



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto Politécnico

Francis de Souza Borges

**Monitoramento de cura e fotocura de resinas epóxi através da
espectroscopia fotoacústica**

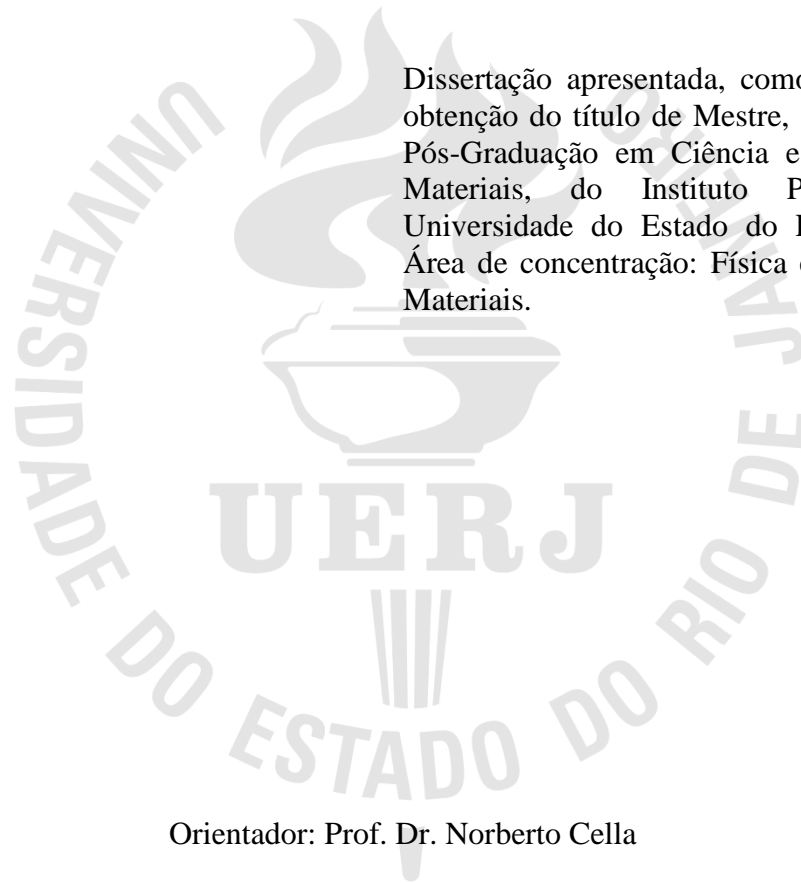
Nova Friburgo

2014

Francis de Souza Borges

**Monitoramento de cura e fotocura de resinas epóxi através da
espectroscopia fotoacústica**

Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Física e Mecânica dos Materiais.



Orientador: Prof. Dr. Norberto Cella

Nova Friburgo

2014

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/BIBLIOTECA CTC/E

B644 Borges, Francis de Souza.
Monitoramento de cura e fotocura de resinas epóxi
através da espectroscopia fotoacústica / Francis de Souza
Borges. - 2014. 74 f. : il.

Orientador: Norberto Cella.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do
Rio de Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Espectroscopia acústica – Ótica - Teses. 2. Resinas
epóxi - Teses. 3. Gomas e resinas sintéticas - Teses. I. Cella,
Norberto. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Instituto Politécnico. III. Título.

CDU 543.42:678.686

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta
dissertação, desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Francis de Souza Borges

**Monitoramento de cura e fotocura de resinas epóxi através da
espectroscopia fotoacústica**

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Física e Mecânica dos Materiais.

_____ em _____ de fevereiro de 2014.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Norberto Cella (Orientador)
Instituto Politécnico - UERJ

Prof. Dr. Antonio Carlos Bento
Universidade Estadual de Maringá - UEM

Prof. Dr. José Roberto Moraes d'Almeida
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC-Rio

Nova Friburgo

2014

DEDICATÓRIA

À minha família, em especial à minha mãe, por acreditar em mim ajudando-me desde os primeiros passos de vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo que fez e que irá fazer em minha vida e por mais essa conquista.

Ao meu orientador, Norberto Cella, pelo exemplo de ser humano, pela dedicação ao ensinar, pelo profissionalismo e professor a qual me espelho.

Aos meus pais, Gessi e Flavia e irmãos, Flavio e Jéssica, pelo incentivo e por acreditarem em mim.

Aos grandes amigos: Alex, Glauber, Regildo e Rodrigo Silveira que fiz durante o mestrado, em especial, as amigas Geysa e Marcenilda.

À minha namorada, Bruna, por se mostrar presente nos momentos difíceis me apoiando.

Ao Mário Anselmo Pereira Neto por sua colaboração com a amostra de resina fotocurada doada ao IPRJ.

A todo corpo docente, discente e funcionários do IPRJ.

À CAPES, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pelo apoio financeiro, na forma de bolsa de estudo.

A todos que contribuíram na realização deste trabalho.

RESUMO

BORGES, Francis de Souza. *Monitoramento de cura e fotocura de resinas epóxi através da espectroscopia fotoacústica*. 2014. 74 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2014.

Neste trabalho foi proposto o monitoramento do processo de cura e fotocura de resinas epóxi através da Espectroscopia Fotoacústica. Nos experimentos, foram utilizados dois tipos de resinas epóxi: A resina Epoxtec 331, com o endurecedor DER 24, e a resina fotocurada EBECRYL 3720-TP25, com o fotoiniciador OMNIRAD 808. Foram utilizados dois modelos de células fotoacústicas: uma baseada na técnica de diferença de fase dos dois feixes (T2F); e outra convencional. São apresentadas as montagens experimentais desenvolvidas para os monitoramentos da cura e fotocura das resinas. O estudo foi realizado monitorando o sinal fotoacústico fazendo varredura em comprimentos de onda. Também foi monitorado o sinal fotoacústico em função do tempo durante as curas e fotocuras. Foi estudado o efeito de luz saturante, não modulada, nos processos de fotocura. Tanto a amplitude quanto a fase do sinal fotoacústico revelaram-se boas ferramentas para o monitoramento proposto. Apesar de muitos dos efeitos encontrados, nos estudos realizados, ainda não terem explicação, o presente trabalho mostrou a potencialidade da espectroscopia fotoacústica para esta área de pesquisa.

Palavras-chave: Espectroscopia fotoacústica. Resina epóxi. Fotocura. Efeito positivo.

ABSTRACT

BORGES, Francis de Souza. *Cure and photocuring processes of epoxy resins monitored by photoacoustic spectroscopy*. 2014. 74 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2014.

In this work it was proposed the monitoring of the cure and photocuring of epoxy resins by Photoacoustic Spectroscopy. In the experiments, two types of epoxy resins were used: the resin Epoxtec 331, with the hardener DER 24; and the resin EBECRYL 3720 - TP25, with the photoinitiator 808 OMNIRAD. Two models of Photoacoustic cell were used: one based on two-beam phase-lag technique (T2F); and a conventional one. The developed setups for monitoring of cure and photocuring of epoxy resins are presented. The study was carried out with monitoring the photoacoustic signal on the wavelengths scan. Also the photoacoustic signal as a function of time was observed during the cure and photocuring. The effect of unmodulated saturating light was studied in the processes of photocuring. Both the amplitude and the phase of the photoacoustic signal proved to be good tools for the proposed monitoring. Although many of the effects found in these studies have not yet been explained, the present study showed the potential of photoacoustic spectroscopy to this area of research.

Keywords: Photoacoustic spectroscopy. Epoxy resin. Photocuring. Positive effect.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Os dois modos de iluminação da célula T2F	22
Figura 2 – Célula1. Célula para técnica T2F, onde amostra é posicionada fora da câmara fotoacústica	23
Figura 3 – Célula 2. Célula fotoacústica convencional, onde a amostra é colocada dentro da câmara fotoacústica	24
Figura 4 – Esquema da bancada óptica utilizada na Configuração 1	25
Figura 5 – Esquema da bancada óptica utilizada na Configuração 2	25
Figura 6 – Esquema da bancada óptica utilizada na Configuração 3	26
Figura 7 – Mistura 1 posicionada em três modos diferentes na câmara fotoacústica da célula 1	29
Figura 8 – Amplitude do sinal fotoacústico em função do tempo de cura, para três análises da mistura 1	30
Figura 9 – Amplitude do sinal fotoacústico em função do tempo de cura, para duas análises da mistura 2, nas concentrações do fotoiniciador de 3,5 % em peso	31
Figura 10 – Mistura 2 colocada entre duas lâminas de vidro	33
Figura 11 – Espectro de transmissão da mistura 2	34
Figura 12 – Amplitude do sinal fotoacústico em função do tempo, em diversos comprimentos de onda assinalados na figura (A) e (B).....	35
Figura 13 – Amplitude do sinal fotoacústico em função dos comprimentos de onda para a mistura 2: Configuração 1 da bancada óptica e célula fotoacústica 2	37
Figura 14 – Amplitude do sinal fotoacústico em função do comprimento de onda, para o fotoiniciador na forma de pó.....	41
Figura 15 – Amplitude do sinal fotoacústico em função do tempo.....	44
Figura 16 – Amplitude do sinal fotoacústico com o tempo, para diferentes potências da fonte Xe (“desligada”, 160 W, 180 W) e o uso de filtro com transmitância em 40 e 63 %	47

Figura 17 – Espectro de transmissão da mistura 2, utilizando a fonte Xe em três potências “desligada”, 160 e 230 W	48
Figura 18 – Amplitude e fase do sinal fotoacústico em função do tempo para os comprimentos de onda.....	50
Figura 19 – Amplitude (a) e fase (b) do sinal fotoacústico em função do comprimentos de onda para as varreduras “indo” e “voltando”	51
Figura 20 – Amplitude e fase do sinal fotoacústico em função do tempo.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Informações sobre as condições experimentais.	27
Tabela 2 – Informações sobre os parâmetros de aquisição de dados e dos picos de absorção para várias varreduras em comprimento de onda, para a mistura 2 e para o fotocatalizador.	38
Tabela 3 – Figuras, potências das fontes QTH e Xe.	43

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EB	Electron Beam (Feixe de Elétrons)
P.A. ou PA	Photoacoustic (Fotoacústica)
PAS	Photoacoustic Spectroscopy (Espectroscopia Fotoacústica)
QTH	Quartz Tungsten Halogen (Lâmpada halógena de filamento de tungstênio)
T2F	Two-beam phase-lag technique (Técnica da diferença de fase dos dois feixes)
TPGDA	Tripropylene Glycol Diacrylate (Diacrilato de tripropilenoglicol)
u.a.	Unidades arbitrárias
UV	Ultravioleta
Xe	Xenônio

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO.....	15
1	MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
1.1	Amostras utilizadas	20
1.1.1	Sinal fotoacústico	21
1.1.2	Células fotoacústicas	22
1.2	Bancadas ópticas	24
1.3	Aquisição de dados	26
2	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
2.1	Cura da mistura 1 (resina Epoxtec 331 e endurecedor DER 24)	28
2.2	Fotocura da mistura 2 (resina Ebecryl 3720 - TP25 e o fotoiniciador Omnirad 808)	31
2.2.1	Utilizando a configuração 2.....	31
2.2.2	Utilizando configuração 1	32
2.2.2.1	<i>Transmitância – Varredura em comprimento de onda</i>	32
2.2.2.2	<i>Absorção – Evolução Temporal</i>	34
2.2.2.3	<i>Absorção – Varredura em comprimento de onda</i>	36
2.3	Estudo do fotoiniciador	40
2.4	Disputa dos fótons I	42
2.5	Disputa dos fótons II	45
2.6	Monitoramentos incluindo a fase do sinal fotoacústico	48
	CONCLUSÃO.....	53
	REFERÊNCIAS.....	55
	APÊNDICE A – Cálculos dos erros nas medidas da amplitude, fase e a normalização do sinal fotoacústico e os cálculos a para variação de pressão na célula.....	59
	APÊNDICE B – Interface gráfica do programa de aquisição de dados na plataforma LabVIEW	63
	APÊNDICE C – Ferramenta de análise <i>Fitting</i> do programa Origin	65
	ANEXO A – <i>Data Sheet</i> da Resina Ebecryl 3720-TP25.....	69
	ANEXO B – <i>Data Sheet</i> do Fotoiniciador Omnirad 808	70
	ANEXO C – Informações técnicas dos Leds utilizados na configuração 2	72

ANEXO D – Filtro de interferência centrado em 400 nm, modelo - Oriel 53800	73
ANEXO E – Espectro de transmitância em função do comprimento de onda do filtro de banda passante no Visível e Infravermelho próximo.....	74

INTRODUÇÃO

Dentre os materiais atualmente existentes, os polímeros destacam-se por possuir diversas aplicações graças à sua fácil processabilidade, resistência química e excelentes propriedades mecânicas e térmicas (ROSU et al., 2011), podendo ser conformados em formas complexas, por meio da extrusão, injeção ou sopro, entre outras técnicas. Por serem extremamente dúcteis e flexíveis, não são tão rígidos e resistentes como os materiais cerâmicos e metálicos, porém com base em suas densidades reduzidas, a resistência e a rigidez em relação à massa podem ser comparadas às dos materiais cerâmicos e metálicos (CALLISTER JR., 2008).

A aplicação dos materiais poliméricos está relacionada à sua estrutura molecular e ao seu comportamento frente a elevação da temperatura. Assim os polímeros podem ser classificados quanto à sua fusibilidade e solubilidade sendo divididos em duas classes: termoplásticos e termorrígidos (MANO e MENDES, 1999).

Os termoplásticos apresentam ligações lineares e poucas ramificações entre suas cadeias poliméricas, amolecem quando são aquecidos e endurecem quando resfriados, sendo seu processo de conformação reversível e podendo ser repetidos. Porém, os termorrígidos possuem muitas ligações covalentes fortes e cruzadas entre si, formando redes tridimensionais (polímeros em rede). Apresentam reticulações em geral providas dessas ligações covalentes fortes, entre as cadeias moleculares adjacentes, não permitindo ser reprocessado após sua conformação, necessitando de altas temperaturas para desfazer as reticulações o que acaba degradando o polímero. Os polímeros termorrígidos são, em geral, mais duros e mais resistentes do que os termoplásticos (CALLISTER JR., 2008).

Há polímeros que podem se comportar tanto como termoplásticos ou termorrígidos. Pode-se citar as resinas que têm suas propriedades físicas e químicas alteradas bruscamente durante e após o processo de cura. O mesmo material inicialmente se comporta como um termoplástico, com estruturas lineares e poucas ramificações, e após o processo de cura, e o aparecimento das reticulações com cadeias poliméricas em rede tridimensional, passa a ser um material termorrígido, não permitindo ser reprocessado.

As resinas podem ser divididas em dois grupos: naturais e sintéticas. As resinas naturais, em geral, são extraídas de troncos de árvores ou de plantas. Elas amolecem a temperaturas moderadas, e são materiais solúveis e fusíveis. As sintéticas são concebidas, em grande parte, pelo processo de polimerização, por adição ou condensação (MANO e

MENDES, 1999). Tais resinas são utilizadas em diversas áreas de aplicações, dependendo em grande parte do tipo de mecanismo de cura que são submetidas (BARTON, 1985). Dentre as resinas sintéticas, podem-se destacar as resinas epóxi, que são utilizadas em aplicações na indústria elétrica e eletrônica (ASKELAND e PHULE, 2008), na manutenção industrial com o aumento da durabilidade de materiais (FRIGIONE et al., 2006), na construção civil melhorando a adesão do concreto, incorporando a resina epóxi a estrutura do material (SILVA e BARROSO, 2009), em adesivos industriais ou comerciais, pois possuem boa aderência, resistências química, térmica e mecânica (UNNIKISHNAN e THACHIL, 2006).

As resinas epóxi são classificadas quanto ao seu processo de cura, como é o caso das resinas epóxi de cura via catálise química e de fotocura via fotocatálise química. Na resina o processo de cura ocorre após adição de um endurecedor (catalisador, ou agente de cura) à resina. O endurecedor é um composto químico responsável por iniciar e favorecer as ligações cruzadas no material tornando rígido (d'ALMEIDA et al., 1996).

Na resina fotocurada a cura é desencadeada pelo fotoiniciador misturado à resina que absorve os fótons incidentes oriundos de uma fonte de luz. Após a absorção há excitação das moléculas que constituem a amostra. Esse estímulo provoca a transição entre os níveis eletrônicos nas moléculas, depois o processo de desexcitação não radiativa modificando a estrutura molecular da amostra (PERKAMPUS, 1995). O emprego destas resinas fotocuradas se dá principalmente em revestimentos, adesivos e tintas, melhorando a dureza, flexibilidade e resistência química (SCHMIDT et al., 2007) e (TAN et al., 2013). A fotopolimerização é influenciada pelo tipo de fotoiniciador e concentração utilizada, pela temperatura, pela distribuição espectral de luz incidente, pela intensidade e tipo de fonte de luz utilizada na fotocura. Todos estes parâmetros podem determinar e/ou favorecer uma dada estrutura molecular final (JANČOVIČOVÁ et al., 2007).

Para monitorar o processo de polimerização de resinas poliméricas, existem diversas técnicas (RODRIGUES et al., 2009), dentre as quais se destacam: Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) (CARPIO e d'ALMEIDA, 2010) e (DANG et al., 2013); Espectroscopia de Infravermelho (ALIG et al., 2013); Ultrassom (LIONETTO et al., 2013); Espectroscopia Raman (MERAD et al., 2009). Entretanto, um tipo especial de espectroscopia é a Espectroscopia Fotoacústica, baseada no efeito fotoacústico, que permite analisar amostras no estado sólido, líquido e gasoso (ROSENCWAIG, 1980), (VARGAS e MIRANDA, 1988), (MANDELIS et al., 1996), (SCHMID, 2006) e (HAISCH, 2012). A vantagem dessa técnica para o monitoramento está no fato de que ela é a única a fornecer informações diretas da absorção por parte da amostra. No caso da fotocura, isto pode ser um diferencial para o

monitoramento, uma vez que os fótons incidentes poderão ser utilizados para a geração do sinal fotoacústico ou para reação química de catálise da cura.

O Efeito Fotoacústico acontece quando a amostra, a ser analisada, é colocada dentro de uma célula fotoacústica hermeticamente fechada. Fótons oriundos de uma fonte de luz, modulados a uma determinada frequência, são incididos sobre amostra. Parte ou a totalidade dos fótons são absorvidos pela amostra e há excitação dos níveis de energia eletrônicos e vibracionais das moléculas que compõem a amostra. Em seguida há uma desexcitação não radiativa dos níveis de energia, que gera calor na amostra. Uma vez que a luz incidente é modulada ondas térmicas são geradas e se difundem pela amostra. Há um fluxo de calor da amostra para uma camada fronteira de ar adjacente à amostra e esta camada fronteira irá se expandir e se contrair ocasionando uma variação de pressão no restante da coluna do gás que preenche a célula. Essa variação de pressão é captada por um microfone acoplado à parede da célula fotoacústica.

Esse efeito foi explicado e sistematizado por Rosencwaig & Gersho (1976), sendo conhecido como modelo de Difusão Térmica ou modelo RG (ROSENCWAIG, 1978).

No início do uso da técnica, em 1940, a espectroscopia fotoacústica (PAS) foi amplamente utilizada no estudo de gases (ROSENCWAIG, 1980). A partir de meados da década de 1970 o modelo RG, proposto por Rosencwaig & Gersho (1976), comprovou que a PAS pode ser eficaz para o estudo de materiais sólidos e líquidos.

Com base no modelo RG a técnica fotoacústica passou ser utilizada na análise e caracterização de materiais no estado sólido e no estado líquido garantindo, em pouco tempo, maior visibilidade e a aplicação da técnica em outras áreas do conhecimento na solução de problemas com sucesso, por exemplo, na física, química, biologia, medicina e engenharias (VARGAS e MIRANDA, 1988), (MANDELIS et al., 1996), (d'ALMEIDA, 1998), em particular, permite determinar propriedades térmicas, como a difusividade térmica (VARGAS e MIRANDA, 2003), (LEITE et al., 1987) e (BENTO, et al. 1987). Sendo possível analisar amostras quase transparentes, na forma de pós, e opacas como os metais (SCHMID, 2006) e (HAISCH, 2012).

Atualmente a (PAS) é conhecida também como Espectroscopia Fototérmica. Essa denominação é devido ao fato de que o calor é gerado na amostra antes do aparecimento das ondas acústicas na câmara da célula fotoacústica. Porém tratando-se do modelo de Difusão Térmica tendo o microfone como sistema de detecção de sinal, o termo (PAS) ainda é utilizado. Quanto ao modelo teórico desenvolvido por Rosencwaig & Gersho (1976), outros trabalhos foram realizados versando melhorias ou aperfeiçoamento da técnica com base no

modelo RG, dos tais pode-se citar: (MANDELIS, et al. 1979 e 1991), (ROSENCWAIG, 1980), (VARGAS e MIRANDA, 1988), (MANDELIS, 1996).

Na área de caracterização dos materiais a técnica fotoacústica possui vantagens em relação as outras técnicas espectroscópicas, transmissão, reflexão e emissão, pois a resposta do sinal obtido não é comprometida ou não sofre influência de parte da radiação transmitida ou dispersa pelo material analisado, pois depende apenas da porção absorvida da radiação; Diferente das outras técnicas existe outra vantagem, que dinamiza seu uso, é o fato de ser uma técnica não destrutiva na caracterização óptica e térmica dos materiais (ROSENCWAIG, 1980).

A caracterização óptica e térmica por meio da PAS é empregada para diferentes materiais, pode-se fazer referência há alguns trabalhos, como: (CALDERÓN et al. 1997) medindo propriedades térmicas de silício poroso; (ASTRATH, et al. 2006) buscaram determinar energia de *band gap* em materiais semicondutores; (LEITE et al. 1987), (CELLA et al. 1989), (BENTO et al. 2002), (DIAS et al. 2005), estudaram propriedades térmica de polímeros.

O sinal fotoacústico depende de quanto foi a absorção dos fótons incidentes e de como se difunde o calor na amostra (TAM, 1986), (VARGAS et al., 1988) e (BENTO et al., 2002). Por outro lado, o processo de cura e fotocura modifica a estrutura do material que altera a maneira como o calor se difunde nos materiais e pode também alterar o processo de absorção de fótons incidentes. Ainda, no caso da fotocura, há uma disputa dos fótons absorvidos para geração de calor e para a reação de fotocura.

Objetivo:

O objetivo deste trabalho foi monitorar a cura e fotocura de resinas epoxy analisando a resposta do sinal fotoacústico em função do tempo e do comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente. Para isso, foi necessário adaptar e desenvolver configurações experimentais na bancada de experimentos fotoacústicos, já existentes no laboratório.

Organização do texto:

Quanto à organização do trabalho, no capítulo 1 são apresentados os materiais e métodos utilizados na realização deste trabalho, são apresentadas maiores informações sobre a

técnica Fotoacústica, vantagens, áreas do conhecimento que tem sido empregada. As amostras utilizadas: duas resinas epóxis com o desencadeamento do processo catalítico ocorrendo de formas distintas; as células fotoacústicas utilizadas: duas células fotoacústicas, a primeira baseada na técnica da diferença de fase dos dois feixes (T2F) e a segunda célula fotoacústica convencional; as bancadas ópticas adaptadas/desenvolvidas para o monitoramento da cura das resinas e o sistema de aquisição de dados.

No capítulo 2 são apresentados e discutidos os resultados encontrados para os monitoramentos, para as adaptações e para as mudanças realizadas nas configurações das bancadas ópticas da análise de cura das resinas.

Por fim, de acordo com os resultados são apresentadas as conclusões e perspectivas futuras.

1 MATERIAIS E MÉTODOS

1.1 Amostras utilizadas

As amostras utilizadas nas análises foram dois tipos de resinas epóxi, formando os sistemas epoxídicos denominados por:

Mistura 1: Resina Epoxtec 331 e o endurecedor DER 24 (Epoxtec Produtos Químicos LTDA), na proporção de 100 partes de resina para 13 partes em peso de endurecedor, ou seja, phr 13 (phr - *parts per hundred of resin*);

Mistura 2: Resina Ebecryl 3720-TP25 (Cytec) e o fotoiniciador Omnirad 808 (Quiminutri) com concentração de 3,5 % em peso do fotoiniciador.

A resina Epoxtec 331 apresenta-se no estado líquido, transparente e pouco viscosa. A cura da resina ocorre quando o endurecedor é adicionado. Para desencadear o processo de cura o endurecedor DER 24 foi utilizado. A cura da resina altera suas propriedades na formação de ligações cruzadas e o aparecimento das reticulações modificando a estrutura molecular da mistura passando a se comportar como um termorrígido (d'AMLEIDA, J. R. M. e CELLA, N., 2002) e (CANEVAROLO JR., 2004).

Na resina Ebecryl 3720-TP25 (Cytec) o processo de cura é desencadeado com a absorção de fótons da região do ultravioleta (UV). O aparecimento das ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas acontecem na presença da fonte de luz (UV) e a geração de radicais livres ocorre por meio da reação fotoquímica da mistura com o fotoiniciador, composto químico responsável por favorecer o processo catalítico na mistura que reage com a absorção dos fótons. Na ausência desse estímulo, o processo de cura é interrompido o que proporciona certo controle da cura da resina (MANO e MENDES, 1999). Porém todo esse processo muda as propriedades físicas e químicas do material (CASTELL, 2007).

A resina Ebecryl 3720-TP25 é o bisfenol A diacrilato epóxi diluído 25% em peso, com o diluente reativo de diacrilato de tripropilenoglicol (TPGDA) (ver *Data Sheet* no anexo A). Segundo o fabricante a diluição no TPGDA proporciona uma viscosidade mais baixa,

facilitando o manuseamento do produto e resposta de cura rápida (KIM, 2004). Filmes com a resina são curados por luz ultravioleta (UV) ou feixe de elétrons (EB). Recomenda-se o uso da resina Ebecryl 3720-TP25 em: vernizes de impressão, tintas para madeira, aglomerado, papel e plásticos rígidos, de impressão de tintas e revestimentos de tela, adesivo para laminação de papel e enchimentos de madeira.

As resinas e reagentes apresentam-se no estado líquido, com exceção do reagente da mistura 2, o fotoiniciador (Omnirad 808) um Bis (2,4,6 trimetilbenzoi) óxido de fosfina, (ver *Data Sheet* no anexo B), apresenta-se no estado sólido na forma de pó de cor verde-amarelado, com pico de absorção do fotoiniciador em 380 nm (região do UV do espectro eletromagnético).

Para aferir as proporções entre as resinas e endurecedores, na mistura 1 e na 2, uma balança analítica (Gehaka – AG200) foi utilizada, com precisão de $\pm 0,0001$ g. Para medir as espessuras das películas da mistura 2, após a fotocura, um micrômetro (Starrett) com precisão de ± 1 μm foi utilizado.

1.1.1 Sinal fotoacústico

Na espectroscopia fotoacústica o sinal pode ser entendido por uma grandeza complexa, sendo formado por uma amplitude e uma fase. Tanto a amplitude quanto a fase dependem das condições experimentais como a frequência de modulação, a intensidade da radiação e do comprimento onda da luz incidente. Se estes parâmetros forem mantidos inalterados o sinal fotoacústico permanecer constante. Porém, se parâmetros ópticos e/ou térmicos e/ou geométricos forem alterados durante a análise, a amplitude e a fase serão alteradas.

A representação complexa do sinal fotoacústico (\vec{S}_F) é dada por:

$$\vec{S} = S_F e^{j\phi_F} \quad (1)$$

$$S_F = \sqrt{x^2 + y^2} \quad (2)$$

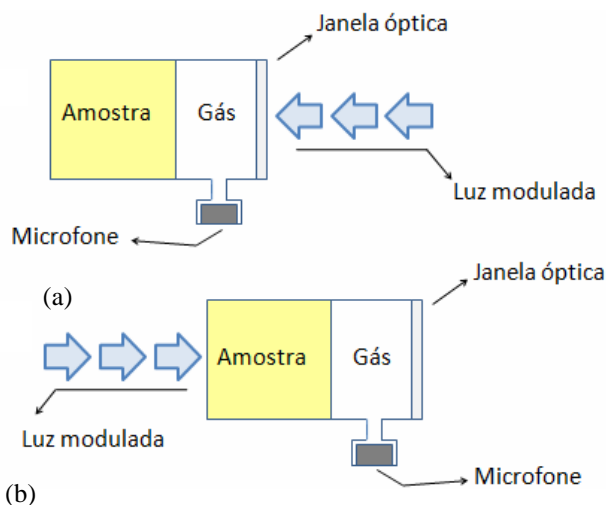
$$\phi_F = \text{tg}^{-1}\left(\frac{y}{x}\right) \quad (3)$$

onde x corresponde a parte real de S_F e y a parte imaginária do S_F . Maiores detalhes sobre a amplitude e fase do sinal fotoacústico e seus respectivos desvios e os equacionamentos utilizados, estão apresentadas no Apêndice A.

1.1.2 Células fotoacústicas

Para estudar tanto as resinas epóxi de cura, via catalise química, e fotocurada, via fotocatalise, dois tipos de células fotoacústicas foram utilizadas. Uma onde a amostra é posicionada dentro da câmara fotoacústica e outra, com a amostra fora da câmara. A célula na qual a amostra é posicionada pelo lado de fora da câmara fotoacústica é a célula utilizada na técnica da Diferença de Fase dos Dois Feixes (T2F), que permite incidência de luz na configuração dianteira e na configuração traseira (PESSOA et al., 1986) e (PEREIRA NETO e CELLA, N., 2010), como ilustrado na Figura 1. No monitoramento da resina epóxi de cura via catálise química apenas a incidência dianteira da célula T2F foi utilizada. Para a resina fotocurada a incidência traseira e dianteira foram usadas, sendo a dianteira para o monitoramento (sondagem) e a traseira a incidência de fonte de luz na região do ultravioleta (UV) não modulada, para desencadear o processo de fotocura. Posteriormente, foi adotada uma célula fotoacústica convencional, onde a amostra foi posicionada dentro desta câmara fotoacústica.

Figura 1 – Os dois modos de iluminação da célula T2F

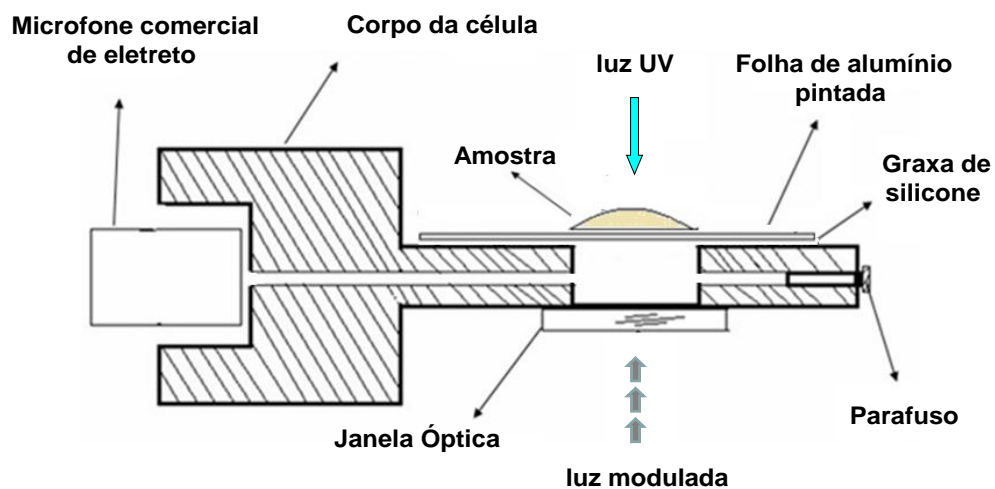


Legenda: (a) Iluminação dianteira e (b) Iluminação traseira.
Fonte: O autor, 2014.

As células foram chamadas de célula 1 (Figura 2) e célula 2 (Figura 3). Tendo como diferencial o local onde a amostra é posicionada.

Como pode ser visto na Figura 2, na célula 1, utilizada na técnica da diferença de fase dos dois feixes (T2F), a resina foi colocada por fora da câmara fotoacústica. A célula permite a incidência de luz dianteira e traseira. Pode haver ou não a incidência de luz ultravioleta (UV), dependendo se a amostra for a mistura 2 ou a mistura 1, respectivamente. Os fótons oriundos de uma fonte de luz modulada, ao passar pela janela óptica, são absorvidos pela folha de alumínio. A folha de alumínio teve um de seus lados pintado, com tinta spray preto fosco (ColorGin Alumen – Lote 68140075), para favorecer a absorção dos fótons, melhorando o sinal fotoacústico. Ela foi fixada no corpo da célula 1 com graxa de silicone (Implastec), fazendo a vedação hermética da câmara da célula.

Figura 2 – Célula1. Célula para técnica T2F, onde amostra é posicionada fora da câmara fotoacústica

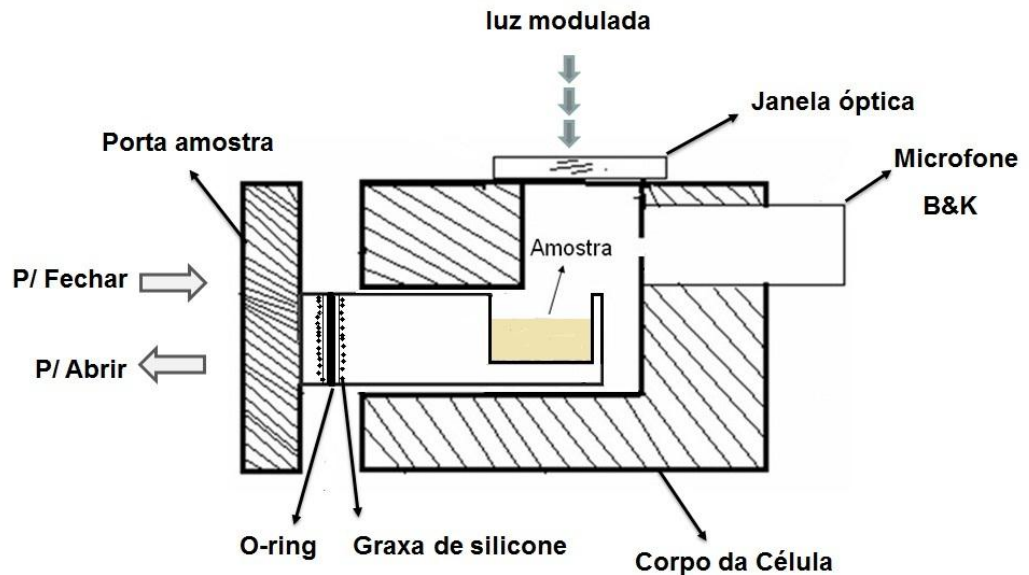


Fonte: O autor, 2014.

Quando a luz modulada atinge a folha de alumínio, há absorção dos fótons e há o processo de desexcitação não radiativa. Com isso, calor é gerado e fluxo de calor do alumínio para o ar dentro da célula é dependente do material que está em contato com o alumínio na face fora da célula. Como o fluxo de calor é modulado, há modulação da temperatura na camada de ar próxima à folha de alumínio. Assim, há expansão e contração desta camada fronteira, que funciona como um pistão térmico para o restante do volume de ar no interior da célula. A variação de pressão é então captada pelo microfone acoplado à célula. Este é o efeito fotoacústico, explicado por Rosencwaig & Gersho (1976). Este mesmo efeito também

ocorre na célula 2 (apresentado, esquematicamente, na Figura 3), entretanto, neste caso quem absorve os fótons é a própria amostra.

Figura 3 – Célula 2. Célula fotoacústica convencional, onde a amostra é colocada dentro da câmara fotoacústica



Fonte: O autor, 2014.

1.2 Bancadas ópticas

Para o monitoramento da cura e fotocura das resinas três configurações diferentes para a bancada óptica foram desenvolvidas:

Configuração 1, apresentada na Figura 4:

Fonte de luz: lâmpada de Tungstênio de 250W (Newport – 6334NS);

Modulador eletromecânico *chopper* (Oriel Corporation – Modelo 75095);

Amplificador *Lock-in* (Stanford Research Systems – Modelo SR830);

Monocromador automatizado (Oriel Newport – Modelo 77200);

Lentes;

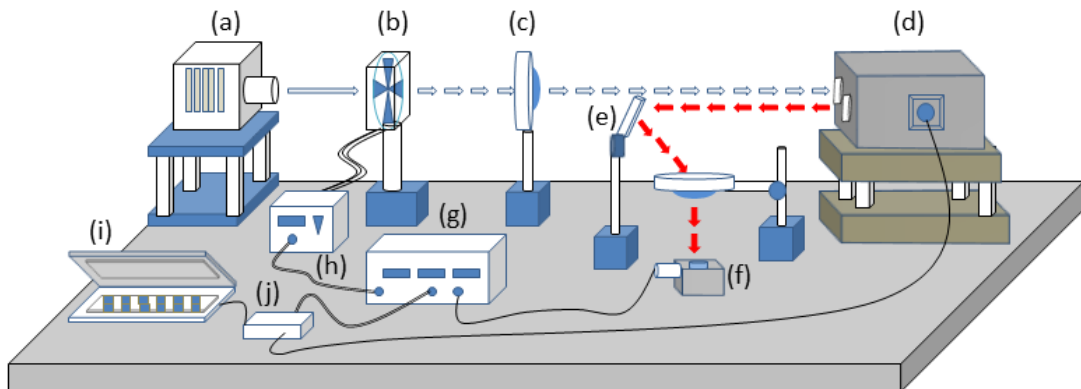
Filtros;

Célula fotoacústica convencional (mostrada na Figura 3), com o Microfone B&K (modelo 4166) acoplado a parede da célula;

Microcomputador;

Interface analógico/digital (A/D) e digital/analógica (D/A) PMD-1208LS (Measurement Computing).

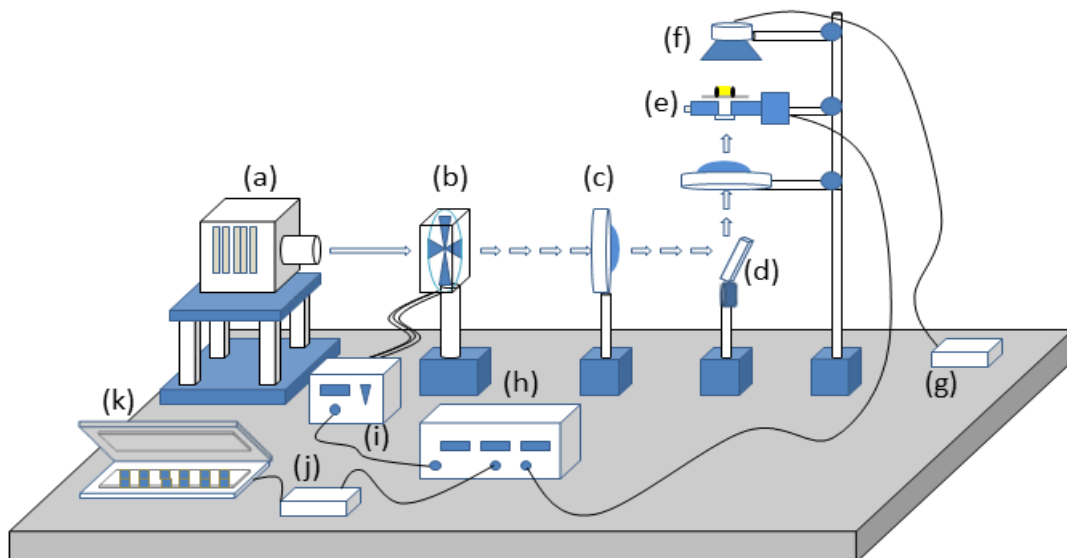
Figura 4 – Esquema da bancada óptica utilizada na Configuração 1



Legenda: (a) fonte; (b) *chopper*, (c) lente; (d) monocromador; (e) espelho; (f) célula 2; (g) *Lock-in* amplificador; (h) controlador do *chopper*; (i) microcomputador; (j) Interface A/D e D/A.
Fonte: O autor, 2014.

Configuração 2, apresentada na Figura 5: Basicamente a configuração 1, com exceções da retirada do monocromador e da troca da célula fotoacústica convencional pela T2F (mostrada na Figura 2) do microfone B&K pelo comercial de eletreto e Leds (ver detalhes no anexo C), na região do ultravioleta (UV) para a análise da mistura 2.

Figura 5 – Esquema da bancada óptica utilizada na Configuração 2

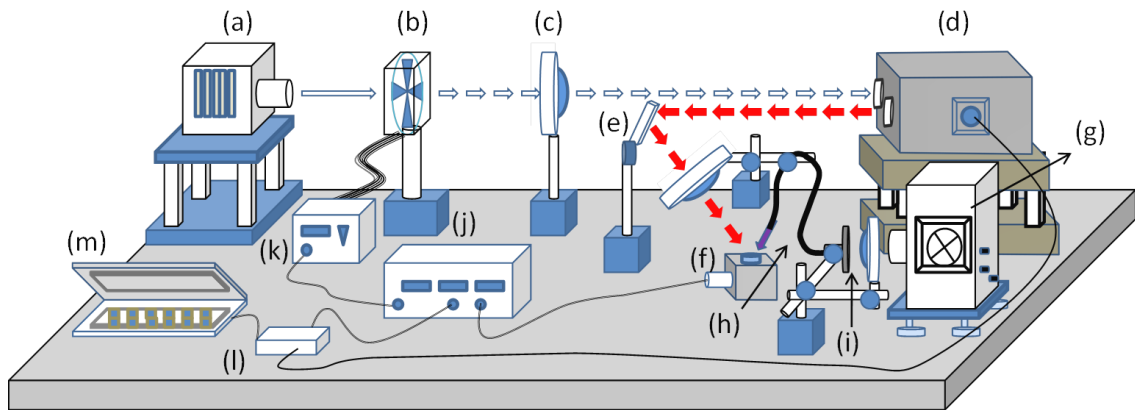


Legenda: (a) fonte; (b) *chopper*, (c) lente; (d) espelho; (e) célula 2 T2F; (f) Leds emitindo em 361 nm; (g) pilhas para alimentação dos leds; (h) *Lock-in* (i) controlador do *chopper*; (j) Interface A/D e D/A e (k) microcomputador.

Fonte: O autor, 2014.

Configuração 3, apresentada na Figura 6: Basicamente a configuração 1, acrescentando-se mais uma fonte de luz: lâmpada de Xenônio de 300 W (Newport – 6258); um filtro de interferência centrado em 400 nm (Oriel – 53800, resposta mostrada no ANEXO D) e uma fibra óptica (Newport – 77556).

Figura 6 – Esquema da bancada óptica utilizada na Configuração 3



Legenda: (a) fonte com lâmpada de filamento de Tungstênio; (b) *chopper*; (c) lente; (d) monocromador; (e) espelho; (f) célula 2; (g) fonte com lâmpada de Xenônio; (h) Fibra óptica; (i) Filtro de interferência centrado em 400 nm; (j) *Lock-in*; (k) controlador do *chopper*; (l) interface A/D e D/A; (m) microcomputador.

Fonte: O autor, 2014.

1.3 Aquisição de dados

A aquisição dos dados lidos pelo *Lock-in*, presente nas configurações 1, 2 e 3, se deu via conexão USB, utilizando-se um microcomputador e dois programas de interfaceamento gráfico na plataforma LabVIEW versão 8.2, criados para essa função. Estes programas são baseados em dois programas de dois trabalhos de conclusão de curso do Laboratório de Caracterização Óptica e Térmica (LCOT) do IPRJ (SILVA, D., 2012) e (REIS, 2013). Os dois programas, quando executados, passam a receber os sinais, gravando-os segundo a segundo e em alguns casos em tempos menores como 0,6 e 0,4 s. O programa utilizado na configuração 1 e 3, além de gravar os dados fornecidos pela saída frontal do *Lock-in*, controla o motor de passo acoplado ao monocromador. É possível também alterar o número de leitura do sinal fotoacústico a ser obtido para cada comprimento de onda e o tempo de leitura de cada sinal fotoacústico.

Um outro programa é vinculado à configuração 2, quando não há necessidade do monocromador, mas ambos programas geram a média dos dados adquiridos, bem como o desvio padrão dos mesmos. Quando o monitoramento é em função do tempo os dados de leitura são diretamente armazenados e depois os gráficos são gerados (sem médias e sem desvios). No apêndice B é apresentada a interface gráfica do programa utilizado nas configurações 1 e 3.

As condições experimentais das evoluções temporais, e das varreduras em comprimento de onda, são apresentadas durante o texto. Porém, na ausência dessas informações, pode-se tomar como referência os dados apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Informações sobre as condições experimentais.

Valores inseridos nos parâmetros do programa de aquisição de dados (LabVIEW)

Passos de varredura	Número de passos de varredura	Número de leituras do sinal PA para cada passo de varredura	Tempo de leitura de cada sinal PA (segundos)	Constante de tempo do <i>Lock-in</i> (segundos)	Frequência de modulação (Hertz)
5 (nm)	41	30	1,0	0,3	10

Fonte: O autor, 2014.

2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1 Cura da mistura 1 (resina Epoxtec 331 e endurecedor DER 24)

No início do estudo da cura de resinas, foi utilizada a bancada óptica na configuração 2 (apresentada na Figura 5) sem a fonte de luz UV, pois a amostra analisada foi a mistura 1. A célula 1 foi selada com um pedaço de folha de papel alumínio, sendo fixada com a graxa de silicone. A mistura 1 foi colocada sobre a folha de alumínio do lado de fora da célula. Na Figura 7 estão mostrados os três modos como a amostra foi posicionada sobre a folha de alumínio, nos três primeiros monitoramentos da cura da mistura 1. Nos três casos o tempo decorrido entre o procedimento de mistura da resina e do endurecedor e o posicionamento da mistura 1 sobre a folha de alumínio foi de aproximadamente o mesmo (por volta de 3 minutos).

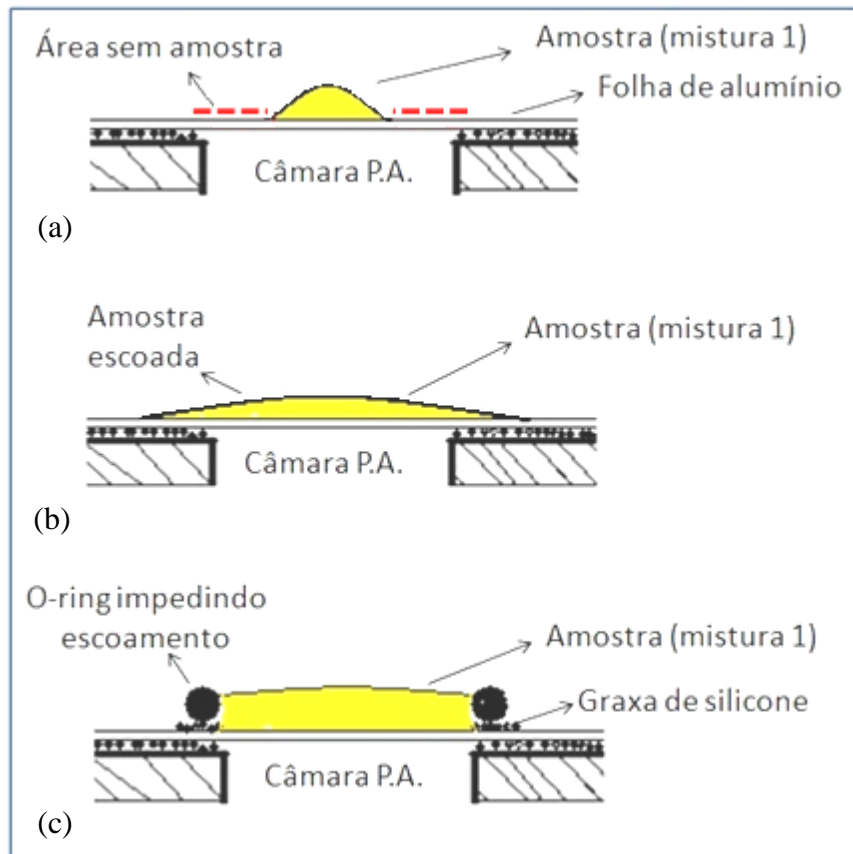
No primeiro monitoramento, observou-se que a mistura 1 ocupou área menor do que a área da câmara em contato com a folha de alumínio, ocasionando perda de calor entre a área não ocupada pela mistura na folha de alumínio e o ar ambiente no laboratório. Nessa troca de calor o sinal fotoacústico é mascarado impossibilitando a distinção das respostas do ar e da amostra na análise, pois o resultado se dá no conjunto dessas situações (um dos trabalhos na literatura que trata deste tipo de dependência do sinal fotoacústico, nesta configuração, é o de LIMA et al., 2006). Isto é representado na Figura 7(a), e a resposta obtida para o sinal fotoacústico é apresentada na Figura 8(a).

No segundo monitoramento com a mistura 1, repetiu-se os mesmos procedimentos do primeiro monitoramento, porém, tomando o cuidado de posicionar a mistura 1 na folha de alumínio de forma a ter a mesma área de contato com a folha de alumínio que a câmara PA possui. Entretanto, a mistura 1 é pouco viscosa, ocasionando escoamento, modificando a espessura da amostra com o tempo e alterando a resposta do sinal fotoacústico. Isto está representado na Figura 7(b), e a resposta obtida para o sinal fotoacústico é apresentada na Figura 8(b). Isto também ocorreu no primeiro monitoramento mas em menor escala.

No terceiro monitoramento com a mistura 1 o resultado obtido foi diferente dos monitoramentos anteriores. O uso de um o-ring sobre a folha de alumínio não permitiu que a resina escoasse. Isto possibilitou monitorar o processo de cura sem os problemas encontrados

nos dois monitoramentos anteriores (Figura 7(a) e (b)). Para fixar o-ring, foi utilizada graxa de silicone, que contribuiu para fechar hermeticamente o espaço delimitado pelo o-ring a ser ocupado pela amostra. Isto está apresentado na Figura 7(c), e a resposta obtida para o sinal fotoacústico é apresentada na Figura 8(c).

Figura 7 – Mistura 1 posicionada em três modos diferentes na câmara fotoacústica da célula 1



Fonte: O autor, 2014.

Nos monitoramentos, curvas (a), (b) e (c) mostradas na Figura 8, observou-se a amplitude do sinal fotoacústico com o tempo, em minutos, para os três modos de posicionamento da mistura 1 sobre a folha de alumínio. A mudança do contato entre a amostra e suporte (folha de alumínio) determinou o comportamento das curvas (a), (b) e (c). Cabe ressaltar que a potência luminosa foi a mesma para os três casos, 42 Watts e frequência de modulação em 42 Hz.

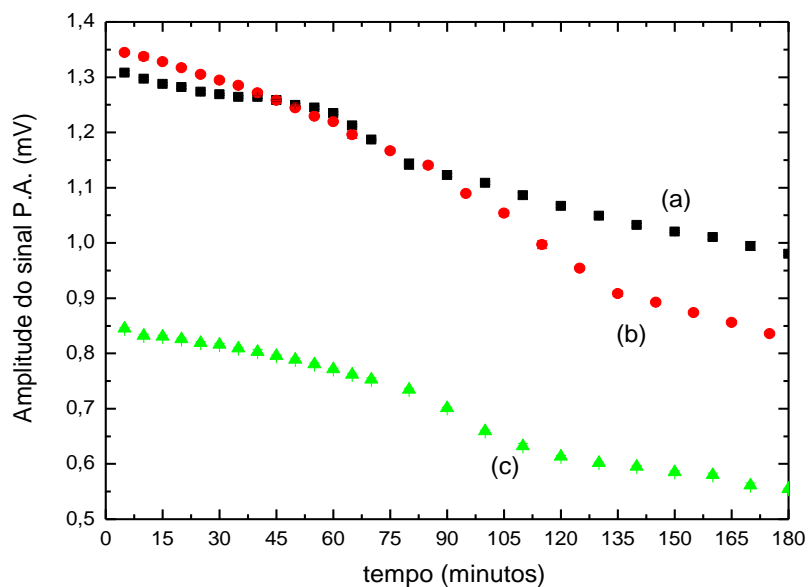
Um simples teste de dureza com a mistura 1 foi realizado. Colocando uma gota da mistura 1 em um pedaço de papel alumínio, com as mesmas condições adotadas no experimento da Figura 8 (c), com um espeto de bambu realizou-se toques na mistura com o

passar do tempo. Depois de duas horas, a mistura 1 apresentava maior viscosidade. Decorridas três horas, a mistura apresentava a mesma viscosidade e solidez.

Nesses monitoramentos buscou-se correlacionar o processo de cura da mistura 1 com a obtenção do sinal fotoacústico em função do tempo. Com a curva mostradas na Figura 8(c), mesmo com pouca precisão, pode-se perceber o momento em que há uma mudança significativa nas propriedades físicas do material. O teste realizado com o espeto de bambu, mesmo que rudimentar, trouxe informações que contribuem na identificação do tempo decorrido para o processo de cura da mistura 1. Depois de duas horas há uma mudança na estrutura molecular da amostra.

Vale ressaltar que, pela Figura 8 poderíamos dizer que o sinal fotoacústico das curvas (a) e (b) variam mais do que a curva (c). Entretanto, há uma mistura de efeitos nas curvas (a) e (b) (relatados acima, no primeiro e segundo monitoramento) com a cura propriamente dita. Já a curva (c) traz informações apenas da cura, o que torna o terceiro monitoramento passível de reprodução.

Figura 8 – Amplitude do sinal fotoacústico em função do tempo de cura, para três análises da mistura 1



Legenda: Resposta da amplitude do sinal PA ao posicionamento da mistura no suporte onde as curvas (a), (b) e (c), corresponde aos respectivos modos do posicionamento mostrada na Figura 7.

Fonte: O autor, 2014.

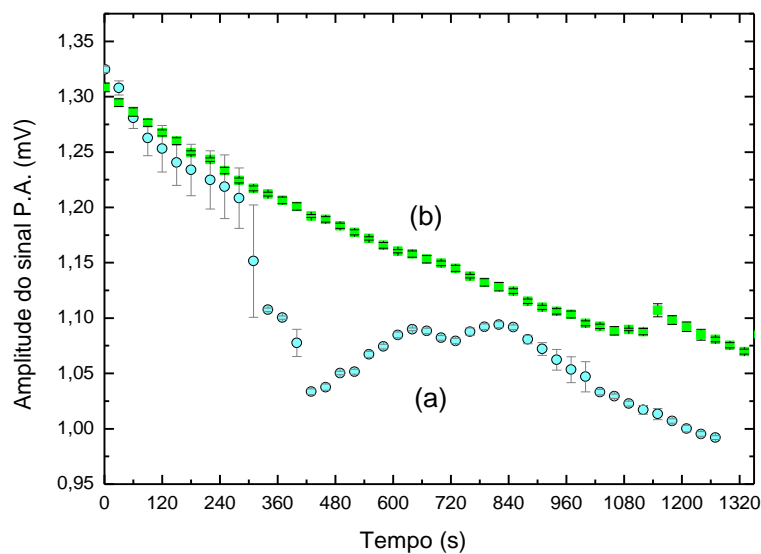
2.2 Fotocura da mistura 2 (resina Ebecryl 3720 - TP25 e o fotoiniciador Omnirad 808)

2.2.1 Utilizando a configuração 2

Iniciou-se o primeiro estudo com a mistura 2 continuando com a bancada óptica na configuração 2 e a célula 1. Nessa análise o uso do o-ring foi mantido, pois a mistura 2 apresenta pouca viscosidade assim como a mistura 1.

Nesse primeiro estudo observou-se o comportamento da mistura 2 com a absorção dos fótons responsável pela cura, isto está apresentado na Figura 9.

Figura 9 – Amplitude do sinal fotoacústico em função do tempo de cura, para duas análises da mistura 2, nas concentrações do fotoiniciador de 3,5 % em peso



Legenda: (a) com a retirada da película curada e (b) sem a retirada da película curada.

Fonte: O autor, 2014.

Nos dois monitoramentos realizados nesse primeiro estudo observou-se que ocorre a cura de apenas uma película na superfície da mistura de dezenas de micrometros. Porém, na primeira análise (Figura 9 (a)) retirou-se da amostra a película fotocurada para que o sistema voltasse a ser sensível, pois parecia que a película curada funciona como um filtro “barrando” a passagem dos fótons para o restante da resina não curada, justamente essa parte

da mistura que está em contato com área de detecção a folha de alumínio, usada para selar a célula. Na segunda análise (Figura 9 (b)) não retirou-se a película fotocurada, observando-se que o sistema apresentou menor sensibilidade no monitoramento da mistura.

A dureza das misturas foi observada minuto a minuto, por um teste de toque com o espeto de bambu, realizado em outra amostra posicionada sobre um pedaço de folha de alumínio adotando as mesmas condições da amostra em análise. No monitoramento da curva (a) da figura 9 a mistura 2 apresentou mudança significativa do estado líquido para uma leve solidez, com 420 segundos, sendo possível “riscar” a superfície da mistura 2; com aproximadamente 480 segundos, o sistema utilizado para análise deixou de ser sensível. Uma película com uma espessura de aproximadamente 1,32 mm, aferida com o micrômetro, no formato de uma “calota” de mesmo diâmetro do o-ring foi retirada, tornando o sistema sensível novamente. Depois, por volta dos 900 segundos, outra película com aproximadamente da mesma espessura foi retirada. Como já explicado anteriormente, há necessidade de retirar a película curada para que o sistema volte a ser sensível. Para esses monitoramentos a potência luminosa e a frequência de modulação foram as mesmas para os dois casos, 42 Watts e frequência de modulação em 42 Hz.

Com a bancada óptica na configuração 2 não foi possível acompanhar todo o processo de cura da mistura 2. O sistema deixou de ser sensível à mudança das propriedades da amostra. Uma vez que a fotocura se dá na fina camada (dezenas de micrometros) da amostra exposta à luz UV e esta camada fotocurada parecia funcionar como um obstáculo à passagem do UV, praticamente todo o restante da amostra não é modificada e é justamente essa porção não modificada que está em contato direto com a folha de alumínio na célula 1 da configuração 2. Desta forma com o sistema na, configuração 2 e com a célula 1 não é possível monitorar a fotocura da mistura 2.

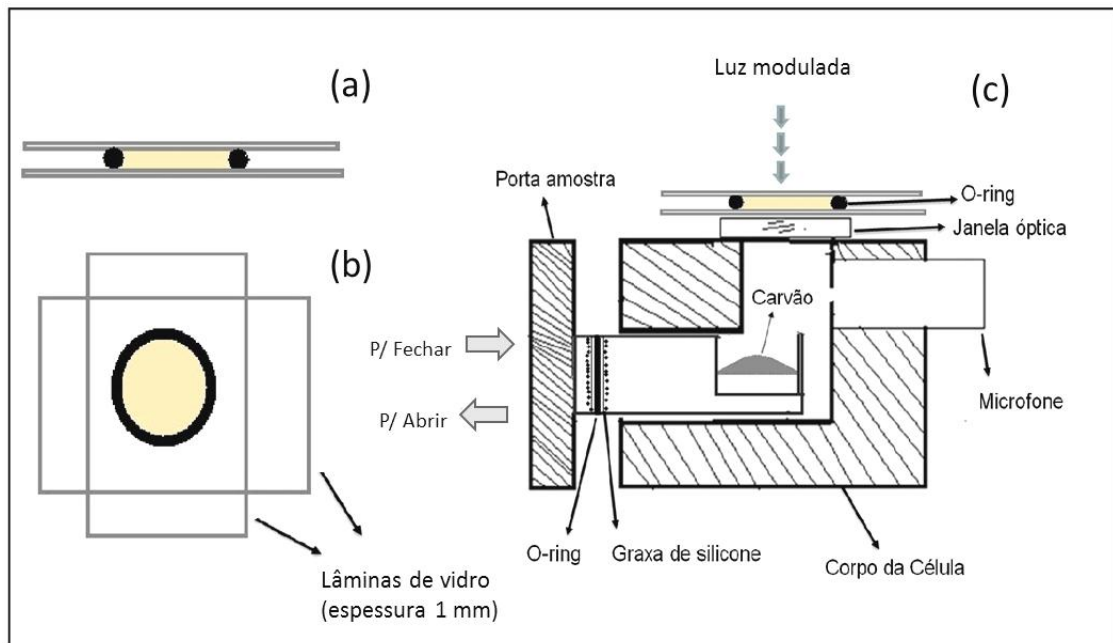
2.2.2 Utilizando configuração 1

2.2.2.1 Transmitância – Varredura em comprimento de onda

O segundo estudo com a mistura 2 foi realizado utilizando a configuração 1 e a célula 2. A câmara fotoacústica foi preenchida com carvão mineral e a amostra posicionada pelo lado de fora da célula 2. Para isso a mistura 2 foi colocada no interior de um o-ring, o

mesmo fixado com graxa de silicone entre duas lâminas de vidro, como um “sanduíche”. No segundo estudo com a mistura 2, a célula fotoacústica foi utilizada como um “detector” da radiação eletromagnética (fótons) transmitidos pela amostra (mistura 2). Na Figura 10, são dados os detalhes desta configuração.

Figura 10 – Mistura 2 colocada entre duas lâminas de vidro



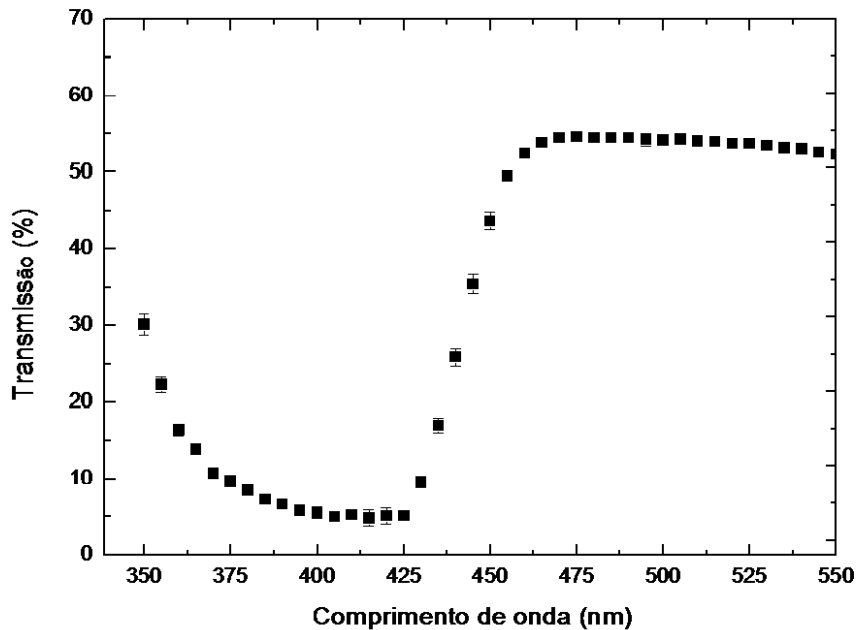
Legenda: (a) vista frontal; (b) vista superior; e (c) posicionada sobre a janela óptica da célula 2.
Fonte: O autor, 2014.

Neste estudo da mistura 2, os fótons emitidos pela lâmpada, alimentada com potência de 200 W, e selecionados pelo monocromador, foram responsáveis pela cura da mistura. O uso de um filtro de banda passante impedindo a influência dos comprimentos de onda de segunda ordem foi posicionado na saída do monocromador para comprimentos de onda maiores que 430 nm (mais informações sobre o filtro, ver anexo E).

O monitoramento permitiu observar para quais comprimentos de onda a mistura apresenta maior absorção, como mostrado na Figura 11. Cabe ressaltar que a varredura foi feita do maior para o menor comprimento de onda, ou seja, de 550 a 350 nm, evitando a cura da mistura 2 no início do monitoramento.

A mistura 2 apresenta maior absorção na faixa de 360 nm a 430 nm, obtendo um pico em aproximadamente 410 nm. O espectro desse monitoramento assemelha-se ao de um filtro óptico “barrando” a região entre 360 e 430 nm.

Figura 11 – Espectro de transmissão da mistura 2

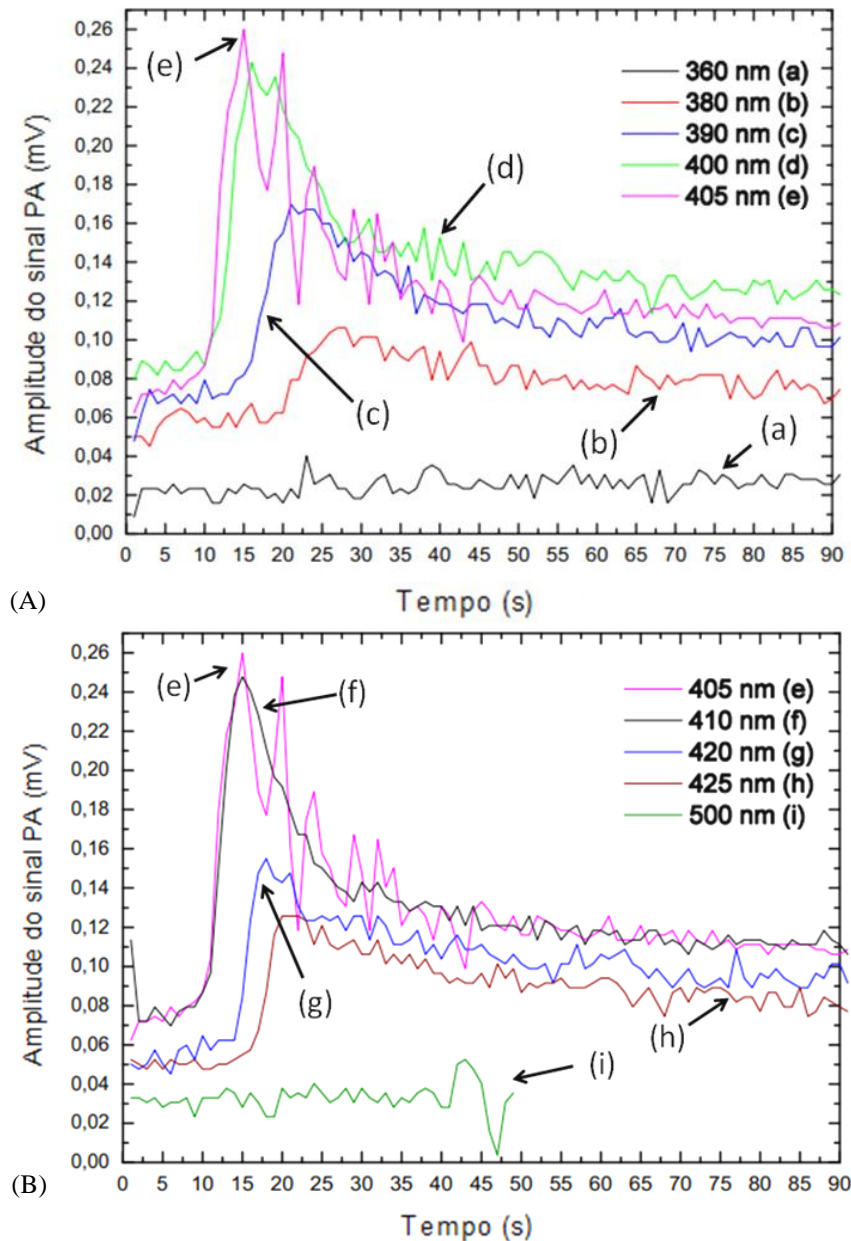


Fonte: O autor, 2014.

2.2.2.2 Absorção – Evolução Temporal

Dando continuidade aos estudos com a mistura 2, a configuração 1 e a célula 2 foram mantidas. A mistura 2 foi colocada dentro da célula fotoacústica convencional para o monitoramento do sinal fotoacústico em função do tempo para diversos comprimentos de onda. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 12. Para todas as curvas, em $t=0$ foi iniciada a iluminação modulada incidente na mistura 2. A banda passante foi de 10 nm centrada no comprimento de onda selecionado. Os monitoramentos estão apresentados em dois gráficos para melhor visualização. Vale ressaltar que para cada monitoramento em um dado comprimento de onda a célula foi aberta e se retirou a película fotocurada da superfície da amostra, sendo essa película com espessura cinco vezes menor, em média, que a espessura observada no monitoramento apresentado na Figura 9, ou seja, aproximadamente 0,25 mm. É provável que essa diferença se dá, provavelmente, pela menor quantidade de fótons que chegam a mistura 2 no monitoramento da configuração adotada. A amostra foi a mesma durante todos os monitoramentos, e um intervalo de tempo entre os monitoramentos foi necessário para a retirada da película (aproximadamente 1 minuto). Todos os parâmetros continuaram iguais para os monitoramentos.

Figura 12 – Amplitude do sinal fotoacústico em função do tempo, em diversos comprimentos de onda assinalados na figura (A) e (B)



Legenda:(A) (a) 360 nm, (b) 380 nm, (c) 390 nm, (d) 400 nm, (e) 405 nm; (B) (e) 405 nm, (f) 410 nm, (g) 420 nm, (h) 425 nm e (i) 500 nm.

Fonte: O autor, 2014.

Na Figura 12 pode ser observado que há diferença de absorção no entorno do comprimento de onda de 400 nm (apesar dos espectros não estarem normalizados). Entretanto, o que mais chama atenção é a variação da amplitude do sinal fotoacústico com o tempo. Isto não seria esperado para amostras inertes, mas para resina fotoquimicamente ativa isto não é tão surpreendente. Como a região estudada está na região fotoativa da resina, parece que no início de todas as fotocuras monitoradas há um retardamento no aumento da amplitude

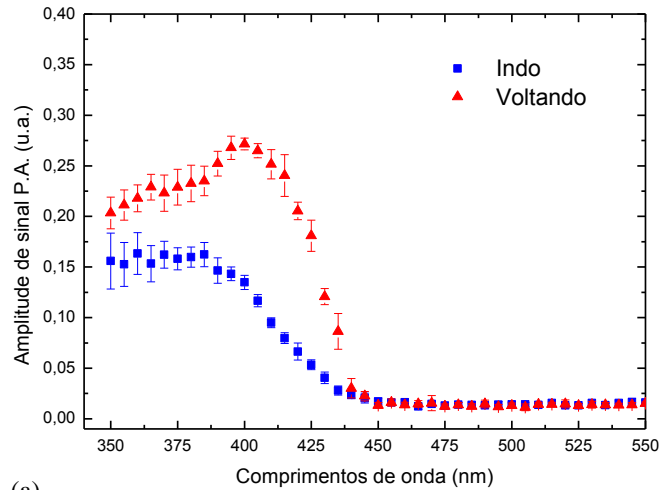
do sinal fotoacústico. Este retardamento diminui conforme o comprimento de onda da luz modulada se aproxima de 400 nm. Ainda não se tem explicação para esse atraso e para as diferenças de amplitudes do sinal fotoacústico observadas. Entretanto, a técnica PAS se mostra como uma boa ferramenta para este tipo de monitoramento.

2.2.2.3 Absorção – Varredura em comprimento de onda

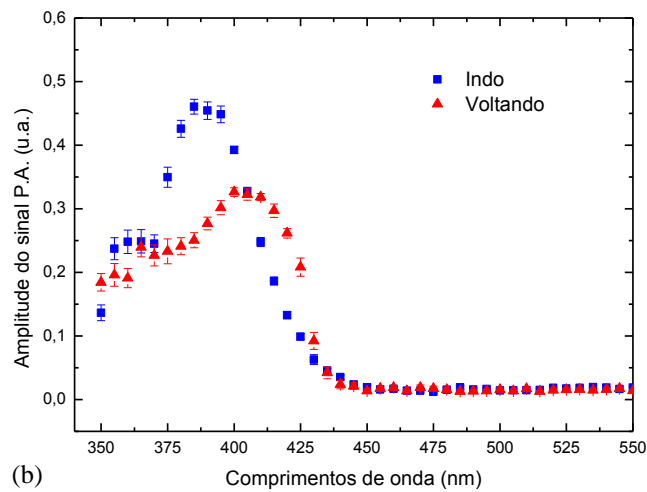
Para os próximos monitoramento com a mistura 2, foi mantida a configuração 1 e a célula 2. A amostra foi colocada dentro da célula fotoacústica e para cada varredura uma nova amostra foi utilizada. Foram realizadas duas varreduras na faixa de 350 a 550 nm. A varredura feita do menor para o maior comprimento de onda é denominada “indo” e a varredura feita do maior para o menor comprimento de onda é denominada “voltando”.

A média e os desvios de cada ponto experimental foram obtidos com o programa de aquisição de dados da plataforma LabVIEW. Dois parâmetros do programa de aquisição de dados foram modificados durante os monitoramentos, os campos: tempo de leitura de cada sinal fotoacústico e o número de leituras do sinal fotoacústico. As mudanças desses parâmetros para os resultados obtidos nas Figuras 13 e 14, são apresentados na Tabela 2. A última coluna da tabela 2: Razão do sinal PA entre os picos de absorção da varredura “voltando” sobre “indo”, foram obtidas levando em consideração a correção com a linha base de cada espectro (ver detalhes no Apêndice C). Com o software gráfico de análise de dados Origin versão 8.0, os valores dos comprimentos de onda dos picos de absorção, dados em nanômetros, nas varreduras “indo” e “voltando” foram obtidos utilizando a ferramenta de análise *Fitting* com a opção de curva não linear, pois os pontos no entorno do pico de absorção não possuem linearidade. Detalhes deste procedimento estão apresentados no Apêndice C.

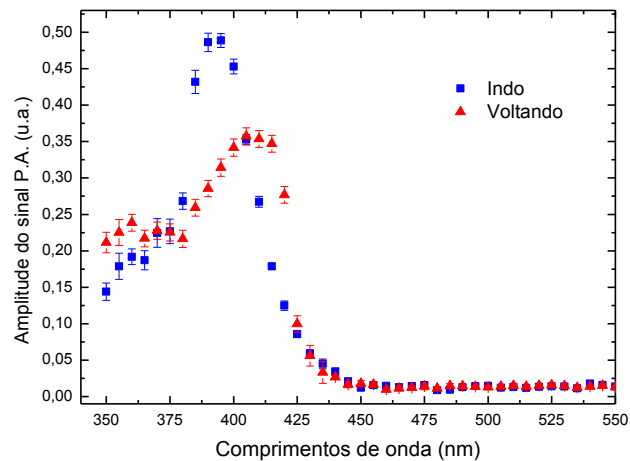
Figura 13 – Amplitude do sinal fotoacústico em função dos comprimentos de onda para a mistura 2: Configuração 1 da bancada óptica e célula fotoacústica 2



(a)



(b)



(c)

Fonte: O autor, 2014.

Tabela 2 – Informações sobre os parâmetros de aquisição de dados e dos picos de absorção para várias varreduras em comprimento de onda, para a mistura 2 e para o fotocatalizador.

Figura	Tempo de leitura de cada sinal fotoacústico (segundos)	Número de leituras do sinal fotoacústico	Tempo de iluminação em cada comprimento de onda (segundos)	Comprimentos de onda dos picos de absorção		Razão do sinal PA entre os picos de absorção “voltando” sobre “indo”
				“indo” (nm)	“voltando” (nm)	
13 (a)	1,0	30	30	380± 2	400 ± 1	1,69
13 (b)	0,6	15	9	388 ± 1	404 ± 1	0,69
13 (c)	0,4	10	4	394 ± 1	404 ± 1	0,70
14	1,0	15	15	400 ± 5	400 ± 5	1,01

Fonte: O autor, 2014.

O resultado obtido no monitoramento apresentado na Figura 13 (a) mostrou que houve maior absorção na varredura do maior para o menor comprimento de onda “voltando” em comparação do menor para o maior comprimento de onda “indo”. Nessa análise as configurações do programa de aquisição da plataforma LabVIEW foram alteradas. Para cada comprimento de onda analisado foram obtidos 30 leituras do sinal fotoacústico, sendo uma leitura a cada segundo, o que favoreceu absorção dos fótons pela mistura 2, aumentando o tempo de incidência de fótons para cada comprimento de onda.

Os espectros da Figura 13 foram obtidos com a mesma intensidade para a radiação modulada. Tiveram mesmo passo de varredura, ou seja, 5 nm, e o mesmo número de pontos experimentais (41 pontos, de 350 a 550 nm). Entretanto, o tempo de exposição da luz monocromática em cada passo de varredura foi diminuído de 30 s para 9 s e depois para 4 s (nas Figuras 13 (a), 13 (b) e 13 (c), respectivamente) como mostrado na Tabela 2. A disputa pelos fótons incidentes, depois da absorção, para desexcitarem gerando calor (sinal fotoacústico) ou realizando reação química (fotocura), talvez possa ser estudada considerando o tempo de exposição.

Da Figura 13 (a) observa-se que a partir de 450 até 550 nm a mistura 2 apresenta aproximadamente a mesma amplitude para o sinal fotoacústico tanto para a varredura “indo” ou “voltando”. A maior absorção ocorre na faixa de 360 nm à 430 nm, com picos em posições diferentes para cada varredura. A fotocura da área iluminada na mistura 2, visualmente parece

formar película fotocurada mais espessa e de maior área, na varredura “indo” do que “voltando”. Provavelmente a cura ocorre logo no início na varredura “indo”. A maior amplitude do sinal fotoacústico foi obtida na varredura “voltando” em 400 nm (ver Tabela 2).

No estudo seguinte (Figura 13 (b)) com a mistura 2 utilizando a configuração 1 e a célula 2, foi diminuído o tempo de permanência da incidência dos fótons responsável pela fotocura. A sondagem em cada comprimento onda, durante a análise, foi reduzido de 30 para 15 números de leituras do sinal fotoacústico. Outro parâmetro, pela primeira vez modificado no programa de aquisição de dados da Plataforma LabVIEW, foi o tempo de leitura de cada sinal fotoacústico, passando a ser de 0,6 segundos diferente do 1,0 segundo utilizado até então em monitoramentos anteriores (ver Tabela 2). A Figura 13 (b) apresenta o espectro de absorção da mistura 2 desse monitoramento, repetindo os mesmos procedimentos do monitoramento realizado na Figura 13 (a), porém com a modificação dos parâmetros.

Foi possível observar que na redução do tempo de leitura as curvas apresentaram melhor definição em relação aos picos de absorção. Assim com a mudança desses parâmetros obteve-se resultado diferente do espectro de absorção da Figura 13 (a).

Da Figura 13 (b) observa-se que a maior absorção dessa vez foi obtida na varredura do menor para o maior comprimento de onda “indo”, com o pico de absorção em 388 nm, e na varredura “voltando” foi em 403 nm. Tomando como referência a linha base das curvas nas Figuras 13 (a) e (b) foram observadas as diferenças das amplitudes do sinal fotoacústico nas varreduras “indo” e “voltando”. A razão das amplitudes dos sinais fotoacústicos “indo” e “voltando” de cada monitoramento está apresentado na Tabela 2.

Considerando os monitoramentos nas Figuras 13 (a) e (b), observa-se que a mistura 2 quando submetida por um tempo maior de incidência dos fótons nos comprimentos de onda entre 360 à 410 nm (Figura 13 (a)), região na qual a mistura possui melhor absorção, o processo de cura é iniciado com mais intensidade na varredura “indo”. Isto faz com que a disputa pelos fótons incidentes favoreça a fotocura (reação química) e menos fótons sobram para a geração de calor (menor amplitude do sinal fotoacústico). Consequentemente a espessura da película formada deve ser mais espessa inibindo parcialmente o aparecimento dos picos de absorção, fazendo com o que o mesmo seja inferior daqueles quando a varredura é feita “voltando”.

Reduzindo o tempo de exposição da mistura 2 à incidência da fonte de luz para cada comprimento de onda, seria esperado obter picos de absorção superiores tanto na varredura “indo” ou “voltando”. Assim ao realizar o monitoramento apresentado na Figura 13 (c) as hipóteses feitas quanto absorção dos fótons por parte da mistura 2 na varredura “indo” e

“voltando” foram confirmadas, mostrando maiores intensidades relativas dos picos de absorção.

Nos três monitoramentos da Figura 13 foi utilizada a mistura 2, e para cada varredura uma nova amostra foi utilizada. A diferença nos resultados obtidos nos monitoramentos se dá na alteração dos parâmetros do programa de aquisição dos dados e o comportamento da amostra frente à essas alterações. Durante os monitoramentos, em ambas as varreduras “indo” e “voltando”, é provável que na faixa de 450 até 550 nm os fótons em nada contribuem para a fotocura. A fina película fotocurada formada parece ser transparente, como já visto no experimento de transmissão (Figura 11) para esses comprimentos de onda nas configurações adotada.

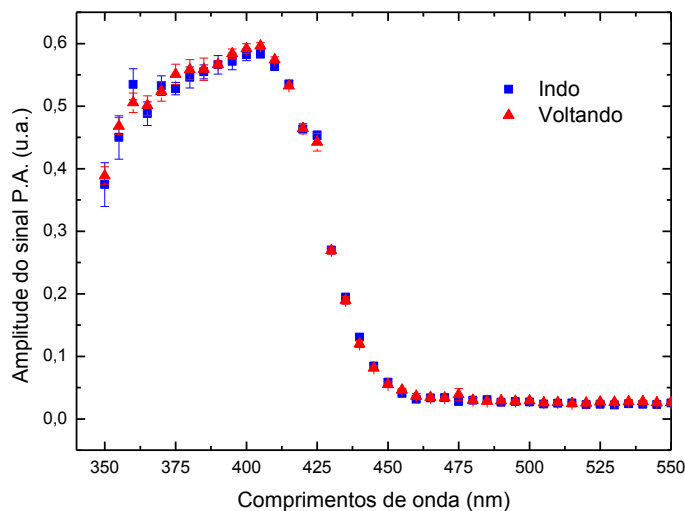
Os efeitos observados nos referidos monitoramentos mostram que o controle do tempo de exposição da luz (modulada) é de grande importância para o estudo de resinas fotocuradas na espectroscopia fotoacústica.

2.3 Estudo do fotoiniciador

Em um novo estudo buscou-se observar para quais comprimentos de onda o fotoiniciador (Omnirad 808) possui maior absorção. Portanto, a amostra analisada foi o fotoiniciador “puro” sem ser misturado à resina, o mesmo apresenta-se no estado sólido na forma de pó de cor verde-amarelado. No monitoramento o fotoiniciador foi colocado dentro do porta amostra da célula fotoacústica 2 e para cada varredura o mesmo foi trocado.

Na Figura 14 é mostrado o espectro de absorção do fotoiniciador “puro” com a varredura “indo” e “voltando”. Para detalhes das condições experimentais ver Tabela 1. Nesse monitoramento as curvas de absorção do fotoiniciador se mostraram praticamente iguais tanto na varredura “indo” como “voltando”, com picos de absorção em 400 ± 5 nm.

Figura 14 – Amplitude do sinal fotoacústico em função do comprimento de onda, para o fotoiniciador na forma de pó



Fonte: O autor, 2014.

Com base nos resultados apresentados nas Figuras 13 e 14 há uma pequena mudança no pico de absorção do fotoiniciador na varredura “indo” na Figura 13 em relação ao observado na Figura 14. Com um pouco mais de observação na Figura 14 parece haver um segundo pico por volta de 370 nm. Desta forma, na varredura “indo” parece que a reação de fotocura acontece antes, mas talvez leve mais tempo para acontecer em relação a varredura “voltando”. Resumidamente, parece haver dois centros absorvedores (um por volta de 370 e outro por volta de 400 nm) no fotoiniciador, que deixa a banda de absorção resultante assimétrica com relação ao pico de 400 nm. Isto faz com que haja mudança no espectro fotoacústico (absorção) quando se faz a varredura, “indo” ou “voltando”.

Nas análises com a mistura 2 os resultados apresentados nas Figuras 12 e 13 a fonte de luz utilizada para fotocura é a mesma usada no processo de sondagem (sinal fotoacústico). Como já mencionado anteriormente, parece haver um processo de “disputa” entre os fótons absorvidos pela mistura 2, ou seja, uns são utilizados na geração do sinal fotoacústico e outros utilizados na reação química da reticulação. Quando a maioria dos fótons é absorvida pela amostra num período de tempo considerável para fotocura, maior e mais espessa é a película formada nesse tempo, menos fótons atingirão a camada de resina, ainda não curada, abaixo da película. Assim a amplitude do sinal é reduzida.

Cabe ressaltar que apenas uma fina camada da mistura de dezenas de micrometros é fotocurada, se comportando como um filtro impedindo (ou pelo menos diminuindo muito)

absorção dos fótons pelo restante da mistura 2. Como resultado o restante da amostra, abaixo desta fina película, deixa de ser excitada e o processo de cura não ocorre.

Esse tipo de disputa já foi observado no estudo de folhas vegetais (MALKIN e CAHEN, 1979; BULTS et al., 1982; POULET et al., 1983 e PEREIRA et al., 1992) e em semicondutores (ASTRATH et al., 2006).

2.4 Disputa dos fótons I

Para mostrar essa disputa, na mistura 2, novos monitoramentos foram realizados utilizando a bancada na configuração 3 (apresentada na Figura 6). A bancada óptica contou com duas fontes de luz. A lâmpada halógena de filamento de tungstênio, *Quartz Tungsten Halogen* (QTH) foi a fonte de luz usada para a sondagem (luz modulada) e a segunda fonte de luz possui uma lâmpada de arco voltaico de gás Xenônio (Xe), com o objetivo de saturar os centros absorvedores da mistura 2. A fonte saturante funciona como um *background*, permitindo que mais fótons da fonte modulada “sobrem” para geração do sinal fotoacústico. Nos resultados apresentados nas Figuras 15 (a), 15 (b) e 15 (c) o porta amostra da célula fotoacústica 2 foi preenchido novamente com a mistura 2.

A configuração 3 conta com uma fibra óptica que teve uma de suas extremidades, posicionada na saída do feixe de luz da fonte saturante Xe. O filtro de interferência com comprimento de onda centrado em 400 nm, foi posicionado entre a saída de luz da fonte Xe e a entrada da fibra óptica, na intenção de permitir que apenas os fótons no entorno desse comprimento fossem incididos na amostra. O espectro de transmissão deste filtro é apresentado no Anexo E. O objetivo foi saturar a absorção da mistura 2, pois nos monitoramentos anteriores (Figuras 13 (a), (b) e (c)) a mistura 2 apresentou, em média, maior absorção por volta de 395 nm.

Ambos os feixes de luz, fontes QTH e Xe na configuração 3, foram incididos sob ângulo de aproximadamente 45° sobre a janela óptica da célula fotoacústica. A escolha dessa angulação buscou a uniformidade dos dois focos sobre a superfície da amostra. Apenas o feixe da luz da fonte QTH foi modulado por um *chopper*.

Os novos monitoramentos com a mistura 2 foram realizados analisando a amplitude do sinal fotoacústico em função do tempo e, para isso, foi fixado o comprimento de onda selecionado em 400 nm no monocromador.

As potências das fontes Xe para cada monitoramento se referem à potências elétricas aplicadas nos terminais das lâmpadas assim como para a fonte QTH.

Nos primeiros 20 segundos, em média, as fontes QTH e Xe estavam no estado “desligado”, assim esses primeiros segundos permitem a obtenção do ruído do sinal fotoacústico. Passando os 20 s, a fonte QTH (sonda) foi ligada. Depois, transcorridos de 40 a 50 segundos, a fonte Xe foi ligada e desligada por várias vezes para que o “efeito positivo” aparecesse, assim como pode ser observado na Figura 15.

O nome “efeito positivo” se deve ao fato de que em presença de luz saturante (fonte não modulada, Xe) o sinal fotoacústico tem sua amplitude aumentada. Isso acontece devido ao fato de “sobrarem” mais fótons para a desexcitação via relaxação térmica (geração de fontes de calor no local de absorção) quando a fonte Xe de luz contínua (não modulados), e de mesmo comprimento de onda, está ligada simultaneamente com a fonte de luz modulada.

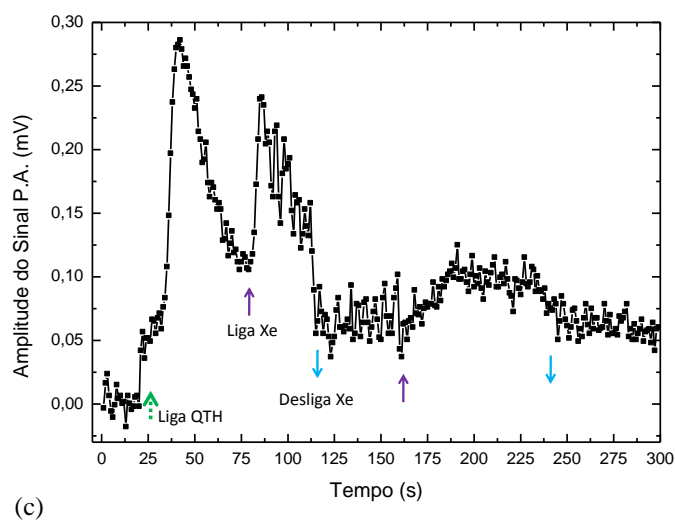
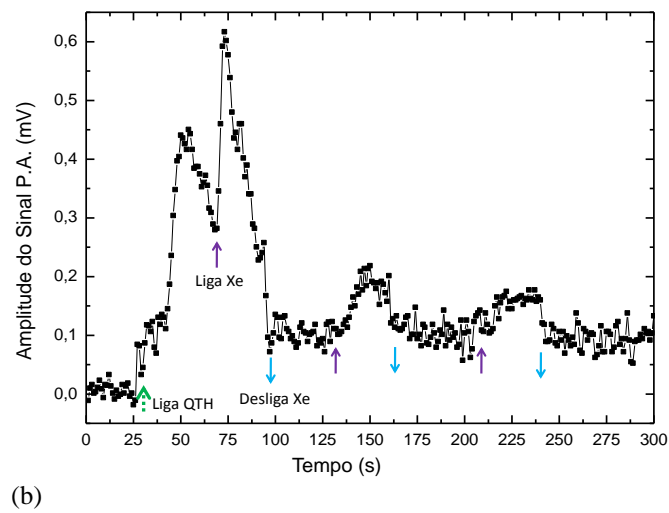
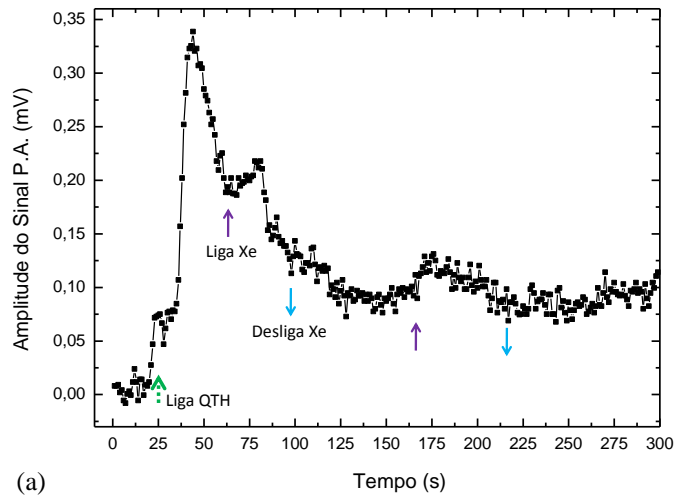
A Tabela 3 apresenta as figuras referentes aos monitoramentos, as potências das fontes usadas.

Tabela 3 – Figuras, potências das fontes QTH e Xe.

Figura	Potência da fonte QTH (Watts)	Potência da fonte Xe (Watts)
15 (a)	200	200
15 (b)	180	200
15 (c)	200	160

Fonte: O autor, 2014.

Figura 15 – Amplitude do sinal fotoacústico em função do tempo.



Fonte: O autor, 2014.

No monitoramento apresentado na Figura 15 (a) a fonte de sondagem e saturante utilizaram a mesma potência, 200 W (como mostrado na Tabela 3). Com base no resultado apresentado não foi possível observar com clareza a ocorrência do “efeito positivo”.

No monitoramento apresentado na Figura 15 (b) a fonte de sondagem QTH teve sua potência reduzida para 180 W e a fonte saturante Xe a potência foi mantida em 200 W, os demais parâmetros foram os mesmos do primeiro monitoramento. No momento que a fonte saturante (Xe) é ligada pela primeira vez o segundo o pico de absorção é superior ao primeiro pico. Após este segundo pico a amplitude do sinal retorna ao estágio inicial antes da formação do primeiro pico de absorção. Ao religar a fonte Xe novamente se observa o “efeito positivo”.

O monitoramento apresentado na Figura 15 (c) com a potência da fonte saturante Xe reduzida para 160 W e a de sondagem QTH aumentada para 200 W mostra que apesar de se ter reduzido a intensidade da luz saturante (Xe) o “efeito positivo” foi observado.

2.5 Disputa dos fótons II

Em um novo estudo com configuração 3 foram obtidos cinco monitoramentos da amplitude do sinal fotoacústico com o tempo (como apresentado na Figura 16). Nessas análises os mesmos procedimentos adotados nos monitoramentos apresentados nas Figuras 15 (a), (b) e (c), ou seja, bancada óptica na configuração 3, monocromador com o comprimento de onda selecionado em 400 nm e mistura 2 posicionada dentro da célula 2 (célula fotoacústica convencional), e filtro de interferência (Oriental Corporation), exceto que as duas fontes QTH e Xe foram ligadas simultaneamente do início ao fim das varreduras,

Nesse estudo, buscando diminuir a potência da fonte Xe, foram adicionados filtros de densidade neutra com transmitância de 40 e 63 % (Oriental Corporation modelos nº 50520 e 50500, respectivamente). Os mesmos limitaram a passagem de fótons da fonte de luz saturante, fonte Xe, sendo posicionados entre a saída de luz da fonte Xe e o filtro com comprimentos de onda de interferência centrado em 400 nm (Anexo D), já presente na entrada da fibra óptica, como descrito na configuração 3 (Figura 6).

Nos cinco monitoramentos buscou-se evidenciar o papel da intensidade da luz saturante sobre a geração do sinal fotoacústico. A fonte de sondagem QTH teve sua potência fixada, em 200 W, e a fonte de luz saturante Xe, teve sua potência modificada para cada um dos cinco monitoramentos realizados. Nas análises em que os filtros de densidade neutra de

40 e 63 % de transmitância foram utilizados a potência da fonte Xe foi de 160 W. A intenção de variar a potência da fonte Xe foi de aumentar e diminuir a quantidade de fótons não modulados incididos sobre a amostra. Os resultados estão mostrados na Figura 16.

A variação da potência da fonte Xe tornou possível observar o aumento da amplitude do sinal fotoacústico. Observa-se que quanto maior a potência da fonte Xe há um desvio de curva para tempos menores e com amplitudes do sinal fotoacústico maiores.

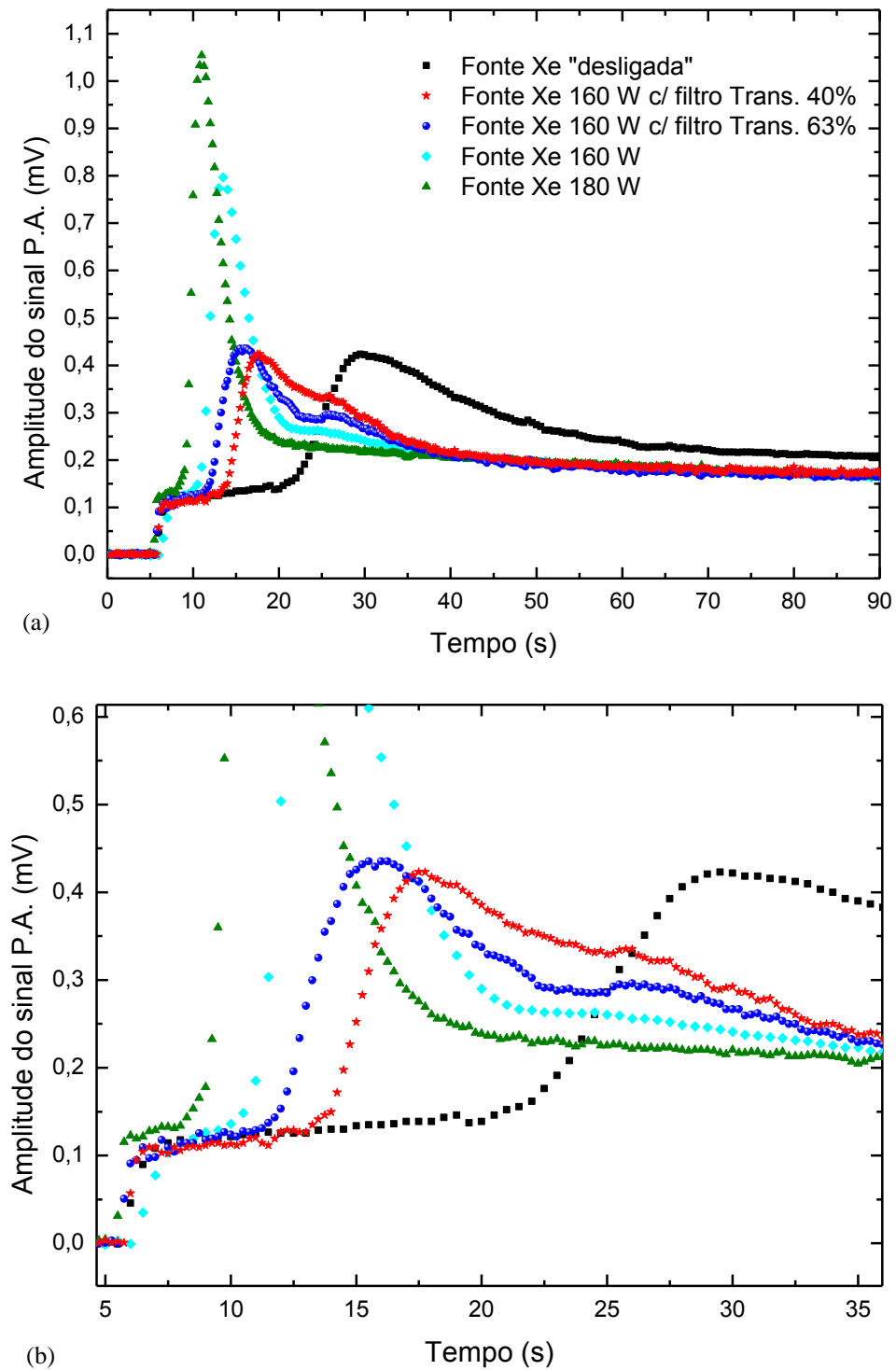
No primeiro monitoramento obtido na Figura 16 a fonte Xe estava “desligada”, apenas a fonte de QTH em 200 W foi responsável pelos fótons de sondagem e fotocura. O monitoramento seguinte a fonte Xe foi “ligada” com potência de 160 W e filtro com transmitância de 40 %. É possível perceber a abrupta diferença que há entre as curvas.

Até o momento é difícil explicar o porquê de tal comportamento, mas o que pode ser dito é que a espectroscopia fotoacústica tem grande potencial para este tipo de monitoramento.

Um novo experimento (Figura 17) para obter o espectro de transmissão para mistura 2 foi realizado. Foi utilizada a configuração 3 com as duas fontes QTH e Xe. O objetivo deste novo experimento é mostrar que o efeito da luz saturante não pode ser observado na espectroscopia de transmissão. Isto mostra como a espectroscopia fotoacústica se diferencia de outros tipos de espectroscopia, pois a amplitude do sinal fotoacústico é diretamente ligada à absorção.

Na realização do monitoramento a fonte QTH teve sua potência mantida em 200 W e a Fonte Xe com diferentes potências: “desligada”, 160 e 230 W. A mistura 2 foi posicionada do lado de fora da célula entre duas lâminas de vidro e a célula preenchida com carvão mineral, como apresentado na Figura 10. Os resultados estão apresentados na Figura 17.

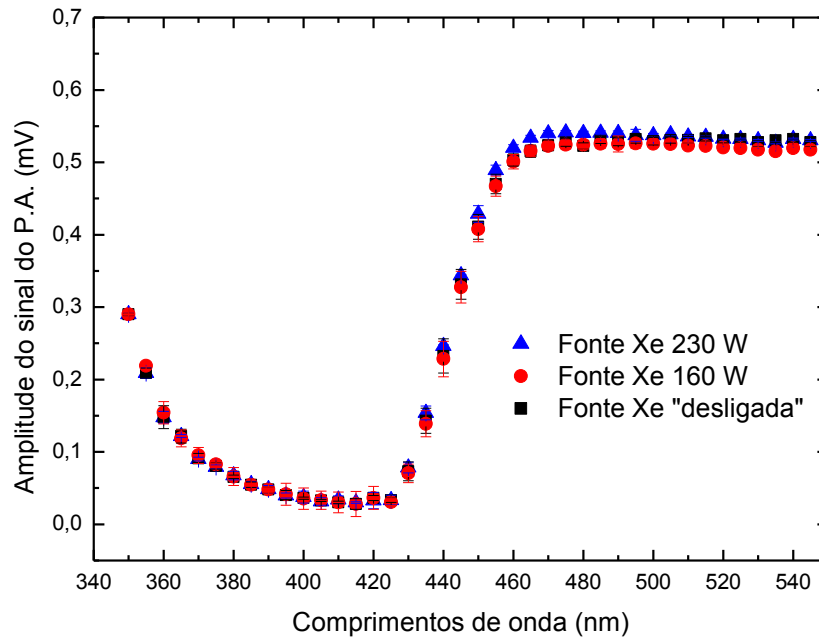
Figura 16 – Amplitude do sinal fotoacústico com o tempo, para diferentes potências da fonte Xe (“desligada”, 160 W, 180 W) e o uso de filtro com transmitância em 40 e 63 %



Legenda: (a) Amplitude do sinal PA em função do tempo de 0 s à 90 s, para diferentes potências da fonte Xe e (b) ampliação das curvas obtidas no intervalo de tempo de 5 s à 35 s.

Fonte: O autor, 2014.

Figura 17 – Espectro de transmissão da mistura 2, utilizando a fonte Xe em três potências “desligada”, 160 e 230 W



Fonte: O autor, 2014.

2.6 Monitoramentos incluindo a fase do sinal fotoacústico

Até aqui somente foi observada amplitude do sinal fotoacústico em relação ao tempo e ao comprimento de onda, no estudo em monitoramento da cura e fotocura de resinas epóxi. Para incrementar tal investigação foram incluídos novos experimentos onde a fase do sinal fotoacústico também foi monitorada. Para que isto fosse possível, os novos experimentos tiveram que ser realizados no período de menor ruído externo ao laboratório (ou seja, à noite e nos finais de semana).

Os resultados do primeiro novo experimento estão apresentados na Figura 18. Claramente, com menor nível de ruído, ficam mais evidentes os efeitos dos comprimentos de onda da luz incidente sobre a fotocura da resina epóxi, em relação ao observado anteriormente (como mostrado na Figura 12), e que a fase também pode ser bastante útil nesse tipo de estudo.

As condições experimentais utilizadas para obter os resultados mostrados na Figura 18 foram as seguintes:

QTH 180 Watts; Número de leituras do sinal fotoacústico igual a 200; tempo de leitura de cada sinal fotoacústico igual à 0,5 segundos.

Na Figura 19 observou-se a amplitude do sinal fotoacústico, apresentada na Figura 19 (a) e a fase do sinal fotoacústico, na Figura 19 (b). A fase muda drasticamente na região de maior absorção e seu comportamento também se mostrou bastante diferente nas varreduras “indo” e “voltando”, assim como as amplitudes do sinal fotoacústico que reproduziram o que já tinha sido observado na Figura 13.

As condições experimentais utilizadas para obter os resultados mostrados na Figura 19 foram os seguintes:

QTH 200 W; passos de varredura de 5 em 5 nm; número de medidas por passo de varredura igual à 15 dados. Para esse monitoramento a mesma configuração adotada para a segunda varredura “indo” e “voltando” da Figura 13 (b).

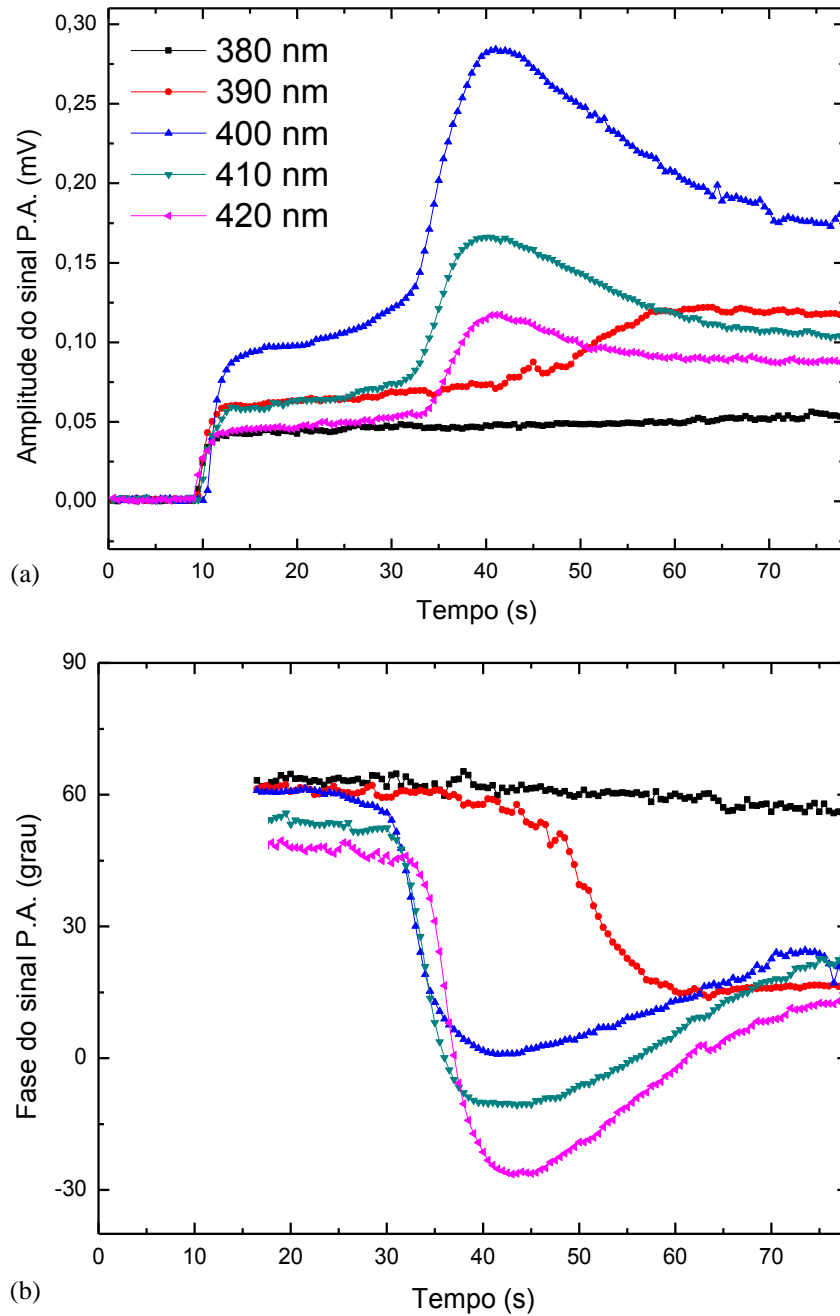
Finalmente, na Figura 20, com menor nível de ruído, ficam mais evidentes os efeitos da luz saturante sobre a fotocura da mistura 2. O efeito positivo foi melhor observado do que nos experimentos mostrado na Figura 15.

As condições experimentais utilizadas para obter os resultados mostrados na Figura 20 foram os seguintes:

Figura 20 (a): QTH 160 W (400 nm no monocromador); Número de dados experimentais igual a 200; tempo de leitura de cada sinal fotoacústico igual à 0,5 segundos.

Figura 20 (b): mesma condições 20 (a), apenas a fonte QTH de 160 para 180 W.

Figura 18 – Amplitude e fase do sinal fotoacústico em função do tempo para os comprimentos de onda



Legenda: (a) Amplitude do sinal PA e (b) Fase do sinal PA.
 Fonte: O autor, 2014.

Figura 19 – Amplitude (a) e fase (b) do sinal fotoacústico em função do comprimento de onda para as varreduras “indo” e “voltando”

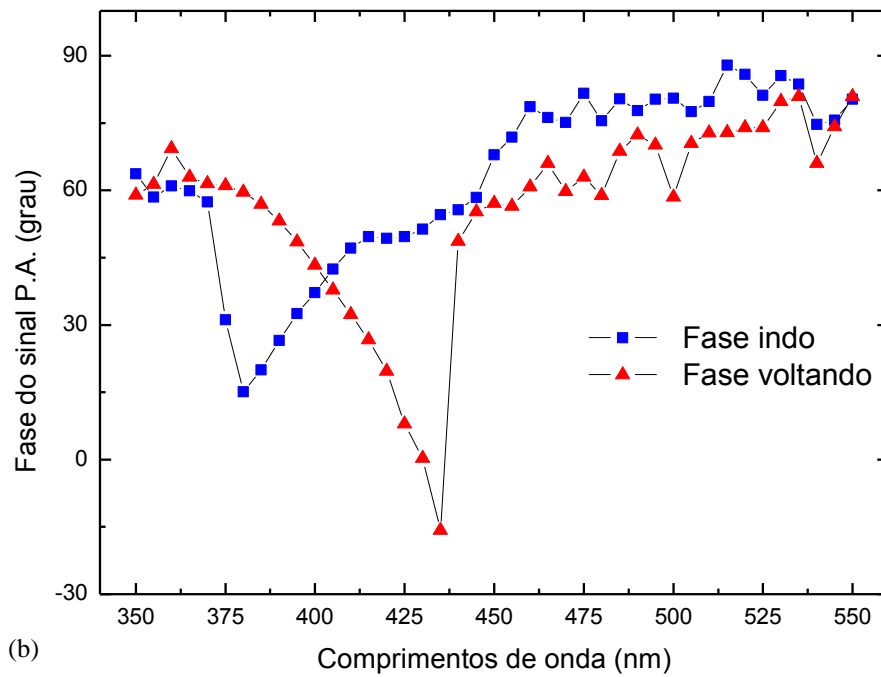
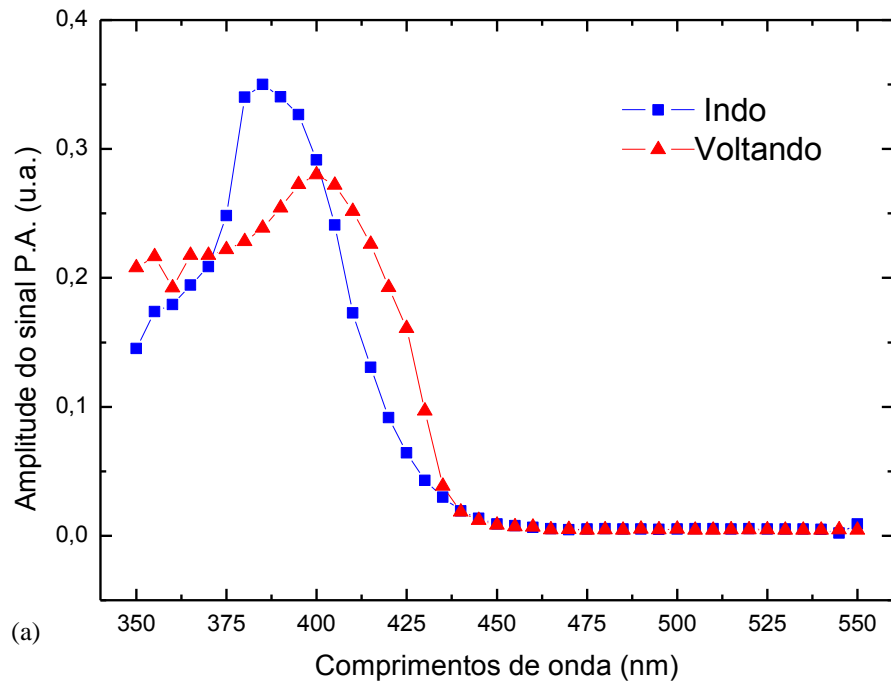
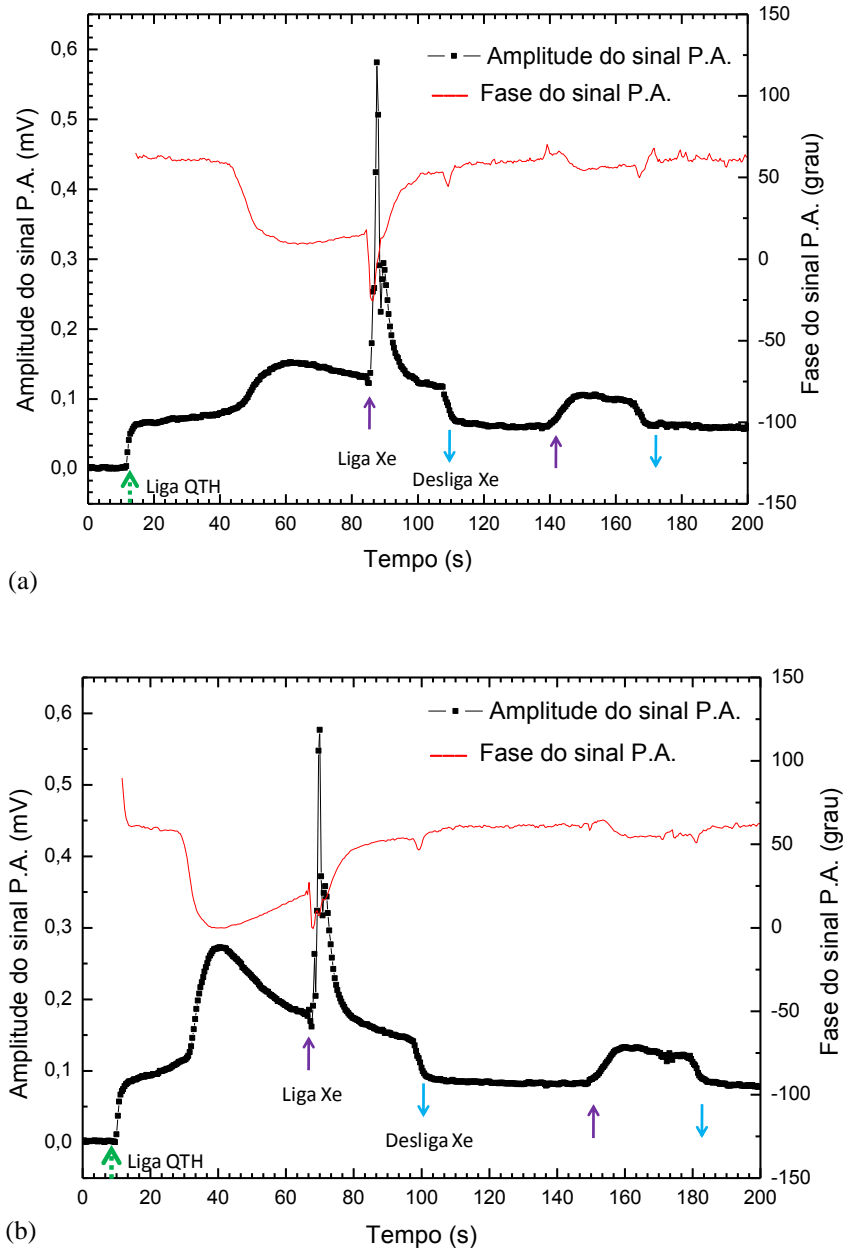


Figura 20 – Amplitude e fase do sinal fotoacústico em função do tempo



Legenda: (a) QTH 160 W (400 nm no monocromador); Número de dados experimentais igual a 200; tempo de leitura de cada sinal fotoacústica igual à 0,5 segundos e (b) monitoramento com as mesmas condições de (a), exceto a fonte QTH de 160 para 180 W.
 Fonte: O autor, 2014.

CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados, pode se dizer que a espectroscopia fotoacústica pode ser utilizada para monitorar tanto a cura como a fotocura de resinas poliméricas.

Com relação à cura da resina Epoxtec 331, os resultados preliminares mostraram que a PAS tem potencial para ser uma técnica de monitoramento. No lugar de filme de alumínio pintado pode-se pensar em utilizar uma fina placa de alumínio anodizado, com a finalidade de melhorar a sensibilidade da técnica.

Foi observado que na fotocura com a utilização da célula 1 (T2F) o monitoramento não foi bem sucedido, uma vez que uma fina película fotocurada impedia a fotocura da camada de resina abaixo da película, o que tornou a detecção de baixa sensibilidade.

Com a célula fotoacústica convencional (célula 2), sendo utilizada como um detector de fótons, foi possível obter o espectro de transmissão da película fotocurada. Isto demonstrou que a hipótese formulada para explicar a baixa sensibilidade do monitoramento utilizando a célula 1 (T2F), é verdadeira, ou seja, foi observado que na região de 360 a 430 nm a película é muito absorvedora.

Com esta nova configuração, utilizando a célula fotoacústica convencional (célula 2), bons resultados foram obtidos. Foi possível observar os efeitos que as iluminações com diferentes comprimentos de onda, próximos ao pico de absorção do fotoiniciador, provocaram sobre a fotocura. Isto mostrou que há atrasos nos processos cinéticos envolvendo a fotocura, dependendo do comprimento de onda incidente para a realização da fotocura.

Através dos resultados, tanto da amplitude quanto da fase do sinal fotoacústico, das varreduras “indo” e “voltando” pode-se afirmar a possibilidade de haver dois picos de absorção que, provavelmente, refletem a existência de dois centros absorvedores no fotoiniciador.

Os resultados obtidos com o uso da luz saturante (não modulada) são muito promissores, pois mostram que a técnica fotoacústica é uma boa ferramenta para observar a disputa que há no processo de desexcitação via geração de calor (relaxação térmica) e via geração de ligações químicas (relaxação química).

Portanto, buscando o aperfeiçoamento do trabalho são sugeridas perspectivas de trabalhos futuras, tais como:

Utilizar outras concentrações da resina Ebecryl 3720TP-25 e Fotoiniciador OMNIRAD 808 em uma nova configuração. Desta vez, apenas utilizando filmes finos para evitar os problemas como os encontrados nesse trabalho.

Com a mistura 1 (resina Epoxtec 331 e endurecedor DER 24), da mesma forma, utilizar diferentes proporções do endurecedor como, por exemplo, phr 7, 9, 11, 15 e 17.

Melhorar o porta amostra na configuração 2 com a célula 1 (T2F) com o objetivo de ter maior precisão na planicidade da amostra e sua espessura. Inclusive fazer um suporte para a fibra óptica de tal forma que a quantidade luz incidente seja o mais constante durante o monitoramento de diversas amostras. Entretanto, precaução deve ser tomada em monitoramento utilizando a mistura 1, com relação a retirada da resina após a cura (desmoldagem).

Da hipótese de se ter dois centros absorvedores no fotoiniciador, outros estudos podem ser feitos com diferentes comprimentos de onda da luz saturante (não modulada) na tentativa de favorecer a desexcitação térmica e com isso aumentar o potencial observado da técnica fotoacústica no monitoramento de resinas fotocuradas.

REFERÊNCIAS

- ALIG, I.; LELLINGER, D.; AGARWAL, S.; OEHLER, H. Monitoring of photopolymerization kinetics and network formation by combined real-time near-infrared spectroscopy and ultrasonic reflectometry. *Reactive & Functional Polymers* 73, p. 316–322, 2013.
- ASKLAND, D. R.; PHULE, P. R. *Ciência e Engenharia dos Materiais*. São Paulo: Cengage Learning, 2008.
- ASTRATH, N. G. C.; SATO, F.; PEDROCHI, F.; MEDINA, A. N.; BENTO, A. C.; BAESSO, M. L.; C. PERSSON, C.; SILVA. Band gap energy determination by photoacoustic spectroscopy under continuous light excitation. *Applied Physics Letters*, 89, p. 231926 – 231929, Dec, 2006.
- BARTON, J. M. The application of differential scanning calorimetry (DSC) to the study of epoxy resin curing reactions. *Epoxy Resins and Composites I - Advances in Polymer Science*, v.72, p. 111-154, 1985.
- BENTO, A. C.; DIAS, D. T.; OLENLA, L; MEDINA, A. N.; BAESSO, M. L. On the application of the photoacoustic methods for the determination of thermo-optical properties of polymers. *Brazilian Journal of Physics*, vol.32, n.2(B), p. 483 – 493, June, 2002.
- BENTO, A. C.; VARGAS, H.; AGUIAR, M. M. F.; MIRANDA, L. C. M. Photoacoustic characterization of quartz - thermal-diffusivity. *Physics and Chemistry of Glasses*, v. 28, n. 3, p. 127-129, jun. 1987.
- BULTS, G.; HORWITZ, B. A.; MALKIN, S.; CAHEN, D. Photoacoustic measurements of photosynthesis activities in whole leaves. Photochemistry and gas exchange. *Biochim. Biophys. Acta*.v. 4, 452- 465, 1982.
- CALDERÓN, A.; ALVARADAO-GIL, J. J.; GUREVICH, Yu. G.; CRUZ-OREA, A.; DELGADILLO, I.; VARGAS, H.; MIRANDA, L. C. M. Photothermal characterization of electrochemical etching processed n-type porous silicon. *Physical Review Letters*, v. 79, n. 25, p. 5022-5025, 1997.
- CALLISTER JR., W. D. *Ciência e Engenharia dos Materiais, uma Introdução*. 7. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 2008.
- CANEVAROLO JR, S. V. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo: ArtLiber, 2004.
- CARPIO, D. C. F.; d'AMLEIDA, J. R. M. Avaliação da influência da absorção de água e de derivados de petróleo em tubulações de PVC. Anais do XIX Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2010.
- CASTELL, P; WOUTERS, H.; FISCHER, H; WITH, G. Kinetic studies of a UV-curable powder coating using photo-DSC, real-time FTIR and rheology. *J. Coat. Technol. Res.*, p. 411 – 423, 2007.

- CELLA, N.; VARGAS, H.; GALEMBECK, E.; GALEMBECK, F; MIRANDA, L. C. M. Photoacoustic monitoring of crosslinking reactions in low-density polyethylene. *Journal of Polymer Science Letters*, v. 27, n. 9, p. 313 – 320, 1989.
- d'ALMEIDA, J. R. M.; MOZDZENSKI, J. H. A.; PEREIRA, F. R.; CELLA, N. Monitoramento da temperatura das reações de cura de sistemas epóxi. Anais do XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2004.
- d'ALMEIDA, J. R. M; CELLA, N. Correlation between the impact energy and the glass transition temperature of DGEBA based epoxy systems. *Journal of Materials science letters* 21, p. 1917 – 1919, 2002.
- d'ALMEIDA, J. R. M.; MONTEIRO, S. N. The effect of the resin/hardener ratio on the compressive behavior of an epoxy system. *Polymer Testing* 15 p. 329-339, Sept, 1996.
- d'ALMEIDA, J. R. M. Thermal Diffusivity of an Epoxy System as a Function of the Hardener Content. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 69, p. 1335 – 1341, 1998.
- DANG, D. N.; COHENDOZ, S.; MALLARINO, S.; FEAUGAS, X.; TOUZAIN, S. Effects of curing program on mechanical behavior and water absorption of DGEBA/TETA epoxy network. *J. Appl. Polym. Sci.*, vol.: 129, p. 2451-2463, 2013.
- DIAS, D. T.; MEDINA, A. N.; BAESSO, M. L.; BENTO, A. C. Statistical design of experiments: study of cross-linking process through the phase-resolved photoacoustic method as a multivariable response. *Applied Spectroscopy*, v. 59, n. 2, p. 173-180, 2005.
- FRIGIONE, M.; AIELLO, M. A.; NADDEO, C. Water effects on the bond strength of concrete/concrete adhesive joints. *Construction and Building Materials* 20. p. 957-970, 2006.
- HAISCH, C. Photoacoustic spectroscopy for analytical measurements. *Meas. Sci. Technol.* 23, p. 1 – 17, 2012.
- JANČOVIČOVÁ, V.; KINDERNAY, J.; JAKUBÍKOVÁ, Z.; MRLÁKOVÁ, I. Influence of photoinitiator and curing conditions on polymerization kinetics and gloss of UV-cured coatings. *Chem. Pap.* 61, p. 383-390, 2007.
- KIM, D. S. Ultraviolet-curing behavior and mechanical properties of a polyester acrylate resin. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 92, p. 3921-3928, 2004.
- LEITE, N. F.; CELLA, N.; VARGAS, H.; MIRANDA, L. C. M. Photoacoustic measurement of thermal diffusivity of polymer foils. *Journal of Applied Physics*, v. 61, n. 8, p. 3025-3027, 1987.
- LACHAINEA, A.; POULET, P. Photoacoustic measurement of thermal properties of a thin polyester film. *Applied Physics Letters*, 45 p. 953 – 954, 1984.
- LIMA, C. A. S; MIRANDA, L. C. M.; VARGAS, H. Photoacoustic of two-layer systems thermal properties of liquids and thermal wave interference. *Instrumentation Science and Technology*, 34 p. 191-209, 2006.

- LIONETTO, F.; MAFFEZZOLI, A. Monitoring the cure state of thermosetting resins by ultrasound. *Materials*. 6, p. 3783-3804, Sept, 2013.
- MALKIN, S.; CAHEN, D. Photoacoustic-spectroscopy and radiant energy-conversion-theory of the effect with special emphasis on photosynthesis. *Photochemistry and Photobiology*. v. 9, n. 4, p. 803 – 813, 1979.
- MANDELIS, A.; HESS, P. Life and earth sciences: Progress in photothermal and photoacoustic. *Science and Technology*, v. 3, SPIE, 1996.
- MANDELIS, A.; TENG, Y. C.; ROYCE, B. S. H. Phase measurements in the frequency domain photoacoustic spectroscopy of solids. *Journal of Applied Physics*, v. 50, n. 11, p. 7138-7146, 1979.
- MANDELIS, A.; PERALTA, S.; THOEN, J. Photoacoustic frequency-domain depth profiling of continuously inhomogeneous condensed phases: theory and simulations for the inverse problem. *Journal of Applied Physics*, v. 70, n. 3, p. 1761-1770, 1991.
- MANO, E. B.; MENDES, L. C. *Introdução a Polímeros*. 2. ed. Rio de Janeiro: Edgard Blücher, 1999.
- MERAD, L.; COCHEZ, M.; MARGUERON, S.; JAUCHEM, F.; FERRIOL, M.; BENYOUCEF, B.; BOURSON, P. In-situ monitoring of the curing of epoxy resins by Raman spectroscopy. *Polymer Testing*, 28, p. 42-45, 2009.
- PEREIRA, A. C.; ZERBELTO, M.; SILVA, G. C.; VARGAS, H.; SILVA, W. J.; O Neto, G.; CELLA, N.; MIRANDA, L. C. M. OPC technique for in vivo studies in plant photosynthesis research. *Meas. Sci. Technol.* 3, p. 931-934. 1992.
- PEREIRA NETO, M. A.; CELLA, N. Computational modeling of photoacoustic spectroscopy for studies of epoxy resin curing: T2F method. *International Review of Chemical Engineering*, v. 2, n. 6, p. 720-727, nov. 2010.
- PESSOA, Jr. O.; CESAR, C. L.; PATEL, N. A.; VARGAS, H.; GHIZONI, C. C.; MIRANDA, L. C. M. Two-beam photoacoustic phase measurement of the thermal diffusivity of solids, *Journal of Applied Physics*, v. 59, n. 4, p. 1316-1318, 1986.
- PERKAMPUS, H. H. *Encyclopedia of Spectroscopy*. New York: Wiley, 1995.
- POULET, P.; CAHEN, D.; MALKIN, S. Photoacoustic detection of photosynthetic oxygen evolution from leaves. Quantitative analysis by phase and amplitude measurements. *Biochim. Biophys. Acta*. v. 724, p. 433-446, 1983.
- REIS, K. A. Automatização de um monocromador em uma bancada óptica de experimentos fototérmicos. 2013. 57f. Projeto de Graduação (Graduação em Engenharia Mecânica) - Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2013.
- RODRIGUES, M., R.; NEUMANN, M., G. Fotopolimerização: Princípios e métodos. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. vol. 13, nº 4, p. 276 – 286, 2003.

ROSENCWAIG, A. *Photoacoustics and photoacoustic spectroscopy*. Nova York: Wiley, 1980.

ROSENCWAIG, A. Theoretical aspects of photoacoustic spectroscopy, *J. Appl. Phys.* 49, p. 2905 - 2910, May, 1978.

ROSENCWAIG, A.; GERSHO, A. Theory of the photoacoustic effect with solids, *J. Appl. Phys.* 47, 1976.

ROSU, D.; ROSU, L.; BREBU. Thermal stability of silver sulfathiazole-epoxy resin network. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, v. 92, p. 10-18, 2011.

SCHMID, T. Photoacoustic spectroscopy for process analysis. *Anal Bional Chem.*,v. 384, p. 1071-1086, 2006.

SCHMIDT, L. E.; LETERRIER, Y.; SCHMÄH, D.; MANSON, J. E.; JAMES, D; GUSTAVSSON, E.; SVENSSON, L. S. Conversion Analysis of Acrylated Hyperbranched Polymers UV-Cured Below Their Ultimate Glass Transition Temperature. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 104, p. 2366 - 2376, 2007.

SILVA, D. P. Construção e automação de bomba mecânica para sistemas de vácuo. 2012. 76f. Projeto de Graduação (Graduação em Engenharia Mecânica) - Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2012.

SILVA, L, A.; BARROSO, J, L. Use of Epoxy Resins with incorporation of fillers for concrete rehabilitation”, *Proceedings of the 6th Asian symposium on polymers in concrete*, p. 194 – 199, 2009.

TAM, A. C. Applications of photoacoustic sensing techniques. *Reviews of Modern Physics*, v 58, p. 381 - 431, 1986.

TAN, S.G; AHMAD, Z.; CHOW, W. S. Relationships of cure kinetics and processing for epoxidized soybean oil bio-thermoset, *Industrial Crops and Products* 43, p. 378 - 385, 2013.

UNNIKRISHNAN, K. P.; THACHIL, E. T. Toughening of epoxy resins. *Designed Monomers Polym.* v. 9, p. 129-152, 2006.

VARGAS, H.; MIRANDA, L. C. M. Photoacoustic and related photothermal techniques. *Phys. Rep.*v. 161, n. 2, p. 43 - 101. 1988.

VARGAS H.; MIRANDA L. C. M. Photothermal techniques applied to thermophysical properties measurements (plenary). *Rev. Sci. Instrum.*, v. 74, p.794-799, 2003.

APÊNDICE A – Cálculos dos erros nas medidas da amplitude, fase e a normalização do sinal fotoacústico e os cálculos a para variação de pressão na célula

Para o módulo do sinal fotoacústico

$$S(x, y) = \sqrt{(x^2 + y^2)}$$

$$x = \bar{x} \pm \Delta\bar{x}$$

$$y = \bar{y} \pm \Delta\bar{y}$$

$$S = \bar{S} \pm \Delta\bar{S}$$

$$\bar{S} = \sqrt{(\bar{x}^2 + \bar{y}^2)}$$

$$\Delta\bar{S} = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 (\Delta\bar{x})^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)^2 (\Delta\bar{y})^2}$$

$$\Delta\bar{S} = \sqrt{\frac{1}{\bar{x}^2 + \bar{y}^2} \bar{x}^2 (\Delta\bar{x})^2 + \frac{1}{\bar{x}^2 + \bar{y}^2} \bar{y}^2 (\Delta\bar{y})^2}$$

Para a fase do sinal fotoacústico

$$\phi = a \tan\left(\frac{\bar{y} \pm \Delta\bar{y}}{\bar{x} \pm \Delta\bar{x}}\right)$$

$$\phi = \bar{\phi} \pm \Delta\bar{\phi}$$

$$\bar{\phi} = a \tan\left(\frac{\bar{y}}{\bar{x}}\right)$$

$$\Delta\phi = \sqrt{\left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)^2 (\Delta\bar{x})^2 + \left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right)^2 (\Delta\bar{y})^2}$$

$$\Delta\bar{\phi} = \sqrt{\left\{ \left[\frac{1}{1 + \left(\frac{\bar{y}}{\bar{x}}\right)^2} \right] \left(\frac{-\bar{y}}{\bar{x}^2} \right) \right\}^2 (\Delta\bar{x})^2 + \left\{ \left[\frac{1}{1 + \left(\frac{\bar{y}}{\bar{x}}\right)^2} \right] \left(\frac{1}{\bar{x}^2} \right) \right\}^2 (\Delta\bar{y})^2}$$

Para a normalização do sinal fotoacústico.

$$S_N = \frac{S_A + \Delta \bar{S}_A}{\bar{S}_C + \Delta \bar{S}_C}$$

$$S_N = \bar{S}_N \pm \Delta \bar{S}_N$$

$$\bar{S}_N = \frac{\bar{S}_A}{\bar{S}_C}$$

$$\Delta \bar{S}_N = \bar{S}_N \sqrt{\left(\frac{\Delta S_A}{S_A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta S_C}{S_C}\right)^2}$$

Cálculo da variação de pressão na célula fotoacústica.

De acordo com a teoria RG, considerando-se uma célula fotoacústica, de forma cilíndrica, onde é colocada uma amostra, assumindo que nem o gás (em geral o ar) presente na célula fotoacústica, nem o material de suporte da célula absorve qualquer radiação incidente. Admitindo que a luz modulada tem uma forma senoidal e que o comprimento da coluna de gás sobre a amostra é sensivelmente maior do que o comprimento de difusão térmica do gás, μ_g , temos a variação de pressão na célula, $\delta P(t)$, dada pela seguinte expressão (ROSENCWAIG, 1978):

$$\delta P(t) = S_F \cdot e^{j\phi_F} \cdot e^{j\left(\omega t - \frac{1}{4}\pi\right)} \quad (1)$$

onde:

t = Tempo (s);

ω = Frequência modulada (rad/s);

$$\begin{aligned}
S_F \cdot e^{j\phi_r} &= \frac{\beta I_0 \gamma P_0}{2\sqrt{2}k_s l_g a_g T_0 (\beta^2 - \sigma^2)} \\
&\times \{(r - 1)(b + 1) \exp(\sigma l) - (r + 1)(b - 1) \\
&\times \exp(-\sigma l) + 2(b - r) \exp(-\beta l)\} \\
&\times [(g + 1)(b + 1) \exp(\sigma l) - (g - 1)(b - 1) \exp(-\sigma l)]^{-1}
\end{aligned} \tag{2}$$

com

β = Coeficiente de absorção óptica (cm^{-1});

I_0 = Intensidade de radiação incidente (W/cm^2);

γ = Razão dos calores específicos do ar;

P_0 = Pressão ambiente (Pa);

k_s = Condutividade térmica da amostra ($\text{cal}/\text{cm}\cdot\text{s}\cdot^\circ\text{C}$)

l_g = Comprimento da coluna de gás sobre a amostra (cm);

a_g = Coeficiente de difusão térmica do gás (cm^{-1});

T_0 = Temperatura do gás ($^\circ\text{C}$);

l = Espessura da amostra (cm);

Os parâmetros σ , r , b e g presentes na Equação 2, são definidos como:

$$\sigma = (1 + i)a_s$$

$$r = \frac{(1 - i)}{2} \frac{\beta}{a_s}$$

$$b = k_b a_b / k_s a_s$$

$$g = k_g a_g / k_s a_s$$

Além disso,

$$a_i = (\omega / 2\alpha_i)^{1/2}$$

$$\alpha_i = k_i / \rho_i C_i$$

a_i = Coeficiente de difusão térmica do material i (cm^{-1});

α_i = Difusividade térmica do material i (cm^2/s);

k_i = Condutividade térmica i (cal/cm.s.°C);

ρ_i = Densidade do material i (g/cm³);

C_i = Calor específico do material i (cal/g.°C);

sendo que o subscrito i está relacionado com s, g, e b que correspondem a amostra, gás e suporte, respectivamente.

APÊNDICE B – Interface gráfica do programa de aquisição de dados na plataforma LabVIEW

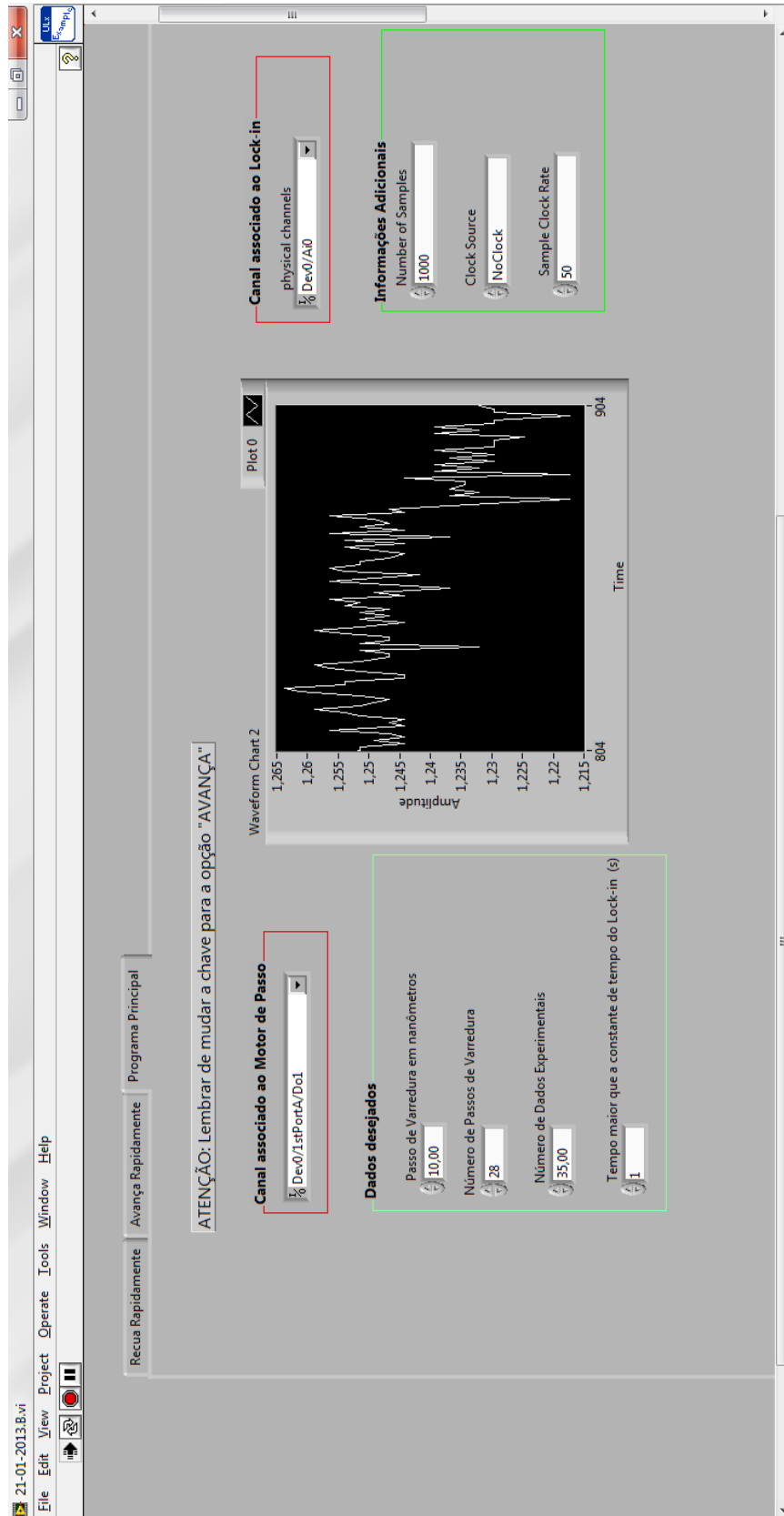
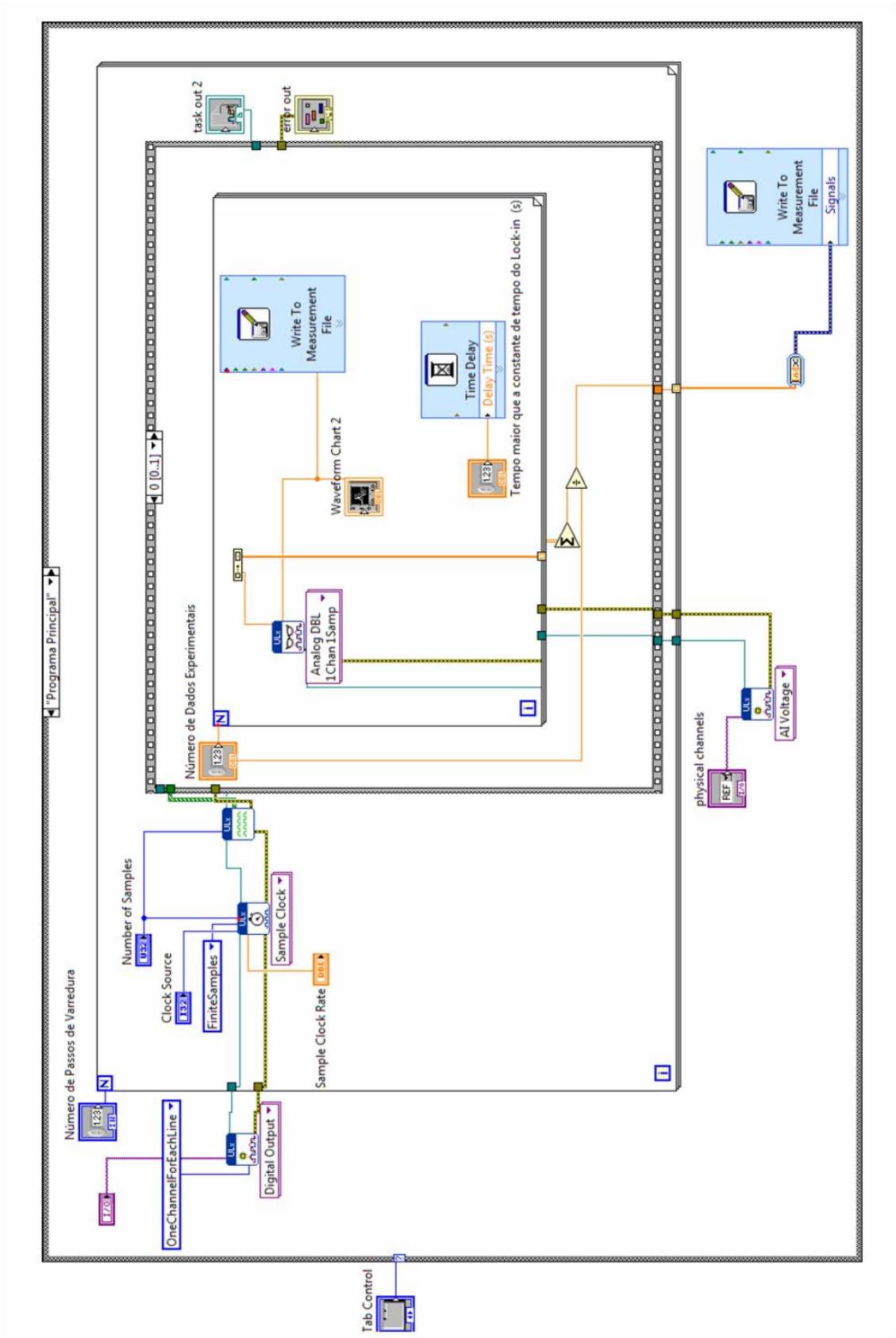


Diagrama de blocos do programa de aquisição de dados na plataforma LabVIEW.

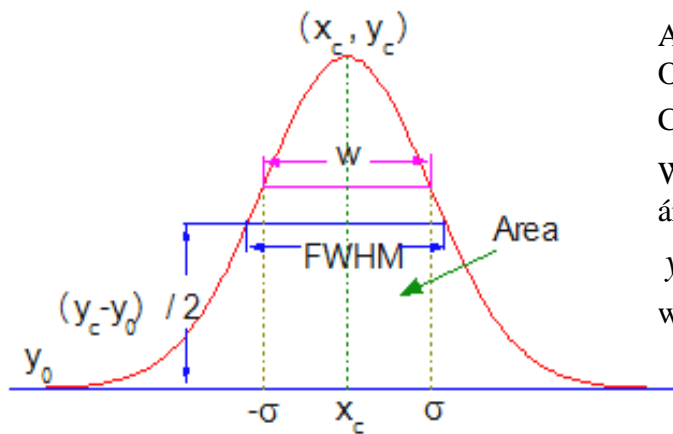


APÊNDICE C – Ferramenta de análise *Fitting* do programa Origin

Função Gaussiana usada para refinar os picos de absorção nos espectros de absorção das Figuras 13 (a), (b), (c) e 14.

$$y = y_0 + \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-\frac{2(x-x_c)^2}{w^2}}$$

Parâmetros e exemplo de uma curva Gaussiana.



$A > 0$

Offset: $y_0 = y$

Center: $x_c = 0$

Width: $w = 2\sigma$

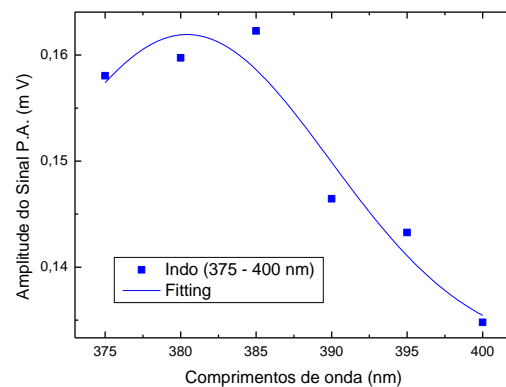
área: $A = 1$

$y_c = y_0 + A / (w\sqrt{\pi/2})$

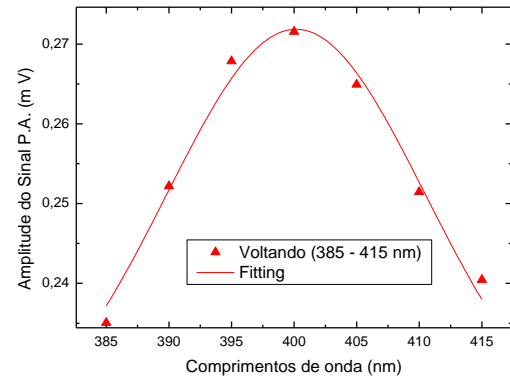
$w = \text{FWHM} / \sqrt{\ln(4)}$

Na figura 13 (a) os intervalos usados no fitting foram de 375 a 400 nm na varredura “indo” e 385 a 415 nm “voltando”.

	Parâmetros	Valor	Erro
Varredura “INDO”	y0	0,13193	0,00966
	xc	380,4185	1,8246
	w	18,9202	8,12604
	A	0,7117	0,48125
	sigma	9,4601	4,06302
	FWHM	22,27683	9,56768
	Height	0,03001	0,00875

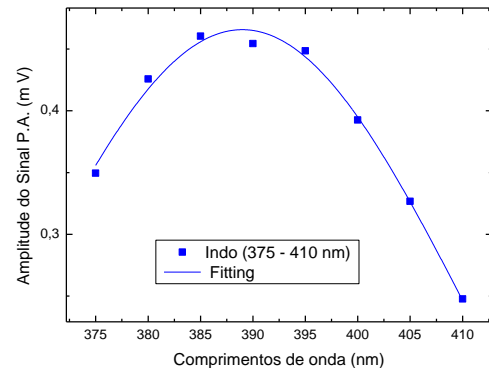


Varredura "VOLTANDO"	Parâmetros	Valor	Erro
	y0	0,21934	0,01659
	xc	400,1528	0,39086
	w	20,63723	5,54816
	A	1,35811	0,76207
	sigma	10,31862	2,77408
	FWHM	24,29848	6,53246
	Height	0,05251	0,01559

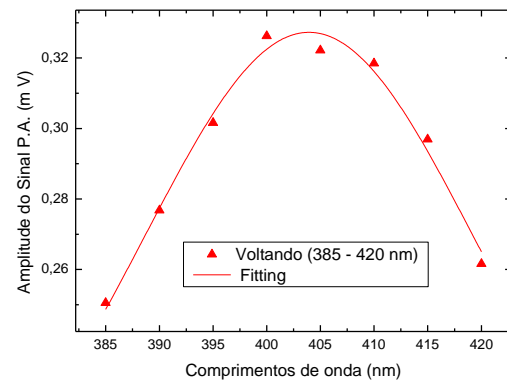


Na figura 13 (b) os intervalos usados no fitting foram de 375 a 410 nm na varredura "indo" e 385 a 420 nm "voltando", respectivamente.

Varredura "INDO"	Parâmetros	Valor	Erro
	y0	-0,11657	0,29273
	xc	388,9878	0,31443
	w	43,24774	13,32375
	A	31,5633	25,41011
	sigma	21,62387	6,66187
	FWHM	50,92032	15,68751
	Height	0,58232	0,28989

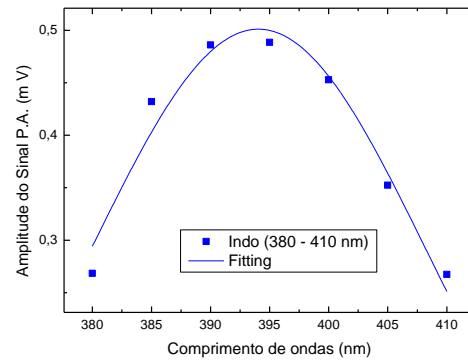


Varredura "VOLTANDO"	Parâmetros	Valor	Erro
	y0	0,18089	0,06062
	xc	403,9378	0,35357
	w	30,52377	8,87733
	A	5,60041	3,8778
	sigma	15,26189	4,43866
	FWHM	35,939	10,45225
	Height	0,14639	0,05905

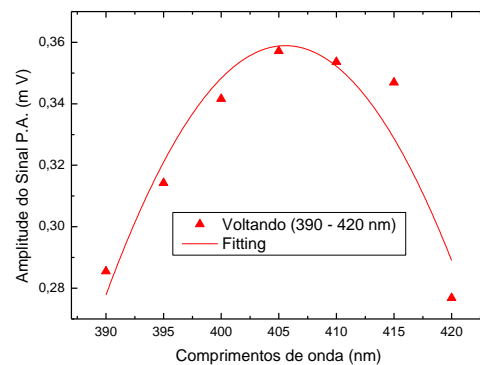


Na figura 13 (c) os intervalos usados no fitting foram de 380 a 410 nm na varredura “indo” e 390 a 420 nm “voltando”, respectivamente.

Varredura “INDO”	Parâmetros	Valor	Erro
	y0	0,10309	0,01738
	xc	393,5689	0,90322
	w	23,46098	2,19991
	A	11,71922	1,35025
	sigma	11,73049	
	FWHM	27,62319	
	Height	0,39856	

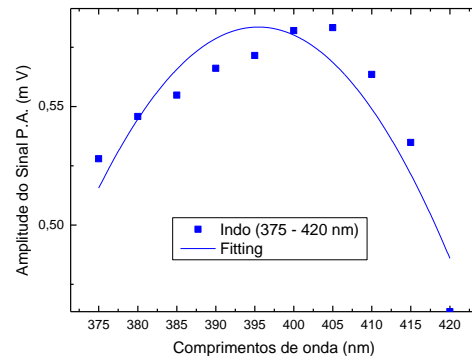


Varredura “VOLTANDO”	y0	0,21172	0,01903
	xc	404,1503	2,04085
	w	19,99643	5,102
	A	4,02077	1,20427
	sigma	9,99821	
	FWHM	23,54399	
	Height	0,16043	

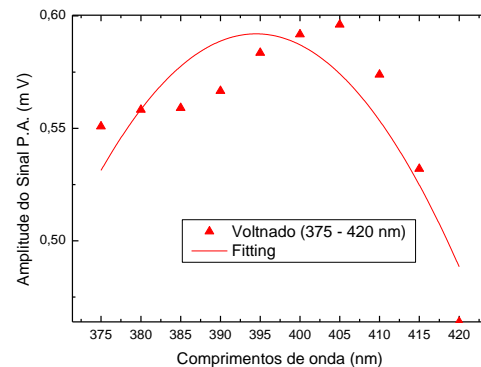


Na figura 14 os intervalos usados no fitting foram de 375 a 420 nm na varredura “indo” e “voltando”.

Varredura “INDO”	Parâmetros	Valor	Erro
	y0	-3,34562	196,1042
	xc	395,447	1,27896
	w	218,9319	5524,975
	A	1078,128	81015,1
	sigma	109,466	2762,487
	FWHM	257,7727	6505,16
	Height	3,92917	196,0984

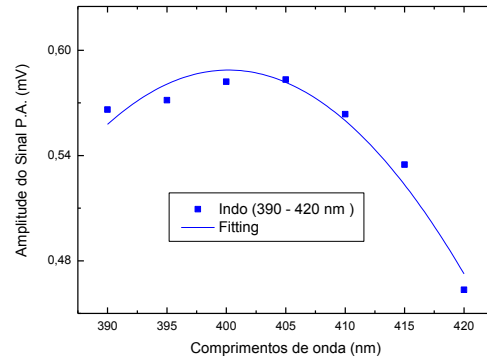


Varredura “VOLTANDO”	Parâmetros	Valor	Erro
	y0	-3,77852	277,6165
	xc	394,484	1,79446
	w	233,0459	7479,145
	A	1276,54	122051,9
	sigma	116,523	3739,572
	FWHM	274,3906	8806,02
	Height	4,37052	277,6093

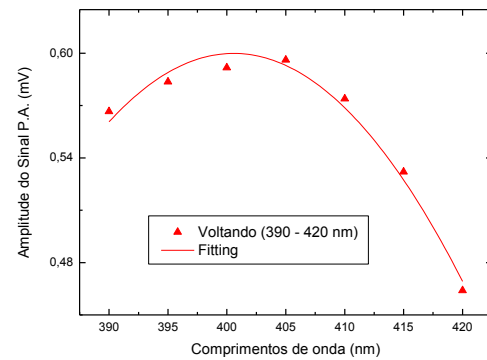


Na figura 14 os intervalos usados no fitting foram de 390 a 420 nm na varredura “indo” e “voltando”, respectivamente.

Varredura “INDO”	Parâmetros	Valor	Erro
	y0	-3,48308	116,3017
	xc	400,17386	1,13996
	w	164,76973	2386,13333
	A	840,86492	36193,18851
	sigma	82,38486	
	FWHM	194,00153	
	Height	4,07182	



Varredura “VOLTANDO”	Parâmetros	Valor	Erro
	y0	-3,39154	61,74588
	xc	400,57841	0,66076
	w	150,57325	1183,07116
	A	753,24677	17570,02035
	sigma	75,28663	
	FWHM	177,28646	
	Height	3,99144	



ANEXO A – Data Sheet da Resina Ebecryl 3720-TP25

CYTEC

TECHNICAL DATA SHEET
Energy Curable Resins

EBECRYL[®] 3720-TP25

Bisphenol A Epoxy Diacrylate

INTRODUCTION

EBECRYL 3720-TP25 is the bisphenol A epoxy diacrylate, EBECRYL 3720, diluted 25% by weight with the reactive diluent tripropylene glycol diacrylate (TPGDA)⁽¹⁾ to provide a lower viscosity, easier handling product. EBECRYL 3720-TP25 exhibits light color and fast cure response. Films of EBECRYL 3720-TP25 cured via ultraviolet light (UV) or electron beam (EB) demonstrate high gloss, surface hardness, and the superior chemical resistance typical of an epoxy resin.

PERFORMANCE HIGHLIGHTS

EBECRYL 3720-TP25 is characterized by:

- Light color
- Low viscosity
- Fast cure response

UV/EB cured properties based on EBECRYL 3720-TP25 are characterized by the following performance properties:

- Good surface hardness
- High gloss
- Good chemical resistance

The actual properties of UV/EB cured products also depend on the selection of other formulation components such as reactive diluents, additives and photoinitiators.

SUGGESTED APPLICATIONS

Formulated UV/EB curable products containing EBECRYL 3720-TP25 may be applied via direct or reverse roll, offset gravure, metering rod, slot die, knife over roll, air knife, curtain, immersion and spin coating methods, as well as screen printing. EBECRYL 3720-TP25 is recommended for use in:

- Overprint varnishes
- Coatings for wood, chipboard, paper and rigid plastics
- Paper upgrading
- Screen print inks and coatings
- Adhesive for paper laminations
- Wood fillers

(1) Product of Cytec Industries Inc.

(2) Test methods are available upon request.

(3) Theoretical determination based on the undiluted oligomer.

(4) UV cured 125 μ thick films.

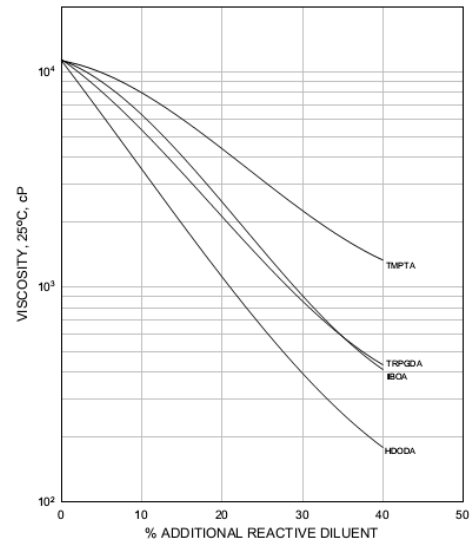
(5) Determined by Dynamic Mechanical Analysis.

SPECIFICATIONS ⁽²⁾	VALUE
Acid value, mg KOH/g, max.	2
Appearance	Clear liquid
Color, Gardner scale, max.	2
Viscosity at 25°C, cP	7000-15000
TYPICAL PHYSICAL PROPERTIES	
Density, g/ml at 25°C	1.14
% Epoxide	≤0.5
Functionality, theoretical ⁽³⁾	2
Oligomer, % by weight	75
TPGDA, % by weight	25
TYPICAL CURED PROPERTIES ⁽⁴⁾	
Tensile strength, psi	9800
Elongation at break, %	4
Young's modulus, psi	506000
Glass transition temperature, °C ⁽⁵⁾	96

GRAPH I

EBECRYL 3720-TP25

Viscosity Reduction with Reactive Diluents

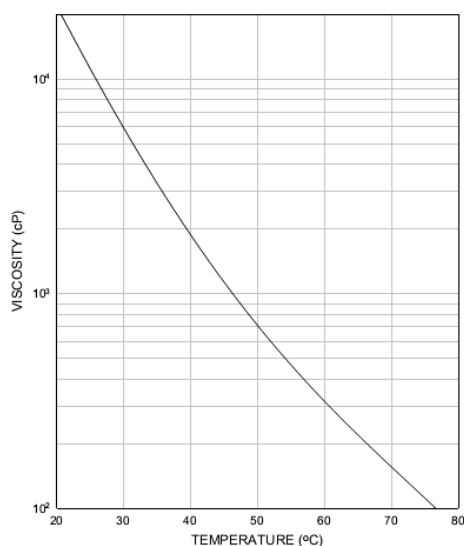


VISCOSITY REDUCTION

Graph I shows the viscosity reduction of EBECRYL 3720-TP25 with 1,6-hexanediol diacrylate (HDODA)⁽¹⁾, isobornyl acrylate (IBOA)⁽¹⁾, trimethylolpropane triacrylate (TMPTA)⁽¹⁾, and tripropylene glycol diacrylate (TPGDA). Although viscosity reduction can be achieved with non-reactive solvents, reactive diluents are preferred because they are essentially 100 percent converted during UV/EB exposure to form a part of the coating or ink, thus reducing solvent emissions. The specific reactive diluents used will influence performance properties such as hardness and flexibility.

Graph II illustrates the change in viscosity of EBECRYL 3720-TP25 with increasing temperature.

GRAPH II
EBECRYL 3720-TP25
Viscosity vs. Temperature



⁽¹⁾ Product of Cytec Industries Inc.

STORAGE AND HANDLING

Before using EBECRYL 3720-TP25, consult the **Material Safety Data Sheet** for additional information on safety and handling procedures, and recommended personal protective equipment.

The recommended storage temperature range for EBECRYL 3720-TP25 is 4°C to 40°C (39°F to 104°F). Care should be taken not to expose the product to high temperature conditions, direct sunlight, ignition sources, oxidizing agents, alkalis or acids. This might cause uncontrollable polymerization of the product with the generation of heat. Storage and handling should be in stainless steel, amber glass, amber polyethylene or baked phenolic lined containers. Procedures that remove or displace oxygen from the material should be avoided. Do not store this material under an oxygen free atmosphere. Dry air is recommended to displace material removed from the container. This material should not be stored for more than 2 years.

PRECAUTIONS

Avoid contact with eyes, skin and clothing. Direct contact with this material may cause mild eye and skin irritation. Repeated or prolonged dermal contact may cause allergic skin reactions. Wash thoroughly after handling. Use with adequate ventilation. Keep container closed.

Please refer to the Cytec **Guide to Safety, Health and Handling of Acrylate Oligomers and Monomers** for additional information on the safe handling of acrylates.


• Email: custinfo@cytec.com Worldwide Contact Info: www.cytec.com US Toll Free: 800-652-6013 Tel: 973-357-3193 •

Cytec Industries Inc. in its own name and on behalf of its affiliated companies (collectively, "Cytec") decline any liability with respect to the use made by anyone of the information contained herein. The information contained herein represents Cytec's best knowledge thereon without constituting any express or implied guarantee or warranty of any kind (including, but not limited to, regarding the accuracy, the completeness or relevance of the data set out herein). Cytec is the sole owner or authorized user of the intellectual property rights relating to the information communicated. The information relating to the use of the products is given for information purposes only. No guarantee or warranty is provided that the product is adapted for any specific use. The user or purchaser should perform its own tests to determine the suitability for a particular purpose. The final choice of use of a product remains the sole responsibility of the user.
© 2011 Cytec Industries Inc. All rights reserved.

TRADEMARK NOTICE: The ® indicates a Registered Trademark in the United States and the ™ or ® indicates a Trademark in the United States. The mark may also be registered, the subject of an application for registration or a trademark in other countries.

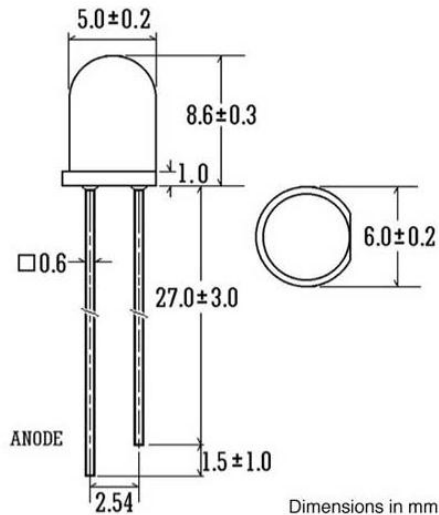
EBECRYL 3720-TP25-TDS 8/25/2011

ANEXO B – Data Sheet do Fotoiniciador Omnirad 808

Omnirad										
PRODUCT DATA										
			Chemical Name				CAS No			
Free radical photoinitiators										
Omnirad 808			Bis(2,4,6-Trimethylbenzoyl) phenylphosphine oxide				162881-26-7			
Purity[%]	Melting point [°C]	Melting point [°F]	Boiling Point [°C]	UV-Absorption [nm]	Structure					
≥99	127-133	261-271	n/a	380						
REGISTRATION		APPLICATIONS								
EC-Status	TSCA Status	Offset Inks	Flexo Inks	Silkscreen inks	Overprint Varnishes	Wood Coatings	Composites	Electronics	Adhesives	Coating on Plastics
.

ANEXO C – Informações técnicas dos Leds utilizados na configuração 2

<<http://www.ledsupply.com/leds/5mm-led-ultra-violet-361nm-15-degree-viewing-angle>>
 Acessado em: 31/ 01/2014



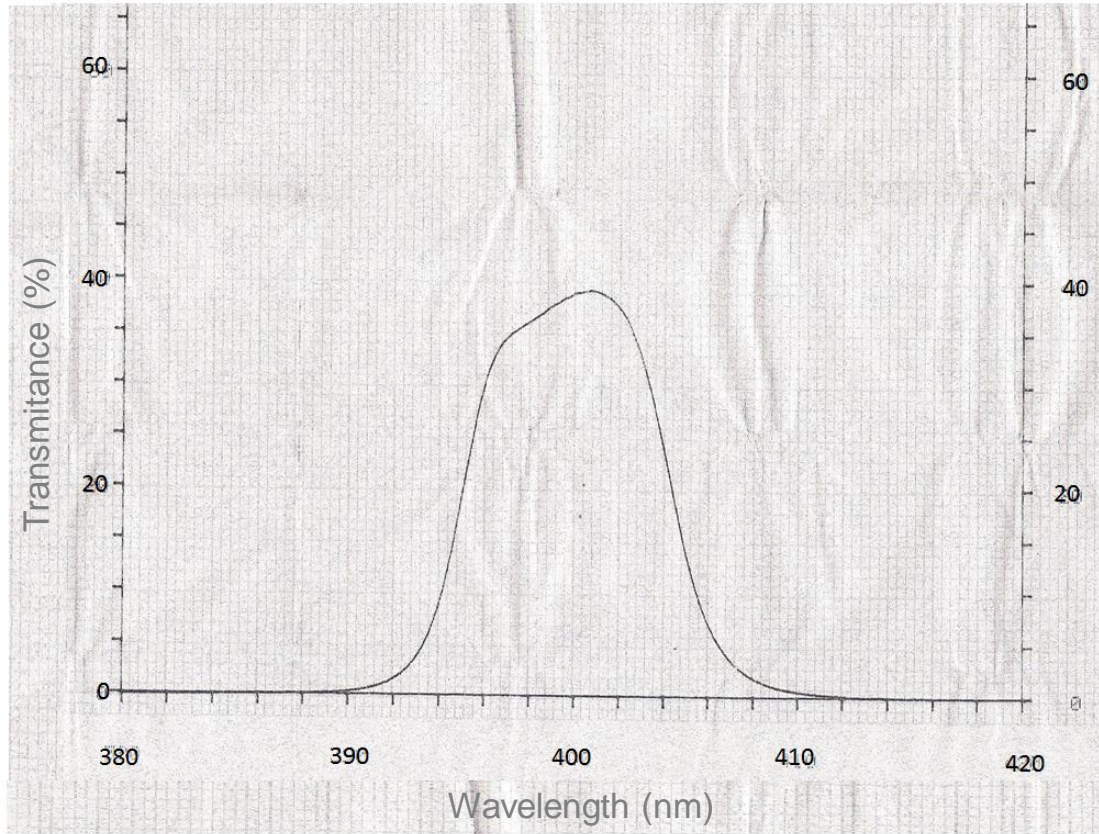
Dimensions in mm

LEDsupply
 FOR ALL YOUR LED PROJECT NEEDS

361nm UV 15° 5mm LED:

- Wavelength: 361nm
- Luminous Intensity: 750 μ W
- Max Forward Current: 30mA
- Pulse Current: 80mA for ≤ 10 ms, duty $\leq 1/10$
- Forward Voltage: 3.8V typ. @ 20mA
- Max Reverse Voltage: 5V
- Power Dissipation: 135mW
- Operating Temp: -20 to +85 C
- Soldering Temp: 265 C for 10 secs

Part # L5-0-U5TH15-1

ANEXO D – Filtro de interferência centrado em 400 nm, modelo - Oriel 53800

ANEXO E – Espectro de transmitância em função do comprimento de onda do filtro de banda passante no Visível e Infravermelho próximo

