow S_0$ ), a emissão espontânea da radiação cessa em cerca de  $10^{-5}$  s a  $10^{-10}$  s, depois de extinta a fonte de radiação que fornece energia ao sistema

[Atkins 98]; esta diferença ocorre pelo fato de que as transições eletrônicas responsáveis pela fluorescência não envolvem mudança de spin eletrônico.

Compostos tipicamente fluorescentes apresentam na sua estrutura grupos funcionais aromáticos ou grupos carbonílicos alifáticos e alicíclicos ou duplas ligações conjugadas, como exemplo alguns corantes, cromóforos ou sondas fluorescentes.

A intensidade da radiação fluorescente está diretamente relacionada à intensidade da radiação absorvida a qual determina a sensibilidade e o limite de detecção do experimento. Além disso, fontes de alta intensidade podem causar a fotodecomposição ou pré-dissociação da solução, diminuindo assim o rendimento quântico. Outros fatores [Skoog 02] que diminuem este rendimento estão relacionados com a rigidez estrutural, concentrações da sonda fluorescente e ambiente químico.

A estrutura rígida de uma molécula fluorescente, devido a sua impossibilidade de movimentos vibracionais, se torna independente da temperatura, favorecendo o rendimento quântico. Estruturas que apresentam compostos insaturados (geralmente grupos funcionais aromáticos) também favorecem este rendimento devido a uma maior participação de orbitais  $\pi$  nas transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ , que são transições de baixa energia, com máximos de absorção na região do visível do espectro eletromagnético entre 400nm a 600nm (Figura 4).

A concentração da sonda fluorescente influencia na intensidade da fluorescência, pois a taxa de transferência de energia de excitação pode ocorrer entre moléculas do próprio sistema gerando um efeito Förster [Guilbault 90]. A transferência energética por indução de campos eletromagnéticos é um efeito de curto alcance que diminui acentuadamente com o aumento da separação intermolecular e, conseqüentemente, com o decréscimo da concentração da sonda fluorescente na solução.

O ambiente químico e o solvente, por sua vez, também têm grande influência no rendimento quântico da fluorescência, pois podem resultar em interações e colisões das espécies fluorescentes com outras espécies presentes no sistema. Um aumento na viscosidade faz com que o rendimento quântico fluorescente se eleve [Kawski 93], pois reduz a possibilidade de colisões das moléculas entre si, e também diminui o período rotacional molecular [Skoog 02].

O rendimento quântico fluorescente ( $\phi$ ) mede a eficiência da capacidade fluorescente de determinado sistema químico (Equação 3.1), ou simplesmente a razão do número de moléculas que luminescem pelo número total de moléculas excitadas. Este parâmetro é dado em função das constantes cinéticas relativas aos processos de decaimentos.

$$\phi = \frac{k_f}{k_f + k_i + k_{ec} + k_{ic} + k_{pd} + k_d} \quad (3.1)$$

onde: decaimentos radiativos [emissão fluorescente ( $k_f$ )] e não radiativos [conversão interna ( $k_i$ ), conversão externa ( $k_{ec}$ ), conversão intersistemas ( $k_{ic}$ ), pré-dissociação ( $k_{pd}$ ) e dissociação ( $k_d$ )].

Os aumentos da temperatura, da atividade da espécie química e da concentração da amostra (usualmente abaixo cerca de  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>), além da presença de impurezas no sistema, são fatores que favorecem a radiação do rendimento quântico de fluorescência. Portanto, essas condições deverão ser controladas de modo a minimizar as constantes cinéticas referentes aos processos de decaimentos ( $K_i$ ,  $K_{ec}$ ,  $K_{ic}$ ,  $K_{pd}$  e  $K_d$ ).

A conversão interna (Figura 3) descreve processos de desativação intermoleculares, no qual uma molécula passa para um estado eletrônico de menor energia sem emissão de radiação. Isto ocorre quando dois níveis eletrônicos de energia

estão próximos o suficiente para que haja uma superposição de níveis de energia vibracionais.

Outro exemplo da demonstração da conversão interna é a superposição dos níveis vibracionais do estado fundamental aos do primeiro estado eletrônico excitado. Neste caso, a desativação por transferência de energia através de níveis vibracionais superpostos ocorre tão rapidamente que a fluorescência não tem tempo de ocorrer.

A desativação por conversão externa (Figura 3) de um estado eletrônico excitado pode envolver interação e transferência de energia entre a molécula excitada e o solvente ou até mesmo outros solutos.

Neste trabalho, a fluorescência detectada pela técnica PLF-FI é emitida por sondas em soluções líquidas em fluxo, quando irradiadas por laser contínuo e verticalmente polarizado.

A excitação, com a fonte de radiação linearmente polarizada ocorrerá predominantemente nos compostos moleculares que apresentam seus momentos de dipolo paralelos aos vetores elétricos dos fótons emitidos pela fonte [Quintella 01]. Esse processo é chamado de fotosseleção e sua avaliação é feita pela intensidade de absorção da sonda, cujo valor pode ser estimado a partir da Equação 3.2, conforme a lei de Malus [Halliday 93 e Alonso 72].

$$I_{abs} \propto \cos^2 \beta \quad (3.2)$$

onde  $\beta$  é o ângulo formado entre o vetor elétrico da fonte ( $\vec{E}$ ) e o momento de dipolo da sonda fluorescente ( $\vec{\mu}$ ). A Figura 5 ilustra melhor estes ângulos do processo de fotosseleção para a molécula de rodamina B.

A escolha de sondas fluorescentes com tempo de excitação da mesma ordem de grandeza que o período de rotação, possibilita o estudo do alinhamento intermolecular

em função do ambiente químico. Durante sua excitação e emissão, não há tempo para que estas moléculas sofram revoluções significativas, assim, há uma redução dos processos despolarizantes.

A despolarização da fluorescência é uma medida da liberdade do sensor fluorescente rotacionar após a excitação e depende do gradiente de velocidades geradas pelas forças intermoleculares da solução (forças de cisalhamento) [Bain 96].

Para sensores fluorescentes que estejam com pouca liberdade de rotação entre a absorção e emissão da radiação, os fótons emitidos apresentarão seus vetores elétricos com distribuição de polarização similar à excitação. A radiação fluorescente apresentará componentes com plano polarizado paralelo ( $I_{//}$ ) ou perpendicular ( $I_{\perp}$ ) em relação ao plano de polarização da fonte de excitação.

Esta polarização é calculada através da Equação 3.3, que traz a relação entre a intensidade fluorescente verticalmente polarizada e a horizontalmente polarizada, e a intensidade da fluorescência total que é dada pelo somatório das intensidades [Quintella 03].

$$P = \frac{I_{//} - I_{\perp}}{I_{//} + I_{\perp}} \times f_c \times 100 \quad (3.3)$$

onde  $f_c$  é um fator de correção referente à anisotropia intrínseca [Gonçalves 00] do sistema ótico utilizado e  $P$  é a polarização em percentagem.

Os mapas de polarização são feitos com base no seu valor percentual calculado pela Equação 3.3. O valor  $P$  determina o grau de polarização do sistema no plano tridimensional.

A Figura 6 nos mostra esquematicamente a região do líquido onde a maioria das moléculas presentes, com seus momentos de dipolo, se orientam em uma direção preferencial, conforme a orientação das moléculas no fluxo.

Para escoamentos em superfícies planas e inclinadas, o fluxo de fluídos viscosos pode ser tradicionalmente classificado como regime de escoamento laminar ou turbulento [Fox 98], inferior ou superior a 2000, em função do número de Reynolds longitudinal ( $N_{Re}$ ) [Perry 97] (Equação 3.4). Este nos fornece a razão entre as forças de inércia e as forças viscosas respectivamente com o critério de caracterizar a natureza de escoamento em fluxos.

$$N_{Re} = \frac{V\rho y}{\mu} \quad (3.4)$$

onde velocidade de escoamento ( $V$ ), densidade ( $\rho$ ), viscosidade ( $\mu$ ) e posição ( $y$ ) do fluido.

Macroscopicamente, no regime laminar o fluido se comporta como se fosse formado regularmente por diversas camadas superpostas e com velocidades de escoamento diferentes. No turbulento, o comportamento irregular é caracterizado pela presença de movimento desordenado ou pelas correntes desordenadas do fluxo.

Em sistemas a nível molecular, quando o escoamento é microscopicamente turbulento (Figura 7A), algumas moléculas podem rotacionar em torno do eixo X, enquanto escoam na direção do fluxo Y, aumentando a probabilidade do seu momento se desalinhar com o campo elétrico da radiação incidente, que se propaga ao longo de Z. No escoamento laminar (Figura 7C) essa probabilidade é reduzida e a polarização aumenta.

As forças de cisalhamento entre as correntes de fluxo favorecem o alinhamento das moléculas do fluido, gerando domínios moleculares, onde os momentos de dipolo da maioria das moléculas presentes se orientam em uma direção preferencial. Esses domínios moleculares (Figuras 6B e 6D) podem se deslocar com velocidades diferentes, o que favorece regiões microscopicamente turbulentas.

Nos últimos anos, a técnica PLF-FI ao avaliar a despolarização da fluorescência de filmes líquidos que fluem livremente em superfícies sólidas mostrou-se sensível a diferentes constituições químicas da superfície, borossilicato e SnO<sub>2</sub> [Quintella 01] e do fluxo, monoetileno glicol (MEG), dodecil sulfato de sódio (SDS) e óxido polietileno (PEO) [Quintella 03a]. O teor de oxigênio e o grau de ramificações, em superfícies poliméricas [Quintella 05], foram observados pela técnica, sendo que o grau de ramificações não pode ser avaliado pelo ângulo de contato. A técnica também se mostrou sensível a alterações químicas em paredes internas de microcélulas de fluxo de 10µm, tanto horizontalmente como paralelamente ao fluxo [Quintella 04].

Em estudos realizados com petróleo, utilizando este como fluido para avaliar a deposição de parafinas, a técnica PLF-FI também se mostrou sensível, variando a temperatura e concentração de parafina no petróleo [Quintella 05a] e diferentes revestimentos internos de dutos, como polipropileno (PP) e polietileno de alta densidade (PEAD) [Quintella 04a]. Estes estudos têm sua relevância visto terem identificado as menores condições de parafinação, implicando na redução de gastos e tempo com manutenção.

A despolarização da fluorescência juntamente com o ângulo de contato, em materiais com display de cristal líquido [Quintella 03], foram sensíveis para investigar a tensão interfacial estática e dinâmica, avaliando não apenas a constituição química da superfície, mas também a orientação de grupamentos OH nas superfícies de PVA.

### **3.1.2 Sistema Experimental**

Com o intuito de definir as condições do processo de cura para o tempo e temperatura de modo a diminuir a tensão interfacial do fluxo com a superfície, fizemos o uso de PLF-FI. A Figura 8 representa o sistema experimental da técnica.

O laser utilizado foi um laser de Argônio contínuo (Coherent Inova60), multiline, plano ou linearmente polarizado no modo TEM<sub>00</sub>. A potência da fonte de excitação tem que estar próxima e abaixo das condições de saturação que pode ser determinada pela relação entre a potência do laser e a polarização da fluorescência emitida, conforme já estudado por Gonçalves [Gonçalves 00].

Para potências abaixo de 20 mW ainda existem moléculas da sonda fluorescente disponíveis no sistema para interagir. Com isso apenas parte das moléculas são responsáveis pela emissão da fluorescência da sonda [Gonçalves 00].

Na região de 20 a 80 mW, o número de fótons recebidos é da mesma ordem de grandeza do número de moléculas da sonda fluorescente que podem absorver a radiação. O número de fótons efetivos revela a saturação do sistema, podendo atingir o sinal máximo de polarização e tornando-se aproximadamente constante [Gonçalves 00].

Potências acima de 80 mW possibilitam a ocorrência de degradação, fotofragmentação e com isso uma diminuição no rendimento quântico. Por tanto as condições ideais de trabalho estão entre a faixa de 20 e 80 mW [Gonçalves 00]. Neste presente trabalho utilizamos potência de 60 mW e a área irradiada do laser é aproximadamente 0,024 mm<sup>2</sup>.

Inicialmente o feixe do laser foi convergido por uma lente biconvexa de borossilicato (L<sub>1</sub>) com uma distância focal de 300 mm. Este feixe passou por um polarizador (P<sub>1</sub>) Glan-Thompson, verticalmente polarizado, e em seguida este incidiu sobre a amostra.

A amostra foi fixada em um posicionador que funciona como um suporte ajustável em duas direções, com uma precisão de 10 µm [Quintella 02] tanto na posição vertical (Y) e horizontal (X). Este posicionador foi controlado por motores que estão diretamente ligados a interface.



Depois de fixada a amostra, incidiu-se sobre ela um jato líquido, por esse motivo à técnica PLF-FI tem um caráter dinâmico por apresentar um sistema em fluxo. O sistema de circulação foi controlado por uma bomba de pressão Coherent, modelo 5920, com uma capacidade volumétrica cerca de  $6 \times 10^{-1}$  L, a vazão utilizada foi de aproximadamente 3,6 m/s, dentro da faixa proposta em estudos realizados anteriormente [Quintella 03a].

A solução do jato líquido era constituída por um solvente, monoetilenoglicol (MEG) e a sonda fluorescente, Rodamina B (RB). A temperatura da solução é crucial para a eficiência da fluorescência. Conforme descrito anteriormente, um aumento na temperatura causa um aumento da energia cinética do sistema, tornando mais eficiente o processo de transferência intermolecular de energia entre as moléculas de Rodamina e do solvente. A alteração do período de rotação molecular ( $\tau_{rot}$ ) da Rodamina diminui o rendimento quântico fluorescente. Por esses motivos mantivemos a temperatura em  $26,5^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

O monoetilenoglicol (MEG), Merck, com 99,5% de pureza foi utilizado como solvente devido a sua alta polaridade, alta viscosidade e baixa taxa de evaporação. A alta viscosidade do MEG ( $16,1 \times 10^{-3} \text{ Kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ ) proporciona um período rotacional da mesma ordem de magnitude do tempo de vida do estado excitado, ou seja, 4,2 ns e 4,4 ns respectivamente, conforme descrito anteriormente [Atkins 98]. A outra vantagem do uso de solventes com altas viscosidades é a redução da probabilidade do oxigênio do ar ser solubilizado e agir como um supressor da fluorescência.

O fluxo da lâmina líquida, na região do vale onde será obtida a fluorescência, é denominado laminar de acordo com o número de Reynolds, pois apresenta um valor abaixo de 3, em filmes que fluem livremente sobre uma superfície sólida [Quintella 05].

Um dos grandes problemas enfrentados na escolha do solvente está na fluorescência secundária, ou seja, quando existe uma sobreposição entre os espectros de emissão e de absorção – efeito Raman. A possibilidade de ocorrência deste fenômeno levaria a uma redução do sinal luminoso e da despolarização, devido à absorção de parte da fluorescência pela própria Rodamina B. Em monoetilenoglicol, a banda de absorção da Rodamina B está aproximadamente em 480 nm e as bandas de emissão em 530 nm, evitando assim a fluorescência secundária. A Figura 4 mostra o espectro de absorção e emissão para a Rodamina B.

A sonda fluorescente usada foi a Rodamina B (RB), Merck (grau analítico), a concentração utilizada para a solução foi de  $1,8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , onde  $0,85 \times 10^{-3} \text{ g}$  de Rodamina B foi dissolvida em  $50 \times 10^{-3} \text{ L}$  de metanol e completada com monoetilenoglicol até o volume de 1,00 L.

Após preparada a solução, esta foi adicionada ao sistema de circulação conforme já descrito. Sobre a amostra incide-se o jato líquido na parte central da lâmina (Figura 9). O fluxo líquido livre sobre a superfície sólida da amostra da resina epóxi adquire um formato parabólico no topo do filme e uma forma arredondada nas laterais. As laterais possuem uma espessura maior, como tentativa de contenção da tensão do fluxo, impedindo que este se espalhe sobre uma área extensa, de maneira a minimizar a energia livre do sistema. Na região central do filme líquido (vale) menos espessa, incidiu o laser e foi varrida toda a região. Em cada amostra são varridas horizontalmente treze linhas espaçadas de  $1 \times 10^{-3} \text{ m}$  e em cada linha foram adquiridos 11 leituras espaçadas de  $1 \times 10^{-3} \text{ m}$ .

Uma segunda lente biconvexa de borossilicato ( $L_2$ ), com distância focal de 50mm, foi utilizada para focalizar a fluorescência gerada pela amostra, sendo que esta fluorescência está espalhada em todo o seu eixo. Esta radiação foi convergida a um

fototransdutor do tipo fotodiodo (PD). O PD, com área de captação de aproximadamente  $5,22 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ , capta os fótons emitidos da fluorescência e converte-os em corrente elétrica, com intensidade proporcional à da radiação.

Em cada ponto foram medidas as intensidades da fluorescência das componentes fluorescentes vertical (paralela ao campo elétrico do feixe de excitação) e horizontal (perpendicular ao campo elétrico do feixe de excitação).

Antes da radiação chegar ao PD utilizamos um segundo polarizador ( $P_2$ ) Glan-Thompson, para selecionar o plano de polarização da luz de fluorescência, a ser detectada em torno do eixo de propagação do laser, tanto paralelo ao feixe do laser quanto perpendicular. Também fazemos o uso de um filtro de corte (F) de 550 nm para assegurar que o feixe do laser não atinja o fotodiodo (PD), bloqueando 99,9%.

A corrente gerada no fotodiodo foi direcionada a um integrador operacional (Int.) que converte a corrente elétrica em tensão e amplifica o sinal obtido. As tensões geradas são adquiridas e digitalizadas por uma interface (I), que converte o sinal analógico em digital, sendo que a interface está conectada a um micro computador (PC). Este, através de um programa escrito em QuickBasic, gerencia toda a rotina de aquisição de dados e posicionamento da amostra.

Os dados adquiridos são armazenados e tratados por um software. Este tratamento consiste na aplicação da Equação 3.3.

## **3.2 Espectrometria no Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)**

### **3.2.1 A técnica**

FT-IR é uma das técnicas analíticas utilizadas em laboratórios de pesquisa, tanto acadêmicas quanto industriais, sendo aplicada na determinação qualitativa e quantitativa de espécies moleculares. As espectrometrias, tanto de absorção, emissão e reflexão no infravermelho médio, são ferramentas fundamentais para a determinação de estruturas de espécies orgânicas e bioquímicas [Silverstein 91].

Algumas das vantagens dessa técnica são as facilidades de preparação e manuseio das amostras; a possibilidade do uso de amostras sólidas, líquidas e gasosas; o tamanho e a versatilidade do equipamento necessário para as análises. A região espectral do infravermelho compreende radiação com números de onda no intervalo de aproximadamente  $10\text{ cm}^{-1}$  a  $12800\text{ cm}^{-1}$ . A Tabela 1 nos mostra as regiões aproximadas de cada região [Skoog 02]: o infravermelho próximo, o médio e o distante.

A origem destes espectros, tanto de absorção, como de emissão e de reflexão de espécies moleculares, é devida a variações de energias causadas por transições de moléculas de um estado vibracional ou rotacional, sendo restrita a espécies moleculares que têm diferenças de energia pequenas entre estes estados. Assim, a radiação infravermelha não possui energia suficiente para causar as transições eletrônicas puras.

O movimento dos átomos que constituem as moléculas resulta em rotações e vibrações moleculares. Entretanto, como as energias envolvidas nas diferentes formas de rotação são muito semelhantes e a diferença entre dois níveis rotacionais é tipicamente algo em torno de  $5 \times 10^{-5}\text{ eV}$ , apenas as vibrações são geralmente consideradas. Os níveis de energia vibracionais são também quantizados e, para a maioria das moléculas, as diferenças de energia entre estados quânticos vibracionais correspondem à região do infravermelho médio.

Basicamente, as vibrações moleculares podem ser classificadas em dois tipos diferentes de vibrações [Silverstein 94], conforme mostrado na Figura 10: vibrações de

deformação axial (stretching) e de deformação angular (bending). As deformações axiais ou estiramentos são oscilações radiais que se dão ao longo do eixo da ligação entre dois átomos. Enquanto as deformações angulares envolvem mudanças dos ângulos entre as ligações ou, como no modo de deformação assimétrica fora do plano, também alterações do ângulo entre o plano que contém as ligações e um plano de referência. As vibrações de deformação angular podem ser de quatro tipos: simétrica ou tesoura (bending), assimétrica ou balanço (rocking), simétrica fora do plano ou sacudida (wagging) e assimétrica fora do plano (twisting).

Todos os tipos de vibração podem ser possíveis em uma molécula contendo mais de dois átomos. Além disso, interação ou acoplamento de vibrações pode ocorrer se as vibrações envolvem ligações de um mesmo átomo central.

Para absorver radiação infravermelha, uma molécula precisa sofrer uma variação no momento de dipolo como consequência do movimento vibracional ou rotacional [Silverstein 94]. Apenas nessas circunstâncias o campo elétrico alternado da radiação pode interagir com a molécula e causar variações na amplitude de um de seus movimentos. Se a frequência da radiação coincidir exatamente com a frequência vibracional natural da molécula, ocorre uma transferência de energia efetiva e resulta na absorção da radiação, e se dá a variação da amplitude da vibração molecular. A espectroscopia no infravermelho se baseia na medida da energia absorvida nas transições vibracionais de uma dada amostra. Isto é feito com o procedimento ilustrado na Figura 11.

A luz de uma fonte de infravermelho é uma combinação de radiações com diferentes comprimentos de onda. Esta luz, depois de colimada por um espelho, é introduzida em um interferômetro de Michelson (Figura 11), que é um dispositivo formado por um divisor de feixe (*Beam Splitter*), um espelho fixo e um outro móvel. A

radiação incidente no divisor é separada em dois feixes que são novamente refletidos, sendo um deles pelo espelho fixo e o outro pelo espelho móvel, em direção ao divisor. Desta forma, quando estas duas partes se recombinaem ocorre um processo de interferência. O resultado desta interferência dependerá da diferença entre os caminhos ópticos percorridos por cada feixe (que é determinada pela distância dos espelhos móvel e fixo ao *Beam Splitter*). Para compreender melhor isto consideremos, que a fonte emita um feixe monocromático com comprimento de onda  $\lambda$ . As posições onde ambos os espelhos estão a uma mesma distância do beam splitter correspondem a uma diferença nula de percurso entre as duas partes do feixe.

Como os dois feixes combinados pelo beam splitter estão em fase, a superposições do máximo de uma onda com o da outra resulta em um feixe cuja intensidade é dada pela soma das intensidades de cada um dos feixes (Figura 12a). Por outro lado, a diferença de percurso quando o espelho móvel se deslocou  $l/4$  será de  $l/2$ , e os feixes estarão em oposição de fase, o máximo de uma onda encontra o mínimo de uma outra com igual amplitude, resultando numa interferência destrutiva da radiação naquele ponto (Figura 12b).

Consideremos agora a situação real, ou seja, quando a radiação é formada por diferentes comprimentos de onda. Neste caso, como todos os comprimentos de onda têm a mesma fase, quando a diferença de caminho é zero, a superposição de um máximo com outro resulta em uma intensidade máxima. À medida que o caminho óptico for alterado, devido ao movimento do espelho, a intensidade também se altera.

A radiação que atravessou o interferômetro é direcionada para a amostra e a luz transmitida pelo material é focalizada sobre um detector, onde é convertida em um sinal digital (Figura 11). Finalmente, o espectro infravermelho, ou seja, a curva da

intensidade transmitida em função do número de onda pode ser obtida a partir da transformada de Fourier do interferograma.

As intensidades das bandas podem ser expressas como transmitância ou absorvância, onde a transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide, e a absorvância é o logaritmo na base 10 da transmitância.

Esta técnica de FT-IR foi utilizada para acompanhar a cinética de cura em determinadas resinas epóxi [Bartolomeu 01]. No trabalho apresentado por Romão e colaboradores [Romão 03], foi possível demonstrar a caracterização por FT-IR de agentes de cura do grupo anidrido em resina epóxi e da natureza amido-amina em compósitos, com metodologia simples e rápida.

A metodologia FT-IR, pode ser também utilizada para monitorar o comportamento da cinética de cura de resinas epoxídicas, por meio de tratamentos térmicos ou de agentes de cura [Jiawu 00].

### **3.2.2 Sistema Experimental**

As amostras de resina epóxi do bisfenol A modificado são sólidas, por tanto nessa técnica a amostra precisa ser moída até que o tamanho das partículas seja menor que o comprimento de onda da radiação, para evitar os efeitos de espalhamento de radiação [Skoog 02], sendo que as partículas não devem ultrapassar cerca de  $2\mu\text{m}$  de diâmetro [Silverstein 91].

Uma das técnicas mais usadas para o manuseio de amostras sólidas é o pastilhamento com KBr. Este sal, quando aplicada uma pressão suficiente, fica transparente ou translúcido. O KBr tem 100% de transmitância acima de  $400\text{ cm}^{-1}$ .

Para a análise de FT-IR às amostras de resina epóxi curadas em 24 horas foram raspadas. Para a confecção das pastilhas utilizamos apenas  $5,0 \times 10^{-3}$  g da amostra de resina e aproximadamente  $100 \times 10^{-3}$  g de brometo de potássio (KBr) em pó, previamente seco.

A mistura foi realizada através da moagem em um gral de ágata liso e pistilo, até obter uma mistura homogênea e com partículas pequenas para adquirir espectro de boa qualidade.

A mistura foi prensada em molde especial, em forma de disco, com um diâmetro de  $10 \times 10^{-3}$  m, sob uma pressão de  $5 \text{ kgf cm}^{-2}$  ( $\cong 4,84 \text{ atm}$ ). O equipamento utilizado é um ABB Bomem MB Series. Em seguida o disco foi posicionado no feixe do instrumento para exame espectroscópico.

### **3.3 Espectroscopia de Absorção e Reflectância**

#### **3.3.1 A técnica**

Esta técnica baseia-se em uma luz policromática que atinge a amostra e através desta luz incidente podemos avaliar por um fotodiodo, a quantidade de luz que foi transmitida, absorvida, refletida e dispersa.

A quantidade de luz absorvida depende diretamente do coeficiente de absorção e a luz dispersa ocorre nos limites entre as lacunas microscópicas entre as partículas. Neste trabalho, as amostras analisadas são sólidas, portanto as lacunas existentes entre as partículas são submicras, tornando-se insignificante para a análise a luz dispersa. A Equação 3.5 nos mostra a relação das intensidades.

$$I_{\text{Incidente}} = I_{\text{Absorção}} + I_{\text{Reflexão}} + I_{\text{Transmissão}} \quad (3.5)$$



Na espectroscopia de reflectância existem dois tipos de reflexão: especular ou espelho, cujos ângulos de incidência e de reflexão são idênticos, e a difusa, que é a reflexão de uma estrutura fosca. Esta última serve como base para a espectroscopia de reflectância. A reflexão difusa não é um fenômeno de superfície, mas o resultado de espalhamento, transmissão e interações de absorção da radiação no volume do filme iluminado, sendo que absorção dentro do volume reduz a intensidade refletida [Skoog 02].

Os dados de reflectância são normalmente expressos em termos de reflectância percentual (%R), que é análoga à transmitância percentual em espectroscopia de absorção. A Equação 3.6 nos mostra a percentagem de refletância.

$$\%R = \frac{I_s}{I_r} \times 100\% \quad (3.6)$$

onde  $I_s$  é a intensidade do feixe refletido pela amostra e  $I_r$  é a intensidade do padrão de referência.

As amostras de resina epóxi analisadas neste trabalho foram depositadas sobre placas de aço polido. Por esse motivo, quando analisamos o efeito da luz incidente, verificamos apenas os fenômenos de absorção e reflexão. As propriedades de reflexão do aço não permitem que a luz incidente seja transmitida, por tanto podemos considerar que a intensidade da radiação da lâmpada será igual à intensidade de radiação absorvida mais a intensidade de radiação refletida (Equação 3.7). Como referência foi utilizado o aço polido.

$$I_{\text{Incidida}} = I_{\text{Absorção}} + I_{\text{Reflexão}} \quad (3.7)$$

### 3.3.2 Sistema Experimental

As amostras de resina epóxi foram analisadas primeiramente por uma inspeção visual, as quais identificam uma variação na coloração com o aumento da temperatura e o tempo de cura. Depois de identificada essa variação utilizamos a técnica de espectroscopia de reflectância para verificar a quantidade de luz que foi refletida pelas amostras curadas. Foram analisadas as 5 amostras com 24 horas de cura às temperaturas de 100 °C, 120 °C, 140 °C, 160 °C e 180 °C.

Para a realização das medidas foi utilizado um espectrômetro de fabricação própria do Laboratório de Propriedades Óticas do Instituto de Física da UFBA [Magalhães 06].

O sistema experimental utilizado nesta técnica está esquematizado na Figura 13. A luz utilizada neste experimento foi uma luz policromática proveniente de uma lâmpada de halogênio EHJ, utilizada em retroprojetores, operando a uma voltagem de 24 V, potência de 250 W e que emite em comprimentos de onda correspondentes a região do visível (aproximadamente 400 a 700 nm).

O feixe policromático é enviado ao monocromador, composto de uma rede de difração, cuja função foi separar a luz em vários comprimentos de onda, uma lente convergente, de  $0,5 \times 10^{-2}$  m e um colimador, cuja fenda de entrada com  $0,5 \times 10^{-3}$  m de largura serve de fenda de seleção para os comprimentos de onda.

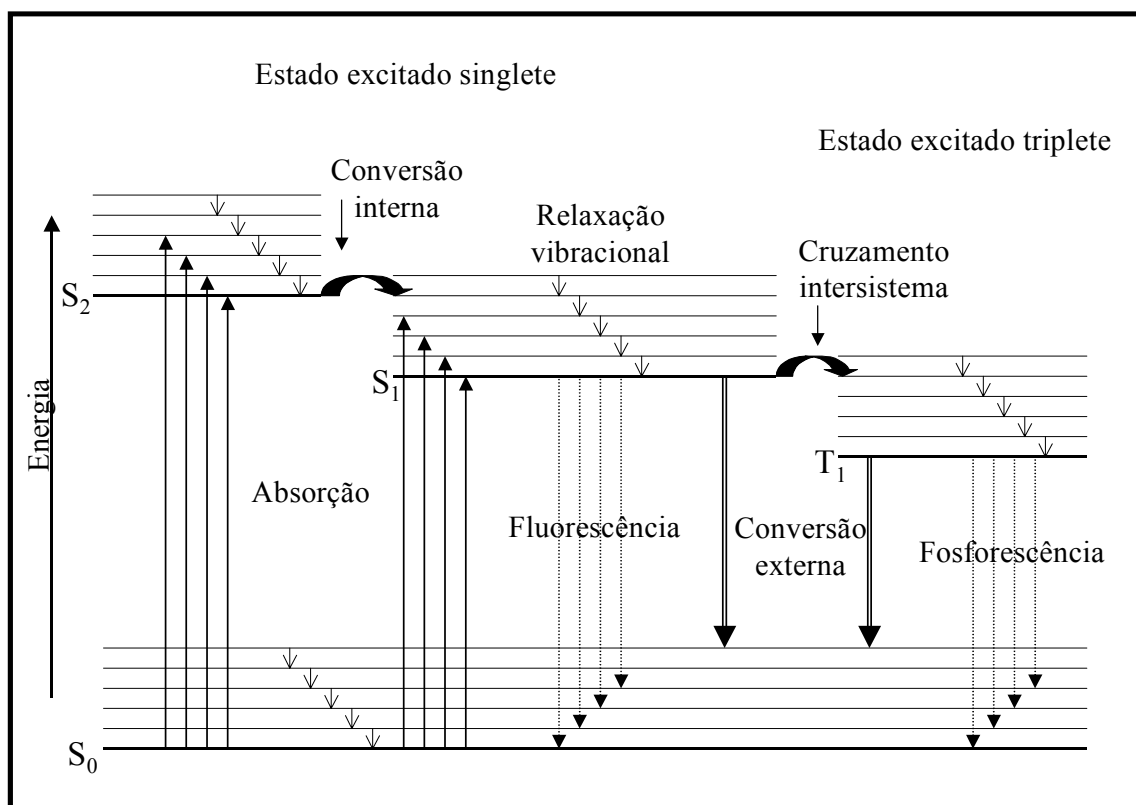
A rede de difração esta angularmente relacionada com o comprimento de onda selecionado, que é determinado por um motor de passos controlado por um computador.

Posteriormente esta luz monocromática foi modulada por um chopper, com frequência de 20 Hertz, para eliminando o ruído externo, incidida sobre a amostra.

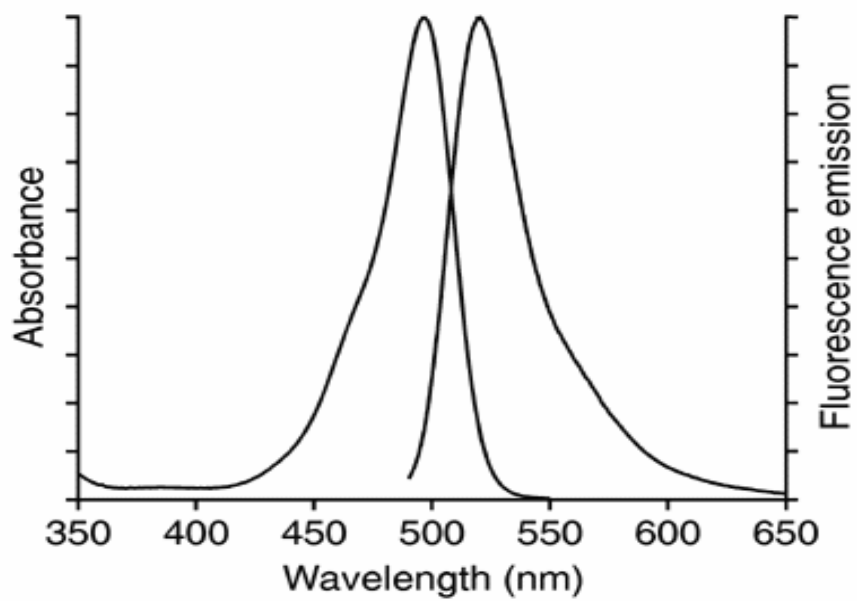
A luz refletida pela amostra foi coletada por um fotodiodo e em seguida o sinal passa por um lock-in para a amplificação e integração do sinal. O sistema é controlado remotamente por um computador onde obtemos intensidades de luz refletida e transmitida pela amostra em função do comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente.

*Tabela 1: Regiões Espectrais do Infravermelho [Skoog 02].*

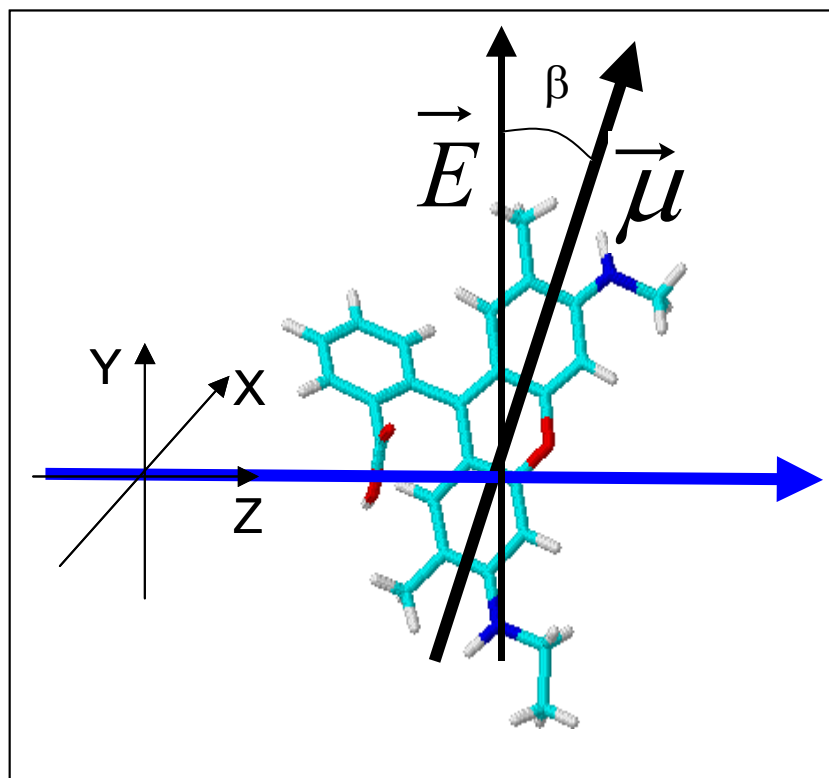
Região	Intervalo de comprimento de onda ( $\lambda$ ), $\mu\text{m}$	Região de número de onda ( $\bar{\nu}$ ), $\text{cm}^{-1}$	Região de frequência ( $\nu$ ), Hz
<b>Próximo</b>	0,78 a 2,5	12800 a 4000	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
<b>Médio</b>	2,5 a 50	4000 a 200	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
<b>Distante</b>	50 a 1000	200 a 10	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$
<b>Mais usado</b>	2,5 a 15	4000 a 670	$1,2 \times 10^{14}$ a $2,0 \times 10^{13}$



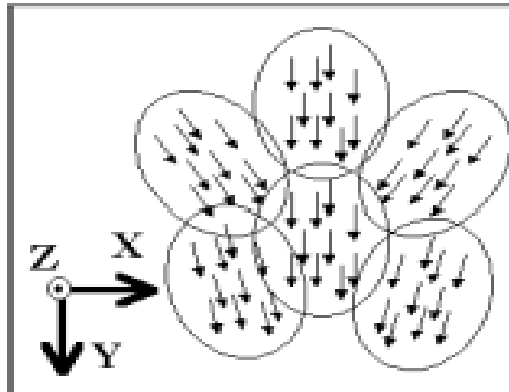
*Figura 3: Diagrama parcial de Jablonski referente à energia de um sistema fotoluminescente, adaptado [Skoog 02].*



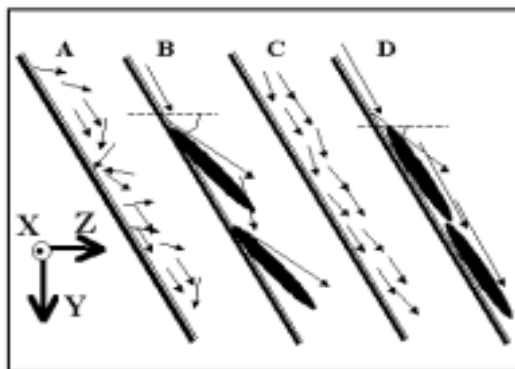
*Figura 4: Espectro de absorção e emissão para a molécula de Rodamina B  
[Handbook of fluorescent Dyes – Molecular Probes, 1996f].*



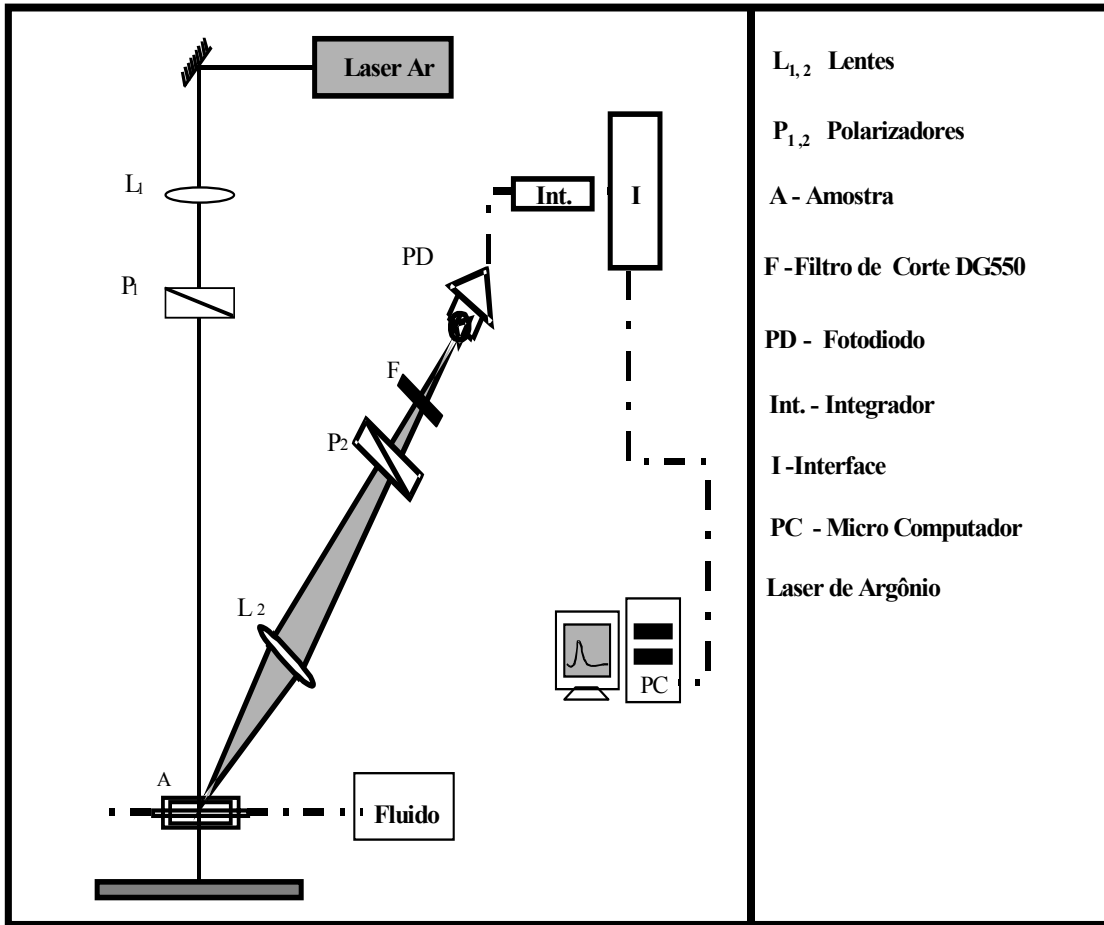
*Figura 5: Molécula de rodamina B no processo de fotosseleção.*



*Figura 6: Representação esquemática dos domínios moleculares presentes na interface sólido-líquido (as setas indicam a direção do momento de dipolo das moléculas do sistema), visão frontal [Quintella 01].*

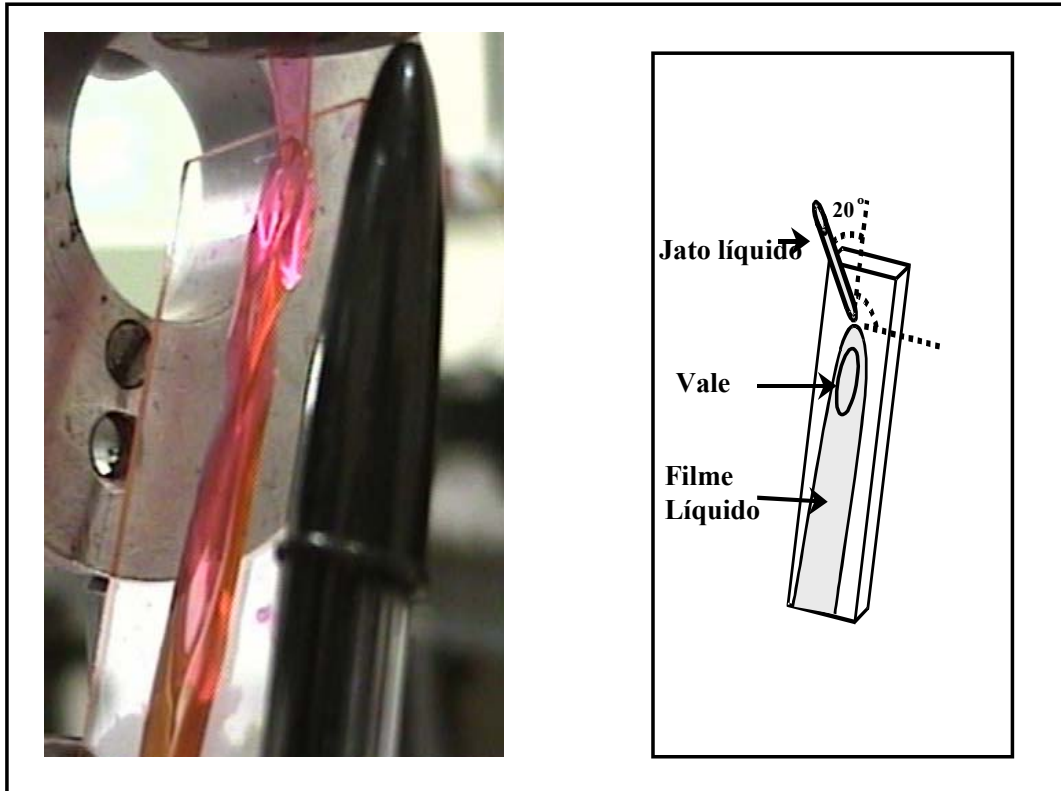


*Figura 7: Alinhamento intermolecular de sistemas dinâmicos. Variação do momento de dipolo no escoamento parcialmente turbulento (A) e laminar (C) do solvente em uma superfície com estruturas de interface, apresentando os domínios moleculares no escoamento parcialmente turbulento (B) e laminar (D)[Quintella 01].*

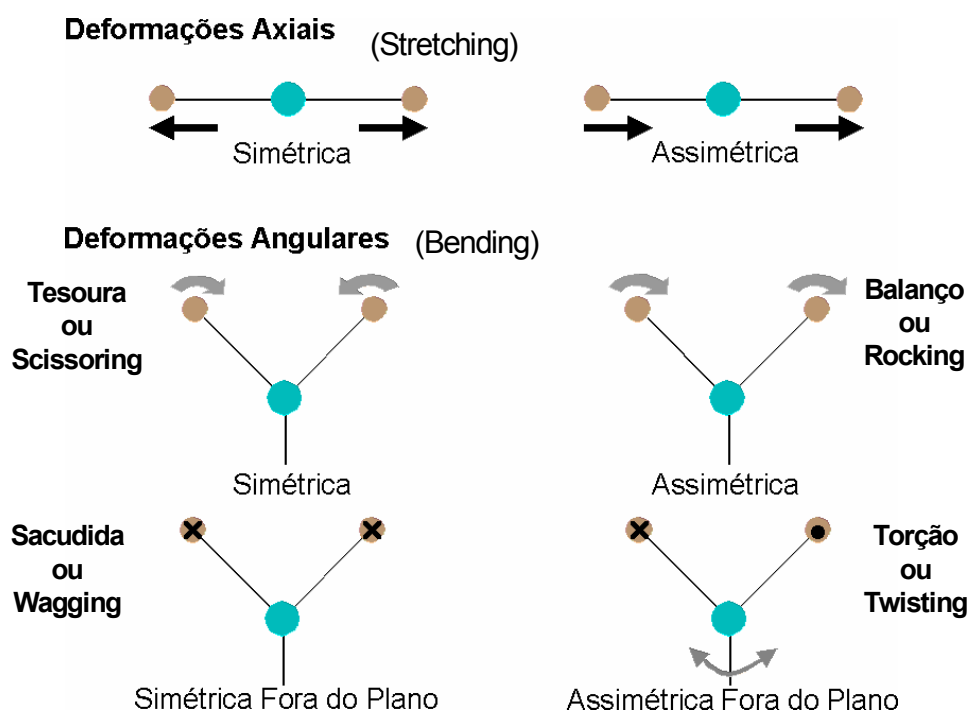


*Figura 8: Sistema Experimental: Técnica PLF-FI (Polarização da fluorescência Induzida por Laser em Sistema de Fluxo) [Quintella 01].*

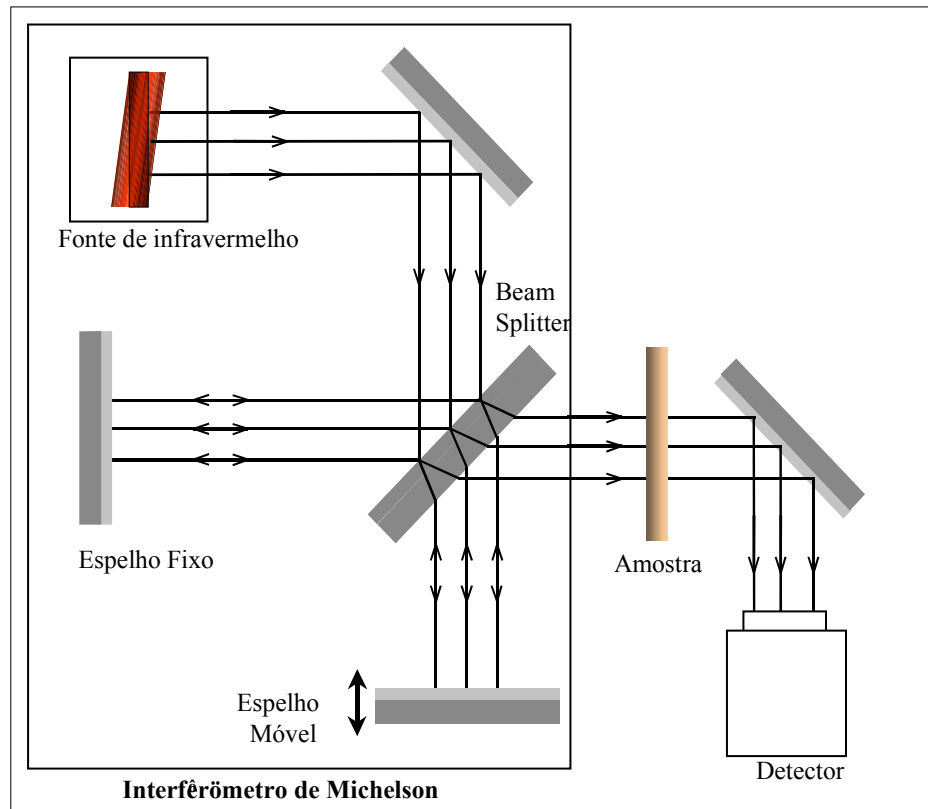




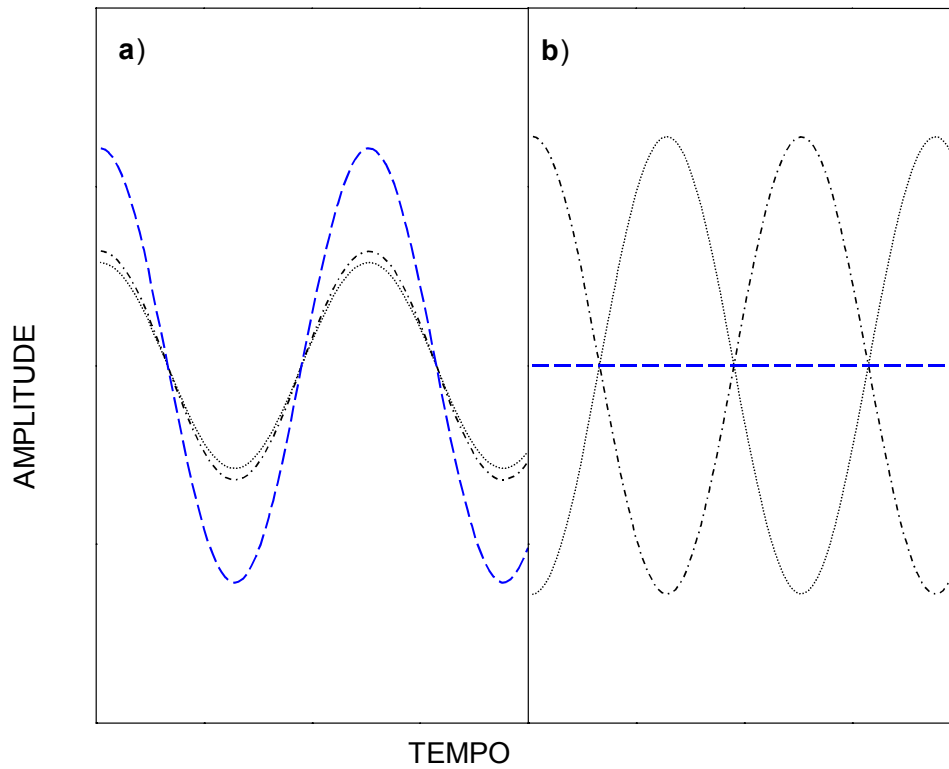
*Figura 9: Fluxo líquido livre sobre a superfície sólida [Quintella 01 e Quintella 03a].*



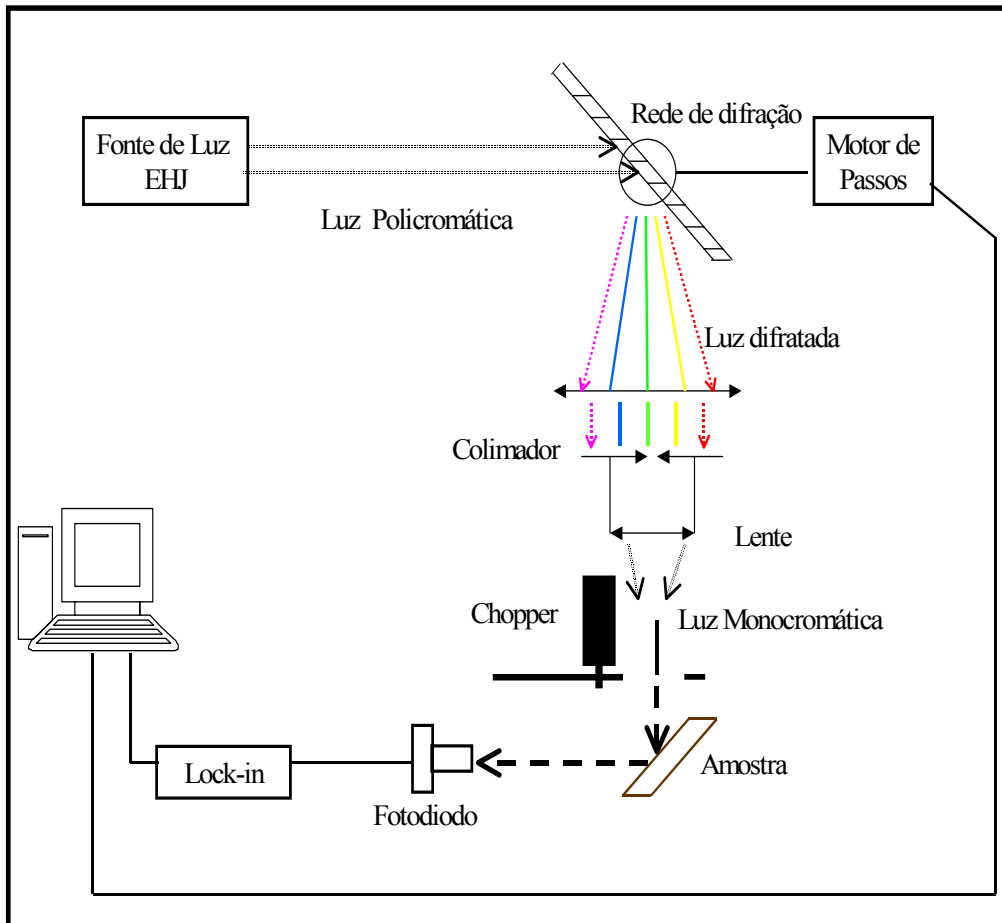
*Figura 10: Modos de vibrações moleculares, sendo que, os sinais X e • indicam movimentos para dentro e para fora do plano da figura, respectivamente, adaptado [Skoog 02].*



*Figura 11: Representação esquemática de uma medida por espectroscopia por transformada de Fourier de absorção no infravermelho, adaptado [Skoog 02].*



**Figura 12: Interferência de duas ondas. a) Duas ondas em fase (curva tracejada representa a intensidade resultante dada pela soma das intensidades). b) Ondas defasadas de  $\lambda/2$  (intensidade de radiação resultante é representada pela curva tracejada, interferência destrutiva), adaptado [Skoog 02].**



**Figura 13: Sistema experimental para espectroscopia de absorção e reflectância [Magalhães 06].**

## Capítulo 4 – Resultados e Discussões

### 4.1 Inspeção visual das amostras de epóxi

Analizamos as amostras de resina epóxi do bisfenol A modificada, fornecida pelo fabricante, com a finalidade de otimizar o tempo e a temperatura de cura para o processo. As amostras de resina epóxi nos foram fornecidas já sobrepostas em placas de aço SAE 1006 com dimensões 2 cm x 4 cm x 1 mm. Estas foram curadas em diversos tempos e temperaturas de cura. Sua preparação e o processo de cura das mesmas foram de acordo com as instruções do fabricante. Na Tabela 2 está a lista das amostras, totalizando 70.

Primeiramente, as amostras foram limpas com metanol para retirar alguma impureza existente. Em seguida realizamos uma inspeção visual para a identificação de qualquer falha, riscos ou trincas macroscópicas.

A face posterior da lâmina de aço-carbono 1006, sem recobrimento de epóxi, foi inicialmente inspecionada visualmente, tendo-se observado que sua superfície era lisa, polida. Estas seriam também as características esperadas para a outra face, antes do recobrimento com epóxi.

Em todas as amostras, pudemos observar que a camada de recobrimento era uniforme, não apresentando imperfeições e defeitos de qualquer espécie (riscos, falhas, trincas, rachaduras, aglomerados etc.).

Todas as amostras da série curada a 100 °C por tempos variando entre 0,5 e 24 h, apresentavam cor amarela clara sendo que a transparência se reduzia gradativamente com o aumento do tempo de cura até 24 h conforme mostrado na Tabela 3. Nesta tabela mostramos também a variação gradativa e mais acentuada de cor para as demais séries

de amostras, podendo-se observar que as cores mais escuras e menos transparentes foram ocorrendo gradativamente nas amostras submetidas a maiores temperaturas e por maiores tempos, indicando que foi a partir de 120 °C que as amostras sofreram maior modificação.

## **4.2 Tensão interfacial**

As Tabelas 4 e 5 mostram a intensidade das componentes paralela e perpendicular da fluorescência, ao longo das treze linhas medidas para a amostra, curada a 100°C durante 1,0 h.

Devido à alta probabilidade dos fótons emitidos pela sonda fluorescente estarem orientados de acordo com o momento de dipolo da molécula excitada [Lakowicz 83] (Capítulo 3.1), é de se esperar que, se as moléculas da rodamina estiverem alinhadas pelo fluxo, a polarização predominante seja paralela à direção do campo elétrico incidente (direção aqui chamada de vertical). Em outras palavras, se a viscosidade, a vazão do fluido, a concentração da rodamina e as condições de temperatura forem tais que o fluxo possa ter um escoamento laminar sobre a superfície de epóxi, as moléculas da sonda fluorescente estarão alinhadas na direção do fluxo e sua fluorescência terá a polarização paralela à do feixe de laser incidente [Quintella 01]. Este não é o caso dos resultados apresentados na Tabela 5 em que se pode observar a ocorrência de fluorescência perpendicularmente polarizada. Esta é uma indicação de que está ocorrendo despolarização da fluorescência e que esta despolarização está variando ao longo da placa, podendo-se atribuir sua causa à sobreposição de camadas do fluxo, ao gradiente de velocidade, responsáveis pela rotação das moléculas de rodamina e também pela interferência da superfície.

Já não se pode atribuir esta despolarização da fluorescência ao regime de escoamento laminar ou turbulento, conforme já visto no Capítulo 3.1, proposto pela hidrodinâmica [Kenyon 01], pois estamos num regime altamente laminar de acordo com o número de Reynolds ( $N_{Re}$ ) [Fox 01], isto é observado em filmes finos onde a camada limite e forças intermoleculares predominam sobre os efeitos da mecânica de fluidos.

Para melhor quantificar esta despolarização, calculamos pela Equação 3.3, a polarização obtida para cada amostra, que é referente ao alinhamento intermolecular do sistema (fluxo-superfície). Os resultados são mostrados na Tabela 6 apenas para a amostra curada em 100°C a 1,0 horas.

Os valores de fluorescência apresentados nas Tabelas 4 e 5 são dados que apresentam três algarismos significativos, pois estes são fornecidos pelo programa que opera o sistema, já na Tabela 6 os valores são corrigidos com apenas um algarismo significativo devido repetibilidade do sistema, portanto a margem de erro é de  $\pm 0,5$ .

Observamos na Tabela 6 que, de um modo geral, os valores percentuais de polarização apresentam mínimos, que estão nas primeiras e últimas leituras da Tabela 6, ou seja, nas bordas do filme de MEG/Rodamina que flui sobre a amostra. Os máximos ocorrem principalmente na região central da lâmina de fluido, conforme pode ser mais bem visualizado nos gráficos bidimensionais ilustrativos da Figura 14, ao longo das linhas 1 e 3 varridas na amostra, escolhidas aleatoriamente.

A parte central do filme possui uma espessura muito fina, no máximo de 1 mm, sendo possível observar melhor a interação com a superfície.

Os mínimos do grau de polarização, observados nas bordas do filme de MEG/Rodamina, indicam que o fluxo nesta região possui uma sobreposição de camadas, provocando assim a rotação das moléculas de rodamina e, conseqüentemente,



fazendo com que sua fluorescência deixe de ser polarizada paralelamente ao campo elétrico da radiação incidente. O grau máximo de polarização na região do filme líquido, denominado vale, indica que nesta região as moléculas da sonda fluorescentes estão com seus momentos de dipolo paralelamente alinhados com os fótons do campo elétrico da fonte de excitação.

Foi construído um mapa tridimensional de polarização (Figura 15) com os dados da Tabela 6. Este gráfico facilita a visualização do grau de polarização em toda a região da lâmina líquida analisada por PLF-FI. As variações no mapa de polarização visto na Figura 15, são decorrentes da presença de gradientes de velocidade [Quintella 03] devido a correntes internas do fluxo e, portanto, da tensão de fluxo no plano que a contém.

Esta análise feita para a amostra 02, também foi realizada para as demais amostras e em cada uma obteve-se mapas tridimensionais, conforme nos mostram as Figuras 16, 17, 18, 19 e 20. Assim, analisamos a variação da polarização devido ao efeito de cura, ou seja, podemos verificar a influência do tempo e da temperatura na interferência dos fenômenos de interface sobre o comportamento do fluxo.

Para uma melhor interpretação e avaliação do efeito de cura para as amostras de resina epóxi, obtivemos a média para cada amostra analisada. A Tabela 7 mostra as médias de polarização para as amostras curadas a 100°C com intervalos de tempo em 0,5h.

A Tabela 8 mostra os valores médios obtidos para cada amostra com intervalos de tempo de uma hora. Com os valores da Tabela 8 obtivemos gráficos bidimensionais, demonstrado na Figura 21, para visualizar melhor o comportamento da polarização com a variação do tempo em uma determinada temperatura de cura.

O gráfico da Figura 22 foi plotado com o objetivo de compararmos todas as médias de polarização com os tempos e temperaturas de cura. Para as amostras curadas no tempo de 24 horas os valores de polarização vão diminuindo com o aumento da temperatura, exceto para a amostra curada a 100 °C. Verificamos também que as amostras na temperatura de 180 °C apresentam uma menor polarização do que as demais amostras.

Os valores de polarização média (Figura 23) permite visualizar em quais condições de tempo e temperatura temos uma menor despolarização ou uma maior molhabilidade. Nesta figura visualizamos uma faixa de temperatura entre 120 °C a 140°C com tempos entre 5 horas a 10 horas, estas regiões indicam a menor molhabilidade, logo um maior número de moléculas do sensor fluorescente estão alinhados ao fluxo.

### **4.3 Grupos funcionais da resina epóxi**

As amostras de resina epóxi foram analisadas por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) com o objetivo de se determinar como sua composição varia com as temperaturas e tempos de cura.

Na Figura 24 são apresentados os espectros de FT-IR obtidos para cinco amostras curadas por 24 horas nas temperaturas de 100, 120, 140, 160 e 180 °C.

Podemos observar que os espectros das cinco amostras têm certo grau de semelhança na faixa de número de onda entre 4000 e 2000  $\text{cm}^{-1}$ , assim como após 750  $\text{cm}^{-1}$ , observando-se que na região intermediária de 2000 a 750  $\text{cm}^{-1}$  a elevada concentração de picos dificulta a análise, razão porque esta região foi expandida no gráfico da Figura 25.

Ainda na Figura 24, observamos para todas as amostras analisadas, uma banda de grande intensidade em  $3400\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída ao estiramento da hidroxila presente na estrutura do bisfenol-A e à eventual presença de água na pastilha de KBr [Urbanski 77].

Por sua vez, na região de  $2850$  a  $2960\text{ cm}^{-1}$  (Figura 24) foram observadas bandas que podem ser atribuídas à vibração na deformação axial do grupo  $\text{CH}_2$  presente na resina epóxi.

Na Figura 24 foram ainda observadas bandas de mesma intensidade em  $2350\text{ cm}^{-1}$  para as amostras curadas a  $100$  e a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  sendo que essa intensidade diminui para as amostras curadas a  $140$  e a  $160\text{ }^\circ\text{C}$ , chegando a desaparecer totalmente para a amostra tratada a  $180\text{ }^\circ\text{C}$ . Não pudemos identificar qual o grupo e qual a vibração responsável pelo aparecimento desta banda, uma vez que não dispomos de maiores informações sobre a composição da resina e sobre qual o processo empregado em sua modificação. Por outro lado, não pudemos encontrar na literatura qualquer referência que pudesse subsidiar nossa análise. A Tabela 9 mostra a diminuição das áreas deste pico para diferentes temperaturas.

Podemos observar (Figura 25) uma pequena banda em  $720\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à vibração na deformação angular do grupo  $\text{CH}_2$ , vista anteriormente por Bormashenko e colaboradores ao estudar da degradação térmica em resinas epóxi [Bormashenko 00].

A região de  $1610\text{ cm}^{-1}$  (Figura 25), apresenta uma banda com fortes intensidades de absorção, que pode ser atribuída às ligações do  $\text{C}=\text{C}$  do anel benzênico [Urbanski 77] presente na resina epóxi de bisfenol-A. A região de  $1580\text{ cm}^{-1}$  também corresponde ao grupamento aromático, a intensidade desta banda se mantém praticamente constante até a temperatura de  $140\text{ }^\circ\text{C}$  e uma diminuição na intensidade nas temperaturas de  $160\text{ }^\circ\text{C}$  e

180 °C podendo ser atribuída a uma degradação polimérica, as áreas para este picos estão na Tabela 9.

A principal absorção que apresenta fortes indícios sobre o agente de cura encontra-se na região de 1513  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 25) e é produzida pela ligação N-H do grupo amina. Este resultado está de acordo com estudos já publicados sobre o processo de cura da resina epóxi à base de diglicidil éter do bisfenol A (DGEBA), utilizando aminas como agente de cura [Rong 98 e Bartolomeu 01], sem referência a qualquer modificação.

Na Tabela 9 apresentamos algumas áreas dos picos de FT-IR. Verificamos que para as região 1720  $\text{cm}^{-1}$  e 1650  $\text{cm}^{-1}$  a intensidade deste pico aumenta com o aumento da temperatura, estes também podem ser visualizados na Figura 25, esta região corresponde aos grupamentos de amidas e de nitritos e nitratos que poderiam estar sendo formados com a cura da resina epóxi.

Os picos de 1410  $\text{cm}^{-1}$  e 1460  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 25) são regiões do grupamento dos alcanos, e estes picos vão diminuindo de intensidade à medida que a temperatura de cura aumento, podendo também ser atribuída à degradação polimérica ou a formação de ligações cruzadas, as áreas destes picos podem ser visualizada na Tabela 9.

Na região de 916  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 26) insinua-se uma pequena banda, atribuída ao movimento de estiramento do anel epóxi terminal e que só pôde ser observada nas amostras curadas a 100 °C. Também foi calculado a área para este pico (Tabela 9). Este pico, na região de 916  $\text{cm}^{-1}$ , indica que a cura da resina a 100 °C foi incompleta, ao contrário das amostras obtidas em temperaturas mais altas, uma vez que o principal indicador de que uma resina epóxi foi curada é exatamente a ausência da banda do grupo epóxi terminal [Romão 04].

Assim, é de se esperar para a amostra tratada a 100 °C, cuja cura foi incompleta, apresente propriedades mecânicas e elétricas diferentes das amostras completamente curadas, assim como já se pode observar que ela apresentava uma coloração amarela mais claro que as demais e também era transparente.

Mais seguros poderíamos estar nesta análise se pudéssemos dispor de dados de FTIR para uma amostra não curada, para comparação, inclusive espectros para a região do infravermelho próximo, onde estariam presentes os demais picos produzidos pelo grupo epóxido (4545 e 8628  $\text{cm}^{-1}$ ) [Romão 04], estes últimos também para as amostras curadas.

#### **4.4 Espectros de absorção**

Através da análise realizada por FT-IR, constatamos que alguns picos sofreram uma diminuição na intensidade. Esta observação foi feita para amostras curadas a alta temperatura e alto tempo de cura e foi atribuída uma possível degradação da resina ou até mesmo uma carbonização do material nas altas temperaturas e tempos de cura.

Com essas observações utilizamos a técnica de espectroscopia de absorção e reflectância para verificar o comprimento de onda que essas amostras absorvem.

A Figura 27 apresenta espectros de absorção para as amostras curadas durante 24 horas para as várias temperaturas de cura. Podemos verificar que, conforme aumenta a temperatura de cura, maior é a faixa da região espectral de absorção destas amostras.

Verificamos que, para a amostra curada a 100 °C, a absorção ocorre até 350 nm. Após este comprimento de onda verificamos o decaimento da banda. Para a amostra de 120 °C constatamos que a banda de absorção aumenta até 400nm. A amostra de 140 °C esta banda só começa a decair em torno de 470nm. Já para a amostra de 160 °C a banda

vai até 580 nm e a amostra de 180 °C apresenta uma banda de absorção que chega até 650 nm. A partir destes valores de comprimento de onda apresentados, as amostras não absorvem mais, por isso há o decaimento das bandas.

Estes valores, aumentando a absorção na direção da faixa do visível, estão de acordo com a análise visual, confirmando o aumento da coloração e da opacidade que as amostras sofrem com o aumento da temperatura de cura.

De uma forma comparativa com os dados de FT-IR podemos supor que as altas temperaturas podem levar a degradação da resina epóxi e uma possível carbonização do mesmo.

***Tabela 2: Lista das amostras analisadas com as temperaturas e tempos de cura.***

<b>Número da amostra</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (horas)</b>
01	100	0,5
02	100	1,0
03	100	1,5
04	100	2,0
05	100	2,5
06	100	3,0
07	100	3,5
08	100	4,0
09	100	4,5
10	100	5,0
11	100	6,0
12	100	7,0
13	100	8,0
14	100	9,0
15	100	10,0
16	100	11,0
17	100	12,0
18	100	24,0
19	120	1,0
20	120	2,0
21	120	3,0
22	120	4,0
23	120	5,0
24	120	6,0
25	120	7,0
26	120	8,0
27	120	9,0
28	120	10,0
29	120	11,0
30	120	12,0
31	120	24,0
32	140	1,0
33	140	2,0
34	140	3,0
35	140	4,0
36	140	5,0
37	140	6,0
38	140	7,0
39	140	8,0
40	140	9,0
41	140	10,0
42	140	11,0
43	140	12,0
44	140	24,0
45	160	1,0
46	160	2,0
47	160	3,0
48	160	4,0
49	160	5,0
50	160	6,0

51	160	7,0
52	160	8,0
53	160	9,0
54	160	10,0
55	160	11,0
56	160	12,0
57	160	24,0
58	180	1,0
59	180	2,0
60	180	3,0
61	180	4,0
62	180	5,0
63	180	6,0
64	180	7,0
65	180	8,0
66	180	9,0
67	180	10,0
68	180	11,0
69	180	12,0
70	180	24,0



*Tabela 3 Variação da coloração das amostras de resina epóxi em função da temperatura e tempo de cura.*

Tempo (h)	100°C	120°C	140°C	160°C	180°C
0,5	<b>Amarelo claro transparente</b>				
1,0		<b>Amarelo claro opaco</b>			<b>Marrom opaco</b>
1,5					
2,0					
2,5					
3,0					
3,5					
4,0					
4,5					
5,0					
6,0					
7,0					
8,0					
9,0					
10,0					
11,0					
12,0					
24,0	<b>Amarelo claro opaco</b>				<b>Marrom intenso opaco</b>

**Tabela 4: Fluorescência (u.a.) verticalmente polarizada ( $I_{\parallel}$ ) medida para a amostra curada a 100 °C por 1,0 h.**

Pontos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>Linha 1</b>	0,000	1,212	1,584	0,866	1,004	0,925	1,089	1,663	0,000	0,000	0,000
<b>Linha 2</b>	0,000	1,361	1,624	0,925	0,950	0,947	1,050	1,668	0,000	0,000	0,000
<b>Linha 3</b>	0,000	1,347	1,572	0,898	0,925	0,923	1,023	1,624	0,989	0,000	0,000
<b>Linha 4</b>	0,000	1,386	1,548	0,933	0,933	0,957	1,016	1,570	1,383	0,000	0,000
<b>Linha 5</b>	0,000	1,371	1,523	0,952	0,969	0,982	1,045	1,557	1,503	0,000	0,000
<b>Linha 6</b>	0,000	1,337	1,511	1,058	1,028	1,009	1,080	1,477	1,535	0,000	0,000
<b>Linha 7</b>	0,000	1,415	1,371	0,886	0,903	0,901	0,957	1,609	1,026	0,000	0,000
<b>Linha 8</b>	0,000	1,479	1,393	0,915	0,918	0,945	0,972	1,533	1,379	0,000	0,000
<b>Linha 9</b>	0,000	1,481	1,401	0,979	0,987	0,974	1,016	1,518	1,535	0,000	0,000
<b>Linha 10</b>	0,000	1,464	1,494	1,072	1,045	1,026	1,097	1,489	1,579	0,000	0,000
<b>Linha 11</b>	0,000	1,420	1,513	1,205	1,104	1,094	1,148	1,440	1,619	0,000	0,000
<b>Linha 12</b>	0,000	1,388	1,513	1,307	1,126	1,156	1,234	1,469	1,582	0,000	0,000
<b>Linha 13</b>	0,000	1,307	1,518	1,356	1,200	1,153	1,273	1,425	1,646	0,000	0,000

**Tabela 5: Fluorescência (u.a.) horizontalmente polarizada ( $I_{\perp}$ ) medida para a amostra curada a 100 °C por 1,0 h.**

Pontos	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<b>Linha 1</b>	0,000	1,018	1,290	0,707	0,815	0,744	0,891	1,344	0,000	0,000	0,000
<b>Linha 2</b>	0,000	1,131	1,300	0,744	0,764	0,759	0,849	1,339	0,000	0,000	0,000
<b>Linha 3</b>	0,000	1,107	1,261	0,724	0,744	0,737	0,827	1,305	0,817	0,000	0,000
<b>Linha 4</b>	0,000	1,148	1,246	0,754	0,751	0,771	0,817	1,271	1,126	0,000	0,000
<b>Linha 5</b>	0,000	1,131	1,232	0,766	0,781	0,793	0,840	1,256	1,209	0,000	0,000
<b>Linha 6</b>	0,000	1,192	1,160	0,840	0,830	0,810	0,842	1,165	1,239	0,000	0,000
<b>Linha 7</b>	0,000	1,183	1,170	0,852	0,832	0,813	0,854	1,168	1,246	0,000	0,000
<b>Linha 8</b>	0,000	1,195	1,116	0,732	0,737	0,756	0,773	1,227	1,111	0,000	0,000
<b>Linha 9</b>	0,000	1,200	1,121	0,786	0,793	0,786	0,817	1,227	1,229	0,000	0,000
<b>Linha 10</b>	0,000	1,187	1,195	0,857	0,840	0,827	0,884	1,195	1,266	0,000	0,000
<b>Linha 11</b>	0,000	1,153	1,202	0,955	0,879	0,871	0,918	1,148	1,303	0,000	0,000
<b>Linha 12</b>	0,000	1,146	1,207	1,036	0,891	0,918	0,979	1,156	1,251	0,000	0,000
<b>Linha 13</b>	0,000	1,077	1,214	1,077	0,950	0,918	1,011	1,136	1,300	0,000	0,000

**Tabela 6: Polarização (%) da rodamina em MEG escoando sobre a amostra de resina epóxi curado a 100 °C por 1,0 h.**

<b>Pontos</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>
<b>Linha 1</b>	0,0	8,6	10,2	10,6	9,5	10,6	9,7	7,8	0,0	0,0	0,0
<b>Linha 2</b>	0,0	6,7	10,8	10,7	10,4	11,4	9,0	10,9	0,0	0,0	0,0
<b>Linha 3</b>	0,0	8,7	10,2	10,1	10,4	10,8	10,0	10,6	8,5	0,0	0,0
<b>Linha 4</b>	0,0	9,2	11,1	10,8	10,9	11,0	10,6	10,9	9,5	0,0	0,0
<b>Linha 5</b>	0,0	9,8	11,0	10,7	10,8	11,2	10,6	10,9	9,5	0,0	0,0
<b>Linha 6</b>	0,0	9,4	10,8	10,6	10,8	10,8	10,9	10,5	10,2	0,0	0,0
<b>Linha 7</b>	0,0	9,6	10,6	10,8	10,7	10,6	10,9	10,7	10,8	0,0	0,0
<b>Linha 8</b>	0,0	5,7	13,1	11,5	10,7	10,9	12,4	11,8	10,7	0,0	0,0
<b>Linha 9</b>	0,0	8,9	7,9	2,0	4,1	5,1	5,7	15,9	10,7	0,0	0,0
<b>Linha 10</b>	0,0	10,6	11,0	11,1	10,9	11,1	11,4	11,1	10,8	0,0	0,0
<b>Linha 11</b>	0,0	10,5	11,1	10,9	10,9	10,7	10,9	10,6	11,1	0,0	0,0
<b>Linha 12</b>	0,0	10,4	11,1	11,1	10,9	10,7	10,8	11,0	11,0	0,0	0,0
<b>Linha 13</b>	0,0	10,4	11,5	11,6	11,3	11,3	11,1	11,3	10,8	0,0	0,0

Observação: Margem de erro igual a  $\pm 0,5\%$ .

**Tabela 7: Médias de polarização para as amostras curadas na temperatura de 100 °C.**

<b>Amostra</b>	<b>Tempo (h)</b>	<b>Média de polarização (%)</b>
<b>01</b>	<b>0,5</b>	<b>10,2</b>
<b>02</b>	<b>1,0</b>	<b>10,2</b>
<b>03</b>	<b>1,5</b>	<b>10,2</b>
<b>04</b>	<b>2,0</b>	<b>10,3</b>
<b>05</b>	<b>2,5</b>	<b>10,5</b>
<b>06</b>	<b>3,0</b>	<b>10,6</b>
<b>07</b>	<b>3,5</b>	<b>10,0</b>
<b>08</b>	<b>4,0</b>	<b>10,3</b>
<b>09</b>	<b>4,5</b>	<b>10,1</b>
<b>10</b>	<b>5,0</b>	<b>12,6</b>

Observação: Margem de erro igual a  $\pm 0,5\%$ .

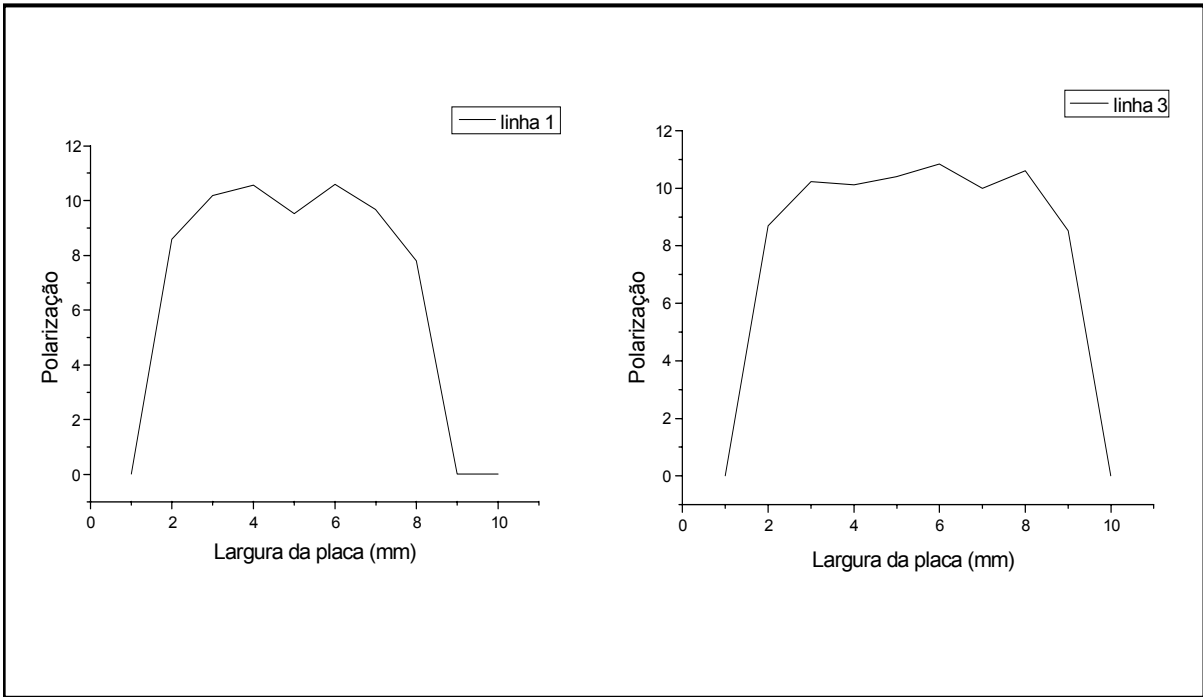
**Tabela 8: Médias da polarização para cada amostra.**

Tempo (h)	100°C	120°C	140°C	160°C	180°C
1	10,2	9,3	14,3	10,4	8,3
2	10,3	13,3	13,9	11,0	5,6
3	10,6	10,9	9,5	6,6	5,6
4	10,3	11,3	13,2	11,0	10,6
5	12,6	7,8	13,7	8,9	10
6	14,0	11,5	14,0	13,8	7,0
7	9,4	11,6	14,1	11,8	10,1
8	12,9	13,0	14,0	13,8	6,2
9	9,9	12,4	13,1	10,8	10,1
10	12,2	12,8	14,8	8,7	9,7
11	12,5	13,1	14,2	5,5	3,9
12	11,9	12,7	11,5	6,5	4,8
24	10,2	14,5	11,8	6,0	3,5

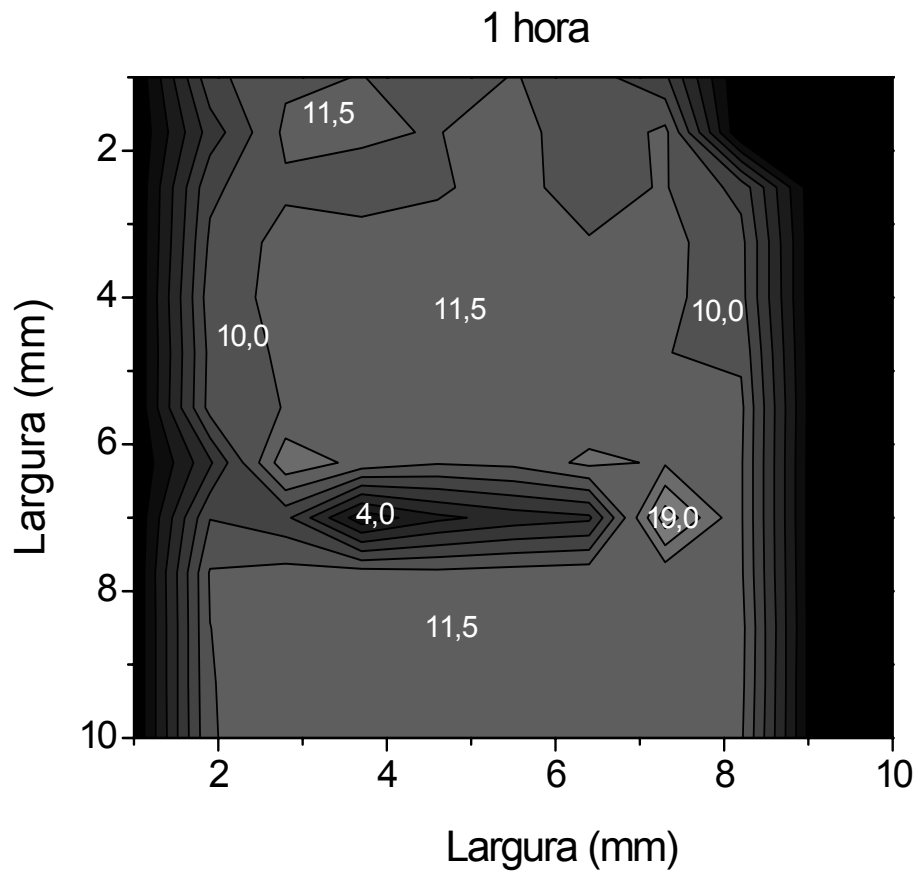
Observação: Margem de erro igual a  $\pm 0,5\%$ .

**Tabela 9: Áreas de picos dos espectros de FT-IR.**

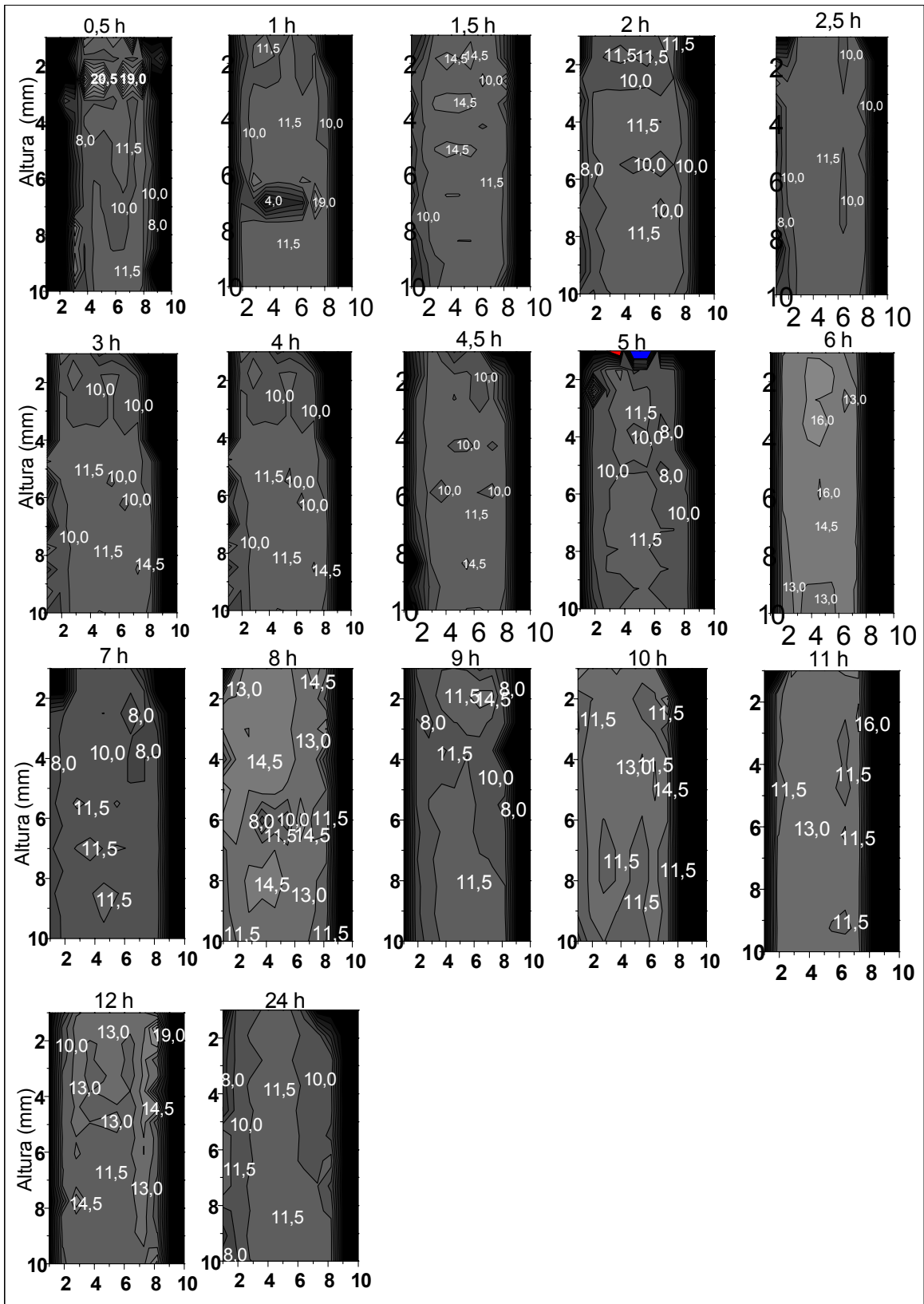
Picos ( $\text{cm}^{-1}$ )	100°C	120°C	140°C	160°C	180°C	Atribuições
2850 a 2960	586	671	559	744	552	Deformação axial $\text{CH}_2$
2351	231	213	95	69	0	Não identificada
1720	0	79	84	123	164	Amina, nitritos e nitratos
1650	0	61	102	221	71	Amina, nitritos e nitratos
1580	87	77	90	41	13	Aromáticos
1513	586	612	583	650	383	Ligação N-H de aminas
1460	284	284	298	203	66	Alquilas
1410	22	20	21	9	1	Alquilas
720	45	47	71	43	22	Deformação angular $\text{CH}_2$
916	66	33	21	31	28	Anel epóxi
415	6	2	3	1	0	



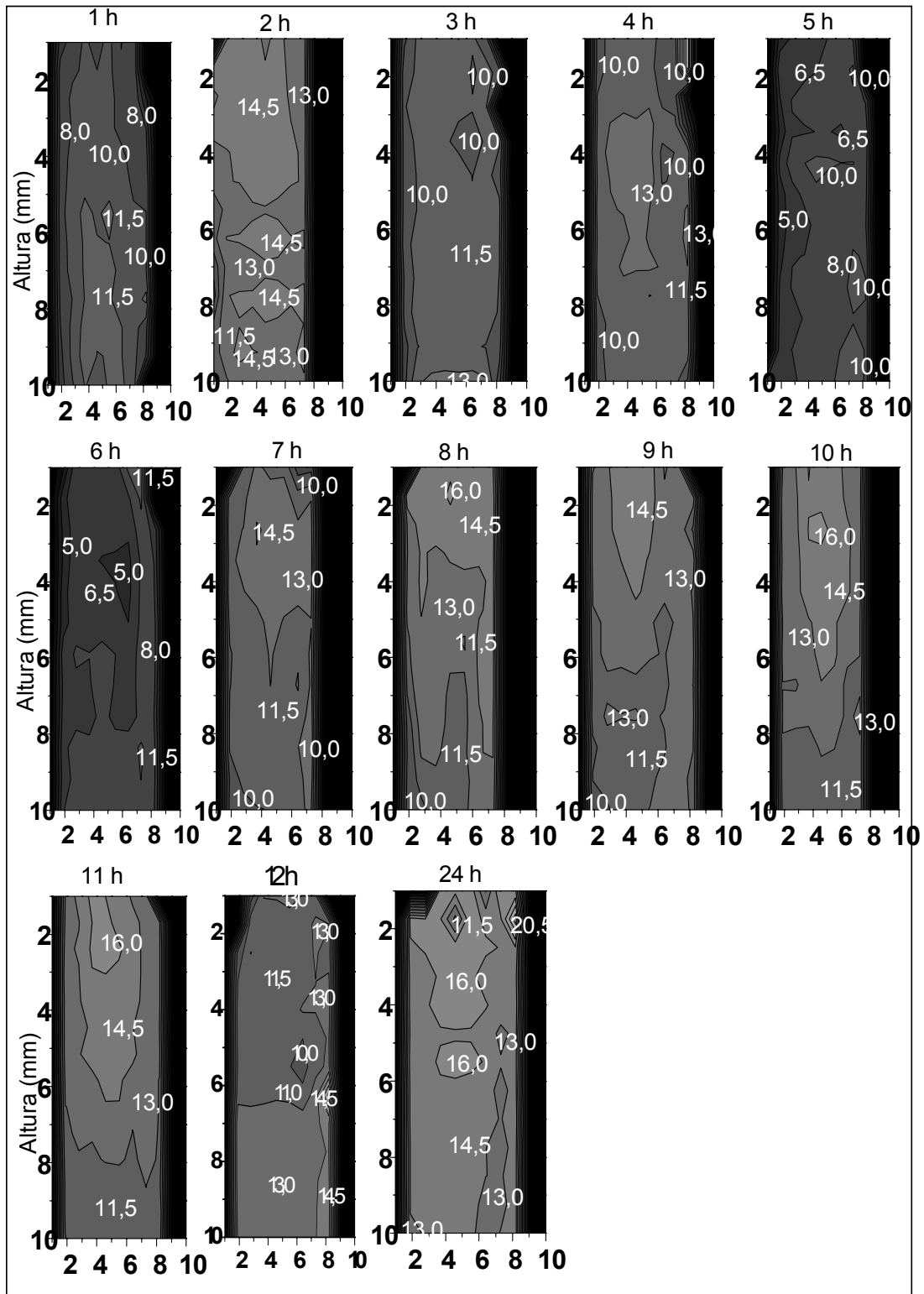
*Figura 14: Polarização para 11 pontos medidos ao longo das linhas 1 e 3 na amostra curada a 100 °C por 1,0 h.*



*Figura 15: Mapa da polarização para a amostra curada a 100 °C por 1,0 horas.*

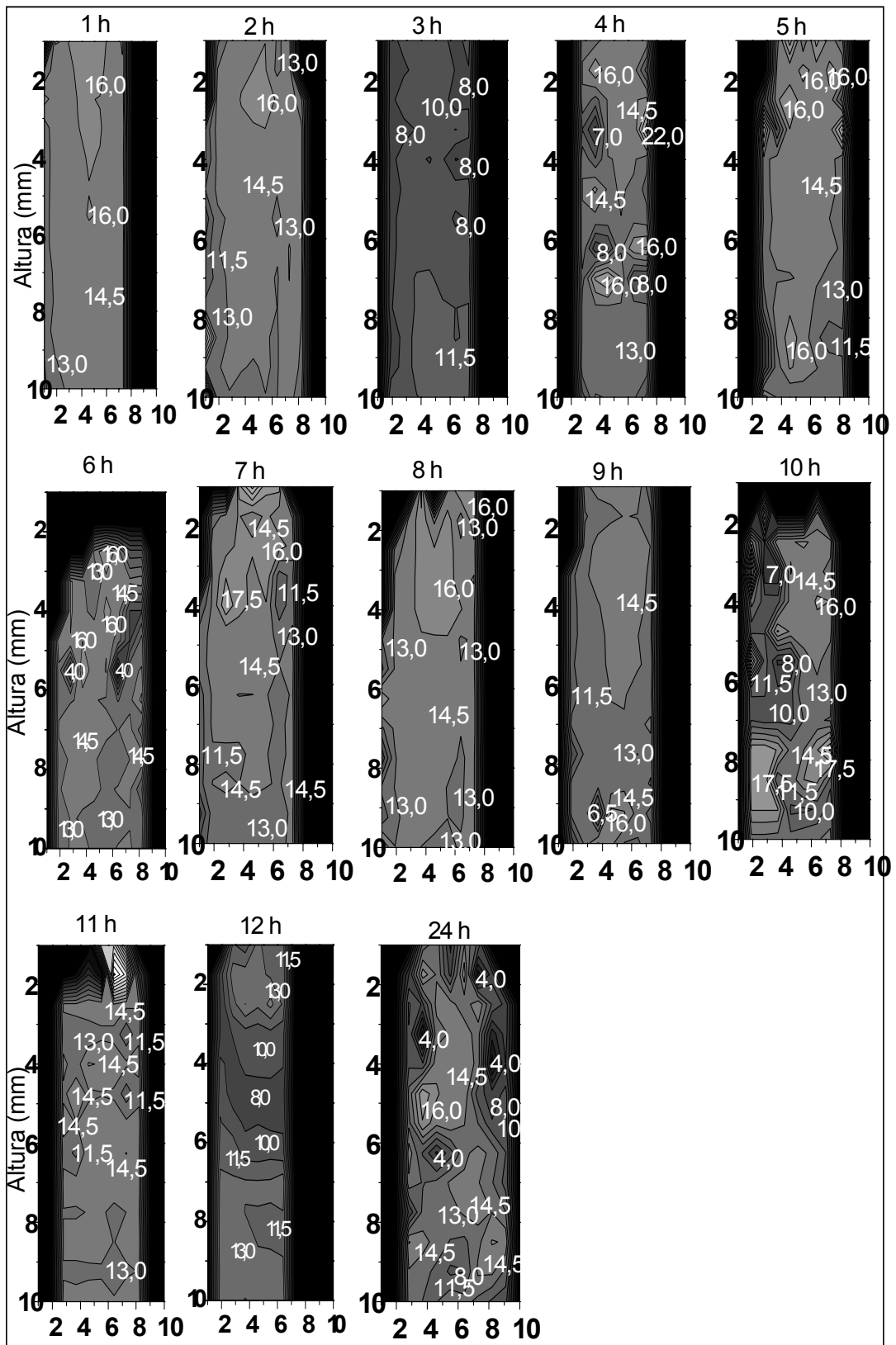


*Figura 16: Mapas de polarização para as amostras curadas a 100 °C, sendo que o eixo horizontal consiste na largura em mm da lâmina líquida.*

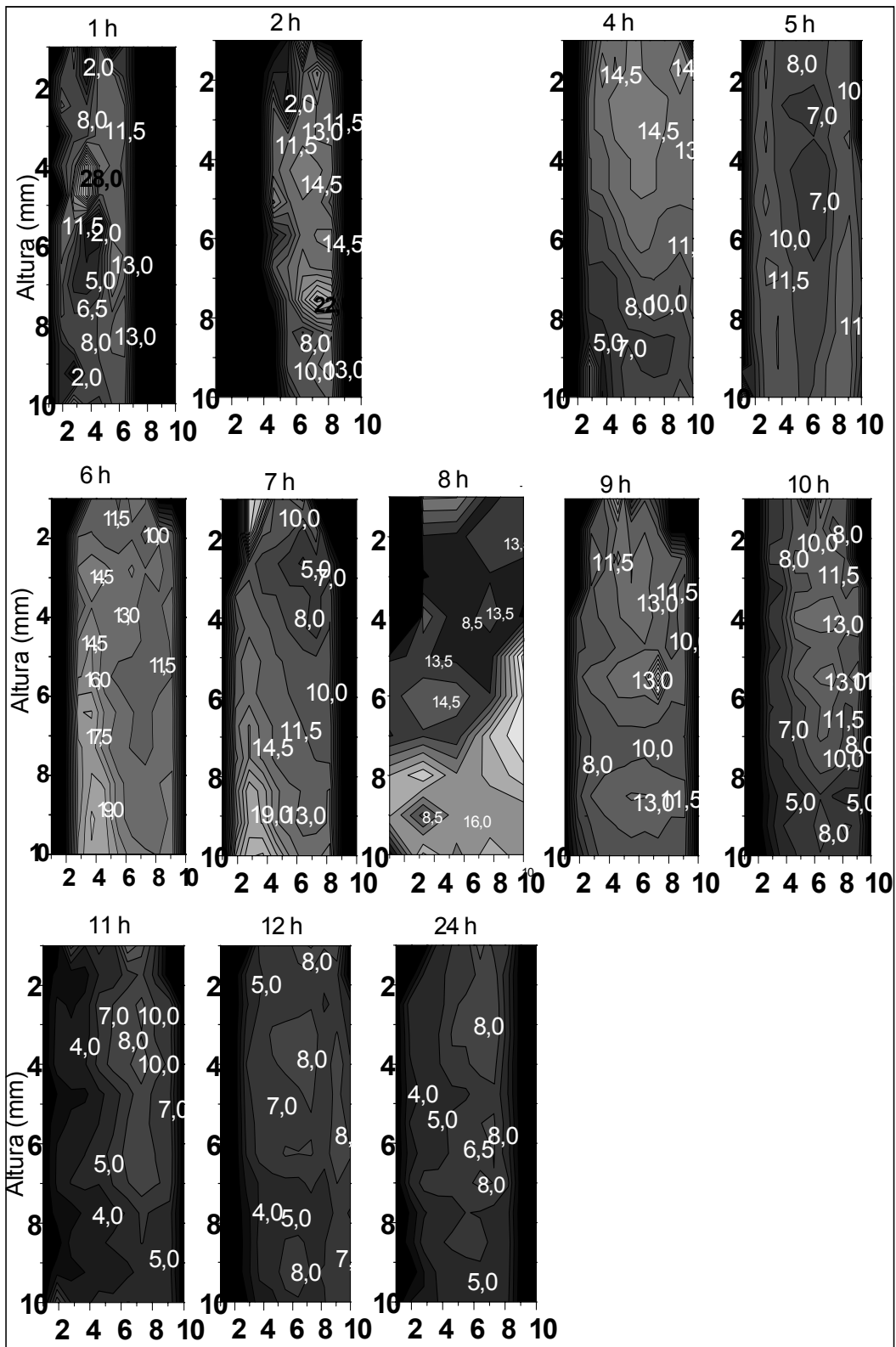


*Figura 17: Mapas de polarização para as amostras curadas a 120 °C, sendo que o eixo horizontal consiste na largura em mm da lâmina líquida.*

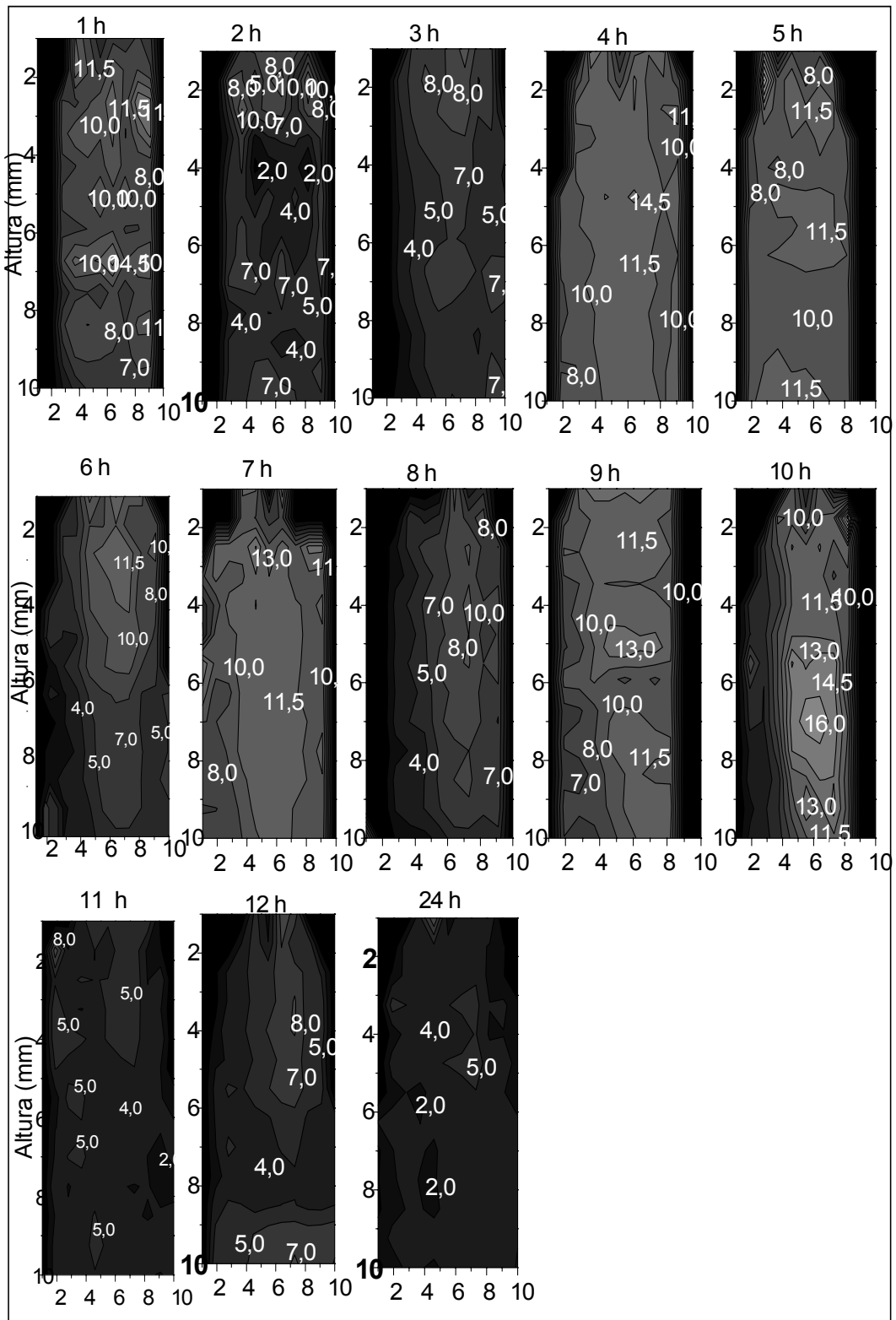




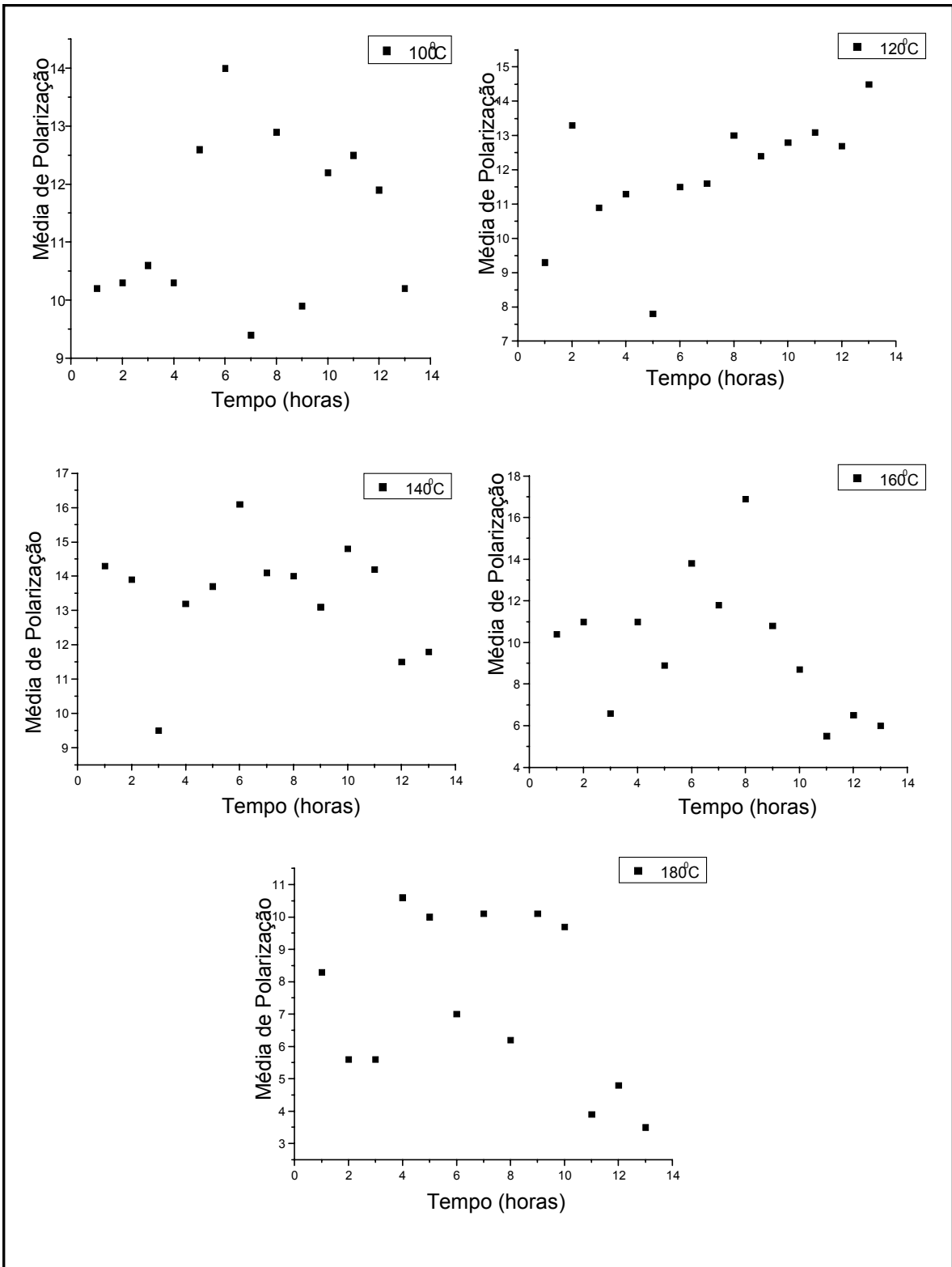
*Figura 18: Mapas de polarização para as amostras curadas a 140 °C, sendo que o eixo horizontal consiste na largura em mm da lâmina líquida.*



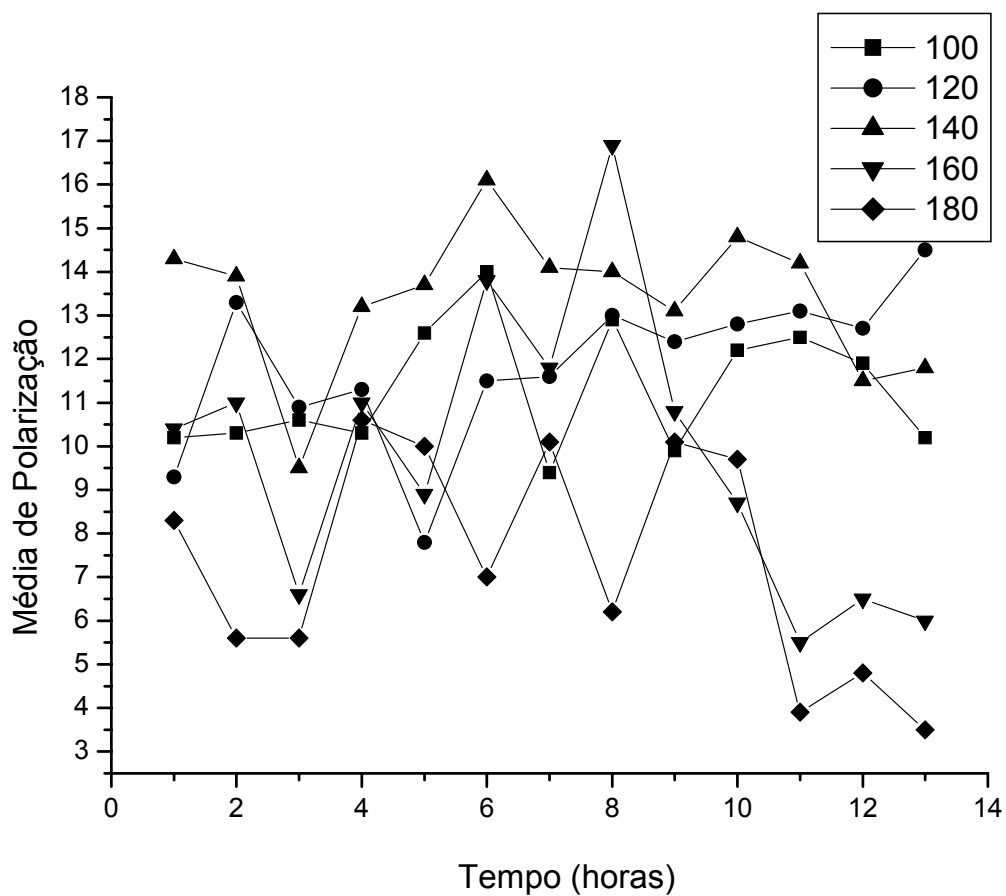
*Figura 19: Mapas de polarização para as amostras curadas a 160 °C, sendo que o eixo horizontal consiste na largura em mm da lâmina líquida.*



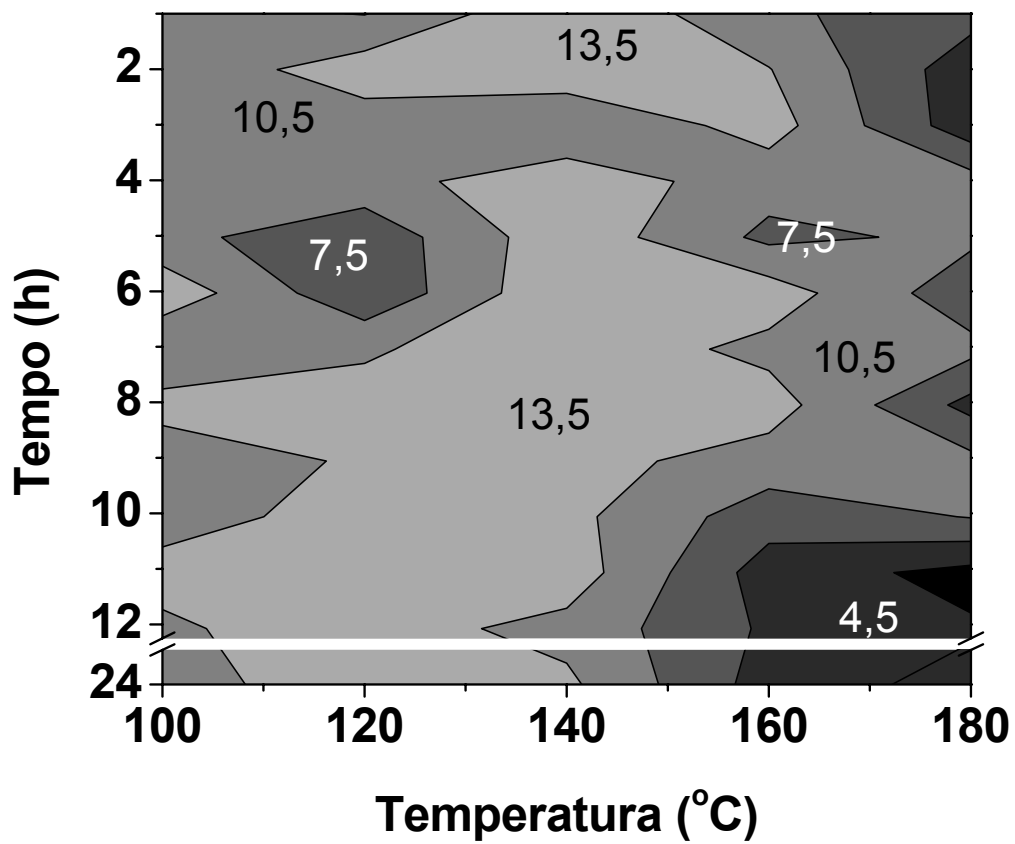
**Figura 20:** Mapas de polarização para as amostras curadas a 180 °C, sendo que o eixo horizontal consiste na largura em mm da lâmina líquida.



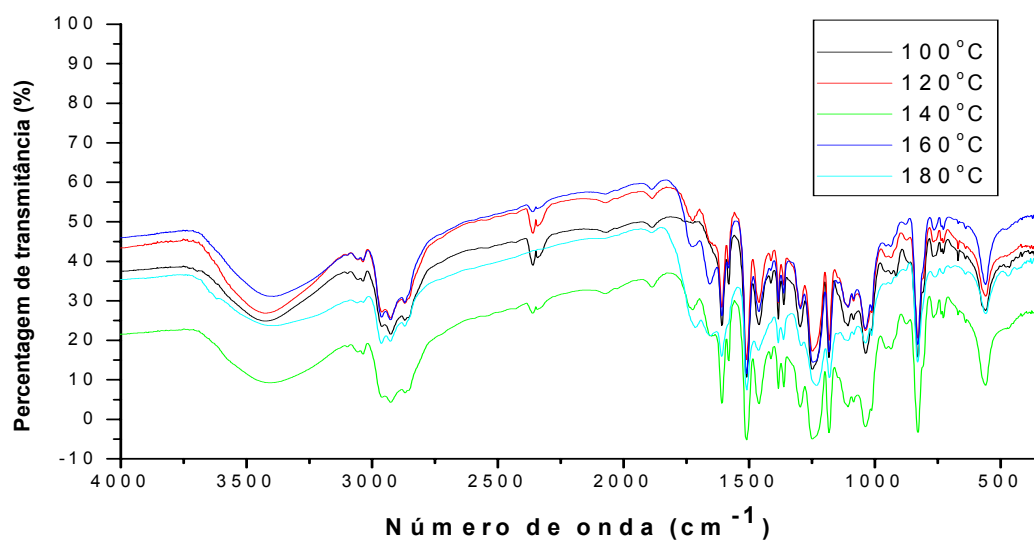
*Figura 21: Perfis da média de polarização para uma temperatura fixada em função do tempo.*



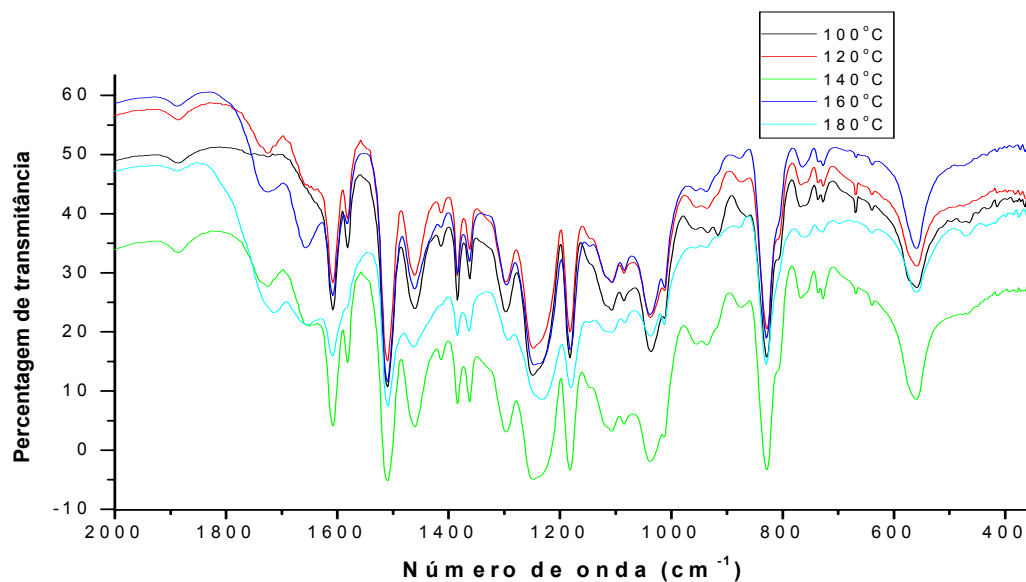
*Figura 22: Perfis da média de polarização para todas as temperaturas e em função do tempo. As linhas unem os pontos que servem apenas de ajuda para facilitar a análise do leitor.*



*Figura 23: Mapa tridimensional das médias de polarização em função da temperatura e do tempo de cura.*

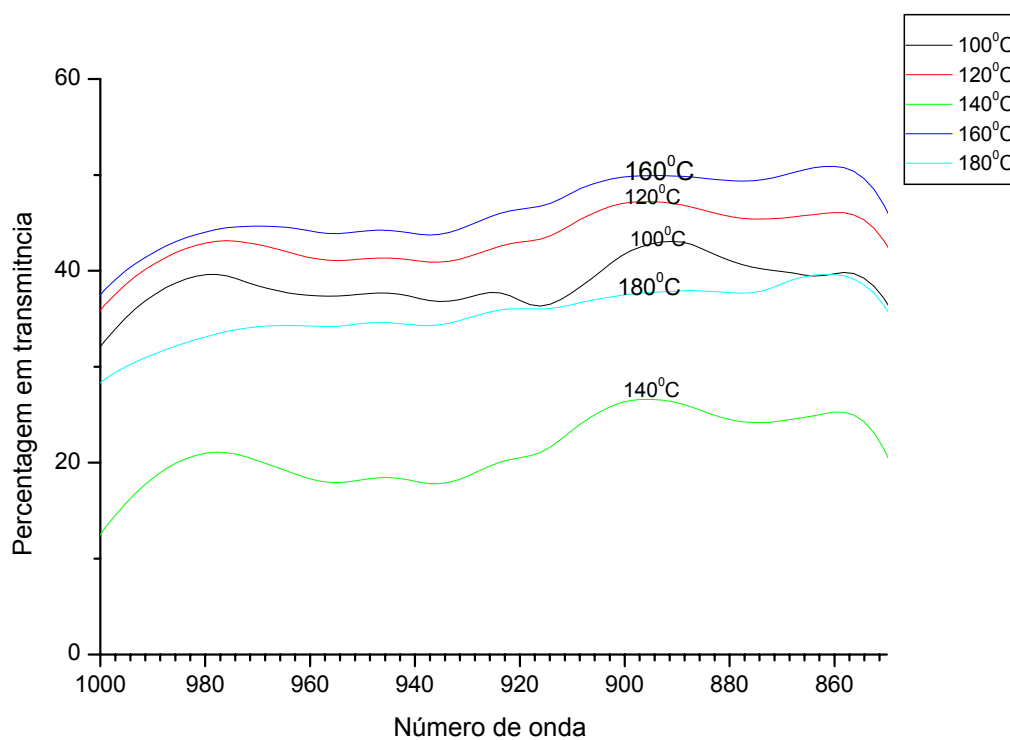


**Figura 24: Espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) na região de 4000 a 360  $\text{cm}^{-1}$  das amostras de resina epóxi de bisfenol-A modificada curadas com agente a base de amina nas temperaturas de 100 °C, 120 °C, 140 °C, 160 °C e 180 °C, por 24h.**

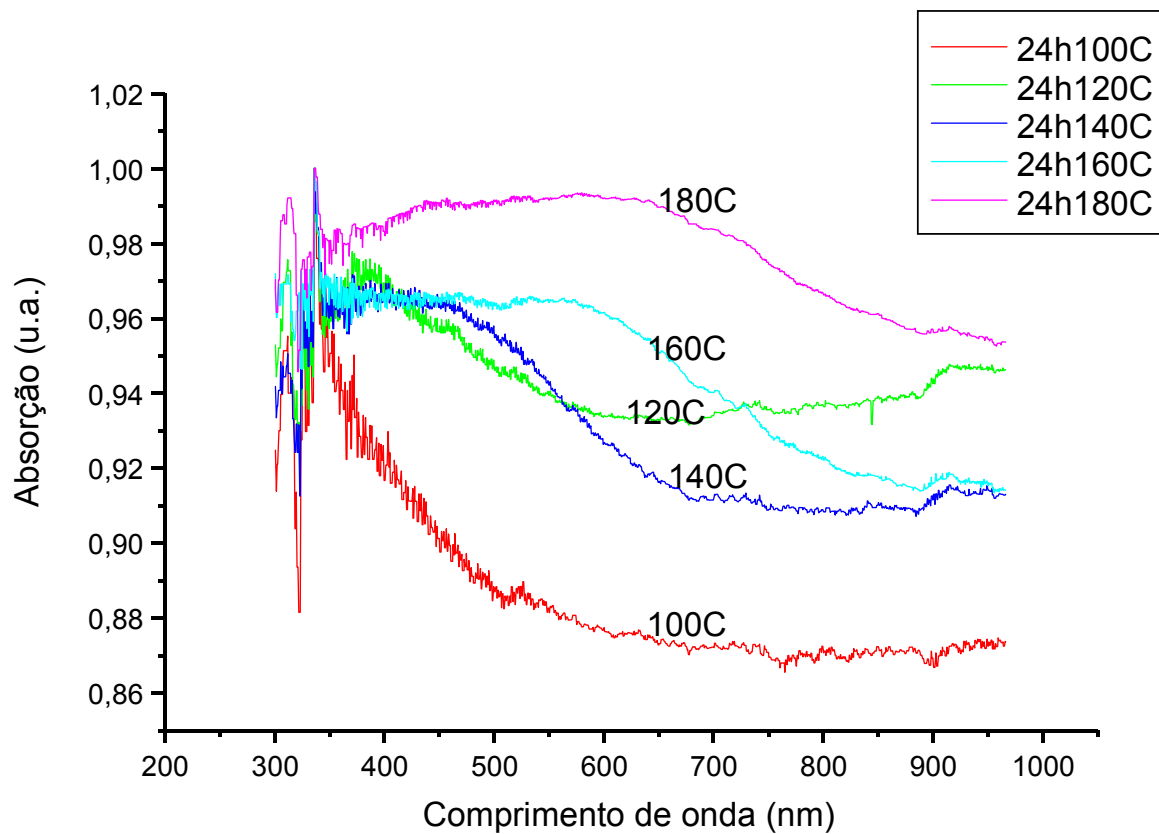


*Figura 25: Espectro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) ampliado na região de 2000 a 360 cm<sup>-1</sup> para amostras de resina epóxi de bisfenol-A modificada e curada com agente a base de amina a temperaturas na faixa de 100 a 180 °C, por 24 h.*





**Figura 26: Espectro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) ampliado na região de 1000 a 850  $\text{cm}^{-1}$  para amostras de resina epóxi de bisfenol-A modificada e curada com um agente a base de amina a temperaturas na faixa de 100 a 180 °C, por 24 h.**



*Figura 27: Espectros de absorção para as amostras de resina epóxi curada em determinados tempos e temperaturas de cura.*

## Capítulo 5 – Conclusão

Pela primeira vez podemos concluir que o método de ensaio não destrutivo PLF-FI, para determinar as condições de menor interação química do fluido com a superfície, mostrou-se sensível para alteração nos revestimentos termorrígidos. Como etapa inicial do trabalho foram selecionadas diferentes condições de cura de acordo com a faixa recomendada pelo fabricante.

A partir dos espectros de FT-IR obtidos podemos certificar que os reagentes utilizados na preparação desta resina conferem com a informação fornecidas pelo fabricante. A presença de uma banda de absorção não caracterizada leva a crer que é devida a modificação realizada no processo de obtenção da resina que proporcionou o depósito da patente.

A presença de banda de absorção no espectro de FT-IR na região de  $961\text{cm}^{-1}$ , para a amostra de resina epóxi curada a  $100^{\circ}\text{C}$  e 24 horas, é atribuído ao movimento de estiramento do anel epóxi terminal, por tanto podemos concluir a cura incompleta da mesma.

As bandas de absorção, que caracterizam a resina epóxi do bisfenol A, apresentam uma diminuição na intensidade à medida que o tempo de cura aumenta. Este efeito pode ser atribuído à degradação dos constituintes químicos da resina como também a carbonização da mesma, atestado pela análise visual e nos espectros de reflectância que mostram o enegrecimento da amostra e a diminuição das faixas de reflectância.

Visando o uso industrial, podemos verificar que no campo de aplicação em revestimentos de tubulação, uma resina que possua polarização máxima e por conseqüência, mínima molhabilidade, se mostra uma fonte de economia tanto energética

como em manutenção. As resinas de menor tensão interfacial apresentam uma menor resistência ao escoamento e por conseqüência permite a utilização de bombas de menor porte que as atualmente empregadas. A menor interação com o fluido também diminui os depósitos destes na superfície conduzindo assim a um menor número de ocorrências de obstruções das tubulações e conseqüentes paradas para a manutenção e/ou menos impactos ambientais.

Este estudo conclui que, para resinas com cura completa e menor interação com o fluido (máxima polarização), é mais interessante que o processo de cura seja feito na faixa de 120 °C a 140 °C com tempos de 5 horas a 10 horas. Além de apresentar um maior intervalo de confiança para a cura, essas condições representam também uma temperatura de operação razoável e tempo que se enquadra em um turno de serviço podendo viabilizar uma produção em alta escala.

## Referências Bibliográficas

- [Alonso 72] Alonso, M., Finn, E., J.; Física vol.2, Edgard Blucher LTDA, São Paulo, 1972.
- [Atkins 98] Atkins, P.W.; Physical Chemistry, Oxford University, Oxford, UK, 1998.
- [Bain 96] Bain, A., J.; Chadna, P.; Butcher, G.; *Chem. Phys. Lett*, 1996, 260, 441.
- [Bartolomeu 01] Bartolomeu, P.; Chailan, J. F.; Vernet, J. L.; *European Polymer Journal* 2001, 37, 659.
- [Bormashenko 00] Bormashenko, E.; Pogreb, R.; Sheshnev, A.; Shulzinger, E.; Bormashenko, Y.; Sutovski, S.; Progreb, Z.; Katzir, A. *Polymer Degradation and Stability* 2000, 72, 125.
- [Cui 01] Cui, Z.; Lu, C.; Yang, B.; Shen, J.; Su, X.; Yang, H.; *Polymer* 2001, 42, 10095.
- [Fernandéz 01] Fernandéz, B.; Corcuera, M.A.; Marieta, C.; Mondragon, I.; *European Polymer Journal*, 2001, 37, 1863.
- [Ferreira 02] Ferreira, M.; Camargo Jr, S., S.; Barbosa, B., M.; Gomes, R., V., B.; Lachtermacher, M., G.; Quintela, J.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*; 2002; 12; 180.
- [Fox 98] Fox, R., W.; McDonald, A., T.; *Introdução à Mecânica dos Fluidos*, LTC, Rio de Janeiro, 1998.
- [Fox 01] Fox, R. W.; McDonald, A. T.; *Introdução a Mecânica dos Fluidos*. Rio de Janeiro, 2001.
- [Gonçalves 00] Gonçalves, C., C; *Desenvolvimento da Técnica PLF e sua Aplicação para Estudos do Alinhamento Intermolecular de Sistemas Líquidos Dinâmicos*; Dissertação de Mestrado; 2000.

- [Guilbault 90] Guilbault, G. G., Practical Fluorescence; Marcel Dekker, Louisiana, 1990.
- [Halliday 93] Halliday, D.; Resnick, R.; Walker, J.; Fundamentos de Física vol.4, LTC, Rio de Janeiro, 1993,
- [Jiawu 00] Jiawu, G.; Kui, S.; Mong, G. Z.; Termochimica Acta 2000, 352, 153.
- [Kawski 93] Kawski, A.; Crit. Rev. Anal. Chem. 1993, 23, 6, 459.
- [Kenyon 01] Kenyon, A. J.; McCaffery, A. J.; Quintella, C. M.; Molec Phys. 1991, 72, 965.
- [Lakowicz 83] Lakowicz, J. R.; Principles of Fluorescence Spectroscopy, Plenum, New York, 1983.
- [Magalhães 06] Magalhães, E., C., S.; Propriedade ótica de filmes fino de dióxido de estanho e dopado com flúor; Dissertação de Mestrado 2006.
- [May 88] May, C.A.; "Epoxy Resins: Chemistry and Technology", Marcel Dekker Inc., New York 1988.
- [Meniconi 05] Meniconi, L., C., M.; Perrut, V., A.; Castellares, L., G.; Medeiros, R., C.; Rio Pepiline Conference e Exposition; IBP1184-05; 2005
- [Perry 97] Perry, R., H.; Green, D., W.; Chemical Engineers' HandBook; Mc Graw Hill, USA, 1997.
- [Quintella 01] Quintella, C., M.; Gonçalves, C., C.; Pepe, I.; Lima, A., M., V.; Musse, A., P., S.; J. Braz. Chem. Soc. 2001, 12 (6), 780.
- [Quintella 02] Quintella, C., M.; Gonçalves, C., C.; Pepe, I.; Lima, A., M., V.; Musse, A., P., S.; J. Braz. Chem. Soc. 2002, 24, 31.
- [Quintella 03] Quintella, C. M.; Lima, A., M.; Gonçalves, C. C.; Watanabe, Y., N.; Mammana, A., P.; Schreiner, M., A.; Pepe, I.; Pizzo, A., M.; J. of Colloid Interf. Science. 2003, 262, 226.

- [Quintella 03a] Quintella, C.M.; Gonçalves, C.C.; Castro, M.T.P.O.; Pepe, I.; Musse, A.P.S.; Lima, A.M.V.; *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 8511.
- [Quintella 04] Quintella, C.M.; Lima, A.M.V.; Mammana, A.P.; Schreiner, M.A.; Pepe, I.; Watanabe, Y.N.; *J. Coll. Interface Sci.*, **2004**, 271, 201.
- [Quintella 04a] - Quintella, C.M.; Musse, A.P.S.; *Boletim Técnico da Petrobrás*, **2004**, 47, 001.
- [Quintella 05] Quintella C., M.; Musse, A., P., S.; Castro, M., T., P., O.; Gonçalves, C., C.; Watanabe, Y., N.; *J. Colloid and Interface Science*, 2005, 281, 201.
- [Quintella 05a] Quintella, C.M.; Lima, A.M.V.; Benes, E.S.; (*submetido*).
- [Romão 03] Romão, B. M. V.; Diniz, M. F.; Azevedo, M. F. P.; Lourenço, V. L.; Pardini, L. C. R.; Dutra, C. L.; Burel, F.; *Polímero: Ciência e Tecnologia* 2003, 13, 1428.
- [Romão 04] Romão, B., M., V.; Diniz, M., F.; Pardini, L., C.; Dutra, R., C., L.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2004, 14 (3) 142.
- [Rong 96] Rong, M.; Zeng, H.; *Polymer* 1996, 37, 2525.
- [Rong 98] Rong, M.; Zeng, H.; *Polymer* 1998, 39, 2525-2531.
- [Silverstein 91] Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; *Spectrometric Identification of Organic Compounds*; Wiley, New York, 1991
- [Silverstein 94] Silverstein, R., M.; Bassler, G., C.; Morrill, T., C.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*; Rio de Janeiro; 1994.
- [Site 05] [http://www.evol.nw.ru/labs/lab38/spirov/hazard/bisphenol\\_a.html](http://www.evol.nw.ru/labs/lab38/spirov/hazard/bisphenol_a.html) 18/04/2005.
- [Skoog 02] Skoog, D., A.; Holler, F., J.; Nieman, T., A.; *Princípios de Análise Instrumental*, Bookman, Porto Alegre, 2002.
- [Telles 03] Telles, P., C., S.; *Tubulações Industriais*; LTC, Rio de Janeiro, 2003.

[Telles 94] Telles, P., C., S.; Materiais para Equipamento de Processos; Editora Interciência; Rio de Janeiro; 1994.

[Urbanski 77] Urbanski, J.; Czerwinski, W.; Janicka, K.; Majewska, F.; Zowall, H.; "Handbook of analysis of synthetic polymers and plastics", John Wiley, New York, 1977.

[Varley 95] Varley, R. J.; Hawthorne, D. G. Hodgkin, J. H.; Simon, G. P.; Polymer 1995, 36, 1347.