

GISELE DE CARVALHO

**Análise combinada dos efeitos dos revestimentos
nas propriedades de fibras ópticas comerciais**

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química

Orientador: Prof. Dr. Younés Messaddeq

Araraquara
2007

Dedicatória

Dedico este trabalho aos meus pais, ***Dorival e Cecília***. Grandes conhecedores da verdade, da sabedoria e de mim mesma. Que nunca me deixam desistir e que me ensinam todo dia, que uma vida se constrói com paciência, fé e perseverança. Porque para vencer é preciso ser forte. Sempre.

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador, Prf. Dr. Younès Messaddeq, pelos ensinamentos, paciência e direcionamento constantes.

Agradeço à Fundação CPqD, especialmente os Srs. Alexandre Bagarolli e Sebastião Sahão Júnior pela possibilidade de execução deste trabalho.

Agradeço aos amigos e companheiros de trabalho Bernardo J. G. de Aragão, Joceli G. Angellini, José Eduardo Volponi e Edmilson Sanches Silva pela disponibilidade e preciosa ajuda na realização dessa etapa.

Agradeço a toda minha família, que sempre acredita em mim e me incentiva a continuar, mesmo quando me faltam forças.

Agradeço a todos os servidores e docentes do IQ/UNESP – Araraquara, que contribuíram valiosamente para a conclusão desse projeto.

Enfim, agradeço a todos meus amigos, que carrego no coração, que de perto ou de longe torcem, vibram e sofrem com minhas conquistas e mazelas.

“Fora da Caridade não há Salvação”

(Jesus Cristo)

Agradeço a **Deus** o presente de me deixar levantar todos os dias, errar, acertar,
cair e levantar. E sempre aprender.

RESUMO

A integridade das rotas ópticas depende da confiabilidade das fibras, que é afetada pelas condições de fabricação das fibras e cabos (matérias primas empregadas na fabricação do vidro e do revestimento e processo de fabricação) e pelas condições de operação da rota (ambiente da rota óptica e as tensões aplicadas durante o lançamento e vida útil). O objetivo deste trabalho é avaliar a degradação dos materiais que compõem as fibras ópticas e as consequências das variações de seus aspectos físico-químicos nas propriedades mecânicas e ópticas das fibras. Para tal foram realizados três tipos de envelhecimento nas amostras: 1 – envelhecimento hidrotérmico (em água deionizada a 85°C por 14, 28 e 49 dias) de amostras com revestimento acrilato e de carbono; 2 – envelhecimento em campo resultante em perda de confiabilidade mecânica e óptica; e 3 – envelhecimento por passagem de 500 mW, sob raio de curvatura de 10mm durante 30 minutos em de amostras com revestimento acrilato e de carbono. Observou-se que para o primeiro método de revestimento, as amostras revestidas têm resistência mecânica mais baixa que as amostras decapadas com H₂SO₄ a quente, possivelmente devido à mudança local de pH ou a atividade da água na superfície vítrea, dependendo do mecanismo de degradação do revestimento: *cross link* ou cisão de cadeias. No segundo método de envelhecimento, para as amostras com problemas de resistência mecânica, notou-se que o problema se encontrou na formulação dos revestimentos, faltando plastificante no revestimento primário e excedendo o mesmo material no revestimento secundário. Esse efeito tornou o polímero interno menos aderido ao vidro, e o externo menos capaz de suportar as tensões mecânicas normais de utilização da fibra óptica, tornando o guia de onda menos resistente mecanicamente. Para as amostras com problemas de atenuação óptica, a causa do problema foi a formulação equivocada do revestimento secundário, evidenciada pela alta Tg desse material. Deste modo, sob uma dada variação de temperatura, as tensões criadas pela diferença de coeficiente de expansão térmica dos dois revestimentos forçava tração entre eles, diminuindo a adesão do revestimento primário à superfície vítrea, tornando a amostra mais susceptível à perdas ópticas induzidas por microcurvaturas. No terceiro método de envelhecimento, nota-se que a passagem de potência não foi um ofensor suficientemente grave a ponto de afetar a resistência mecânica das amostras, porém revestimentos composição distinta apresentaram degradação distinta, variando do *cross link* à cisão das cadeias. Este trabalho pretende dar suporte à métrica de confiabilidade da rede de comunicações ópticas e desenvolver uma nova metodologia de avaliação da degradação dos materiais das fibras ópticas, sugerindo um método que seja abrangente às diversas condições de uso e de composição das amostras.

Palavras-chaves: Fibra óptica; confiabilidade mecânica e óptica; envelhecimento; mecanismo de degradação dos revestimentos; atividade da água na superfície.

ABSTRACT

The integrity of optic network depends on the reliability of optical fibers, affected by cable and fibers manufacture conditions (materials and process) and by the environmental use conditions (tensions applied during installation and long term use). The objective of this work is to evaluate degradation of the materials and the consequences of its physical-chemical aspects variations in the mechanical and optic properties of fibers. So, three types of aging in the samples had been carried through: 1 – hydro-thermal aging (in deionized water at 85°C for 14, 28 and 49 days) of samples with acrilate and carbon coatings; 2 – field aging resulting in loss of mechanical and optical reliability; and 3 – aging by optical power of 500 mW, under 10 observed that for the first covering method, the coated samples had lower mechanical resistance than the uncoated samples (with hot H₂SO₄), due to local change of pH or changes of water activity in the glass surface, depending on the degradation mechanism of the coating material: cross link or chain scission. In the second aging method, for the samples with mechanical reliability problems, we noted the problem was in the formularization of coating, where it was missing plasticizer in the primary coating and exceed in the secondary coating. This effect became internal polymer not adhered enough to the glass, and external one incapable to support the normal mechanical tensions of use of an optic fiber, causing low mechanical reliability. For the samples with problems of optical attenuation, the cause of the problem was the wrong preparation of secondary coating, evidenced by its high T_g value. Under a given temperature variation, tensions created for the difference of thermal expansion coefficient of two coatings forced traction at the interface, affecting the adhesion of primary coating to the glass surface, making the sample more susceptible to losses induced by microbending. In the third aging method, we note that optical power was not an effective factor to affect the mechanical resistance of the studied samples, however different composition coatings presented distinct degradation, varying from cross link to chain scission. This work intends to support the metric of optical network reliability study and develop a new method of evaluation of the degradation of optical fibers materials, suggesting an analysis methodology useful for the different compositions and use of optical fibers.

Key words: Optical fiber; mechanical and optical reliability; aging; coating degradation mechanism; surface water activity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. 1- Esquema de uma fibra óptica com duplo revestimento polimérico ¹	8
Figura 1. 2 - Refração da luz que passa do ar para o vidro ¹	9
Figura 1. 3- Reflexão total interna da luz ¹	10
Figura 1. 4 - Luz sendo transmitida na fibra óptica pelo fenômeno da reflexão total interna ²	11
Figura 1. 5 – Princípio da técnica MCVD.....	13
Figura 1. 6 – Esquema de fabricação da preforma.....	14
Figura 1. 7 – Esquema de uma torre de puxamento.	16
Figura 1. 8 – Gráfico do comportamento do volume específico em função da temperatura para materiais vítreos e cristalinos ³	17
Figura 1. 9 - Esquema da rede de sílica vítrea e estrutura tetraédrica de [SiO ₄] ⁴ . ..	19
Figura 1. 10 – Comparação entre a estrutura da: a) sílica cristalina e b) sílica vítrea.	20
Figura 1. 11 – Esquema de uma formação de um polímero.....	21
Figura 1. 12 – Reação esquemática da formação do poli-uretano acrilato.....	22
Figura 1. 13 - Superfície com um defeito elíptico, sob ação de uma tensão uniforme σ_a ¹⁶	29
Figura 1. 14 - Esquema de uma distribuição bimodal de tensões de ruptura [modificado de ³⁵]	35
Figura 2. 1 – Tipos de garras do ensaio de tração : a)polias ; b)garras pneumáticas; c)amostras coladas em etiquetas; d)amostra colocada dentro de um capilar de borracha ³⁵	43
Figura 2. 11 - Esquema do ensaio de flexão em dois pontos [modificado de ³⁵].	44

Figura 2. 1 - Deslocamento oscilatório de um polímero.	48
Figura 2. 2 - Espectro de FTIR típico de um revestimento poliuretano acrilato.	54
Figura 2. 3 - Princípio do ensaio de <i>In Situ Modulus</i> .	55
Figura 2. 4 – Gráfico característico obtido no ensaio de <i>In Situ Modulus</i> .	56
Figura 2. 5 - Princípio do ensaio de <i>Pullout</i> .	57
Figura 2. 6 - Esquema geral do equipamento de TGA.	59
Figura 2. 7 - Aumento de atenuação por microcurvatura ⁷⁵ .	61
Figura 2. 8 - Ação de tensão de compressão e de tração no revestimento, antes e após remoção do vidro.	63
Figura 2. 9 – <i>Lay out</i> do envelhecimento das fibras por potência.	66
Figura 2. 12 - Equipamento de DMTA usado para as análises.	68
Figura 2. 13 - Suporte utilizado para ensaios de fibras ópticas no equipamento de DMTA.	68
Figura 2. 14 - <i>Layout</i> do ensaio de medida de atenuação por microcurvaturas.	70
Figura 3. 1 - Distribuição de Weibull dos valores de tensão de ruptura das amostras ensaiadas: a) revestidas e b) decapadas.....	73
Figura 3. 2 - Resultados da análise DMTA: a) fator de perda e b) módulo de armazenamento.	76
Figura 3. 3 - Distribuição de Weibull dos valores de tensão de ruptura das amostras RA1: a) revestidas e b) decapadas.	84
Figura 3. 4 - Distribuição de Weibull dos valores de tensão de ruptura das amostras RC: a) revestidas e b) decapadas.....	85
Figura 3. 5 - Distribuição de Weibull dos valores de tensão de ruptura das amostras analisadas: a) revestidas e b) decapadas.	97

Figura 3. 5 - Distribuição de Weibull dos valores de tensão de ruptura das amostras ensaiadas: a) revestidas e b) decapadas.....	104
Figura 3. 6 - Perfil do revestimento após extração.	105
Figura 3. 7 - Corpo-de-prova após ensaio de determinação da força de adesão...	106
Figura 3. 8 - DMTA característico das amostras ensaiadas: a) CR e b) CP.....	107
Figura 3. 9 – Visualização das amostras: a)CR e b) CP com Microscópio eletrônico de varredura.....	110
Figura 3. 10 – Curvas de TGA das amostras CP.	111
Figura 3. 11 – Curvas de TGA das amostras CR.	112
Figura 3. 11 – Curvas de TGA das amostras ASA.	116
Figura 3. 12 – Curvas de TGA das amostras BCA.	117
Figura 3. 15 - Distribuição de Weibull dos valores de tensão de ruptura das amostras ensaiadas, revestidas e decapadas.	118
Figura 3. 16 - Gráfico da sensibilidade das amostras BCA, BSA e ASA em função da carga aplicada.	119
Figura 3. 17 - DMTA característico das amostras ensaiadas: a) ASA e c) BCA.....	121
Figura 3. 18 - Variação do coeficiente de expansão térmica (linhas cheias) em função da temperatura.	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 2. 1 – Amostras analisadas.....	64
Tabela 3. 1 - Resultados do ensaio de determinação da força de extração.	74
Tabela 3. 2 - Força de adesão da interface superfície vítrea - revestimento polimérico.....	75
Tabela 3. 3 - Módulo de elasticidade (E') do revestimento primário.	75
Tabela 3. 4 - Resultados da análise por DMTA (Tg = temperatura de transição vítrea).....	76
Tabela 3. 5 - Densidade relativa do grupo C=O em relação aos grupos C-H e C-C.	77
Tabela 3. 6 - Resultados do ensaio de determinação da força de extração.	86
Tabela 3. 7 - Força de adesão da interface superfície vítrea - revestimento polimérico.....	87
Tabela 3. 8 - Módulo de elasticidade (E') do revestimento primário.	88
Tabela 3. 9 - Resultados da análise por DMTA (Tg = temperatura de transição vítrea).....	89
Tabela 3. 10 - Densidade relativa do grupo C=O em relação aos grupos C-H e C-C.	90
Tabela 3. 11 - Resultados do ensaio de determinação da força de extração.	97
Tabela 3. 12 - Força de adesão da interface superfície vítrea - revestimento polimérico.....	98
Tabela 3. 13 - Módulo de elasticidade (E') do revestimento primário.	98

Tabela 3. 14 - Resultados da análise por DMTA (T_g = temperatura de transição vítrea).....	99
Tabela 3. 15 - Densidade relativa do grupo C=O em relação aos grupos C-H e C–C.	100
Tabela 3. 14 - Resultados do ensaio de determinação da força de extração.	104
Tabela 3. 15 - Força de adesão da interface superfície vítrea - revestimento polimérico.....	105
Tabela 3. 16 - Módulo de elasticidade (E') do revestimento primário.	106
Tabela 3. 17 - Resultados da análise por DMTA (T_g = temperatura de transição vítrea).....	108
Tabela 3. 18 - Densidade relativa do grupo C=O em relação aos grupos C-H e C–C.	108
Tabela 3. 19 - Teor de voláteis no revestimento das fibras (%).	112
Tabela 3. 21 – Resultados do ensaio de TGA.	117
Tabela 3. 23 - Resultados do ensaio de determinação da força de extração.	120
Tabela 3. 24 - Força de adesão da interface superfície vítrea - revestimento polimérico.....	120
Tabela 3. 25 - Módulo de elasticidade (E') do revestimento primário.	120
Tabela 3. 26 - Resultados da análise de DMTA (T_g = temperatura de transição vítrea).....	121
Tabela 3. 27 - Valores de T_g dos revestimentos das amostras analisadas ($^{\circ}\text{C}$).....	122
Tabela 3. 28 - Resultados das medidas de DEF e DIR (μm).	123

ÍNDICE

1.	APRESENTAÇÃO	1
----	--------------------	---

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO TEÓRICA E ESTADO DA ARTE

1.	HISTÓRICO	7
2.	ASPECTOS GERAIS DA FIBRA ÓPTICA	8
3.	FABRICAÇÃO DE FIBRAS ÓPTICAS	12
4.	MATERIAIS DA FIBRA ÓPTICA.....	17
5.	RESISTÊNCIA DAS FIBRAS ÓPTICAS	27
6.	POTÊNCIA NO GUIA DE ONDA.....	36
7.	CONCLUSÃO PARCIAL DO CAPÍTULO I	38

CAPÍTULO II – MATERIAIS E MÉTODOS

1.	INTRODUÇÃO.....	41
2.	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	43
3.	MATERIAIS	64
4.	MÉTODOS DE ENVELHECIMENTO.....	65

CAPÍTULO III – RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES

1.	ENVELHECIMENTO HIDRO-TÉRMICO 1 – FIBRAS COM REVESTIMENTO ACRILATO.....	73
2.	ENVELHECIMENTO HIDRO-TÉRMICO 2 – FIBRAS COM REVESTIMENTO DE CARBONO.....	84
3.	ENVELHECIMENTO POR PASSAGEM DE ALTA POTÊNCIA	96
4.	ENVELHECIMENTO EM CAMPO 1 – REDUÇÃO DA CONFIABILIDADE MECÂNICA	103
6.	DISCUSSÃO GERAL	126
7.	CONCLUSÕES.....	130
8.	TRABALHOS FUTUROS	131
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	132

1. Apresentação

Uma das vertentes mais sólidas no campo de telecomunicações e sistemas de transmissão de dados é a utilização de fibras ópticas para transportar informações, de maneira similar ao uso de fios elétricos ou ondas de rádio. Esse trabalho se inicia com uma breve introdução sobre fibras ópticas, seu histórico, teoria da propagação e dispersão da luz e a sua utilização em telecomunicações no Capítulo I.

Os cabos ópticos atuais utilizados em redes de longa distância têm uma estrutura com muitas fibras juntas. Para proteger a fibra das agressões do ambiente externo, eles são produzidos com a inserção de materiais que absorvem o impacto mecânico e químico do ambiente, como os géis de preenchimento e os cabos de alumínio, que são colocados no interior para dar sustentação e maior resistência, protegendo as fibras. Ainda no Capítulo I veremos a estrutura dos cabos de fibras ópticas e seus materiais constituintes.

Tecnologicamente, avanços significativos vêm sendo obtidos para suprir a demanda crescente de sistemas com alta velocidade e larga banda de transmissão, visando transportar mais informação mais rapidamente.

Existem várias técnicas que aumentam a capacidade de transmissão das redes. Uma delas é o uso da **multiplexação por divisão de comprimento de onda** (WDM – sigla de *wavelength division multiplexing*), onde diferentes sinais são codificados em guias ópticos com diferentes comprimentos de onda, sendo transmitidos simultaneamente em uma única fibra óptica. Quanto mais comprimentos de onda puderem ser inseridos em uma fibra, mais canais de comunicação estão disponíveis por fibra e maior é sua capacidade de transmissão. Deste modo, alterações podem ser esperadas no comportamento dos materiais da fibra óptica quando expostos a

situações de alta potência, uma vez que foram inicialmente projetados para suportar a passagem de alguns modos de transmissão. O princípio teórico dessa técnica será apresentado também no Capítulo I.

Outro aspecto importante no estudo das redes ópticas é a investigação da sua confiabilidade. A integridade das rotas ópticas depende da confiabilidade das fibras ópticas, constituída de duas componentes: a) a confiabilidade óptica e b) a confiabilidade mecânica.

A confiabilidade óptica deve garantir uma atenuação do sinal menor ou no máximo de 0,2 dB/km. A confiabilidade mecânica, por sua vez, deve ser tal que a vida útil de uma fibra seja em média de 30 anos ou mais. Para isso, a resistência mecânica da fibra deve ser muito alta (tensão de ruptura aproximadamente 5 a 6 GPa, com taxa de carregamento em torno de 1 GPa/s) e a fibra deve apresentar elevada resistência à fadiga estática, isto é, resistência ao crescimento de trincas superficiais na presença de água e tensão mecânica. Ainda no Capítulo I, trataremos da resistência mecânica das fibras ópticas, bem como os fatores que a afetam e os métodos de avaliá-la.

Tanto a confiabilidade óptica quanto a mecânica são afetadas pelas condições de fabricação das fibras e dos cabos ópticos e pelas condições de operação da rota. As condições de fabricação envolvem as matérias primas empregadas na fabricação do vidro e do revestimento das fibras, bem como o processo de fabricação escolhido. Já as condições de operação envolvem o ambiente da rota óptica e as tensões aplicadas nos cabos e nas fibras durante o lançamento e a vida útil dos cabos.

Matérias primas impuras e controle de processo inadequado podem resultar em: a) revestimento de alta permeabilidade à água e/ou frágil; e b) vidro com alta concentração de defeitos superficiais que, combinados com tensões elevadas

durante o lançamento dos cabos e o tempo de vida na rota, podem acarretar em elevadas perdas ópticas e decréscimo na vida útil das fibras.

No que diz respeito à contribuição dos materiais, um certo interesse surgiu nos últimos anos a respeito do papel do revestimento, pois este componente tem uma influência importante na resistência à fadiga e atenuação da fibra. O revestimento tem por finalidade proteger a fibra de vidro do ambiente externo, de perdas de sinal por microcurvaturas e da corrosão por tensão ou fadiga. Ele é aplicado tão logo a fibra é puxada e antes dela tocar qualquer superfície externa.

Os materiais usados como revestimento estão sujeitos a sofrer mudanças na sua estrutura quando submetidos a processos de envelhecimento, e essas mudanças se refletem nas suas propriedades físico-químicas e mecânicas. Esses efeitos são de extrema importância para o revestimento das fibras ópticas, pois de sua integridade depende a integridade da parte vítrea da fibra, que é o guia de onda. A degradação do meio ambiente vem pela variação térmica ou pela exposição do revestimento à ambientes adversos.

Para que seja avaliada a influência do material do revestimento em uma fibra óptica, é necessário que se entenda o mecanismo de degradação deste quando submetido a situações adversas. Existem vários parâmetros que podem descrever as condições de degradação de um revestimento, entre eles os módulos de perda e armazenamento (E' e E''), temperatura de transição vítrea (T_g), nível de reticulação (cura), etc. Para a determinação destes parâmetros muitas técnicas podem ser utilizadas, como DMTA, FTIR, TGA, DSC, etc. A descrição de cada um dos parâmetros e sua importância na determinação do mecanismo de degradação dos polímeros, bem como das técnicas utilizadas para a sua determinação serão apresentados no Capítulo II.

Embora o revestimento não contribua diretamente para a confiabilidade mecânica da fibra, pois seu módulo é cerca de 100 vezes menor que o do vidro de sílica, a sua degradação cria uma condição onde este material possibilita a exposição da superfície vítrea ao ambiente, causando redução da integridade óptica e mecânica do guia de onda. Para a avaliação da degradação desse material, o efeito do tempo é muito importante, pois se deseja garantir a extrapolação prática dos resultados para períodos de ao menos 20 anos. Então, se faz necessário um modelo de ensaio e cálculo que leve em consideração o comportamento mecânico dos materiais durante sua utilização, dependendo do ambiente que se encontram. Como é experimentalmente inviável que se faça medidas que durem 20 anos, em geral utiliza-se o envelhecimento acelerado das amostras e posterior análise de falhas. As técnicas de preparação dos corpos de prova, envelhecimento e caracterização dos materiais das amostras serão descritos no Capítulo II.

Embora as técnicas de caracterização utilizadas nesse trabalho já fossem bastante conhecidas para a análise de polímeros, elas tiveram de ser otimizadas para uso em fibras ópticas, de modo a fornecerem resultados satisfatórios que permitam a correlação entre defeitos dos componentes da fibra e variações na sua confiabilidade mecânica e óptica. Isso se deve à particularidade dessa análise, onde:

- a) a amostra se apresenta em dimensões reduzidas;
- b) o material a ser analisado está acoplado a outro (neste caso, o vidro)

Esse trabalho tem como objetivos avaliar a degradação dos revestimentos que compõem as fibras ópticas e as consequências das variações de seus aspectos físico-químicos nas propriedades mecânicas e ópticas das fibras, utilizando como base a combinação de técnicas conhecidas, que normalmente são utilizadas separadamente.

Este trabalho pretende dar suporte à métrica de confiabilidade da rede de comunicações ópticas através da coleta de dados experimentais e posterior definição de alguns indicadores de desempenho e confiabilidade. Em especial, pretende-se desenvolver uma nova metodologia de avaliação da degradação dos materiais das fibras ópticas, bem como sugerir um método de avaliação que seja abrangente às diversas condições de uso e de composição das amostras.

Como veremos no Capítulo III, essa avaliação é possível e pode ser realizada com sucesso em diversos tipos de fibras e de agressões ambientais sofridas por elas.

1. Histórico

O conceito fundamental de fibras ópticas como guia para transportar sinais luminosos contendo informação é conhecido há muito tempo. O fenômeno chamado reflexão total interna que pode confinar a luz dentro de um vidro ou outros materiais mais densos que o ar tem sido estudado desde o século XIX.

Em 1950, Brian O'Brien nos Estados Unidos e Harry Hopkins e Narinder Kapany na Inglaterra sugeriram o que nos levaria hoje à estrutura básica de uma fibra óptica. O conceito fundamental era criar uma fibra com duas camadas onde a luz seria conduzida na camada interna, o núcleo. A segunda camada, a casca, teria índice de refração menor que a primeira, e funcionaria então como um isolante, confinando a luz dentro do núcleo. Isso evitava que a luz, dentro da camada interna, tocasse qualquer coisa que tivesse índice de refração maior, permitindo que o sinal escapasse.

Em 1966, Charles K. Kao e George Hockham do Standard Laboratories (Inglaterra), publicaram uma análise teórica que indicava a sílica como um bom material para a fabricação de fibras de vidro para transportar sinais luminosos. Em 1970, a Corning Glass Works (atualmente Corning Inc.) começou a fabricar comercialmente as fibras de sílica com baixa perda, utilizando o laser diodo, como uma fonte de luz coerente para a utilização em fibras ópticas para telecomunicações.

2. Aspectos Gerais da Fibra Óptica

2.1 Definição

Uma fibra óptica é um guia de onda constituída de um núcleo e uma casca, ambos vítreos. O índice de refração η_1 do núcleo deve ser maior que o índice de refração η_2 da casca, a fim de que o sinal óptico fique confinado dentro da fibra, como será detalhado mais adiante. A diferença entre os índices de refração não precisa ser muito grande, em geral fica em torno de 1%.

Por fora, a fibra é envolta por uma camada dupla polimérica, normalmente com raio de $62,5\mu\text{m}$, destinada a protegê-la das agressões do ambiente externo, principalmente a umidade (Figura 1. 1).

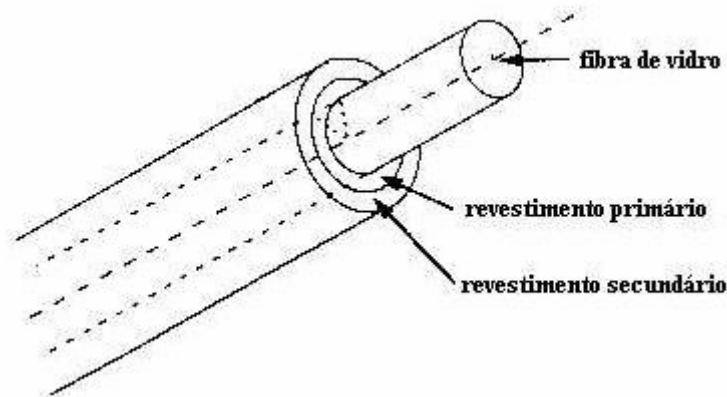


Figura 1. 1- Esquema de uma fibra óptica com duplo revestimento polimérico ¹.

A propagação da luz em uma fibra óptica se dá pelo fenômeno de **reflexão total interna** no núcleo.

2.2 Propagação do sinal

A medida mais importante dos materiais transparentes é seu índice de refração (η), que é definido como a razão entre a velocidade da luz no vácuo e a velocidade da luz no material:

$$\eta = \frac{c_{vac}}{c_{mat}} \quad (\text{equação 1. 1})$$

A luz sempre viaja mais rapidamente no vácuo que em outros ambientes, devido à inexistência de partículas, então o índice de refração dos materiais será sempre maior que 1,0. Quanto maior for o índice, mais opticamente denso é o material.

Em um meio uniforme, onde o índice é constante, a luz viaja em linhas retas. Quando o meio é não uniforme, devido a uma variação de composição ou uma descontinuidade, a luz sofre reflexão ou refração. O mesmo acontece quando a luz passa pela superfície entre dois materiais uniformes com índices de refração diferentes: há um desvio na sua trajetória (como por exemplo, quando a luz passa do ar para o vidro (Figura 1. 2)).

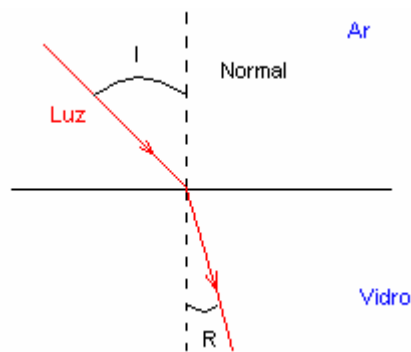


Figura 1. 2 - Refração da luz que passa do ar para o vidro ¹.

Devido à diferença de índice de refração entre os dois meios, a velocidade do feixe é alterada, variando o comprimento de onda e causando seu desvio. O feixe é, portanto, dividido em dois raios: um refratado (transmitido) e um refletido. O ângulo com o qual a luz atinge a interface entre os meios e a diferença de índice de refração entre eles é o que determina a quantidade de luz que será refletida/refratada e a intensidade do desvio do feixe.

A relação entre os ângulos de incidência e de refração é dada pela Lei de Snell:

$$\eta_i \text{ sen } I = \eta_r \text{ sen } R \quad (\text{equação 1. 2})$$

onde n_i e i são o índice de refração do meio inicial e o ângulo de incidência da luz na superfície; e n_r e R são o índice de refração do meio para o qual a luz passa e o ângulo de refração, respectivamente.

De acordo com a lei de Snell, o ângulo da refração é sempre igual ao de incidência, portanto, à medida que o ângulo de incidência aumenta, o ângulo de refração aumenta também. Há um ângulo de incidência para o qual o ângulo de refração será de 90° , e o raio refratado emerge paralelo à interface entre os meios e a luz não poderá sair do meio. Ou seja, há um ângulo crítico para a refração, e acima dele, a luz ficaria presa no meio, que é conhecido como **ângulo crítico** (Figura 1. 3).

Se o ângulo de incidência for maior que o ângulo crítico, não haverá transmissão no segundo meio, em vez disso, toda luz será refletida de volta para o meio de incidência (Figura 1. 3). Este fenômeno é conhecido como **reflexão total interna**.

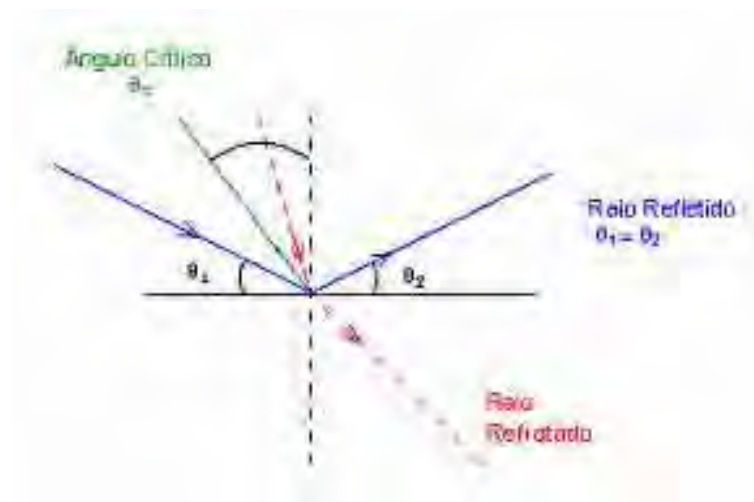


Figura 1. 3- Reflexão total interna da luz ¹.

É esse fenômeno que faz com que a luz fique confinada dentro das fibras ópticas; e como o ângulo de reflexão é sempre igual ao ângulo de incidência, a luz continuará a ser totalmente refletida até a outra extremidade da fibra (Figura 1. 4).

É para que essa condição se realize que se faz necessário que o núcleo tenha índice de refração maior que o da casca.

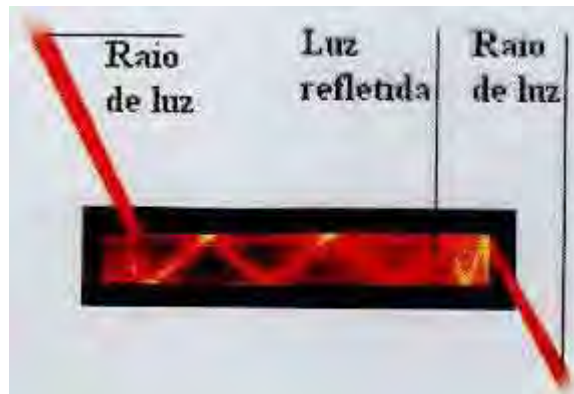


Figura 1.4 - Luz sendo transmitida na fibra óptica pelo fenômeno da reflexão total interna ².

Para que a o sinal seja transportado dentro da fibra, o ângulo de incidência da onda deve ser tal que seja possível o fenômeno da reflexão total interna. Há, portanto, um limite de aceitação, um ângulo máximo ao qual os raios que entram na fibra ficam confinados em seu núcleo. Esse limite se chama **abertura numérica**, e para a luz vinda do ar, entrando na fibra, é dada por:

$$NA = (\eta_0^2 - \eta_1^2)^{1/2} \quad (\text{equação 1.3})$$

onde η_0 é o índice de refração do núcleo e η_1 , o índice de refração da casca.

2.3 Tipos de fibras

As fibras ópticas não são todas iguais. Cada tipo é feito de uma maneira para atender necessidades diferentes, e com o passar dos anos elas vêm sendo modificadas para suprir as exigências do avanço tecnológico. Elas podem ser classificadas de acordo com os seguintes critérios:

1. **material de que são feitas** - o material é selecionado de acordo com as diferentes aplicações e requerimentos. A fibra de vidro é a mais usual, composta de sílica ou quartzo fundido, é extremamente pura, e a adição de impurezas

específicas na matriz vítrea pode modificar o índice de refração e melhorar as propriedades do guia.

2. **perfil de índice de refração do núcleo** - em índice degrau e índice gradual, dependendo do perfil de mudança de índice de refração entre casca e núcleo
3. **propagação da luz no núcleo** – modo é um conceito físico que descreve como uma onda eletromagnética se propaga em um meio, corresponde à distribuição de energia dentro da área seccional da fibra, que pode ser monomodo (propagação em um único modo) ou multimodo (propagação em diversos modos)

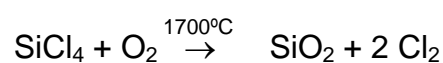
3. Fabricação de Fibras Ópticas

Os dois cilindros concêntricos de sílica que compõem as fibras ópticas poderiam ser fabricados diretamente pela fusão da sílica, mas é difícil conseguir fibras homogêneas e de alta pureza por esse método.

A fabricação da fibra se faz a partir de uma pré-forma, cuja geometria deve seguir perfeitamente o perfil de diâmetro e de índice de refração do núcleo e da casca, como descrito a seguir.

3.1 Preparação da pré-forma

Existem muitos métodos de fabricação de pré-forma, mas todos se baseiam no princípio da deposição química em fase de vapor, que permite obter sílica de alta pureza. Em todos esses métodos, um cloreto em forma de vapor é oxidado ou hidrolisado e depositado sobre um substrato, para se obter um material o mais puro possível, de acordo com a reação:



A técnica mais correntemente utilizada para essa reação é a deposição química modificada em fase de vapor (MCVD – Modified Chemical Vapor Deposition - Figura 1.5).

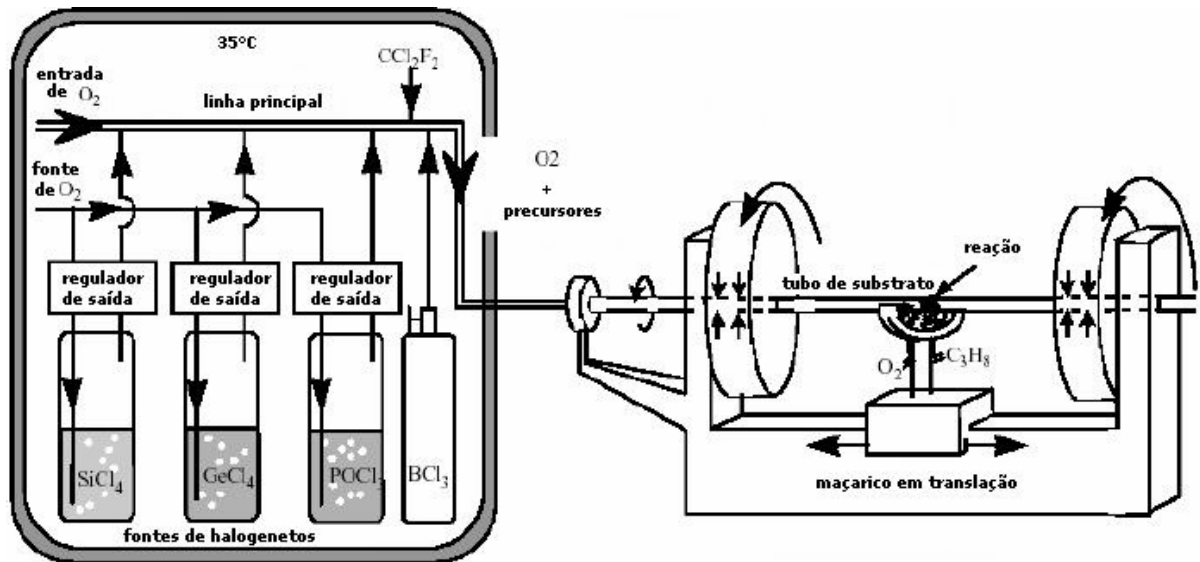


Figura 1.5 – Princípio da técnica MCVD.

Por esse método, o substrato é um cilindro oco de sílica pura. Esse tubo servirá para que sejam passados os vapores que fazem parte da reação química que formará o vidro. Ele é colocado horizontalmente e é submetido a uma rotação em torno de seu eixo longitudinal durante toda a deposição, a fim de se obter um depósito uniforme. Os gases que reagirão, chamados precursores, são injetados em uma das extremidades do tubo, e os produtos e dejetos da reação são recolhidos pelo outro lado (Figura 1.6).

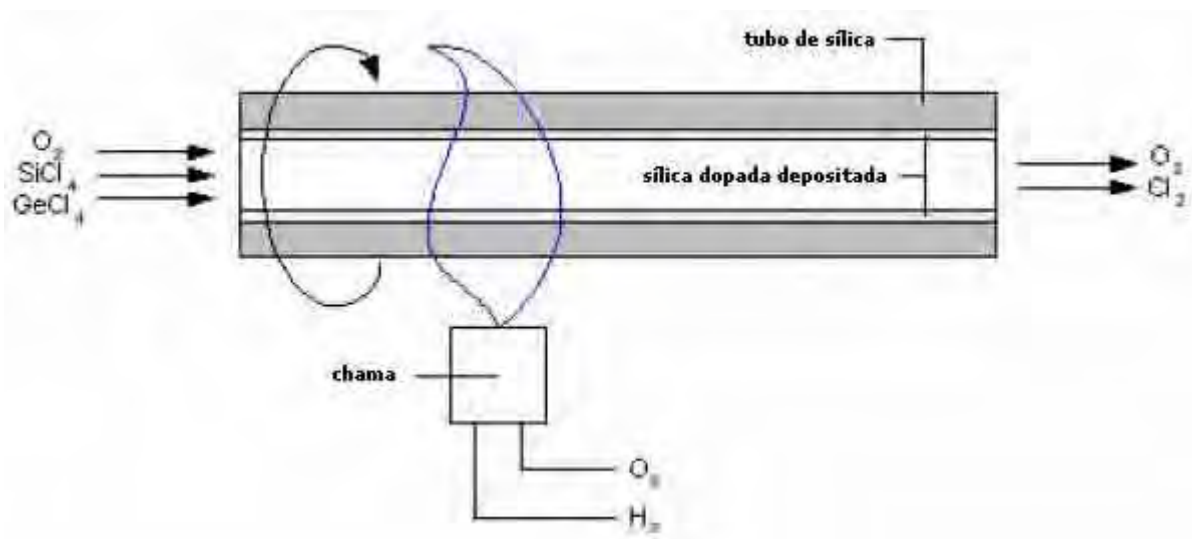


Figura 1.6 – Esquema de fabricação da preforma.

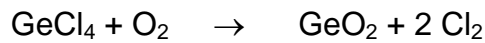
A reação descrita ocorre pela inserção de cloreto de silício (SiCl_4) e oxigênio (O_2), produzindo um pó branco fino de sílica não consolidada e cloreto gasoso que será descartado.

O processo é completado pela deposição de uma nova camada de sílica no interior do tubo. Essa camada será ainda mais pura e de melhor qualidade que a utilizada para o substrato, que servirá para se obter uma superfície bem lisa sobre a qual material formador do núcleo da fibra será depositado.

A fim de se obter um vidro transparente, o tubo é aquecido com ajuda de uma chama alimentada por oxigênio e hidrogênio que se movimenta ao longo do tubo. O calor permite que a reação química ocorra, e que a camada fina de pó se vitrifique, produzindo um filme homogêneo de vidro transparente de alta qualidade. A camada de sílica produzida desse modo tem índice de refração de 1,45.

Uma vez que a casca está formada, resta fabricar o núcleo da fibra no espaço restante. O núcleo é também constituído de sílica, porém, como ele deve ter um índice de refração mais alto que a casca, é necessária a adição de um dopante. Para aumentar o índice da sílica, habitualmente se utiliza uma leve concentração de

cloreto de germânio (GeCl_4) aos gases precursores. A oxidação desse gás produz o óxido de germânio, de acordo com a reação seguinte:



O óxido de germânio puro tem um índice de refração de 1,60. Uma vez que uma concentração $[C]$ de GeO_2 é adicionada à sílica, o vidro obtido tem um índice de refração de:

$$n = \sqrt{n_{\text{SiO}_2}^2 + [C](n_{\text{GeO}_2}^2 - n_{\text{SiO}_2}^2)} \quad \text{Equação 1. 4}$$

Deste modo, para obter um vidro cujo índice de refração é 1,46, é suficiente uma concentração de GeO_2 de 6,3%.

Outros dopantes podem ser adicionados à sílica, como o flúor, que diminui o índice de refração, ou o óxido de fósforo (P_2O_5), que o aumenta ligeiramente. Este último é utilizado para reduzir a viscosidade da sílica, promovendo uma distribuição mais uniforme dos dopantes e possibilitando que a temperatura de depósito possa ser diminuída, reduzindo as chances da pré-forma ser deformada pelo calor.

Quando o número necessário de camadas sucessivas depositadas é alcançado (normalmente de 30 a 100) começa o fenômeno de retração. Esta operação consiste em aquecer a superfície do tubo, até 2000°C o que permite, sob a ação de tensões superficiais, reduzir seu diâmetro até se fechar completamente, formando uma barra, que chamamos de pré-forma. Essa barra é perfeitamente transparente e possui uma estrutura geométrica parecida com a fibra que se deseja fabricar. Depois disso, a pré-forma vai para o processo de fibragem.

1. Puxamento (fibragem)

O puxamento, ou fibragem, consiste em, sob ação do calor, fazer com que a pré-forma tome a forma de uma fibra de vidro de $125 \mu\text{m}$ de diâmetro, mantendo as

relações de índice de refração e razão de diâmetro do núcleo/casca. Esta operação é realizada em uma torre de puxamento (Figura 1. 7).

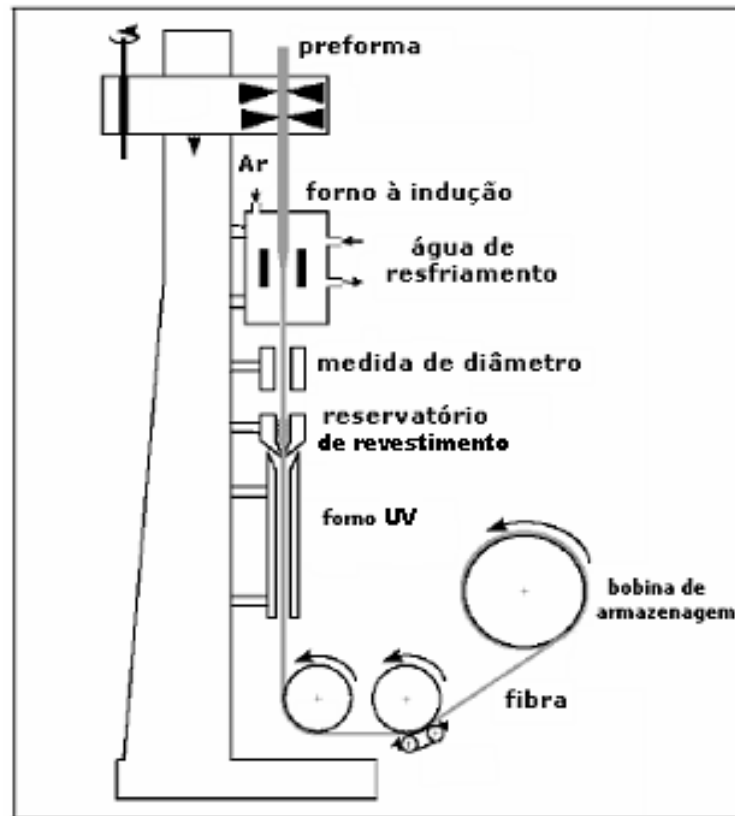


Figura 1. 7 – Esquema de uma torre de puxamento.

O puxamento começa pelo aquecimento da pré-forma até a temperatura de amolecimento da sílica ($\sim 2000^{\circ}\text{C}$). Nessa temperatura, pela ação da gravidade, a pré-forma se torna um fio, e passa por um controlador de diâmetro.

Após a saída do forno, o fio passa por um aplicador de revestimento, para que ela seja envolta pela camada dupla aplicada concentricamente, completada por radiação ultravioleta. A viscosidade das resinas utilizadas varia muito com a temperatura e é necessário o resfriamento da fibra antes da aplicação do revestimento. Por isso, é crucial, de acordo com a velocidade do puxamento, que se

mantenha uma distância mínima entre o forno e o dispositivo de aplicação do polímero.

4. Materiais da fibra óptica

4.1 A sílica vítrea

Um vidro pode ser definido como um sólido não cristalino que apresenta o fenômeno da transição vítrea. O estado físico correspondente é chamado estado vítreo. A transição vítrea ocorre na ausência do processo de cristalização, e o vidro é considerado um líquido super resfriado.

A maneira convencional de se produzir um vidro consiste em resfriar um líquido suficientemente rápido para que a cristalização não tenha tempo de acontecer. Para o melhor entendimento desse fenômeno, é interessante seguir a evolução de uma variável termodinâmica, como a entalpia ou o volume, em função da temperatura. A Figura 1. 8 representa a evolução do volume em função da temperatura para um vidro e para um sólido cristalino ³.

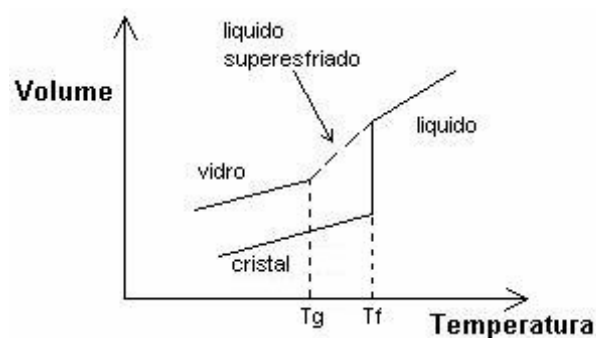


Figura 1. 8 – Gráfico do comportamento do volume específico em função da temperatura para materiais vítreos e cristalinos ³.

Uma vez que o líquido é resfriado, se observa em geral uma contração do seu volume. Quando se chega no ponto de solidificação (ou fusão), T_f , dois fenômenos podem ser observados:

- se a velocidade de resfriamento for baixa, o líquido se cristalizará, e com isso haverá uma mudança abrupta do volume (geralmente uma contração). Se a temperatura continuar a diminuir, o sólido cristalino se contrairá novamente, e a inclinação da curva do cristal muda, sendo inferior àquela do líquido inicial. Isso ocorre porque o coeficiente de dilatação do cristal é menor que o do líquido.
- se a velocidade de resfriamento for alta, na temperatura de fusão não ocorrerá cristalização, e o volume continuará a decrescer de acordo com a inclinação da curva do líquido (sem descontinuidade da velocidade de contração do volume), até a temperatura de transição vítrea, T_g , onde a inclinação da curva diminuirá para se aproximar àquela da curva do sólido cristalino. Essa mudança da inclinação marca a passagem do líquido super-fundido ao vidro, e a existência dessa temperatura diferencia o vidro dos sólidos amorfos usuais. A viscosidade do líquido decresce continuamente à medida que a temperatura abaixa. A passagem pela T_g corresponde à uma viscosidade de cerca de 1 Kpoise. Ao contrário da T_f , o valor de T_g varia com a velocidade de resfriamento do líquido. Assim, normalmente se fala em um intervalo de temperatura de transição vítrea. No caso da sílica vítrea, esse intervalo está compreendido entre 1100 e 1250°C.

O vidro de sílica é constituído de uma cadeia de estruturas tetraédricas $[Si-O_4]$ ligadas entre si pelos seus vértices. O átomo de silício se encontra no centro de um tetraedro de átomos de oxigênio (Figura 1. 9). Cada oxigênio está ligado a dois

átomos de silício, permitindo a interconexão entre as unidades estruturais de SiO_4 adjacentes.

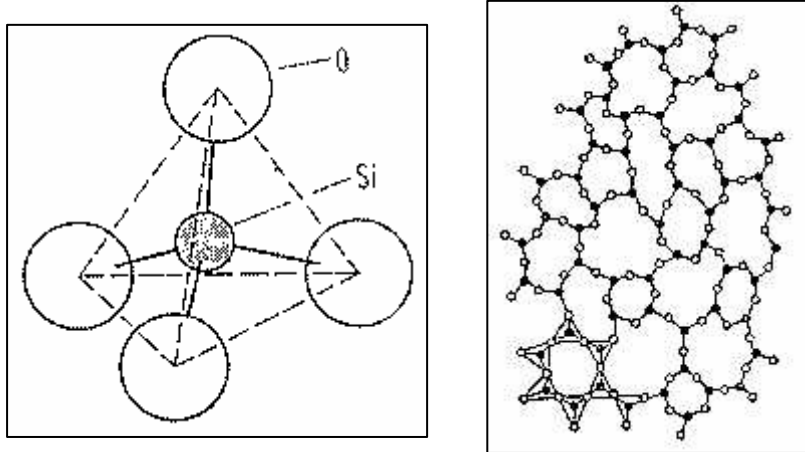
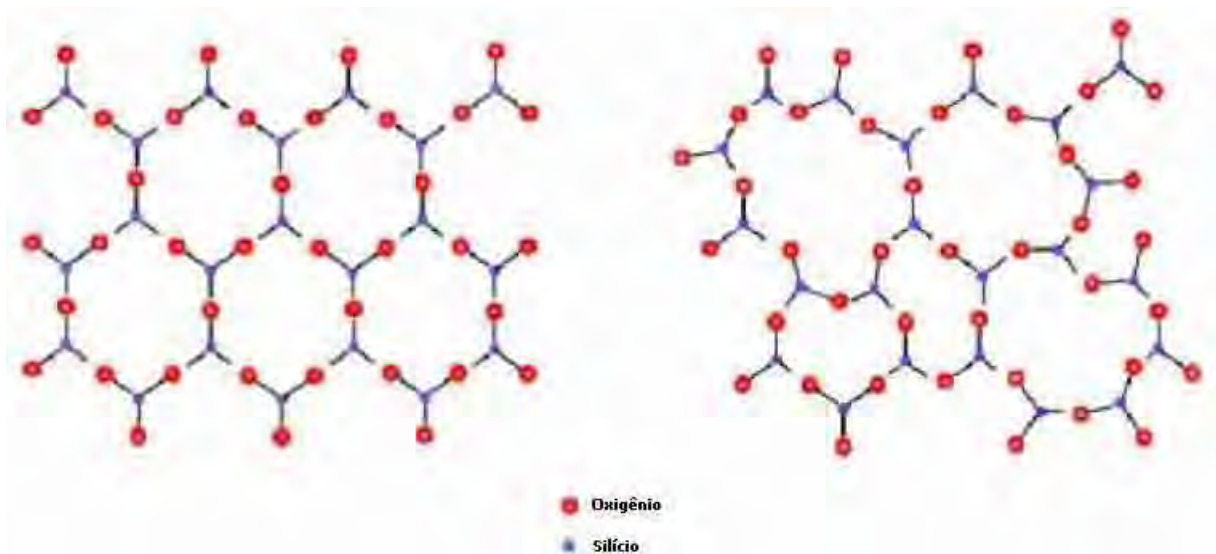


Figura 1. 9 - Esquema da rede de sílica vítrea e estrutura tetraédrica de $[\text{SiO}_4]^{4-}$.

Apesar da não periodicidade da rede, a distância interatômica de Si-O e O-O respeita uma distância média igual a $1,61 \pm 0,01 \text{ \AA}$ e $2,63 \pm 0,01 \text{ \AA}$ respectivamente, e o ângulo médio de O-Si-O no tetraedro é de $109,7 \pm 0,4^\circ$. Assim, a primeira esfera de coordenação do silício presente na sílica vítrea é praticamente idêntica àsquelas presentes nas fases cristalinas da sílica como o quartzo ou a cristobalita. A estrutura se afasta do estado cristalino a partir da décima esfera de coordenação. Na realidade, a desordem estrutural da sílica vítrea é causada principalmente pela variação do ângulo Si-O-Si que se faz pela desordem causada nos tetraedros (Figura 1. 10). A sílica vítrea é caracterizada por um ângulo médio de 144° , conforme definido por Mozzi e Warren ⁵, formando anéis constituídos de átomos de silício ligados entre si em ponte. Esses anéis têm dimensão variável, contendo de 3 a 9 tetraedros ⁶.



(a)

(b)

Figura 1. 10 – Comparação entre a estrutura da: a) sílica cristalina e b) sílica vítrea.

4.2 Revestimento

A aplicação de uma camada de revestimento é vital para a fibra, uma vez que ela irá proteger o vidro das agressões externas. O revestimento desempenha um papel importante na resistência à fadiga mecânica e para evitar atenuação de sinal nas fibras ópticas. Deve ser aplicado tão logo a fibra é puxada, antes dela tocar qualquer superfície.

Diferentes tipos de revestimentos podem ser aplicados sobre a fibra, dependendo da aplicação à qual ela será submetida. Em geral, se distinguem três tipos de revestimento: poliméricos, metálicos ou cerâmicos.

4.2.1 Revestimentos poliméricos (orgânicos ou inorgânicos)

Desde o início da fabricação das fibras ópticas, os revestimentos têm sido usados amplamente. Óleos de silicone, Kyner, acetato de vinil-etileno, borracha de polibutadieno e epóxi-acrilato foram bastante empregados nas fibras de telecomunicações.

A maior parte das fibras de telecomunicações são revestidas por uma camada dupla de revestimento aplicada pelo processo de *dip coating*, composta por:

- um polímero interno (primário) que fica em contato direto com a casca da fibra, de baixo módulo de elasticidade, que protege o guia de onda contra as perdas de sinal causadas por microcurvaturas e difusão da água;
- um polímero externo (secundário) de alto módulo de elasticidade, que tem como função proteger a fibra de danos mecânicos e atuar como barreira contra a água.

O termo **polímero** designa grandes moléculas (macromoléculas) constituídas pela repetição de unidades estruturais. É uma cadeia longa e repetitiva de átomos, formados pela ligação de várias moléculas idênticas (Figura 1. 11). Em sua grande maioria são orgânicos, mas existem também vários inorgânicos, como as siliconas, que alternam em sua rede principal átomos de silício e oxigênio.

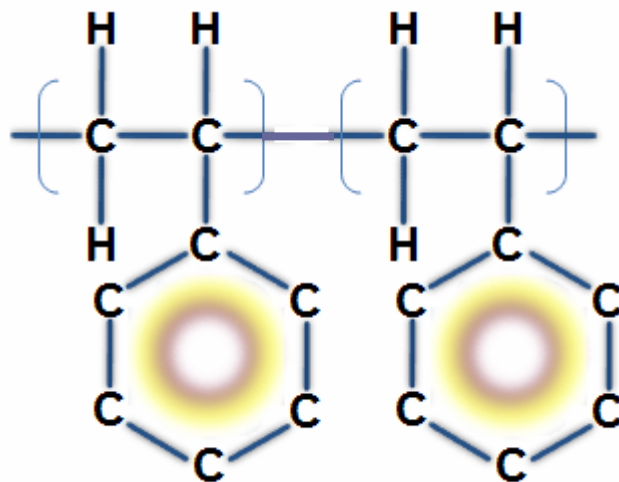


Figura 1. 11 – Esquema de uma formação de um polímero

O processo de formação dos polímeros é chamado **polimerização**⁷. Trata-se do conjunto de reações químicas intermoleculares, segundo ao qual as moléculas dos monômeros se unem umas às outras por ligações covalentes, formando os polímeros, num processo que chamamos de formação de **ligações cruzadas**.

Os revestimentos poli-uretano acrilato são os mais frequentemente utilizados devido à sua velocidade de aplicação e versatilidade. Em telecomunicações são os mais largamente utilizados por promoverem uma boa proteção frente às agressões mecânicas externas, além de apresentar uma certa permeabilidade à água, desempenhando o papel de barreira contra a difusão.

O estudo dos revestimentos para aplicações em fibras ópticas segue a tendência de reduzir as emissões de componentes orgânicos voláteis (VOC) durante o processo de secagem. Entre os sistemas potenciais usados para chegar nesse objetivo, revestimentos industriais foto-curáveis por luz ultra violeta são os mais considerados.

A maior parte dos polímeros orgânicos comerciais passa por reações de radiação de luz ultravioleta (UV), pois possuem grupos cromóforos (regulares ou impurezas) capazes de absorver a luz UV. Uma vez que o espectro da luz solar que penetra na atmosfera contém uma porção de luz UV, é importante que os polímeros de utilização externa passem por esse tipo de tratamento prévio. Além disso, essa exposição à radiação é na maioria das vezes útil para os polímeros, pois resulta em maior resistência mecânica.

Isso significa dizer que polímeros com taxas muito baixas de radiação UV podem ser menos resistentes em campo do que o esperado, e, no caso das fibras ópticas, fornecer menor proteção mecânica ao vidro do que o necessário.

Porém, a sobre-exposição do material polimérico à radiação ultravioleta, seja durante seu processamento ou durante sua utilização, também pode causar a sua **degradação**.

O termo degradação é usado para indicar mudanças nas propriedades físicas das macromoléculas causadas por reações químicas que envolvem quebra das cadeias ou ligações cruzadas em excesso. A degradação pode ser de muitos tipos ⁸:

- Química – quando o processo ocorre unicamente pela ação de interferentes químicos (ácidos, bases, solventes, gases reativos, etc.). Esse tipo de degradação ocorre normalmente apenas em temperaturas elevadas, devido a alta energia de ativação necessária para essas reações.
- Térmica – é quando em altas temperaturas o polímero passa por transformações químicas sem a influência de nenhum outro composto. É muito difícil diferenciar entre a degradação térmica e a termo-química, pois raramente os polímeros são materiais completamente “puros”. As impurezas e os aditivos podem reagir com a matriz polimérica em altas temperaturas.
- Biológica – refere-se aos ataques de microorganismos, que produzem uma grande variedade de enzimas que são capazes de reagir com os polímeros sintéticos ou naturais. Na realidade, o ataque enzimático é um processo químico que é induzido por microorganismos a fim de obter alimentação, que nesse caso é o carbono.
- Mecânica – trata-se de efeitos macroscópicos que se dão sob a influência de tensão mecânica externa. As forças mecânicas aplicadas em um polímero resultam em quebras das ligações da cadeia principal.
- Induzida por luz ou fotodegradação – significa mudanças físicas e químicas causadas por radiação de luz ultravioleta ou visível em polímeros.

- Induzida por radiação de alta energia de radiação eletromagnética (raios x e raios gama) ou radiação de partículas (raios alfa, elétrons acelerados, nêutrons, produtos de fissão nuclear)

Neste trabalho serão focadas a degradação termo-oxidativa (em presença de calor e ambiente com oxigênio) e a fotodegradação.

4.2.2 Revestimentos metálicos

Os metais ou ligas metálicas de baixo ponto de fusão como alumínio, estanho, antimônio, chumbo, ouro ou cobre podem ser utilizados para revestir as fibras ópticas^{9, 10}. Os revestimentos metálicos conferem melhor proteção frente à umidade exterior¹¹ e apresentam altos valores de resistência mecânica, próximos ao teórico para sílica pura.

O revestimento é geralmente aplicado em linha na torre de fibragem fazendo a fibra passar por um reservatório contendo o metal fundido. Os revestimentos metálicos são bastante herméticos. Suas principais vantagens são:

- Aplicações a altíssimas temperaturas
- Herméticos à umidade
- Maior resistência

Arridge e Heywood^a (1967 apud BISWAS) foram os primeiros a demonstrar a deposição de um revestimento metálico sobre a fibra de sílica pelo uso de um processo de resfriamento. Neste processo, a fibra passa por um banho de metal ou liga fundidos e depois é rapidamente resfriada. Esse processo pode ser usado para revestir fibras com alumínio, estanho, zinco, índio, chumbo ou ouro.

^a ARRIDGE, R., HEYWOOD, D. *Brit. J. Appl. Phys.* **18** 447 (1967)

Outros métodos para deposição metálica na fibra são usados, como magnetron sputtering, deposição de íon plasma, deposição a vapor e dip-coating em líquidos organometálicos. Porém, esse tipo de revestimento é de difícil aplicação uniforme em longos comprimentos de fibra, e perdas de sinal por microcurvatura podem surgir pela variação e diferença no coeficiente de expansão térmica das camadas^b (BECKER; HUTTINGER, 1998 apud TAYLOR *et al.*, 2004, p. 131¹²).

4.2.3 Revestimentos cerâmicos/amorfos

Como já citado, embora largamente utilizados, os revestimentos poliméricos são susceptíveis à fadiga e não são totalmente herméticos como barreira à água e umidade. Para resolver esse problema, são estudados revestimentos cerâmicos ou amorfos, aplicados pela deposição a vapor que possibilita a aplicação de um filme bem fino (cerca de 1 μm), com uma camada de um revestimento polimérico em seguida. Essa classe de revestimentos tem alta resistência à fadiga mecânica.

Recentemente, alguns trabalhos investigaram o carbono amorfo como revestimento de fibras ópticas. A resistência média encontrada nesse caso é de 4 a 5 kgf^2 , pouco menor que as fibras de revestimento polimérico, que é esperada ¹³ 6 kgf^2 mas que pode ser controlada pela espessura do filme.

Revestimentos de carbono se mostram promissores devido à sua estrutura amorfa, isenta de contornos de grãos. Quando depositados em camadas finas (20 μm) por CVD (chemical vapor deposition) apresentam excelentes propriedades herméticas, e estudos^c (BRÜGGERT; HÜTTINGER, 1999 apud TAYLOR *et al.* 2004, p. 131¹²) reportam que o coeficiente de difusão para o hidrogênio nesse material é de $2 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$, seis ordens de grandeza menores que no vidro de sílica. Além

^b BECKER, A., HÜTTINGER, K. J., *Carbon* **36** 177-199 (1998)

disso, eles são facilmente aplicados, e essas vantagens fazem com esse material seja uma excelente alternativa aplicação para fibras em ambientes severos.

A limitação corrente envolve a relação entre os parâmetros de deposição e as propriedades dos filmes. Pequenas variações nas condições de deposição levam a mudanças drásticas na taxa de crescimento do filme, na microestrutura do carbono ou suas propriedades mecânicas^b. As propriedades de hermeticidade são relacionadas com o tamanho das partículas no plano e com a separação atômica para um grupo de microestruturas do carbono.

5. Resistência das fibras ópticas

As tensões a que uma fibra está submetida em campo podem ser divididas em tensão de tração, torção e flexão (curvatura).

A tração ocorre quando a fibra é forçada axialmente, durante a fabricação ou instalação. Apesar da resistência à tração de uma fibra de vidro ser ligeiramente menor que de um cabo de metal (14 GPa para as fibras e 20 GPa para os metais), quando é submetida a uma tensão, ela não tem deformação plástica como os metais. Além disso, a superfície das fibras é repleta de pequenos defeitos e trincas, distribuídos aleatoriamente, fazendo com que a sua resistência seja diminuída. De fato, as resistências encontradas para fibras ópticas comerciais são em torno de 5,5 GPa¹⁴.

A tensão de torção pode ocorrer durante o processo de instalação ou durante a vida útil do guia de onda como resultado de expansão ou contração térmicas. A resistência da fibra a esse tipo de tensão é muito baixa.

^o BRÜGGERT, M., HU, Z., HÜTTINGER, K. J., *Carbon* **37** 2021-30 (1999)

A flexão ocorre quando a fibra é submetida a um raio de curvatura, quando, por exemplo, o cabo percorre um caminho onde há uma mudança de direção, ou é curvado durante a instalação para entrar no duto de passagem.

Normalmente em campo a fibra sofre, sobretudo, as tensões de tração e flexão, uma vez que ela deve ser projetada para suportar as condições de temperatura às quais será submetida sem sofrer variações devidas ao calor.

5.1 O mecanismo de ruptura das fibras

A resistência dos materiais à ruptura pode ser caracterizada por sua **resistência coesiva**.

Resistência coesiva teórica de um material é a tensão na qual ele rompe quando é livre de defeitos, e depende das forças de ligação entre os átomos da estrutura. Ela foi definida por OROWAN^d (1949 apud EVANNO, 1999⁵) como sendo:

$$\sigma_{th} = \left(\frac{E \cdot \gamma}{d_0} \right)^{1/2} \quad (\text{equação 1. 5})$$

onde : E : módulo de Young (Pa)

2γ : energia necessária para separar dois planos atômicos do material (J)

d_0 : distância entre dois planos atômicos em equilíbrio (m)

No caso das fibras ópticas, a resistência mecânica é muito dependente da resistência da sílica, por esse ser o material mais rígido do conjunto que forma o guia de onda.

Para a sílica vítrea, a resistência coesiva teórica é estimada em torno de 20 GPa, mas experimentalmente esse valor elevado não é observado. De fato as fibras atuais

^d OROWAN E., *Rep. Prog. Physics* **12** 48-55 (1949)

apresentam uma resistência mecânica de tração de aproximadamente 5 a 6 GPa, em condições normais de utilização. Essa diferença de valores foi explicada pela primeira vez por Griffith, em 1920 ¹⁵.

O estudo sugeriu a existência de micro fissuras na superfície do vidro, que agem como concentradores de tensão, como mostrado na Figura 1. 13.

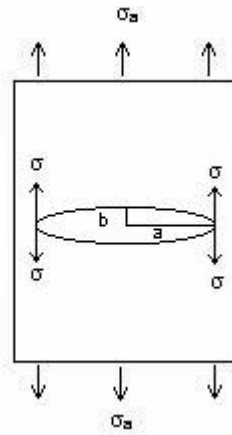


Figura 1. 13 - Superfície com um defeito elíptico, sob ação de uma tensão uniforme σ_a ¹⁶.

A teoria de Griffith reforça a idéia que a fragilidade dos vidros em geral é devida ao fato de que as fissuras tendem a redistribuir o campo das tensões internas, e a ruptura ocorre quando essas tensões atingem um valor crítico.

Para explicar a tendência destes materiais à fratura, Evans e Hutchinson ¹⁷ sugeriram que existe uma relação entre a velocidade de crescimento de trincas e o fator de intensidade de tensão KI :

$$V = AK_i^n \quad (\text{equação 1. 6})$$

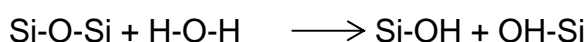
Sendo V , a velocidade de crescimento das trincas; e A e n , constantes relacionadas com a geometria e o material da amostra.

Porém, observamos que esse comportamento “teórico” só acontece quando a amostra está no vácuo. Isto porque o ambiente (mais precisamente as variações de

umidade e temperatura que ele proporciona) influi no crescimento das trincas da fibra.

A presença de vapor d'água do ambiente se manifesta por uma propagação lenta das fissuras, mesmo que sem tensão. Os pequenos defeitos da fibra, mesmo que ela esteja submetida a uma tensão bem abaixo do seu limite, podem evoluir e causar a fratura da fibra. Esse crescimento das trincas na ausência de qualquer tipo de tensão é o chamado crescimento sub-crítico de trincas, ou fadiga ¹⁸, e é visto como um processo de corrosão.

Para o vidro de sílica, a propagação das fissuras (ou corrosão) resulta da ruptura das ligações Si-O da rede vítrea pelas moléculas de água, segundo a reação:



Uma vez que este fenômeno pode causar a ruptura da fibra, a fadiga (ou crescimento sub-crítico de trincas) é um fator muito importante no estudo da confiabilidade mecânica das fibras, e tem sido exaustivamente estudado. E deste modo, é vital controlar a atividade do ambiente na degradação das propriedades físico-químicas e mecânicas dos materiais da fibra óptica.

5.2 Os fatores que afetam a resistência das fibras

O método mais comum de determinação da resistência mecânica de uma fibra é pela medida de sua tensão de ruptura, ou seja, a tensão na qual os defeitos da superfície e interior da amostra crescem a tal ponto que provocam a ruptura da fibra, resultando na completa perda de transmissão óptica. Porém, existem vários fatores que influenciam na resistência mecânica da fibra, e diretamente no valor de sua tensão de ruptura. Esses fatores podem ser externos (temperatura, umidade, ambiente drástico, etc.) ou estarem na própria fibra.

Durante a fabricação, manuseio, instalação ou conexões, defeitos podem ser introduzidos na estrutura ou superfície da fibra, que causarão a degradação principalmente da sua resistência mecânica ¹⁹. Entre os fatores que desempenham este papel, os mais importantes são:

1. variação de diâmetro ao longo da fibra;
2. tensões residuais originadas pela fabricação;
3. micro trincas superficiais;
4. defeitos do interior da fibra, chamados defeitos intrínsecos.

Durante a fabricação, tensões podem ser originadas pelas diferenças de propriedades térmicas entre a casca e o núcleo, e serão “retidas” pela fibra, originando o que chamamos de **tensão residual**. A tensão residual é aquela que é introduzida na fibra durante o processamento da pré-forma, e causa a diminuição da resistência mecânica e a fratura espontânea da fibra durante a utilização. Além disso, a tensão residual pode levar a anisotropia ao longo da fibra ²⁰, que ocasiona diferenças de índice de refração. Esta diferença é indesejável, pois pode resultar em perdas de sinal transmitido.

Há dois mecanismos que explicam a indução deste tipo de tensão: o processo térmico e o mecânico ²¹. Termicamente, a tensão pode ser induzida pela diferença de coeficiente de expansão térmica entre a casca e o núcleo, independentemente das condições de fibragem ²². Mecanicamente, o mecanismo é dado pela diferença de módulo de Young ou de viscosidade entre casca e núcleo. A tensão induzida mecanicamente é proporcional à tensão aplicada durante o puxamento. A medida para essa propriedade pode ser feita de diversas formas, como por espectroscopia na região do infravermelho ²³ ou tomografia computadorizada acoplada a técnica de tunelamento ¹⁶.

O revestimento polimérico auxilia na proteção dos defeitos intrínsecos da sílica contra a degradação do ambiente e seus elementos, como, por exemplo, a umidade. Portanto, variações na estrutura do polímero de revestimento causarão variações na efetividade de sua proteção.

Mesmo que o revestimento polimérico seja uma proteção para a fibra das agressões do ambiente, as temperaturas muito elevadas, muito baixas ou alta umidade relativa podem causar a degradação do guia de onda^e (CHANDAN *et al.*,1992 apud LOPEZ, OVERTON, 1994 ²⁴).

Os materiais poliméricos estão sujeitos a sofrer mudanças na sua estrutura quando submetidos a processos de envelhecimento, e essas mudanças se refletem nas suas propriedades físico-químicas e mecânicas. Esses efeitos são de extrema importância para os polímeros de revestimento de fibras ópticas, pois de sua integridade depende a integridade da parte vítrea da fibra, que é o guia de onda.

A degradação do meio ambiente vem pela variação térmica ou pela exposição do revestimento à ambientes adversos. Então, parâmetros referentes ao revestimento como cura ^{25, 26, 27}, resistência ²⁸ e força de adesão entre o polímero e o vidro ^{29, 30} contribuem para a efetividade da proteção do revestimento à fibra contra o ambiente externo, auxiliando no bom desempenho da fibra óptica.

No caso das fibras revestidas, é esperado que o revestimento proteja a parte vítrea dos efeitos do ambiente, ao menos até que seja mantida sua integridade. Os autores do trabalho acima citado (CHANDAN *et al.*,1992 apud LOPEZ, OVERTON, 1994 ²⁴) também mostraram que a resistência pode até aumentar se a degradação do revestimento possibilitar um aumento da atividade da água na superfície vítrea da

^e CHANDAN, H.C. *Proceedings of IWCS*, **41** 238-246 (1992)

fibra, favorecendo o aumento da densidade e da gravidade dos defeitos pré-existentes no vidro.

Esse tipo de resultado sugere que as propriedades mecânicas e físico-químicas do polímero têm um papel importante no comportamento da resistência da fibra após a decapagem. Por exemplo, se o revestimento tem alta densidade de ligações cruzadas, significa que há menor espaço livre em sua estrutura para permitir a difusão da água ⁶¹. A densidade de ligações cruzadas pode ser determinada através do grau de cura e do módulo de elasticidade ³². Assim, se as propriedades do polímero mudam durante o envelhecimento, pode-se esperar que o perfil de resistência também mude.

Outro ponto é que moléculas de água que podem estar presentes na interface vidro/revestimento induzindo a perda de adesão do polímero na fibra, expondo a superfície do vidro à corrosão ^e.

Por esse motivo, vários trabalhos foram desenvolvidos com a finalidade de estudar o comportamento das fibras ópticas na presença de água ^{25, 34}. Por praticidade de ensaio, a análise das amostras em água é feita de maneira acelerada, ou seja, pela imersão das amostras em água a temperaturas altas, como 85°C, por exemplo (WEIBULL, W., 1920 apud MATTHEWSON, 1994 ³⁵)^{e, f, 36}.

5.3 Teoria da ruptura das fibras ópticas

Para explicar a ruptura das fibras ópticas, utiliza-se em geral a **teoria do elo mais fraco** ³⁷, na qual a fibra é considerada como a junção de elementos perfeitamente independentes do ponto de vista da ruptura, e é o elemento mais frágil que iniciará a ruptura do sólido inteiro.

^f WEIBULL, W., 1920

A lei estatística que melhor se adapta ao estudo da resistência mecânica das fibras ópticas é a **Lei de Weibull**³⁸.

A representação da lei estatística de Weibull é dada pelo cálculo do número cumulativo de defeitos $N(\sigma)$ da seguinte forma :

$$N(\sigma) = \left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_o} \right)^m \quad (\text{equação 1. 7})$$

onde,

σ : tensão aplicada

σ_u : parâmetro de posição, caracteriza a tensão sob a qual a probabilidade de ruptura é nula

σ_o : parâmetro de escala

m : parâmetro de forma

Desta maneira, a probabilidade de fratura $F(\sigma, L)$ de uma fibra de comprimento L pode ser escrita:

$$F(\sigma, L) = 1 - \exp \left(-L \left(\frac{\sigma}{\sigma_o} \right)^m \right) \quad (\text{equação 1. 8})$$

Escrevendo a equação 1.8 em forma logarítmica, obtemos a expressão seguinte:

$$\ln \left[\frac{1}{L} \left[\ln \left(\frac{1}{1-F} \right) \right] \right] = m (\ln \sigma - \ln \sigma_o) \quad (\text{equação 1. 9})$$

A representação gráfica de $\ln \left[\frac{1}{L} \left[\ln \left(\frac{1}{1-F} \right) \right] \right]$ em função de $\ln (\sigma)$ é chamada

Diagrama de Weibull, que tem o perfil como mostrado na Figura 1. 14.

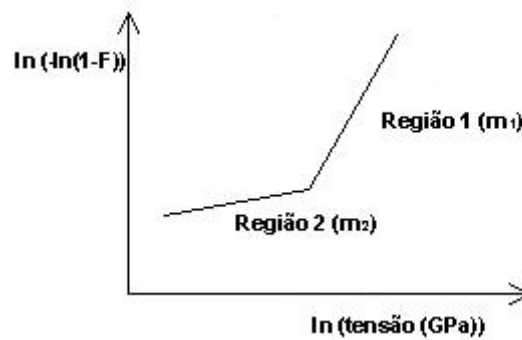


Figura 1. 14 - Esquema de uma distribuição bimodal de tensões de ruptura [modificado de ^{35]}

Normalmente, plota-se a probabilidade cumulativa de fratura em função da tensão de ruptura, para que se tenha uma idéia da resistência mecânica dos materiais ⁴²

Este diagrama permite determinar os parâmetros m , que é correspondente à inclinação da curva.

O parâmetro m caracteriza a dispersão do tamanho dos defeitos. Um valor elevado de m indica que existe ao longo da fibra um tamanho médio de defeitos. Um valor baixo de m revela que os defeitos presentes na superfície da fibra têm dimensões bem diversas, e rompem em valores de tensão bem diferentes.

Na maior parte dos casos, os pontos experimentais que são plotados no diagrama de Weibull não podem ser representados por uma única reta. De fato, duas ou mais seções de reta, de inclinações diferentes são necessárias para descrever corretamente a distribuição de tensões de ruptura da fibra, como visto na Figura 1. 14.

A região 1 caracterizada por um valor elevado do parâmetro m representa os defeitos menores, que rompem em tensões mais altas. Esses defeitos, chamados normalmente de defeitos intrínsecos, podem estar presentes no interior da pré-forma ou são criados na operação de puxamento. Quanto à região 2, caracterizada por um valor baixo de m , representa os defeitos chamados extrínsecos. Esses, podem ter várias origens ⁵: presença de poeira no forno de puxamento; presença de partículas

nos materiais utilizados como revestimento, etc. Esses defeitos normalmente são detectados quando o comprimento da amostra aumenta.

6. Potência no guia de onda

Atualmente, o avanço da utilização das comunicações ópticas criou a necessidade da utilização de novas tecnologias para transporte de dados. Essas novas tecnologias requerem que os componentes físicos da rede sejam a elas adaptados, a fim de serem capazes de transportar o sinal requerido sob a potência necessária.

Deste modo, é importante que se saiba se os materiais atualmente existentes serão aptos a operar na nova faixa de transmissão de sinal e potência, uma vez que esses podem ser degradados pelo efeito térmico que pode ocorrer na transmissão.

A base lógica para esse estudo se origina na demanda continuamente crescente de sistemas de comunicações modernos e na necessidade de diminuição do custo por bit transmitido. No campo das comunicações ópticas, existem várias técnicas que aumentam a capacidade de transmissão das redes. Uma delas é o uso da **multiplexação por divisão de comprimento de onda** (WDM – sigla de *wavelength division multiplexing*), onde diferentes sinais são codificados em guias ópticos com diferentes comprimentos de onda, sendo transmitidos simultaneamente em uma única fibra óptica. Quanto mais comprimentos de onda puderem ser inseridos em uma fibra, mais canais de comunicação estão disponíveis por fibra e maior é sua capacidade de transmissão.

Adicionalmente, por razões econômicas, à medida que os sistemas de comunicação caminham para a rede óptica, as operadoras se empenham em transmitir a informação em longos trechos de fibra, buscando paralelamente a diminuição dos custos necessários para a regeneração do sinal. Esses longos

trechos requerem sinais de saída de alta intensidade, necessidade pela qual se usam amplificadores, como os de fibra dopada com érbio (EDFA – sigla de *erbium doped fiber amplifier*). O uso combinado da tecnologia WDM e dos EDFA's proporcionaram uma explosão nos níveis de sinal transmitido usados em redes de fibras ópticas.

Para aumentar a capacidade de transmissão de um sistema de 40 canais é necessário um sinal inserido maior que 500 mW. A tendência por altas taxas de sinal cresce ainda mais com o interesse pelos amplificadores Raman, que devem operar acima da faixa de 500mW - 1W. Em conclusão, podemos dizer que as redes de telecomunicações modernas têm que transportar sinal óptico acima de 1W para satisfazer a demanda de grande largura de banda e baixo custo.

Em condições padrão, as fibras ópticas atuais podem transportar com segurança até 1W de sinal óptico. Porém, essa alta taxa cria novos desafios para os componentes passivos da rede óptica. Esses componentes ópticos como isoladores, atenuadores, fibras com grades de Bragg, splitters, acopladores, emendas e conectores básicos são tipicamente usados imediatamente depois da amplificação do sinal e, portanto, estão expostos aos níveis mais altos do sinal transportado. Sua função normalmente é filtrar o sinal (por exemplo, em termos de comprimento de onda) e direcioná-lo para determinados caminhos ou conexões entre fibras. Quando um sinal intenso chega até um dos componentes ópticos, a densidade de potência local pode atingir o nível onde os materiais, superfícies e revestimentos podem degradar ou ser destruídos (por exemplo, por efeitos térmicos) ou perder sua funcionalidade antes do tempo de vida útil esperado.

Muitos são os problemas associados à alta potência nos sistemas ópticos atuais, tais como:

- danos nos conectores;
- variações na dispersão das fibras ópticas ³⁹;
- fusão do núcleo da fibra ³⁹;
- queda na resistência mecânica da fibra de vidro ^{39, 40};
- a degradação do revestimento polimérico da fibra ³⁹;
- aumento de atenuação por espalhamento Rayleigh ⁴¹

A maioria deles decorre do aumento da temperatura de operação dos componentes da rede quando da passagem de alta potência. Nos últimos anos obteve-se progressos relevantes no estudo dos mecanismos de degradação térmica dos materiais para fibras ópticas, tanto do revestimento polimérico como da fibra de vidro, usando-se principalmente espectroscopia de infravermelho ^{39, 39, 41, 42}. Entre os resultados mais interessantes, vemos o direcionamento para o aprofundamento do estudo de degradação do revestimento polimérico de fibra ⁴².

Contudo, com a mudança das condições de utilização dos elementos da rede óptica se faz necessário um estudo direcionado à degradação e tempo de vida dos materiais desenvolvidos para uso em baixa potência quando submetidos a ambiente de alta potência. Esse estudo deve compreender avaliação da evolução da resistência mecânica e do tempo de vida útil dos materiais atualmente empregados quando utilizados em sistemas de alta potência.

7. Conclusão Parcial do Capítulo I

Como pôde ser observado, a confiabilidade mecânica e óptica de uma fibra óptica usada como guia de onda, depende fortemente das características de seus materiais, principalmente vidro e revestimento. Para a análise desses materiais separadamente existem muitas técnicas conhecidas e trabalhos publicados.

Porém, nota-se uma lacuna quando se trata da combinação das técnicas de análise, a fim de se comprar os dados de degradação dos revestimentos das fibras ópticas com a resistência mecânica e óptica do guia de onda. Esse estudo vem de encontro a uma necessidade preeminente no setor de telecomunicações, que é a análise de problemas de amostras que sofrem degradação em campo.

Adicionalmente, o novo panorama de utilização das fibras ópticas em sistemas sob alta potência abre a preocupação sobre o comportamento dos materiais que compõem o guia de onda quando submetidos a essa nova demanda. Não obstante, novos tipos de materiais de revestimento vêm sendo amplamente utilizados na fabricação de fibras ópticas, como por exemplo, o carbono, a fim de melhorar a hermeticidade do guia de onda.

Este trabalho tem como objetivos a elaboração de um estudo sistêmico para o desenvolvimento de metodologia de análise de materiais poliméricos de fibras ópticas considerando suas dimensões reduzidas, com o intuito de analisar as características destes quando em uso em fibras comerciais.

Esse trabalho abordará a utilização combinada das técnicas de caracterização físico-química de materiais poliméricos para chegar a uma análise final precisa da influência destes no comportamento óptico e mecânico das fibras ópticas comerciais em situações diversas: em campo, sob passagem de alta potência e sob envelhecimento acelerado – tanto para fibras com revestimento de acrilato quanto de carbono.

Assim, será possível traçar um paralelo entre as propriedades e condições de degradação do revestimento e as características mecânicas e ópticas das fibras, podendo-se prever como será o desempenho do produto em função da qualidade de seus materiais.

1. Introdução

A confiabilidade óptica e mecânica das redes de telecomunicações tem sido objeto de um crescente interesse desde a introdução das fibras ópticas como guia de onda há 30 anos atrás.

A integridade das rotas ópticas depende da confiabilidade das fibras de vidro, constituída de duas componentes:

- a) **confiabilidade óptica** - deve garantir uma atenuação do sinal menor ou no máximo de 0,2 dB/km
- b) **confiabilidade mecânica** - a vida útil de uma fibra deve ser em média de 30 anos ou mais. Para isso, a resistência mecânica da fibra deve ser muito alta (tensão de ruptura aproximadamente 5 a 6 GPa, com taxa de carregamento em torno de 1 GPa/s) e ela deve apresentar elevada resistência à fadiga estática, isto é, resistência ao crescimento de trincas superficiais na presença de água e tensão mecânica.

Tanto a confiabilidade óptica quanto a mecânica são afetadas pelas condições de fabricação das fibras e cabos ópticos e pelas condições de operação da rota. As condições de fabricação envolvem as matérias primas e métodos empregados na fabricação do vidro e do revestimento das fibras. Já as condições de operação envolvem o ambiente no qual a fibra está introduzida e as tensões aplicadas durante o lançamento e a vida útil.

Se as matérias primas forem impuras ou controle de processo for inadequado, muitos problemas podem ocorrer. Por exemplo, é possível que se tenha um revestimento de baixa hermeticidade ou fragilizado; ou ainda que o vidro tenha alta concentração de defeitos superficiais. Esses fatores combinados com ambientes

hostis de operação podem acarretar em elevadas perdas ópticas e decréscimo na vida útil das fibras.

No que diz respeito à contribuição dos materiais, um certo interesse surgiu nos últimos anos a respeito do papel do revestimento polimérico, pois este componente tem uma influência importante na resistência à fadiga e atenuação da fibra.

Muitos métodos estão disponíveis para investigar as características físico-químicas e mecânicas dos polímeros usados nos revestimento das fibras ópticas⁴³. Entre as muitas técnicas conhecidas, a análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) e a espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) tem sido exaustivamente empregadas para investigar o grau de cura^{43, 44} e degradação⁴⁵ do revestimento polimérico.

As técnicas utilizadas para a investigação da degradação do revestimento polimérico nesse trabalho foram escolhidas com base na sua importância e reconhecimento na literatura de caracterização dos componentes das fibras ópticas. Embora essas técnicas já fossem conhecidas, elas tiveram de ser otimizadas para uso em fibras ópticas, de modo a fornecerem resultados satisfatórios que permitam a correlação entre defeitos dos componentes da fibra (vidro e revestimento) e variações na sua confiabilidade mecânica e óptica. Isso se deve à particularidade dessa análise, onde:

- c) a amostra se apresenta em dimensões reduzidas;
- d) o material a ser analisado está acoplado a outro (neste caso, o vidro)

As técnicas mecânicas e físico-químicas mais utilizadas para caracterização dos materiais das fibras ópticas dividem-se pelos diversos parâmetros que se deseja obter. Os resultados obtidos com cada técnica devem ser combinados uns com os

outros, para uma análise completa do desempenho dos materiais. As técnicas de análise mais importantes são detalhadas a seguir.

2. Técnicas experimentais

2.1 Ensaio de tração de fibras ópticas decapadas

2.1.1 Resistência mecânica

O ensaio de tração uniaxial é o mais comum entre as técnicas de determinação da tensão de ruptura de fibras ópticas. Esse teste consiste em prender a amostra pelas extremidades, e puxá-las em direção coaxial à amostra. A tensão aplicada age sobre todo o corpo de prova de maneira uniforme.

A fibra pode estar presa no equipamento de várias maneiras diferentes (Figura 2.1), de modo que a garra não insira tensão à fibra na colocação ou durante o ensaio. O método mais utilizado é enrolar duas ou três voltas de fibra em torno de uma polia recoberta com borracha, que evita que o atrito entre a amostra e a polia cause escoriação na fibra, criando uma região de fragilidade propícia à ruptura. O diâmetro da polia deve ser tal que a tensão de flexão que a fibra é submetida em torno dela seja desprezível.

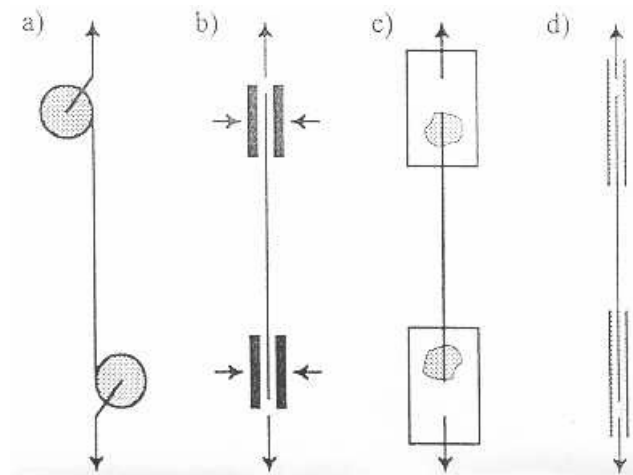


Figura 2.1 – Tipos de garras do ensaio de tração : a)polias ; b)garras pneumáticas; c)amostras coladas em etiquetas; d)amostra colocada dentro de um capilar de borracha³⁵

No ensaio dinâmico, as garras são acopladas a um equipamento de tração que, através de uma célula de carga, aplica uma carga que varia constantemente e mede a força (N) de ruptura.

O ensaio de flexão em dois pontos foi realizado no equipamento Fiber Sigma, também com tensão de 0,9 GPa/s. Os corpos de prova das amostras decapadas e revestidas eram de 50 mm de comprimento, decapados na região central quando necessário. Neste ensaio, um pequeno comprimento de fibra é colocado entre duas placas, como mostrado na Figura 2. 2.

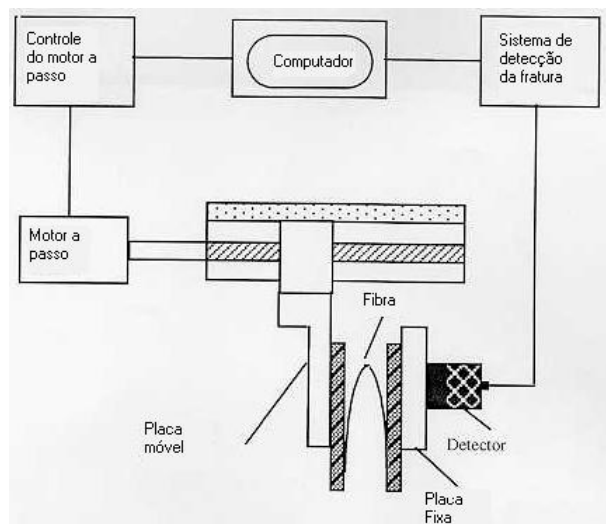


Figura 2. 2 - Esquema do ensaio de flexão em dois pontos [modificado de ³⁵].

Para a fixação da fibra, ela se acomoda em dois “grooves”, de profundidade conhecida que impedem que ela deslize durante o ensaio.

Nesse ensaio dinâmico as placas se aproximam até a fratura do corpo de prova. A tensão de fratura da fibra é determinada então por:

$$\sigma = E_0 \varepsilon (1 + 0.5 \cdot \varepsilon \cdot \alpha') \quad (\text{Equação 2.8})$$

$$\varepsilon = 1,198 \frac{d_f}{d - d_c + 2d_g} \quad (\text{Equação 2.9})$$

$$\alpha' = 0,75\alpha - 0,25 \quad (\text{Equação 2.10})$$

onde:

E_0 = módulo de Young (~72 GPa, para sílica fundida)

ε = deformação no momento da ruptura

α = parâmetro de correção (= 6)

d_f = diâmetro da fibra (125 μm)

d_c = diâmetro da fibra com revestimento (250 μm)

d = distância entre as duas placas no momento da ruptura

$2d_g$ = profundidade total dos dois grooves

2.1.2 Decapagem das amostras

O revestimento das fibras ópticas é retirado por inúmeras razões.

Em campo, a decapagem (processo de retirada do revestimento) é feita para possibilitar a clivagem que antecede a emenda de fibras ópticas, e facilitar o alinhamento preciso durante a emenda e a conectorização, uma vez que a baixa estabilidade dimensional do revestimento dificulta esse alinhamento, aumentando o risco de perda óptica no processo.

Em laboratório, a remoção do revestimento é necessária em diversas situações, como por exemplo, na investigação da confiabilidade mecânica da fibra. Há três classes de experimentos onde a decapagem se faz indispensável ⁴⁵:

- 1) Medição da resistência inerte ou inicial da fibra (parâmetro importante em modelos teóricos de cálculo de tempo de vida das fibras) - para minimizar a ação do meio ambiente sobre a superfície vítrea, é importante que a medição da resistência da fibra nua seja feita imediatamente após a retirada do revestimento ⁴⁶.
- 2) Estudo da superfície vítrea da fibra quando exposta à água (pode degradar fortemente a fibra na ausência de tensões, sob condições determinadas) – o

estudo desse fenômeno envolve o envelhecimento da fibra sem tensão, após a retirada do revestimento, para que a rugosidade da superfície seja alterada e observada, utilizando técnicas de microscopia de tunelamento ⁴⁷ ou força atômica^a (YUCE *et al.*, 1992 apud MATTHEWSON *et al.*, 1997, p. 490 ⁴⁸).

- 3) Análise do efeito do revestimento na degradação das propriedades físico-químicas e mecânicas de fibras ópticas - as fibras ópticas quando estão expostas à umidade e tensões externas, sofrem fadiga (estática e dinâmica) e, conseqüentemente, degradação dos seus materiais. Os polímeros de revestimento não são herméticos, isto é, não excluem completamente a umidade da superfície da fibra, portanto não evitam totalmente a fadiga, porém, agem como uma barreira, evitando a degradação acelerada. Deste modo, é importante comparar o comportamento da fibra revestida e decapada, ou seja, a interação direta da superfície da fibra com o polímero de revestimento.

Para a remoção adequada do revestimento, a técnica escolhida deve ser tal que não cause dano à superfície vítrea, não aumente a concentração de defeitos, não deixe resíduos e não afete as características químicas do vidro.

Uma das técnicas conhecidas é dilatar o revestimento com um solvente, fazendo com que este perca sua integridade mecânica e possa ser facilmente removido sem que se toque a fibra. Porém, essa técnica deixa resíduos difíceis de serem removidos sem prejudicar a superfície da fibra ⁴⁸.

Uma alternativa para a retirada do revestimento é a imersão da amostra em ácido sulfúrico a quente (180-200°C) ⁴⁵, muito utilizada em trabalhos com fibras de sílica fundida.

^a YUCE, H.H. *OFC' 92 Technologic Digital*, paper PD 21, 1992.

Aparentemente, um ambiente tão agressivo como o ácido sulfúrico poderia modificar a superfície da fibra, e provocar o aparecimento de rugosidade, que influenciaria na qualidade de seus materiais. Porém, Rondinella ^b (RONDINELLA, MATTHEWSON, 1993 apud MATTHEWSON *et al.*, 1997, p. 490⁴⁸) e Choi ⁴⁹ estudaram a rugosidade após a decapagem e exposição da fibra ao ácido por microscopia de força atômica, e concluíram que nenhuma ou pequenas mudanças foram observadas, evidenciando que o ácido a quente não modifica o estado inicial do vidro, independente do tempo de imersão da amostra no ácido.

Em seus trabalhos, Sloan ⁵⁰ e Matthewson ⁴⁵ estudaram as propriedades mecânicas de fibras ópticas com diferentes graus de cura do revestimento, utilizando a técnica de decapagem com H₂SO₄ à quente, e concluíram que mesmo com diferentes níveis de cura no polímero, o processo não modifica as propriedades mecânicas das fibras ópticas.

Observa-se, portanto, que a decapagem à quente com ácido sulfúrico é uma técnica que não interfere nas propriedades físico-químicas e mecânicas das fibras, apresentando-se, portanto, como uma boa escolha para a retirada do revestimento polimérico em diferentes tipos de análise.

Neste trabalho, a decapagem da fibra foi empregada com a finalidade de quantificar-se a interferência de um revestimento degradado ou de baixa qualidade na resistência mecânica da fibra óptica.

A abordagem inovadora deste trabalho é comparar a diferença na resistência mecânica de fibras de origens diferentes, antes a após a decapagem, e relacionar essas diferenças com outras propriedades das fibras, tais como a degradação do

^b RONDINELLA, *Proceedings of Society Photo-Optical Instrumental Engineering*, **2074**, 52-68 (1993)

revestimento e a concentração de defeitos na superfície vítrea. Os resultados desta investigação permitirão uma correlação direta entre os mecanismos de degradação do revestimento com os da superfície vítrea, tornando a técnica de medição da resistência mecânica antes e após a remoção do revestimento, um indicador da qualidade dos materiais empregados na fabricação de fibras ópticas.

2.2 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)⁵⁰

A análise térmica dinâmico-mecânica tem como objetivo determinar as variações nas propriedades de um material à medida que ele é submetido a uma tensão mecânica, em um dado intervalo de temperatura.

Quando um material elástico é solicitado através da aplicação de uma tensão senoidal, este responde imediatamente através de uma deformação também senoidal. Todos os materiais poliméricos são viscoelásticos, isto é, apresentam simultaneamente deformação elástica e plástica. Portanto, quando se ensaia um polímero solicitado com tensão senoidal, a resposta será também senoidal, porém atrasada em relação à solicitação (Figura 2. 3).

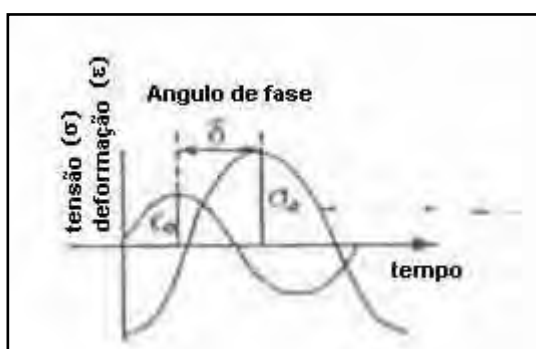


Figura 2. 3 - Deslocamento oscilatório de um polímero.

Este atraso é o resultado do tempo necessário para que ocorram rearranjos moleculares associados ao fenômeno de relaxação da cadeia polimérica ou

segmentos dela, ou ainda de grupos laterais ou parte deles. Assim, a deformação resposta se apresentará fora de fase com relação à solicitação aplicada. Nessas condições, para facilidade de análise do comportamento, é conveniente separar a resposta em uma componente completamente em fase, dita elástica, e uma completamente fora de fase, dita viscosa. Portanto o módulo de elasticidade do sistema E^* é a soma vetorial do módulo relativo à componente elástica E' – conhecido como módulo de estocagem ou armazenamento -; e o módulo relativo à componente plástica E'' , conhecido por módulo de perda:

$$E^* = E' + iE'' \quad (\text{Equação 2. 1})$$

A razão entre a energia perdida por um ciclo (dissipada na forma de calor) e a energia potencial máxima estocada por ciclo (totalmente recuperável) é chamada de amortecimento ou atrito interno. Este termo, também conhecido por tangente de perda, pode ser obtido através da relação entre os módulos de perda e estocagem, ou seja:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (\text{Equação 2. 2})$$

O valor $\tan \delta$ - amortecimento ou perda de energia - é um indicativo de quão longe está o material do comportamento elástico ideal. Materiais com alto amortecimento dissipam muito da energia que foi usada para deformá-lo, na forma de calor.

Materiais poliméricos apresentam um comportamento intermediário entre a dissipação total da energia (Newtoniano) e o comportamento ideal, onde $\tan \delta$ é zero (perda de energia = 0).

Matematicamente, o amortecimento pode ser interpretado como sendo a variável que define a taxa de mudança do módulo de elasticidade. Assim, o ponto máximo da derivada do módulo de elasticidade é onde o módulo de elasticidade muda drasticamente seu valor, e o material passa de elastomérico para vítreo. Neste ponto, está a temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero.

A temperatura de transição vítrea permite identificar o estado vítreo/elastomérico do material em função da temperatura ambiente ⁵². Se a temperatura de transição vítrea for abaixo da temperatura ambiente, significa que, em condições normais de uso, o polímero está no estado elastomérico. Se, por outro lado, a temperatura de transição vítrea for maior que a temperatura ambiente, o polímero se apresentará no estado vítreo quando em condições normais de uso.

Além disso, a T_g é um dos parâmetros de avaliação do grau de degradação do polímero, pois quanto mais envelhecido estiver o revestimento menor será a sua T_g^b (RONDINELLA, MATTHEWSON, 1993 apud MATTHEWSON *et al.*, 1997, p. 490⁴⁸). Isso ocorre devido ao fato da degradação causar rompimento das ligações cruzadas do polímero, fazendo com que ele passe mais facilmente (com menor quantidade de calor – menor temperatura) do estado vítreo ao elastomérico.

Esta técnica pode também fornecer informações sobre o grau de reticulação dos polímeros ⁴⁴. Se um material tem uma grande densidade de ligações cruzadas (reticulação), ele está mais rígido, e assim, quando submetido a uma tensão mecânica, não será capaz de armazenar a energia transferida a ele. Deste modo, o termo E'' na Equação 2.2, que se refere à quantidade de energia não armazenada, será alto, o que eleva também o valor de $\tan \delta$. Ou seja, podemos distinguir quando um material está mais reticulado a medida que o valor de $\tan \delta$ aumenta.

Quando é feito ensaio de DMTA em uma fibra, seus três componentes básicos estarão sujeitos à perturbação termo-mecânica: vidro, revestimento primário e revestimento secundário. Aparecerão, portanto, picos no valor de $\tan \delta$ nas temperaturas de transição vítrea desses componentes. O vidro de sílica tem T_g em torno de 900°C, portanto todos os picos que aparecerem antes dessa temperatura podem ser atribuídos aos polímeros de revestimento.

Em seu trabalho, Grimado ⁵³, descreve a técnica DMTA para análise de revestimentos de fibras ópticas. A grande dificuldade na análise desse tipo de material é que eles possuem dimensões micrométricas e estão depositados sobre a fibra de vidro, que, devido à sua fragilidade, pode romper com as tensões cíclicas. Sendo assim, a análise de fibras ópticas por DMTA requer a elaboração de um layout especial para fixar as fibras e a escolha adequada dos parâmetros de ensaio (frequência, amplitude) ⁵⁴.

Gebizlioglu e Kurkjian ⁵⁵ realizaram uma análise buscando a correlação entre a resistência mecânica de fibras ópticas e as características termo-mecânicas dos seus revestimentos. Concluíram que as fibras que apresentam maior resistência mecânica são aquelas as quais o revestimento sofre poucas alterações após serem envelhecidas, de acordo com as medidas de T_g .

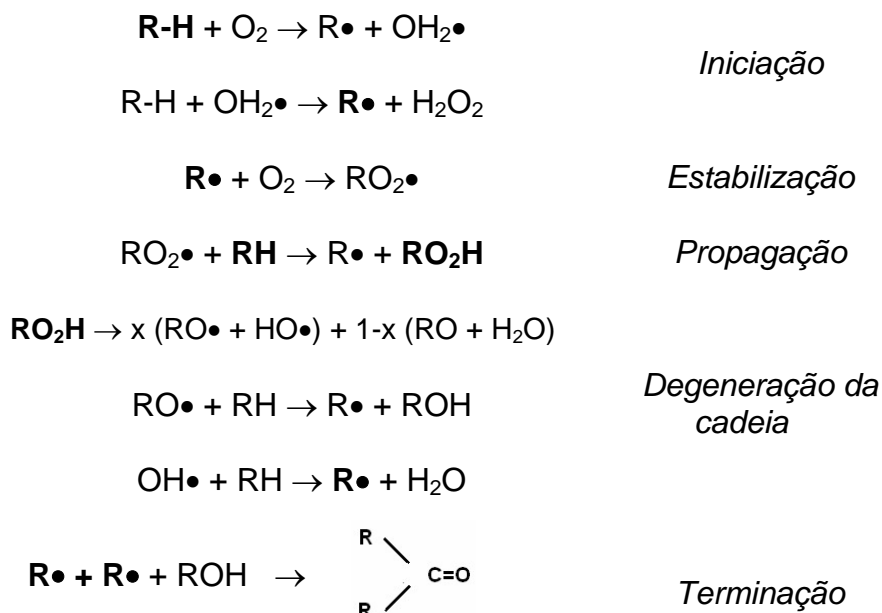
2.3 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Quando uma radiação na região do infravermelho (400 a 4000 cm^{-1}) incide sobre uma molécula qualquer, a frequência é convertida em rotação ou vibração molecular. Dependendo do tamanho dos átomos e tipo de ligações entre eles, a frequência absorvida será característica, criando um espectro de absorção de energia característico de cada material. Ou seja, a espectroscopia na região do

infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) funciona como uma técnica de caracterização dos componentes de um material.

A técnica FTIR vem sendo muito empregada no estudo de materiais poliméricos⁵⁶, através da determinação semi-quantitativa de bandas específicas do polímero que podem indicar a sua degradação ou cura. A medida mais específica desses processos é o crescimento da banda de absorção característica de compostos carbonílicos (ligações C = O) entre 1710 e 1730 cm⁻¹. Quanto maior a intensidade desta banda, mais avançado é a cura do material. Porém, o aumento dessa banda pode significar degradação, pois a formação de compostos carbonílicos na cadeia polimérica é fruto dos processos termo e foto-oxidativos⁵⁷.

Durante o processo de cura ou degradação de um polímero, as ligações C - H são substituídas por ligações C = O da seguinte maneira⁷⁸:



O que diferencia a cura (também chamada acrilatação) da degradação do polímero de revestimento de fibras ópticas é a quantidade de grupos carbonila (C=O) presentes. Isto significa que há um nível ideal de acrilatação, ou seja, de

substituição das ligações C-H por ligações C=O. Se esse nível não for atingido ou for ultrapassado haverá problemas mecânicos e/ou ópticos na fibra, resultantes da cura insuficiente ou excessiva do revestimento.

A análise quantitativa das bandas específicas dos polímeros é comparativa, e consiste em medir a área das bandas de absorção das ligações C = O (1720 cm^{-1}), C - H (830 e 1450 cm^{-1}) e C - C (1600 cm^{-1}) e calcular uma relação R⁵⁶, sendo:

$$R_1 = \left(\frac{C = O}{C - H \quad (1450\text{ cm}^{-1})} \right) \quad (\text{Equação 2. 3})$$

$$R_2 = \left(\frac{C = O}{C - H \quad (830\text{ cm}^{-1})} \right) \quad (\text{Equação 2. 4})$$

$$R_3 = \left(\frac{C = O}{C - C} \right) \quad (\text{Equação 2. 5})$$

Os valores das constantes R₁, R₂ e R₃ possibilitam a comparação entre amostras e a identificação de qual possui maior concentração de ligações C = O, e, deste modo, maior cura ou degradação⁵⁹.

O trabalho de Högrström⁶⁰ descreve as mudanças estruturais que ocorrem em revestimentos de poliacrilato quando expostos à ambientes degradativos. As mudanças na estrutura se caracterizaram como degradação em alguns casos e acrilatação em outros e foram perfeitamente identificadas através da técnica de FTIR.

No trabalho de Frantz⁴³ foi apresentado uma gama de ensaios para determinação de cura do polímeros, entre elas o FTIR. Os autores concluíram que essa técnica permite resultados sensíveis e reprodutíveis para diferenciar polímeros com diferentes níveis de acrilatação.

Um espectro de FTIR típico de revestimento de acrilato, onde estão assinalados os picos utilizados para a caracterização e o grupo funcional correspondente a cada pico é apresentado na Figura 2. 4.

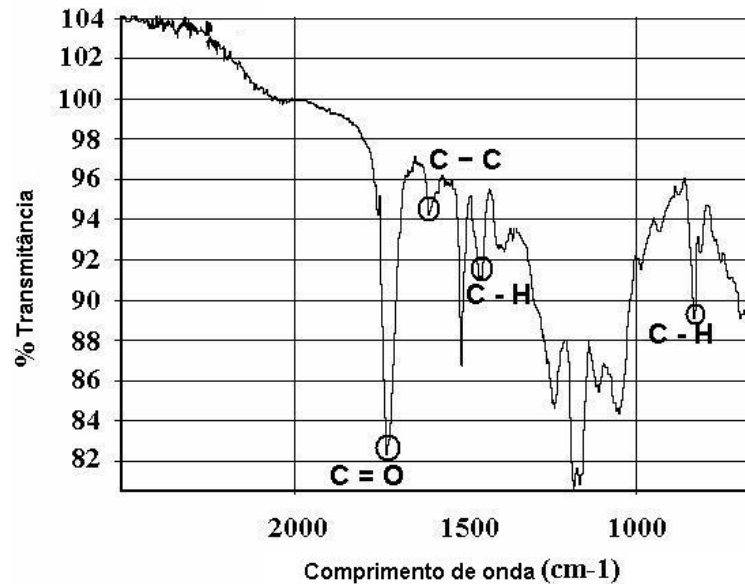


Figura 2. 4 - Espectro de FTIR típico de um revestimento poliuretano acrilato.

2.4 Determinação *in-situ* das propriedades mecânicas do revestimento primário

Para determinar as propriedades mecânicas do polímero do revestimento das fibras ópticas, normalmente encontram-se algumas dificuldades. Isso se deve às pequenas dimensões deste material, e ao fato de este estar fortemente aderido à fibra.

Muitos são os trabalhos que analisam os polímeros do revestimento de fibras ópticas a partir do seu estudo em filmes finos^{61, 62}. Porém, existe uma diferença entre as propriedades dos filmes finos e do polímero aplicado sobre a fibra óptica. Essa variação pode ser atribuída principalmente à diferença de dimensões dos dois tipos de amostra⁶¹, pois o revestimento da fibra tem raio de alguns micrômetros, enquanto os filmes finos se apresentam com milímetros de espessura. Com isso, as

características ligadas ao grau de cura, módulo de elasticidade e densidade de ligações cruzadas podem ser diferentes.

Assim, são necessárias técnicas de medição das propriedades dos revestimentos *in-situ*, ou seja, medidas das características do polímero na própria fibra óptica. Entre as técnicas mais conhecidas, destaca-se o *In Situ Modulus*, que é a medida do módulo de elasticidade do revestimento primário, e o *Pull Out Force*, que mede a força de adesão do revestimento primário ao vidro.

2.4.1 In situ Modulus

A técnica de medida do módulo de elasticidade do revestimento primário (*In Situ Modulus*) é conhecida há muito tempo ⁶³. Em 1985, Taylor ⁶⁴ descreveu um método de puxar o vidro para fora de uma fibra revestida. De acordo com esse trabalho, o módulo de cisalhamento do revestimento primário pode ser medido na própria fibra óptica, pela fixação da fibra em um substrato (aproximadamente 10 mm) e puxamento do vidro pelo outro lado (Figura 2. 5).

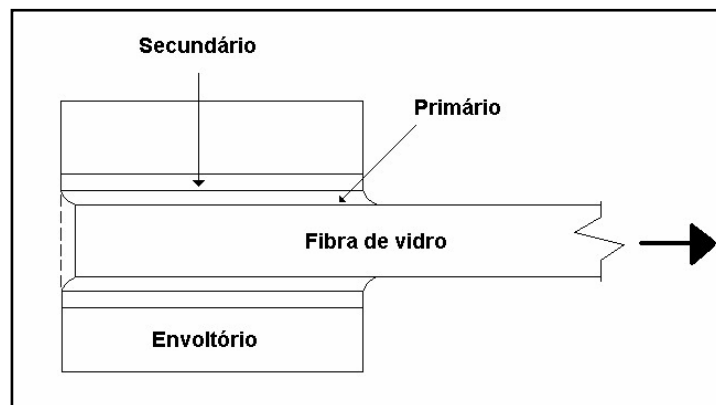


Figura 2. 5 - Princípio do ensaio de *In Situ Modulus*.

A fibra é tensionada por tração, e mede-se a força solicitada em função do deslocamento da fibra de vidro “para fora” do revestimento. O módulo de cisalhamento do revestimento primário pode ser calculado pela curva força vs deslocamento (Figura 2. 6), como se segue:

$$E = \frac{(1 + \nu)}{\pi L} \cdot I \cdot \ln\left(\frac{D_p}{D_f}\right) \quad (\text{Equação 2. 6})$$

Onde:

ν é o fator de Poisson, geralmente 0,5 no caso de fibras de vidro

L é o deslocamento da fibra de vidro

I é a inclinação do gráfico de força vs deslocamento obtido no ensaio de tração

D_p é o diâmetro do revestimento primário + diâmetro da fibra de vidro

D_f é o diâmetro da fibra de vidro

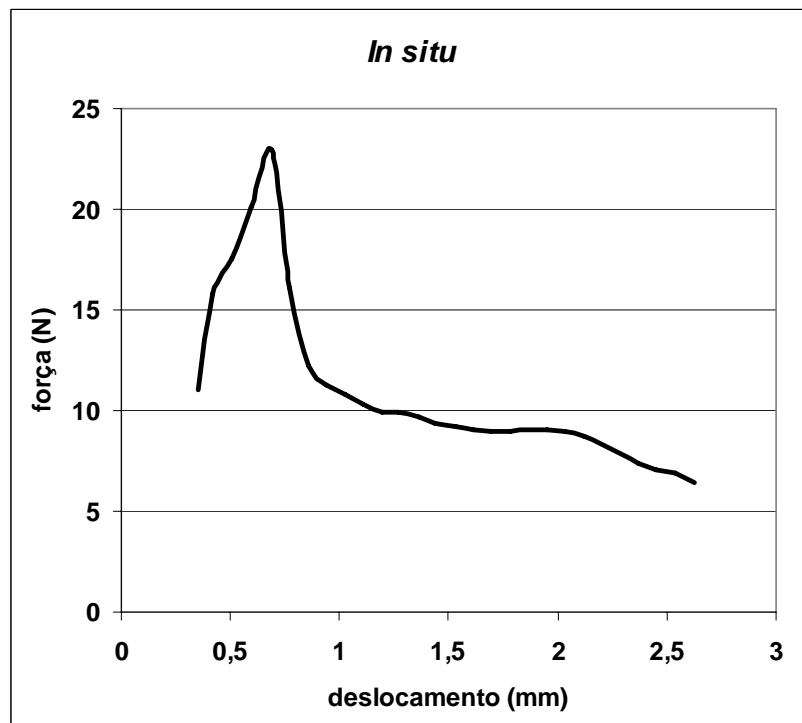


Figura 2. 6 – Gráfico característico obtido no ensaio de *In Situ Modulus*.

O ensaio de *In Situ Modulus* pode ser usado como uma medida sensível das mudanças que ocorrem no revestimento primário durante o envelhecimento acelerado das fibras ópticas^{62, 65}. Com esse resultado, é possível determinar se o revestimento está degradado pelo envelhecimento natural; ou ainda se a degradação envolve ligações cruzadas (sobrecura) - endurecem a cadeia polimérica - ou cisão de cadeias - que a fragiliza.

Este ensaio permite, deste modo, a verificação da condição do revestimento no que diz respeito à sua degradação, e a avaliação de sua performance como barreira protetora da fibra.

2.4.2 Pull Out force

O ensaio de determinação da força de *Pull Out* é realizado para a determinação da força de adesão do revestimento primário à superfície vítrea da fibra óptica ⁶⁶.

A geometria do ensaio de *Pullout* é similar à usada para o ensaio de *In Situ Modulus* (Figura 2. 7), exceto que apenas o revestimento da fibra é fixado ao suporte. A resposta do ensaio é um gráfico bastante parecido com a curva do ensaio *In Situ modulus* (Figura 2. 6), a força para retirar o vidro do polímero é medida como sendo o ponto máximo do gráfico, determinando o nível de adesão que existe entre a fibra e o revestimento.

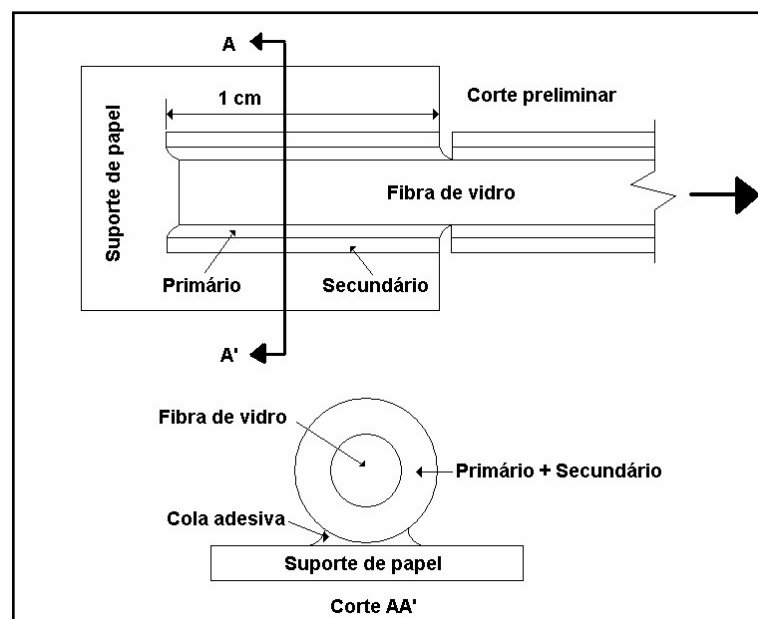


Figura 2. 7 - Princípio do ensaio de *Pullout*.

A adesão medida depende de uma série de fatores:

- Adesão do revestimento primário ao vidro;
- Tensões mecânicas exercidas pelo revestimento no vidro (p. ex. tensão térmica, cura);
- Eventos mecânicos que podem ocorrer no revestimento durante o ensaio (p. ex. delaminação);
- Parâmetros do ensaio (p. ex. temperatura, velocidade do ensaio).

Assim como no *In Situ Modulus*, as mudanças observadas no perfil do ensaio de *Pull Out* podem ser consideradas como um indicativo de degradação do revestimento.

2.5 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é uma técnica na qual pode-se observar variações na massa da amostra em função da temperatura ⁶⁷. O equipamento que realiza essa análise consiste em uma termo balança que registra as variações de massa de um material à medida que se aumenta a temperatura a que ele é submetido (Figura 2. 8).

A curva resultante de variação de massa em função da temperatura fornece informações a respeito da estabilidade térmica do material, e, além disso, permite avaliar a presença de componentes voláteis na amostra, pelo seu desprendimento em temperaturas características.

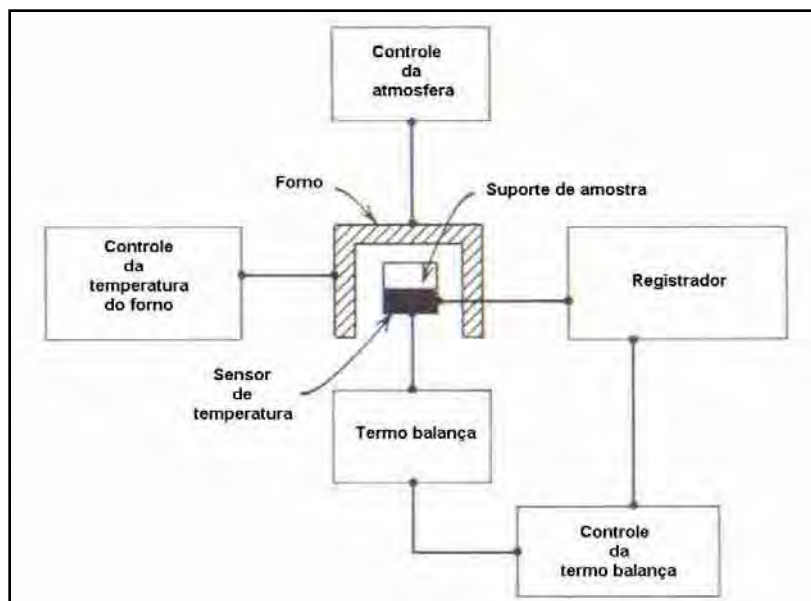


Figura 2. 8 - Esquema geral do equipamento de TGA.

No caso de fibras ópticas, essa análise é especialmente interessante para a determinação da presença de água ou plastificantes nos componentes da fibra: vidro e revestimento, cuja presença é verificada pela perda de massa entre 40 e 120°C. O plastificante tem como importante função melhorar as propriedades mecânicas da matriz à qual foi adicionado, tais como fluidez, flexão, dureza, alongamento e resistência à tração.⁶⁸

O International Union of Pure and Applied Chemistry, define os plastificantes como "substâncias incorporadas a plásticos ou elastômeros com a finalidade de aumentar sua flexibilidade, processabilidade ou capacidade de alongamento. Um plastificante pode reduzir a viscosidade do fundido, abaixar sua temperatura de transição de segunda ordem (temperatura de transição vítrea, ou Tg) ou diminuir seu módulo de elasticidade"⁶⁹.

Os plastificantes geralmente são usados visando a modificação das propriedades mecânicas dos materiais poliméricos, com o incremento da flexibilidade e redução da resistência mecânica evitando possíveis descontinuidades e zonas quebradiças.

Os plastificantes provocam uma redução da força intermolecular na cadeia polimérica, produzindo um decréscimo na força de coesão, força de tensão e transição vítrea⁷⁰.

A água é considerada como plastificante natural, portanto a determinação da sua presença na fibra é necessária, pois se em quantidades não controladas, o ataque das moléculas de H₂O reflete-se como um processo corrosivo, que fragiliza a fibra de vidro por quebrar as ligações Si-O do vidro⁷¹, conforme explicitado no Capítulo II.

O estudo de Szum et al⁷² trata a susceptibilidade à absorção de água do revestimento como um parâmetro que afeta a estabilidade hidrolítica do polímero, ou seja, a capacidade do material de resistir à entrada da água em suas cadeias, que destrói as ligações cruzadas, e causa degradação. Deste modo, a função do revestimento como barreira de proteção contra água fica comprometida, e o vidro fica sujeito a sofrer a ação corrosiva das moléculas de H₂O.

A análise termogravimétrica, portanto, é capaz de fornecer informações importantes sobre a integridade dos materiais que compõem o cabo e a fibra óptica, e que influenciam diretamente em seu comportamento mecânico e óptico em campo.

2.6 Análise da perda de sinal transmitido provocada por microcurvaturas induzidas

A determinação da sensibilidade óptica a microcurvaturas é uma medida muito importante na análise dos materiais de uma fibra óptica. Com essa informação, é possível avaliar se os materiais favorecerão a atenuação do sinal transmitido durante o tempo de utilização da fibra.

A perda de sinal das fibras ópticas pode ser devida à contribuição de vários mecanismos^{62, 73}, conforme indicado na Equação 2.7:

$$\alpha(\lambda) = \frac{A}{\lambda^4} + B + C(\lambda) + \sum ai \quad (\text{Equação 2. 7})$$

onde:

$A =$ Coeficiente de Espalhamento Rayleigh.

$B =$ Perda devido a imperfeições no guia de onda e microcurvaturas.

$C(\lambda) =$ Perda em faixas estreitas do espectro devido a impurezas como OH^- .

$\alpha_i =$ Perda devido a absorção intrínseca da sílica e dos dopantes.

O termo constante **B** da Equação 2.7 refere-se ao aumento de atenuação por microcurvaturas ⁷⁴, caracterizadas por deformações de pequena amplitude (em torno de alguns mm) e curtos períodos (menores que 1 mm), que causam aumento de atenuação devido a alterações na geometria da região da interface núcleo/casca da fibra ⁸³ (Figura 2. 9). Estas deformações são afetadas por fatores como: módulo de elasticidade e coeficiente de dilatação térmica dos revestimentos da fibra óptica ⁸³, módulo de elasticidade e coeficiente de dilatação térmica dos materiais do cabo óptico, características construtivas do cabo (passo, folga de fibra no tubetes, características geométricas dos componentes do cabo), revestimento irregular, tensões externas, variações de temperatura em torno do cabo instalado entre outros ^{74, 76}.



Figura 2. 9 - Aumento de atenuação por microcurvatura ⁷⁵.

Em seu trabalho, Kobayashi ⁷⁷ estuda a perda de sinal por microcurvaturas de fibras com filmes finos de polímero de revestimento, relacionada a características deste polímero, como o módulo de elasticidade dos revestimentos e diâmetro de cada um deles. Neste estudo, foi possível correlacionar as características do

material e as condições ideais para que a fibra sofra menos problemas de microcurvaturas em campo.

Portanto, a análise da sensibilidade óptica a microcurvaturas é um parâmetro importante na caracterização da fibra óptica, e, por conseguinte da qualidade dos materiais que a compõem.

2.7 Análise das tensões da interface vidro/revestimento

A sensibilidade a microcurvaturas está diretamente relacionada ao estado de tensões na interface entre a superfície vítrea e o revestimento da fibra óptica⁸³. Para se entender melhor esse efeito, é preciso analisar como as duas camadas do revestimento da fibra se comportam em relação a variações de temperatura.

De acordo com o apresentado no Capítulo II, para apresentarem as propriedades mecânicas apropriadas (boa adesão à superfície vítrea e capacidade de absorver as tensões devido às microcurvaturas), o revestimento primário deve ser elastomérico (macio), enquanto que o secundário deve ser vítreo (rígido). Isso resulta em diferenças em torno de 5 vezes entre os coeficientes de expansão térmica (tipicamente $25 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ para o primário e $5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ para o secundário⁸³).

Essa diferença resulta em tensões pela dilatação/contração diferenciada entre as duas camadas do revestimento da fibra quando do resfriamento do revestimento após a sua aplicação no puxamento da fibra óptica. Essas tensões serão tão maiores quanto maior a diferença entre as temperaturas de transição vítrea (T_g) dos dois revestimentos.

Ou seja, para uma dada variação de temperatura, os revestimentos de fibras ópticas nas quais a variação de coeficiente de expansão térmica entre o primário e secundário é muito grande apresentam tensões termicamente induzidas superiores às esperadas para as fibras onde essa diferença é menor. Como as tensões

termicamente induzidas são uma das causas do aumento de atenuação por microcurvaturas, os resultados indicam uma maior susceptibilidade dessa ocorrência no primeiro caso.

As tensões no revestimento podem ser de desprendimento ou compressão do revestimento primário sobre o vidro. A literatura trata como condição ideal, para evitar perdas por microcurvaturas, a predominância de tensões compressivas do revestimento primário e como desvantagem a presença de tensão de tração⁸³.

Uma forma de verificar esta situação é extrair a parte vítrea da fibra e medir o diâmetro interno do espaço destinado ao vidro antes e após a remoção. A comparação entre os diâmetros da superfície externa da parte vítrea (DEF) antes da extração do revestimento e a dimensão interna (DIR) após a extração permite estabelecer se o revestimento primário está em compressão ($DIR < DEF$) ou sob desprendimento ($DIR > DEF$), como observa-se na Figura 2. 10.

Para isso realiza-se a remoção do vidro com ácido fluorídrico. Pela sua natureza, o HF atacará somente o vidro, e deixará o revestimento polimérico intacto. Com a parte vítrea removida, pode se medir os diâmetros relacionados acima, e verificar qual o tipo de tensão há na interface vidro/revestimento.

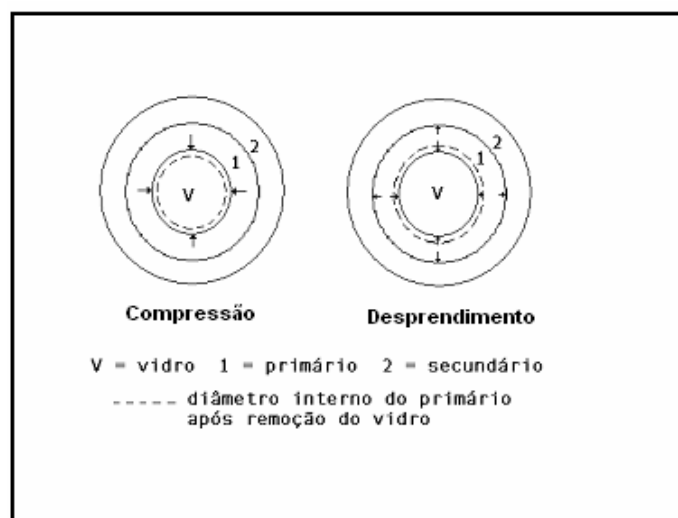


Figura 2. 10 - Ação de tensão de compressão e de tração no revestimento, antes e após remoção do vidro.

3. Materiais

Os materiais usados nesse projeto são apresentados na Tabela 2. 1.

Tabela 2. 1 – Amostras analisadas

Envelhecimento	Amostra	Descrição
Hidrotérmico	RA	Amostra de fibra com duplo revestimento acrilato, fabricante A, envelhecida por 14, 28 e 49 dias
	RA1	Amostra de fibra com duplo revestimento acrilato, fabricante B, envelhecida por 14, 28 e 49 dias
	RC	Amostra de fibra com revestimento primário de carbono e secundário de acrilato, do fabricante B, envelhecida por 14, 28 e 49 dias
Potência	RAP	Amostra de fibra com duplo revestimento acrilato, fabricante A, envelhecida por passagem de potência de 500 mW, por 30 minutos, sob 10 mm de raio de curvatura
	RA1P	Amostra de fibra com duplo revestimento acrilato, fabricante B, envelhecida por passagem de potência de 500 mW, por 30 minutos, sob 10 mm de raio de curvatura
	RCP	Amostra de fibra com revestimento primário de carbono e secundário de acrilato, do fabricante B, envelhecida por passagem de potência de 500 mW, por 30 minutos, sob 10 mm de raio de curvatura
Em campo 1	CP	Amostra de fibras ópticas com duplo revestimento acrilato, fabricante C, com problemas de resistência mecânica
	CR	Amostra de fibras ópticas com duplo revestimento acrilato, fabricante C, tomada como referência, sem problemas de resistência mecânica
Em campo 2	ASA	Amostra de fibras ópticas com duplo revestimento acrilato, fabricante D, sem problemas de atenuação
	BCA	Amostra de fibras ópticas com duplo revestimento acrilato, fabricante E, com problemas de atenuação

4. Métodos de Envelhecimento

A fim de se identificar uma metodologia completa e sistemática de análise da degradação dos materiais de uma fibra óptica e sua relação com a confiabilidade mecânica e óptica do guia de onda, foram escolhidas três diferentes categorias de envelhecimento às quais foram submetidas as amostras escolhidas:

- Temperatura e umidade – água deionizada a 85°C por 7, 14, 28 e 49 dias
- Potência e curvatura – sob 500mW de potência, em curvatura de 10mm, durante 30 minutos
- Envelhecimento natural em campo – amostras com 5 anos de utilização comercial

O envelhecimento acelerado pode fornecer informações que permitem previsões sobre o comportamento da amostra quando exposta a ambientes agressivos por longos períodos de tempo. Estudos envolvendo envelhecimento acelerado são úteis tanto em trabalhos de pesquisa e desenvolvimento, para avaliar o desempenho de novos produtos em meios agressivos, como em análises de falha, como estudo complementar para avaliar o comportamento de uma fibra degradada ou danificada em condições adversas.

Nesse estudo foi realizada a análise de amostras com defeitos provocados em laboratório, pelo envelhecimento das fibras em água deionizada a 85°C por 14, 28 e 49 dias. A caracterização dos materiais foi realizada após cada período de envelhecimento.

Após o envelhecimento, as fibras foram acondicionadas no ambiente de teste por 24 horas antes do início dos ensaios.

A caracterização foi realizada com as técnicas descritas no Estado da Arte após cada período dos envelhecimentos e na condição não envelhecida. Após os

envelhecimentos, as fibras foram acondicionadas no ambiente de teste por 24 horas antes do início dos ensaios.

4.1 Envelhecimento pela passagem de potência

Para estudar o efeito da passagem de altas potências no polímero de revestimento das fibras ópticas, foram enviadas amostras ao Instituto de Telecomunicações - Pólo de Aveiro no Campus de Santiago, Portugal, para o envelhecimento acelerado.

O envelhecimento se dará de acordo com a Figura 2. 11.

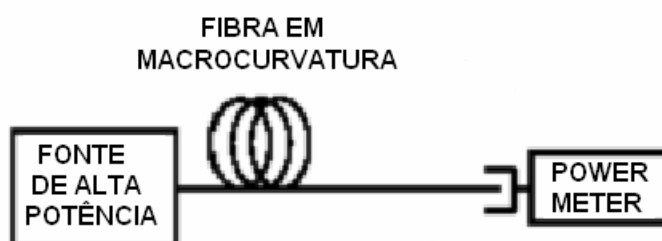


Figura 2. 11 – Lay out do envelhecimento das fibras por potência.

A potência utilizada foi de 500 mW, sob raio de curvatura raio de 10mm durante 30 minutos.

Foi utilizado o comprimento de onda de 850 cm^{-1} , em feixe de laser contínuo.

4.2 Ensaio de resistência mecânica de fibras ópticas decapadas

4.2.1 Resistência mecânica

O ensaio de tração foi realizado na Máquina Universal de Ensaios servohidráulica MTS 810, com tensão de 0,9 GPa/s. Os corpos de prova das amostras revestidas eram de 3 m, com espaço entre garras de 500 mm. No caso das amostras decapadas, os corpos de prova tinham 1,5 m, com 100 mm de espaçamento entre as garras.

O ensaio de flexão em dois pontos foi realizado no equipamento Fiber Sigma, também com tensão de 0,9 GPa/s. Os corpos de prova das amostras decapadas e

revestidas eram de 50 mm de comprimento, decapados na região central quando necessário. Neste ensaio, um pequeno comprimento de fibra é colocado entre duas placas, como mostrado na Figura 2. 2.

4.2.2 Decapagem das amostras

A decapagem do revestimento foi realizada da mesma maneira, tanto para as amostras do ensaio de flexão em dois pontos quanto para as amostras do ensaio de tração. O procedimento para decapagem consistiu no gotejamento de ácido sulfúrico concentrado a $200 \pm 10^{\circ}\text{C}$ na parte central da amostra (extensão de aproximadamente 5 mm), por cerca de 15 segundos, até a retirada total do revestimento ⁴⁸. Depois disso, os corpos de prova foram passados pela água deionizada e acetona, a fim de retirar possíveis resíduos de ácido ou partículas de revestimento que estivessem em sua superfície.

É interessante salientar que, para as amostras com revestimento primário de carbono, a decapagem retirou apenas o revestimento secundário, e a camada de carbono foi mantida sobre a parte vítrea da fibra.

4.3 Análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA)

O equipamento utilizado nessa análise foi o MKIII Thermal Analyser da Rheometric Scientific (Figura 2. 12).

Para que fosse possível a determinação das propriedades de fibras ópticas, material com tamanho diminuto, foi desenvolvido um suporte para acomodar as amostras como mostrado na Figura 2. 13, projetado com base no suporte previamente descrito na literatura ⁷⁸. Esse suporte consiste em uma base de aço inoxidável, com 12 *grooves* de profundidade média de $200\mu\text{m}$, com espaçamento de 0,7mm entre eles.



Figura 2. 12 - Equipamento de DMTA usado para as análises.



Figura 2. 13 - Suporte utilizado para ensaios de fibras ópticas no equipamento de DMTA.

As amostras para esse ensaio consistiram em pequenos pedaços de fibras ópticas de aproximadamente 20 mm, fixadas ao suporte com uma camada uniforme de adesivo cianoacrilato. Essa camada foi aplicada de modo que o adesivo ficasse

fora da região de teste das amostras, garantindo assim que o resultado obtido fosse tão somente devido às propriedades da amostra analisada.

A fixação do suporte ao equipamento foi feita com placas de aço inoxidável e uma pequena barra de politetrafluoretileno (PTFE) a fim de proteger as amostras da abrasão do aço e ruptura acidental.

O equipamento foi calibrado nas seguintes condições:

- Freqüência: 1 Hz
- Velocidade de aquecimento: 2°C/min
- Intervalo de temperatura: - 40 a 140°C

4.4 Espectroscopia na região do IV com transformada de Fourier (FTIR)

As amostras utilizadas para a análise de espectroscopia na região do IV foram preparadas pela fixação de amostras de fibras ópticas abertas em uma lâmina de vidro.

A secção da amostra para possível análise do revestimento interno foi feita mediante a passagem pela fibra de uma barra metálica, como descrito em ⁵⁴.

4.5 Determinação do módulo de elasticidade *in situ*

O ensaio de determinação do módulo de elasticidade do revestimento primário (*In situ Modulus*) foi realizado na Máquina Universal de Ensaio servohidráulica MTS 810, com tensão de 0,9 GPa/s, em corpos de prova de 30 mm.

O *lay out* usado no ensaio foi como descrito em 2.4.1.

4.6 Determinação da força de Pull out

O ensaio de determinação da força de adesão do revestimento à superfície vítrea (*Pull Out Force*) foi realizado na Máquina Universal de Ensaio servohidráulica MTS 810, com tensão de 0,9 GPa/s, em corpos de prova de 30 mm.

O *lay out* usado no ensaio foi como descrito em 2.4.2.

4.7 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada pelo equipamento DuPont Instruments, modelo 951 Thermogravimetric Analyser, com amostras de massa em torno de 10-15 mg.

Fez-se a varredura de variação de massa entre 40 e 120°C, com rampa de aquecimento de 5°C/min.

4.8 Análise do sinal transmitido provocada por microcurvaturas induzidas

O ensaio para determinação da sensibilidade a microcurvaturas de uma fibra óptica segue o procedimento como mostrado no layout observado na Figura 2. 14.

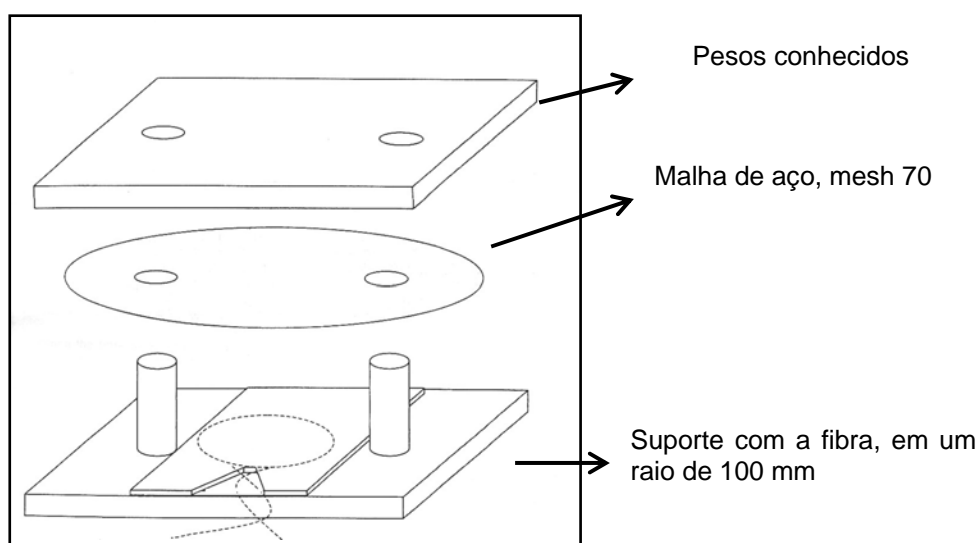


Figura 2. 14 - Layout do ensaio de medida de atenuação por microcurvaturas.

O ensaio consiste em acomodar a fibra no substrato em um raio de 100 mm, e acima dela posicionar a malha de aço de mesh 70.

A amostra de fibra é conectorizada a uma fonte em uma das extremidades e a um medidor de potência óptica em outra.

A cada 3 minutos, são adicionados pesos conhecidos de 500g até 3 kg, e a atenuação do sinal é medida, da forma que se segue:

A fonte emite um sinal no comprimento de onda de 850 nm que passa pela amostra e é detectado pelo medidor de potência óptica. A diferença entre a quantidade de sinal que entrou da fonte e a que é recebida pelo medidor é a atenuação do sinal devido ao conjunto de agressões ao qual a amostra está submetida naquele momento.

4.9 Análise das tensões da interface vidro/revestimento

A medida do diâmetro interno do espaço destinado ao vidro das amostras antes e depois da remoção da parte vítrea foi realizada pela medida em sua imagem obtida pela microscopia eletrônica de varredura.

Para determinação do diâmetro interno do espaço destinado ao vidro na amostra, foi feita a medida em seu estado inicial.

Para a medida do espaço tomado pelo revestimento foi realizada a retirada da parte vítrea da amostra, pela imersão em ácido fluorídrico durante 20 minutos, em banho de ultrassom. Depois disso, as amostras foram passadas em água deionizada para retirar possíveis resquícios de ácido; e em acetona, para auxiliar na secagem.

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais obtidos e as discussões teóricas.

1. Envelhecimento hidro-térmico 1 – fibras com revestimento acrilato

A amostra ensaiada nessa parte do trabalho foi a amostra RA, descrita na Tabela

2. 1.

1.1 Resistência mecânica

Na Figura 3. 1 estão apresentados os dados de resistência mecânica das fibras após os diferentes períodos de envelhecimento, revestidas e decapadas.

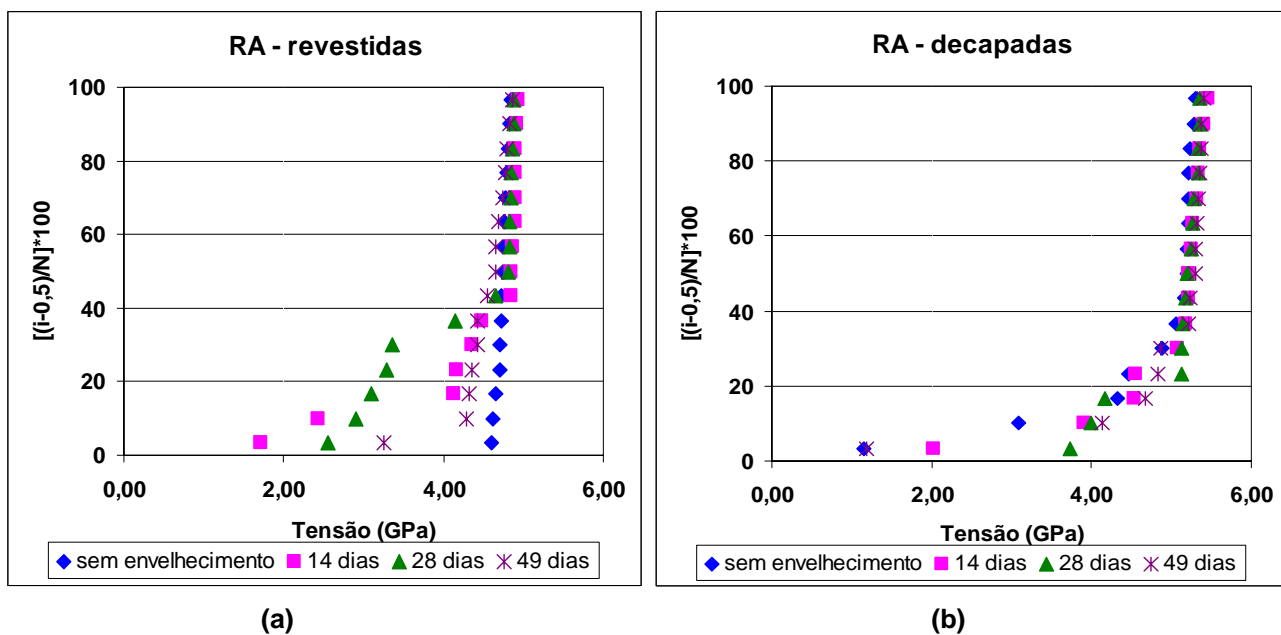


Figura 3. 1 - Distribuição de Weibull dos valores de tensão de ruptura das amostras ensaiadas: a) revestidas e b) decapadas.

Na análise das amostras decapadas, observa-se que os pontos com valor de tensão de ruptura alto são maiores que os das amostras revestidas, para todos os tempos de envelhecimento.

Além disso, a distribuição de Weibull das amostras decapadas permaneceu estável durante os estágios de envelhecimento. Isso significa que a resistência mecânica do vidro não mudou durante o envelhecimento, pois:

- a. Os defeitos superficiais do vidro (que são a origem dos pontos de menor tensão de ruptura da curva) não foram afetados durante o envelhecimento, tanto em densidade como em gravidade;
- b. O processo de decapagem não degradou a superfície vítrea. Se isso tivesse ocorrido, se observaria uma distribuição aleatória dos valores de tensão de ruptura.

As fibras revestidas mostram comportamento diferente.

Antes do envelhecimento, a resistência mecânica foi caracterizada por uma distribuição unimodal da curva de Weibull. Com o envelhecimento, a resistência das amostras diminuiu, apresentando uma distribuição bimodal em todos os tempos de envelhecimento. Elas se tornam mais frágeis após 28 dias de imersão em água deionizada a 85°C e voltam a ser mais resistentes após 49 dias de envelhecimento. Como será mostrado adiante, essa variação depende das propriedades termo-mecânicas e estruturais do revestimento polimérico.

1.2 Força de extração do revestimento

Os resultados do ensaio de determinação da força máxima de extração do revestimento são apresentados na Tabela 3. 1.

Tabela 3. 1 - Resultados do ensaio de determinação da força de extração.

Amostra	Força máxima de extração (N)	Área da curva de extração
RA	1,62 ± 0,11	40,7 ± 2,6
RA 14 dias	2,08 ± 0,12	52,7 ± 4,0
RA 28 dias	2,27 ± 0,52	50,0 ± 6,2
RA 49 dias	2,03 ± 0,08	48,9 ± 3,7

Como se pode observar, a força máxima de extração aumentou significativamente depois de 14 dias de envelhecimento das amostras e depois disso, permaneceu estável.

1.3 Força de adesão do revestimento à superfície vítrea

A força de adesão do revestimento à superfície vítrea foi pelo ensaio de *Pull Out*. Os resultados apresentados na Tabela 3. 2 mostram que a adesão permanece constante até 14 dias de envelhecimento. Depois de 28 dias, há um decréscimo de seu valor, que volta a aumentar em 49 dias de envelhecimento a valores ainda mais altos que os iniciais.

Tabela 3. 2 - Força de adesão da interface superfície vítrea - revestimento polimérico.

Amostra	Força de adesão (N)
RA	22,7 ± 4,4
RA 14 dias	23,4 ± 3,8
RA 28 dias	17,2 ± 2,2
RA 49 dias	27,3± 4,0

1.4 Módulo de elasticidade do revestimento primário

O revestimento primário não apresentou variações em seu módulo de elasticidade durante o envelhecimento, como vemos na Tabela 3. 3.

Tabela 3. 3 - Módulo de elasticidade (E') do revestimento primário.

Amostra	Módulo do revestimento primário (MPa)
RA	0,87 ± 0,3
RA 14 dias	0,92 ± 0,3
RA 28 dias	1,13 ± 0,4
RA 49 dias	1,09 ± 0,3

1.5 Análise térmica mecânico-dinâmica (DMTA)

Na Figura 3. 2 e na Tabela 3. 4 vemos a média dos valores do fator de perda ($\tan \delta$) e do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para as amostras nos diferentes tempos de envelhecimento.

A temperatura de transição vítrea do revestimento primário varia entre 0 e 7°C com o envelhecimento. Ou seja, na condição sem envelhecimento e após 28 dias de imersão em água deionizada a 85°C o revestimento primário é mais macio que após 14 e 49 dias de envelhecimento. Essa comparação indica que as amostras não envelhecidas e as envelhecidas por 28 dias têm menos ligações cruzadas que as amostras envelhecidas por 14 ou 49 dias.

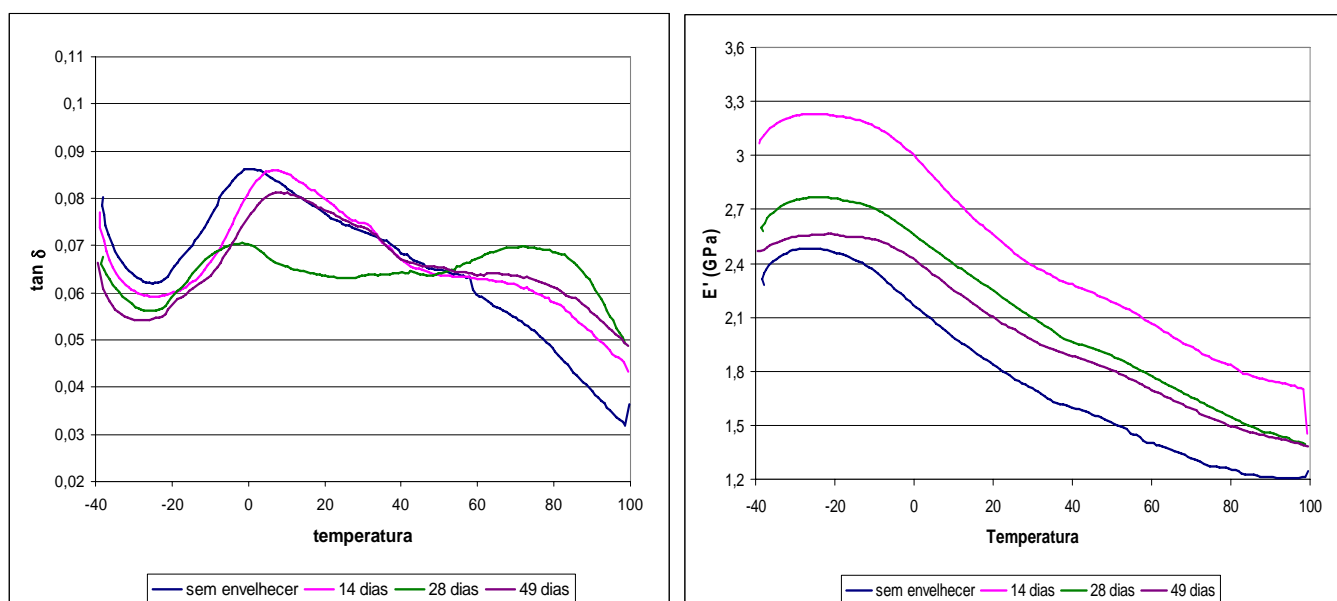


Figura 3. 2 - Resultados da análise DMTA: a) fator de perda e b) módulo de armazenamento.

Tabela 3. 4 - Resultados da análise por DMTA (T_g = temperatura de transição vítrea).

Amostra	T_g primário(°C)	T_g secundário(°C)	$\tan \delta$ (primário)	$\tan \delta$ (secundário)	E' (GPa)
RA	$0,21 \pm 0,20$	$69,1 \pm 3,42$	$0,09 \pm 0,01$	$0,05 \pm 0,00$	$1,76 \pm 0,21$
RA 14 dias	$6,57 \pm 0,50$	$67,7 \pm 5,52$	$0,09 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,00$	$2,62 \pm 0,41$
RA 28 dias	$-2,56 \pm 2,59$	$76,1 \pm 5,69$	$0,07 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,01$	$2,18 \pm 0,59$
RA 49 dias	$7,42 \pm 1,78$	$76,7 \pm 3,11$	$0,08 \pm 0,01$	$0,08 \pm 0,01$	$1,91 \pm 0,18$

Para o revestimento secundário, a temperatura de transição vítrea não muda significativamente com o tempo de imersão. O valor de $\tan \delta$ aumenta significativamente depois de 28 dias de envelhecimento e permanece constante deste tempo em diante.

O módulo de armazenamento (E') descreve a resposta elástica do revestimento polimérico à solicitação mecânica. Uma vez que a tensão de flexão atinge seu valor máximo no revestimento secundário e o módulo do revestimento primário é aproximadamente 1000 vezes menor que o do secundário, dizemos que o valor medido de E' a 20°C (tomado como E' em temperatura ambiente) se refere ao módulo de elasticidade do revestimento secundário.

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

A densidade relativa das ligações C=O em relação às outras ligações é uma medida do grau de degradação oxidativa de polímeros⁵⁶. Para cada revestimento em cada tempo de envelhecimento foram calculadas as densidades relativas das ligações C=O em relação à ligação C-H e C-C. Esse cálculo foi feito dividindo a área do pico do grupo C=O pela área dos outros picos. Os resultados estão sumarizados na Tabela 3. 5.

Tabela 3. 5 - Densidade relativa do grupo C=O em relação aos grupos C-H e C-C.

Amostra	Revestimento primário			Revestimento secundário		
	C=O/C-H (1450 cm ⁻¹)	C=O/C-H (830 cm ⁻¹)	C=O/C-C	C=O/C-H (1450 cm ⁻¹)	C=O/C-H (830 cm ⁻¹)	C=O/C-C
ASE	3,35 ± 0,62	5,24 ± 1,20	27,1 ± 6,3	5,06 ± 1,88	3,91 ± 0,47	8,73 ± 1,56
A14	9,30 ± 0,31	5,94 ± 0,45	23,2 ± 0,6	7,01 ± 0,80	4,51 ± 0,26	13,7 ± 0,24
A28	1,97 ± 0,35	5,39 ± 0,55	3,69 ± 0,31	7,68 ± 0,47	5,70 ± 0,21	14,2 ± 2,75
A49	4,39 ± 0,16	6,22 ± 0,57	23,4 ± 1,5	8,43 ± 0,60	6,00 ± 0,76	18,9 ± 1,15

Podemos notar que o revestimento primário nos envelhecimentos de 14 e 49 dias apresenta alta degradação oxidativa, uma vez que a relação C=O/C-C e C=O/C-H (1450 cm⁻¹) têm valores altos. Mesmo a relação C=O/C-C sendo mais alta na condição não envelhecida que após 14 e 49 dias de envelhecimento, essa diferença

não é estatisticamente significativa. Depois de 28 dias de envelhecimento encontram-se as menores relações C=O/C-C e C=O/C-H (1450 cm^{-1}), o que significa que o polímero passa pelo mecanismo de cisão das cadeias, que é revelado pela quebra das ligações C=O para formação de ligações C-C e C-H.

Para o revestimento secundário, a degradação oxidativa ocorre intensamente durante os primeiros 28 dias de envelhecimento térmico. Depois disso, quase nenhuma variação significativa é observada.

1.7 Discussão parcial

De acordo com os resultados obtidos na caracterização das amostras envelhecidas em laboratório, podemos dizer que:

- Em todos os tempos de envelhecimentos os valores de tensão de ruptura das amostras decapadas são maiores que os das amostras revestidas. Esse fato indica que o revestimento da fibra estudada tem um efeito adverso na superfície vítrea, que pode ter sido causado pelo aumento da atividade da água^{81, 45}, por exemplo.
- Antes de serem envelhecidas, as fibras revestidas apresentam resistência mecânica uniforme, caracterizada por uma distribuição de Weibull monomodal. Com o envelhecimento, a distribuição de Weibull passa a ser bimodal, com pontos de menor tensão de ruptura, indicando a queda da resistência das amostras. As fibras decapadas não apresentam variação de resistência ao longo do envelhecimento, o que denota que a superfície vítrea não foi afetada. Portanto, uma vez que o envelhecimento não afeta o vidro, a fragilização das amostras revestidas deve ser atribuída ao revestimento polimérico.

Muitas das propriedades do revestimento foram investigadas e suas variações registradas durante o envelhecimento. Para cada estágio de envelhecimento a comparação entre as propriedades de cada camada de revestimento permitiu entender como o polímero de revestimento afetou a resistência mecânica da fibra.

A degradação de um polímero é seguida pela variação em algumas de suas propriedades mecânicas e físico-químicas. Quando um polímero é exposto a um processo de envelhecimento que envolva degradação química, térmica ou fotodegradação, há uma competição entre dois mecanismos, a **cisão de cadeias** e a **ligação cruzada** entre as cadeias, e um sempre prevalecerá sobre o outro.

Cisão de cadeias (ou depolimerização) é o processo pelo qual as ligações intermoleculares são quebradas, aumentando o espaço livre interno da estrutura, enquanto no mecanismo de ligações cruzadas o oposto ocorre ⁸². Qual deles prevalecerá na degradação do material depende do tipo de polímero, do processo de envelhecimento (ambiente, temperatura e tempo de exposição) e sistema de estabilização usado (tipo e quantidade de termo e foto estabilizantes). O mecanismo prevalecente pode mudar durante a degradação, e, deste modo, as variações nas propriedades dos polímeros (que dependem do mecanismo que prevalece) também mudarão.

Considerando cada estágio de envelhecimento das amostras ensaiadas, os mecanismos de degradação seriam:

1.7.1 Primeiro estágio de envelhecimento – sem envelhecimento até 14 dias

Nesse estágio, o revestimento primário fica mais rígido, como indicado pelo aumento na temperatura de transição vítrea. Este enrijecimento é devido às ligações cruzadas entre as cadeias, que é o mecanismo prevalecente neste estágio, como pode ser confirmado pelo aumento da densidade de ligações C=O em relação às ligações C-H (1450 cm^{-1}). Mesmo assim, a ligação entre cadeias que ocorre neste período é em pequena intensidade, uma vez que não vemos alteração do valor de $\tan \delta$, nem da força de adesão do revestimento primário à superfície vítrea.

Nesse período, o revestimento secundário também sofre ligação cruzada entre as cadeias. Este dado é revelado pelo aumento expressivo na densidade das ligações C=O relativas à ligação C–C e no valor de $\tan \delta$. Além disso, o enrijecimento desse polímero é corroborado pelo aumento do módulo de elasticidade (E' a 25°C) e da sua força de extração. Este resultado é consistente com os valores encontrados na literatura⁸⁰, que mostram que o fator dominante da força de extração dos polímeros de fibras ópticas é a deformação e fratura do revestimento secundário. A temperatura de transição vítrea do revestimento secundário não variou em nenhum dos estágios de envelhecimento.

Como as duas camadas de revestimento se tornaram mais rígidas, temos como resultado uma leve redução na resistência mecânica das amostras, como visto na Figura 3. 1.

1.7.2 Segundo estágio de envelhecimento – 14 até 28 dias

Durante esse período, o mecanismo de degradação predominante no revestimento primário passa a ser a cisão das cadeias. Este fato foi revelado pelo decréscimo da densidade das ligações C=O em relação às ligações C–C e C-H (1450 cm^{-1}). O valor de $\tan \delta$ também diminui significativamente, confirmando a redução na densidade de ligações cruzadas. A cisão das cadeias resulta no amolecimento do revestimento primário, que é indicado pela diminuição do valor da temperatura de transição vítrea a seu valor inicial e diminuição da adesão deste polímero à superfície vítrea (ensaio de *Pull Out*).

No revestimento secundário, a formação de ligações cruzadas ainda é o mecanismo dominante. A densidade relativa das ligações C=O/C-H (830 cm^{-1}) e o valor de $\tan \delta$ continuam a aumentar. Como o mecanismo continua o mesmo, não se vê variações nos valores do módulo de elasticidade e na força de extração.

A combinação de cisão de cadeias no revestimento primário com a formação de ligações cruzadas no secundário resulta na maior fragilização das fibras, como vemos na Figura 3. 1.

1.7.3 Terceiro estágio de envelhecimento – 28 até 49 dias

O mecanismo de degradação do revestimento primário volta a ser a ligação cruzada entre as cadeias. Em relação ao segundo estágio, a temperatura de transição vítrea dessa camada de revestimento aumenta significativamente, assim como as densidades relativas C=O/C-C e C=O/C-H (1450 cm^{-1}). Com a mudança de mecanismo, a força de adesão do revestimento ao vidro volta a aumentar, chegando ao mesmo nível do primeiro estágio.

Nenhum dos parâmetros medidos do revestimento secundário mostrou mudanças significativas em relação ao estágio anterior. Isso significa que, assim como no segundo estágio, o mecanismo de ligações cruzadas continua a controlar a degradação, sem afetar significativamente o módulo de elasticidade do polímero e a sua força de extração.

No final desse estágio, os polímeros dos revestimentos estão em situação semelhante ao que estavam no final do primeiro estágio. O revestimento primário apresenta a maior rigidez e adesão à superfície vítrea e o secundário não apresenta variações na densidade de ligações cruzadas entre as cadeias, não sendo observado, portanto, variações na força de extração e módulo de elasticidade.

É interessante notar que a resistência mecânica das amostras após 14 ou 49 dias de envelhecimento é similar, como exceção de alguns poucos pontos de fragilidade.

1.8 Conclusões parciais

Para as amostras investigadas, observou-se que as amostras revestidas têm resistência mecânica mais baixa que as amostras quando decapadas com ácido

sulfúrico a quente. Como causa possível, pode ser apontada a mudança de atividade da água na superfície vítrea⁸¹.

Durante o envelhecimento em água deionizada a 85°C, enquanto as fibras decapadas não tiveram sua resistência mecânica afetada, as fibras revestidas apresentaram degradação nessa propriedade. Com essa observação, podemos dizer que o envelhecimento não afeta a densidade nem a gravidade dos defeitos da superfície vítrea.

A diminuição de resistência das amostras revestidas pode ser devida às grandes modificações nas propriedades mecânicas e físico-químicas de seu revestimento. Essas mudanças são dependentes do mecanismo que controla a degradação em cada momento, cisão ou ligação cruzada das cadeias, principalmente no revestimento primário.

No primeiro e no terceiro estágio de envelhecimento, o mecanismo dominante é a ligação cruzada, que tende a fechar o espaço livre na estrutura do polímero. Esse processo diminui a difusão da água até a superfície vítrea da fibra, fazendo com que os defeitos não entrem em contato com a água.

No segundo estágio de envelhecimento, o mecanismo predominante é a cisão de cadeias, que aumenta o volume livre da estrutura. Com isso, a difusão da água é facilitada, e esta entra em contato com a superfície vítrea da fibra. Durante o ensaio de tração, os defeitos do vidro são tensionados, e no caso das amostras envelhecidas 28 dias estão em contato com a água alocada na superfície do revestimento primário. Com isso, a resistência mecânica é menor, como observado na Figura 3. 1.

Quando as amostras são decapadas, o revestimento é removido. Ou seja, não há espaço livre para o armazenamento de água que interagirá com os defeitos durante o ensaio de tração, portanto não se observa degradação da resistência mecânica.

2. Envelhecimento hidro-térmico 2 – fibras com revestimento de carbono

Essa atividade consiste na análise de amostras de fibras ópticas com revestimento de carbono, envelhecidas em laboratório em água deionizada a 85°C por 14, 28 e 49 dias.

As amostras analisadas foram as amostras RA1 e RC, conforme detalhado na Tabela 2. 1.

A caracterização foi realizada após cada período de envelhecimento e na condição não envelhecida. Após o envelhecimento, as fibras foram acondicionadas no ambiente de teste por 24 horas antes do início dos ensaios.

2.1 Resistência mecânica

Na Figura 3. 3 está apresentado o resultado da análise de resistência mecânica das amostras RA1, revestidas e decapadas.

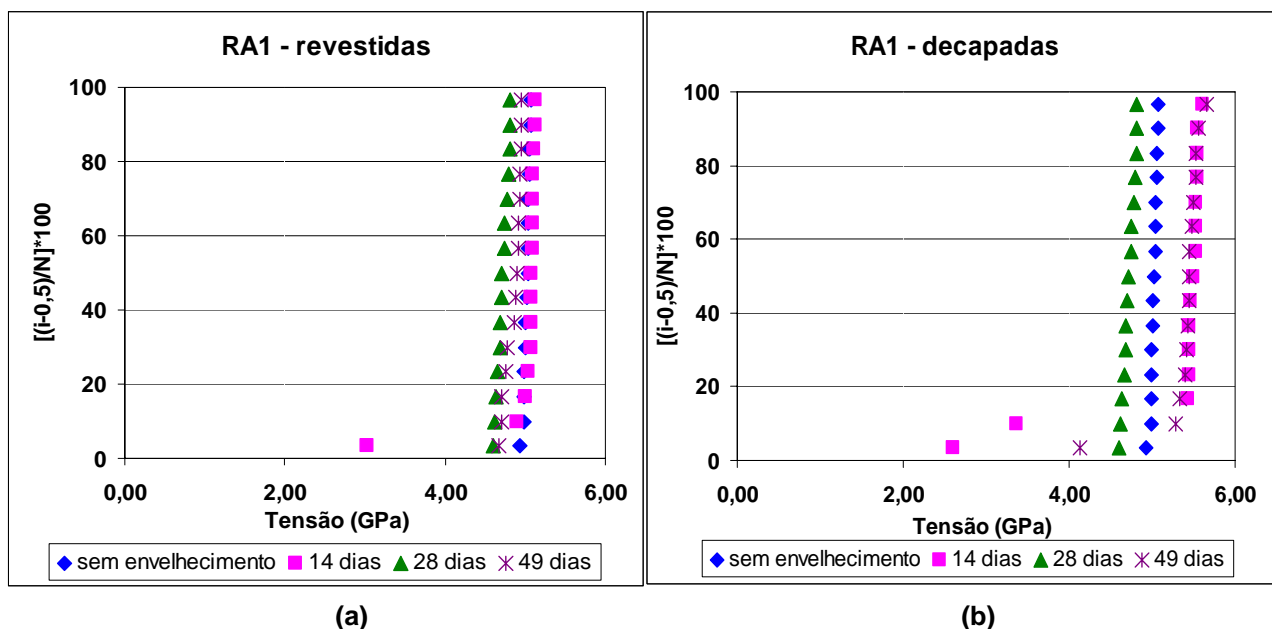


Figura 3. 3 - Distribuição de Weibull dos valores de tensão de ruptura das amostras RA1: a) revestidas e b) decapadas.

Nota-se que o tempo de envelhecimento não afeta a resistência mecânica das amostras RA1 revestidas, onde a distribuição unimodal se mantém durante todo o processo de envelhecimento.

As amostras decapadas apresentam resistência mecânica ligeiramente maior que as revestidas, e têm significativa variação entre os diferentes períodos de envelhecimento.

A distribuição de Weibull das amostras decapadas foi unimodal, e permaneceu estável durante todos os estágios de envelhecimento. Isso significa que a resistência mecânica do vidro não mudou durante o envelhecimento, e os defeitos superficiais do vidro não foram afetados durante o envelhecimento, tanto em densidade como em gravidade.

Na Figura 3. 4 estão apresentados os dados de resistência mecânica das amostras RC após os diferentes períodos de envelhecimento, revestidas e decapadas.

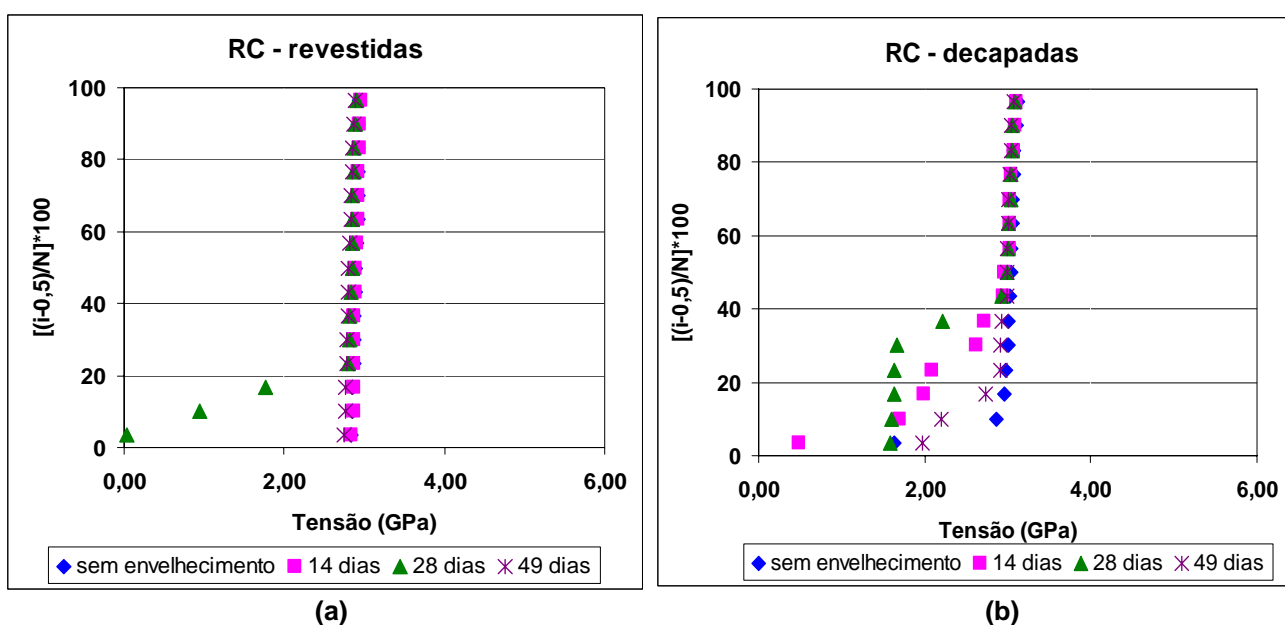


Figura 3. 4 - Distribuição de Weibull dos valores de tensão de ruptura das amostras RC: a) revestidas e b) decapadas.

Diferentemente das amostras RA1, as amostras RC, embora mais frágeis, não apresentam variação significativa da resistência mecânica nos diferentes tempos de envelhecimento, tanto para as amostras decapadas como para as revestidas.

Esse fato deve ser atribuído a hermeticidade provida ao vidro pela camada de revestimento de carbono.

2.2 Força de extração do revestimento

Os resultados do ensaio de determinação da força máxima de extração do revestimento são apresentados na Tabela 3. 6.

Para as amostras RA1, nota-se que a força máxima de extração permaneceu estável durante o envelhecimento.

Para as amostras RC, nota-se que a força máxima de extração só aumenta significativamente em 28 dias de envelhecimento, e depois retorna para seu patamar inicial.

Tabela 3. 6 - Resultados do ensaio de determinação da força de extração.

Amostra	Força máxima de extração (N)	Área da curva de extração
RA1	2,23 ± 0,32	46,0 ± 4,8
RA1 14 dias	2,08 ± 0,27	42,7 ± 4,0
RA1 28 dias	2,53 ± 0,32	49,9 ± 2,8
RA1 49 dias	2,03 ± 0,58	40,9 ± 1,6
RC	2,73 ± 0,88	52,0 ± 11,1
RC 14 dias	2,06 ± 1,42	46,1 ± 3,8
RC 28 dias	3,93 ± 0,94	59,1 ± 13,7
RC 49 dias	2,78 ± 0,56	53,6 ± 3,41

2.3 Força de adesão do revestimento à superfície vítrea

Os resultados do ensaio de *Pull Out*, que define a força de adesão da interface superfície vítrea/polímero, estão apresentados na Tabela 3. 7.

Tabela 3. 7 - Força de adesão da interface superfície vítrea - revestimento polimérico.

Amostra	Força de adesão (N)
RA1	17,4 ± 5,12
RA1 14 dias	21,3 ± 3,91
RA1 28 dias	27,2 ± 6,53
RA1 49 dias	22, 3 ± 3,89
RC	25,4 ± 4,51
RC 14 dias	24,8 ± 3,14
RC 28 dias	24,9 ± 2,22
RC 49 dias	22,9 ± 3,45

Para ambas as amostras (RA1 e RC), não há variação significativa da adesão durante o envelhecimento.

2.4 Módulo de elasticidade do revestimento primário

O revestimento primário da amostra RA1 não apresentou variações em seu módulo de elasticidade durante o envelhecimento, com exceção de uma expressiva queda em seu valor no estágio de 28 dias de envelhecimento, como vemos na Tabela 3. 8.

Na mesma tabela, observamos que o módulo de elasticidade do revestimento primário da amostra RC (composto de uma camada de carbono) apresenta um ligeiro aumento em seu valor no estágio de 14 dias e um expressivo decréscimo em 49 dias de tratamento hidrotérmico.

Tabela 3. 8 - Módulo de elasticidade (E') do revestimento primário.

Amostra	Módulo do revestimento primário (MPa)
RA1	1,45 ± 0,37
RA1 14 dias	1,92 ± 0,45
RA1 28 dias	0,20 ± 0,01
RA1 49 dias	1,29 ± 0,52
RC	1,10 ± 0,30
RC 14 dias	2,20 ± 0,01
RC 28 dias	1,07 ± 0,14
RC 49 dias	0,19 ± 0,01

2.5 Análise térmica mecânico-dinâmica (DMTA)

Na Tabela 3. 9 está apresentada a média dos valores de temperatura de transição vítrea, fator de perda ($\tan \delta$) e módulo de armazenamento (E') para as amostras nos diferentes tempos de envelhecimento.

Para as amostras RA1, a temperatura de transição vítrea do revestimento primário não sofre mudanças significativas com o envelhecimento com o envelhecimento. O valor de $\tan \delta$ permanece constante até 49 dias de envelhecimento, quando diminui significativamente. No caso do revestimento secundário, após 14 dias de envelhecimento até o período de 28 dias de imersão há o desaparecimento do pico correspondente ao revestimento secundário. Esse fato indica que este passa a ter perfil parecido com o polímero do revestimento primário, por isso se vê a resposta elástica de ambos na mesma temperatura.

Tabela 3. 9 - Resultados da análise por DMTA (T_g = temperatura de transição vítrea).

Amostra	T_g primário (°C)	T_g secundário(°C)		$\tan \delta T_g$ (primário)	$\tan \delta T_g$ (secundário)	E' (GPa)
RA1	$9,78 \pm 1,35$	$78,3 \pm 5,01$		$0,13 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,01$	$2,47 \pm 0,56$
RA1 14 dias	$7,97 \pm 2,88$	-		$0,10 \pm 0,02$	-	$2,57 \pm 0,07$
RA1 28 dias	$12,5 \pm 1,48$	-		$0,08 \pm 0,01$	-	$2,81 \pm 0,66$
RA1 49 dias	$10,3 \pm 2,56$	$70,18 \pm 3,63$		$0,03 \pm 0,01$	$0,03 \pm 0,01$	$2,24 \pm 0,07$
RC	$0,17 \pm 1,46$	$30,5 \pm 0,48$	$85,3 \pm 2,99$	$0,07 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,02$	$4,04 \pm 0,67$
RC 14 dias	$-1,95 \pm 3,31$	$36,4 \pm 3,72$	$78,6 \pm 1,81$	$0,06 \pm 0,02$	$0,06 \pm 0,02$	$2,64 \pm 0,24$
RC 28 dias	$2,98 \pm 0,80$	$33,5 \pm 4,22$	$87,1 \pm 1,25$	$0,06 \pm 0,00$	$0,05 \pm 0,01$	$3,99 \pm 0,79$
RC 49 dias	$5,64 \pm 2,40$	$79,2 \pm 3,03$		$0,04 \pm 0,00$	$0,04 \pm 0,00$	$2,58 \pm 0,26$

No caso das amostras RC, observa-se que a temperatura de transição vítrea do revestimento primário somente aumenta significativamente depois de 49 dias de envelhecimento hidro-térmico. O mesmo ocorre com seu valor de $\tan \delta$, que diminui no mesmo período. Essa temperatura de transição vítrea não é correspondente ao revestimento de carbono amorfo, uma vez que sua T_g se apresenta em torno de 2000°C ¹³. Esse pico, muito provavelmente se refere à uma segunda fase do revestimento secundário, presente na amostra.

Quanto ao módulo de elasticidade total, a amostra RA1 não apresenta variações com o tempo de tratamento. Já a amostra RC tem esse valor variando entre 4 GPa (sem envelhecimento e depois de 49 dias de imersão) e 2 GPa (14 e 28 dias de envelhecimento).

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

Novamente, para cada revestimento em cada tempo de envelhecimento foram calculadas as densidades relativas das ligações C=O em relação à ligação C-H e

C–C. Esse cálculo foi feito dividindo a área do pico do grupo C=O pela altura dos outros picos. Os resultados estão sumarizados na Tabela 3. 10.

Tabela 3. 10 - Densidade relativa do grupo C=O em relação aos grupos C-H e C–C.

Amostra	Revestimento primário			Revestimento secundário		
	C=O/C-H (1450 cm ⁻¹)	C=O/C-H (830 cm ⁻¹)	C=O/C–C	C=O/C-H (1450 cm ⁻¹)	C=O/C-H (830 cm ⁻¹)	C=O/C–C
RA1	3,88	8,35	27,0	0,56	18,7	5,53
RA1 14 dias	5,16	10,7	15,1	6,90	15,5	-
RA1 28 dias	1,88	6,27	19,8	8,41	5,95	5,38
RA1 49 dias	6,05	7,37	13,4	6,73	16,9	17,5
RC	2,54	7,21	4,26	6,34	5,49	5,80
RC 14 dias	2,15	5,50	7,06	5,81	4,72	3,47
RC 28 dias	4,80	8,52	50,0	6,20	5,95	53,3
RC 49 dias	3,83	8,69	5,71	6,69	5,35	5,07

Podemos notar que o revestimento primário da amostra RA1 nos estágios de 14 e 49 dias de envelhecimento apresenta relação C=O/C=C em valores mais baixos que nos outros estágios; e a relação C=O/C-H (1450 cm⁻¹) apresenta uma diminuição do seu valor no estágio de 28 dias. Já o revestimento secundário dessa amostra apresenta um aumento da relação C=O/C-H (1450 cm⁻¹) após 14 dias de tratamento hidro-térmico, enquanto a relação C=O/C-H (830 cm⁻¹) tem um forte decréscimo no estágio de 28 dias.

A amostra RC apresenta variação desprezível das concentrações das ligações C=O e C–C no revestimento primário e secundário nos estágios de 14 e 49 dias. Porém em 28 dias de envelhecimento, há um expressivo aumento da relação C=O/C=C tanto para o revestimento primário quanto para o secundário.

As ligações C-H e C=O encontradas para o revestimento primário das amostras RC podem ser atribuídas ao fato de que a camada de carbono amorfo aplicada

nessa amostra é muito fina, e possivelmente a segunda camada de revestimento influenciou na análise de FTIR do primeiro revestimento dessa amostra.

2.7 Discussão parcial

2.7.1 Amostra RA1

A amostra RA1, conforme explicitado anteriormente se trata de uma fibra óptica comercial de sílica, com dois revestimentos poliméricos de acrilato.

De acordo com a análise DMTA, em 14 dias de envelhecimento o revestimento secundário passa a se comportar de maneira elástica. Essa observação corrobora com a análise dos resultados de FTIR, onde observamos uma diminuição a quase zero da banda relativa às ligações C=C e um aumento intenso da relação C=O/C-H, indicando uma forte intensa cisão de cadeias desse material.

Porém, não há variações no módulo de elasticidade total do conjunto dos dois revestimentos, nem nas propriedades mecânicas da amostra, como resistência mecânica, força de adesão e de extração do revestimento ao vidro. Ou seja, mesmo havendo variações na estrutura do revestimento secundário, elas não foram em intensidade suficiente para alterar o desempenho mecânico da amostra como guia de onda depois de 14 dias em tratamento hidro-térmico.

No estágio de 28 dias de tratamento em água deionizada a 85°C, observa-se que a banda correspondente às ligações C=C do revestimento secundário volta a aparecer, e há um pequeno decréscimo da relação C=O/C-H. Mesmo assim, essas variações não são efetivas na modificação do comportamento mecânico do material, que continua se comportando de maneira elastomérica, uma vez que o ensaio de DMTA continua a apresentar apenas um pico de temperatura de transição vítrea, localizado na região elastomérica.

No estágio final de tratamento hidro-térmico, após 49 dias de imersão em água deionizada a 85°C, observa-se que o revestimento primário continua a apresentar aumento da quantidade de ligações C=O em relação às ligações C-H e C=C. Além disso, o valor de $\tan \delta$ apresenta decréscimo, mas não o suficiente para haver variação da temperatura de transição vítrea do material. O revestimento secundário, por sua vez, continua se comportando como nos estágios anteriores, com diminuição da quantidade das ligações C=O em relações C-H e C=C. Há, nesse caso, o aparecimento de um pequeno pico no resultado do ensaio de DMTA na região vítrea, onde deveria estar a transição vítrea do revestimento secundário. Porém, se comparado ao estágio sem envelhecimento, nota-se que a Tg está em temperatura menor e o valor de $\tan \delta$ é também mais baixo.

2.7.2 Amostra RC

A amostra RC se trata de uma fibra óptica comercial de sílica, com o revestimento primário constituído de uma camada de carbono e secundário polimérico de acrilato. Observa-se que a resistência mecânica dessas amostras se mostra ligeiramente menor do que aquelas com duplo revestimento acrilato, porém a variação dessa propriedade quando retirado o revestimento dos corpos de prova é muito pequena, menor que nas fibras usuais.

No primeiro estágio de envelhecimento, 14 dias em água deionizada a 85°C, os módulos de elasticidade do revestimento primário e do secundário aumentam significativamente.

Pelo ensaio de FTIR observamos também que a quantidade de ligações C=O em relação à quantidade de ligações C=C e C-H decresce bastante.

Em 28 dias de envelhecimento, nota-se que a temperatura de transição vítrea aumenta juntamente com a queda do módulo de elasticidade, evidenciando um comportamento mais vítreo desse revestimento.

Já o revestimento secundário apresenta novo aumento do módulo de elasticidade e na quantidade relativa das ligações C=O.

Aos 49 dias de envelhecimento em água deionizada a 85°C o revestimento primário continua no processo de ficar mais rígido, uma vez que sua temperatura de transição vítrea e quantidade relativa de ligações C=O aumenta, enquanto seu módulo de elasticidade diminui.

O revestimento secundário volta a se comportar como no estágio de 14 dias de envelhecimento, com diminuição do módulo de elasticidade e da quantidade relativa de ligações C=O.

2.8 Conclusões parciais

A diferença principal entre as amostras RA1 e RC é a camada de carbono existente na amostra RC.

Pelos resultados observados, nota-se que o revestimento primário de carbono da amostra RC passa por um processo de degradação que se inicia com cisão de cadeias, fazendo com que essa camada fique mais elástica. Com o passar do envelhecimento, a degradação passa a ser regida pelo processo de *cross link*, uma vez que notamos sua temperatura de transição vítrea aumentar significativamente, enquanto seu módulo de elasticidade diminui. Esse processo continua até o final do envelhecimento hidrotérmico estudado nesse trabalho, fato observado pelo aumento contínuo da sua Tg e decréscimo do módulo de elasticidade.

Por sua vez, o revestimento secundário dessa amostra, que é composto por acrilato, inicia sua degradação em processo de *cross link*, como indicado pela

diminuição do valor do módulo de elasticidade desse material e pela diminuição expressiva da quantidade relativa das ligações C=O, quando comparadas às ligações C=C e C-H. Aos 28 dias de imersão em água deionizada a 85°C, o mecanismo predominante é a cisão de cadeias, uma vez que o módulo de elasticidade aumenta significativamente, indicando um estado mais elastomérico do material. Além disso, a concentração de ligações C=O aumenta em relação às ligações C=C e C-H. Quando continua-se o envelhecimento, o mecanismo de *cross link* volta a ser predominante, e o revestimento passa a ter características e propriedades parecidas com o primeiro estágio do tratamento.

É interessante notar que a variação da resistência mecânica dessas amostras durante o tratamento em água deionizada à 85°C é quase nula e o valor se mantém no mesmo patamar mesmo após a retirada do revestimento.

Esse fato pode ser atribuído à hermeticidade que a camada de carbono confere à amostra RC, comportamento esperado desse material.

No caso das amostras RA1, os resultados mostram que o revestimento primário inicia-se com o processo de *cross link* predominando a degradação, uma vez que é observado um decréscimo expressivo da concentração relativa das ligações C=O. Esse comportamento se repete no segundo estágio de envelhecimento, 28 dias, quando passa a ser notada uma diminuição do módulo de elasticidade dessa camada, indicando que a amostra está em estado mais vítreo. No estágio final do tratamento hidro-térmico, o mecanismo de cisão de cadeias passa a predominar, diminuindo o valor de $\tan \delta$ do material e ao mesmo tempo aumentando a concentração relativa das ligações C=O e diminuindo a das ligações C=C.

O revestimento secundário dessas amostras inicia o tratamento hidro-térmico com degradação do tipo cisão de cadeiras, e esse mecanismo se mantém predominante até o final do envelhecimento provocado em laboratório.

Assim como exemplificado no caso anterior (Envelhecimento hidro-térmico 1 – fibras com revestimento acrilato), nota-se que as amostras RA1 apresentam aumento da resistência mecânica quando retirado o revestimento. Novamente, esse fato pode ser explicado de que quando o revestimento é removido não há espaço livre para o armazenamento de água que interagirá com os defeitos durante o ensaio de tração, portanto não se observa degradação da resistência mecânica.

3. Envelhecimento por passagem de alta potência

Como dito no Capítulo II, atualmente os sistemas de transmissão óptica de informação estão sendo cada vez mais submetidos a grandes quantidades de sinal no mesmo meio físico. Deste modo, a potência que deverá ser suportada pelo guia de onda é maior, e, logicamente, haverá variações das propriedades físico-químicas e mecânicas dos materiais que compõem a fibra óptica.

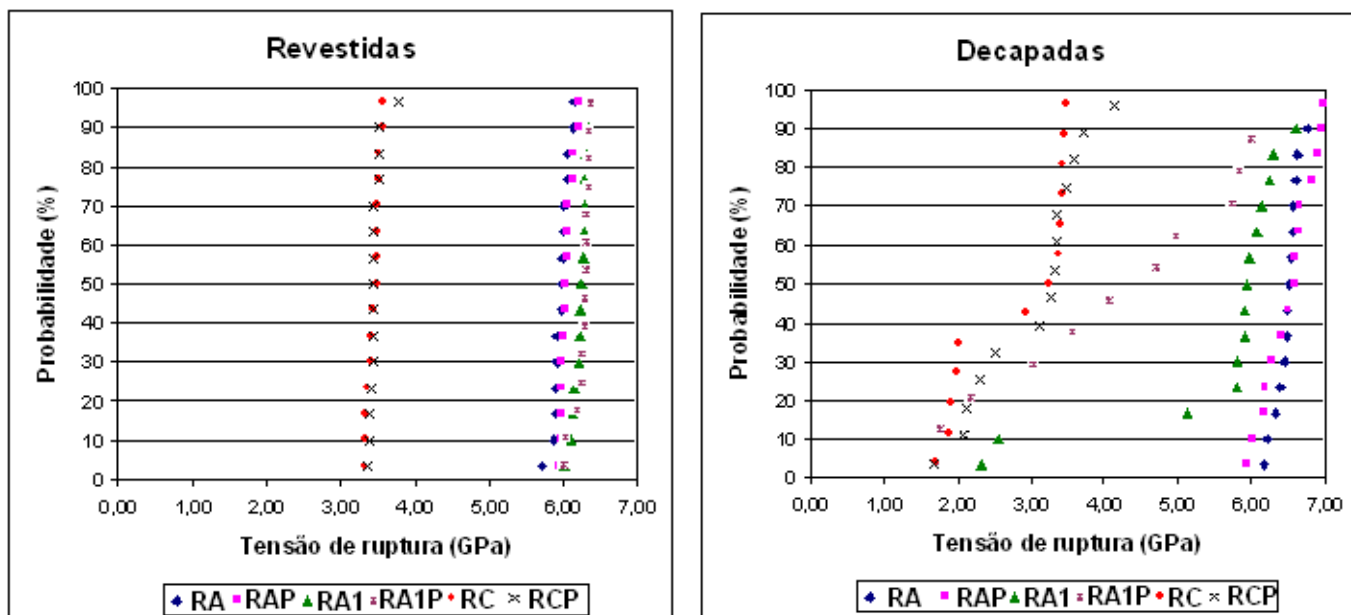
Nessa etapa do estudo, foi investigada a variação das características dos materiais de amostras de fibras ópticas sob tensão de curvatura, submetidas à passagem de alta potência. A curvatura foi utilizada nesse caso para maximizar o efeito da potência nos materiais.

As amostras utilizadas foram as amostras RA, RA1 e RC, como descritas na Tabela 2. 1.

3.1 Resistência mecânica

A resistência mecânica das fibras ópticas foi determinada pela técnica de flexão em dois pontos, dada a pequena quantidade de amostras que impediu a utilização da técnica de tração. Os resultados são mostrados na Figura 3. 6.

Observamos que quando revestidas, nenhuma das amostras apresentou variação da resistência mecânica após a passagem de alta potência. É interessante salientar que as amostras RC já possuíam, em seu estado inicial, média de valor de tensão de ruptura inferior às demais amostras. Mesmo assim, nenhum decréscimo de resistência foi observado após o tratamento sob alta potência.



(a) (b)
Figura 3. 5 - Distribuição de Weibull dos valores de tensão de ruptura das amostras analisadas: a) revestidas e b) decapadas.

No caso das amostras decapadas, nota-se significativa degradação das amostras RA1 após a passagem de alta potência, enquanto as amostras RA e RC permanecem inalteradas.

3.2 Força de extração do revestimento

Os resultados do ensaio de determinação da força máxima de extração do revestimento das amostras estudadas estão apresentados na Tabela 3. 11.

Tabela 3. 11 - Resultados do ensaio de determinação da força de extração.

Amostra	Força máxima de extração (N)	Área da curva de extração
RA	1,62 ± 0,10	40,7 ± 2,7
RA (potência)	1,84 ± 0,17	45,2 ± 5,2
RA1	2,21 ± 0,32	46,0 ± 4,8
RA1 (potência)	2,05 ± 0,18	38,3 ± 3,6
RC	2,74 ± 0,96	52,0 ± 11,1
RC (potência)	2,52 ± 0,31	44,9 ± 7,1

Para as três amostras analisadas nesse ensaio, não foram observadas variações significantes depois da passagem de alta potência pelas amostras.

3.3 Força de adesão do revestimento à superfície vítrea

Na Tabela 3. 12 estão mostrados os resultados do ensaio de *Pull Out*, que determina a força de adesão do revestimento à superfície vítrea.

Tabela 3. 12 - Força de adesão da interface superfície vítrea - revestimento polimérico.

Amostra	Força de adesão (N)
RA	22,7 ± 4,4
RA (potência)	24,8 ± 6,2
RA1	17,4 ± 5,1
RA1 (potência)	19,2 ± 3,5
RC	25,4 ± 4,6
RC (potência)	26,2 ± 3,4

Observa-se que não há variação expressiva no valor de força de adesão do revestimento à superfície vítrea para as amostras depois da exposição a altas potências.

3.4 Módulo de elasticidade do revestimento primário

Os resultados de determinação do módulo de elasticidade, obtidos pelo ensaio de *In Situ Modulus* estão apresentados na Tabela 3. 13.

Tabela 3. 13 - Módulo de elasticidade (E') do revestimento primário.

Amostra	Módulo do revestimento primário (MPa)
RA	0,87 ± 0,31
RA (potência)	1,02 ± 0,22
RA1	1,45 ± 0,37
RA1 (potência)	1,01 ± 0,10
RC	1,10 ± 0,32
RC (potência)	0,73 ± 0,17

A amostra RA não sofre modificação expressiva do módulo de seu revestimento primário depois de se submeter à potência elevada. Enquanto isso, as amostras RA1 e RC tem ligeira diminuição do valor dessa propriedade.

3.5 Análise térmica mecânico-dinâmica (DMTA)

Na Tabela 3. 14 está sumarizado o resultado dos ensaios de DMTA para as amostras analisadas.

Tabela 3. 14 - Resultados da análise por DMTA (T_g = temperatura de transição vítrea).

Amostra	T_g primário (°C)	T_g secundário(°C)		$\tan \delta T_g$ (primário)	$\tan \delta T_g$ (secundário)	E' (GPa)
RA	$0,21 \pm 0,20$	$38,6 \pm 2,4$	$69,1 \pm 3,43$	$0,09 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,01$	$1,76 \pm 0,21$
RA (potência)	$12,68 \pm 6,49$	$62,50 \pm 12,89$		$0,06 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,01$	$2,83 \pm 0,20$
RA1	$9,78 \pm 1,35$	$78,3 \pm 5,0$		$0,10 \pm 0,01$	$0,07 \pm 0,01$	$2,47 \pm 0,56$
RA1 (potência)	$14,84 \pm 2,95$	$67,95 \pm 5,44$		$0,05 \pm 0,01$	$0,04 \pm 0,01$	$3,18 \pm 0,43$
RC	$0,17 \pm 1,46$	$30,5 \pm 0,5$	$85,3 \pm 3,0$	$0,07 \pm 0,01$	$0,06 \pm 0,01$	$4,04 \pm 2,96$
RC (potência)	$7,40 \pm 0,76$	$76,2 \pm 3,65$		$0,05 \pm 0,00$	$0,05 \pm 0,00$	$2,96 \pm 0,83$

Para todas as amostras estudadas, nota-se que o polímero do revestimento primário se torna mais rígido, pois as temperaturas de transição vítrea aumentam significativamente e os valores de $\tan \delta$ diminuem.

No caso do revestimento secundário de RA, nota-se que a variação mais importante é que ele deixa de se apresentar em duas fases (RA com dois picos de T_g) e passa a ter uma única fase. Além disso, o módulo de elasticidade total do revestimento também aumenta seu valor.

Para o revestimento secundário de RA1, observa-se que não há variações significativas de valores, e o módulo de elasticidade total apresenta-se no limite de desvio entre os valores das duas amostras.

As amostras RC passam também a apresentar o revestimento secundário em uma única fase, com ligeira diminuição da sua Tg, que não reflete variação no valor de $\tan \delta$. O módulo de elasticidade também não tem variação significativa, apenas passa a ter valores mais homogêneos.

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

Foram analisados os revestimentos das amostras estudadas e calculadas as densidades relativas das ligações C=O em relação à ligação C-H e C-C. Os resultados estão sumarizados na Tabela 3. 15.

Tabela 3. 15 - Densidade relativa do grupo C=O em relação aos grupos C-H e C-C.

Amostra	Revestimento primário			Revestimento secundário		
	C=O/C-H (1450 cm ⁻¹)	C=O/C-H (830 cm ⁻¹)	C=O/C-C	C=O/C-H (1450 cm ⁻¹)	C=O/C-H (830 cm ⁻¹)	C=O/C-C
ASE	3,35 ± 0,62	5,24 ± 1,20	27,1 ± 6,25	5,06 ± 1,88	3,91 ± 0,47	8,73 ± 1,56
AP	4,30 ± 0,09	7,73 ± 0,29	*	6,91 ± 0,84	4,42 ± 0,17	12,87 ± 2,59
WISE	3,88	8,35	27,0	0,56	12,7	5,53
VIP	4,97 ± 0,47	11,3 ± 2,17	33,2 ± 15,8	6,07 ± 0,52	25,72 ± 1,03	*
VCSE	2,54	7,21	4,26	6,34	5,49	5,80
VCP	3,22 ± 1,48	6,41 ± 1,16	5,65 ± 1,88	5,58 ± 1,86	3,07 ± 1,00	4,72 ± 1,59

Observa-se que para a amostra RA, tanto no revestimento primário quanto secundário a concentração das ligações C=O em relação às ligações C-H e C=C aumenta.

O mesmo acontece com a amostra RA1, enquanto a amostra RC não apresenta variações significativas para essas relações depois da passagem de alta potência óptica.

3.7 Discussão parcial

De acordo com os dados obtidos dos ensaios realizados com as amostras RA, RA1 e RC, pode-se afirmar que a passagem de potência causa diferentes efeitos nas amostras analisadas.

A amostra RA não sofre mudanças expressivas em sua resistência mecânica, porém seu revestimento primário passa a ser levemente mais vítreo depois de submetido a altas potências, fato indicado pelo aumento da temperatura de transição vítrea e diminuição do valor de $\tan \delta$ dos dois materiais. Essa variação, porém, não foi muito significativa, pois não causou variação expressiva no módulo de elasticidade do material. O revestimento secundário passa a ser mais elastomérico depois de submetido a alta potência, uma vez que nota-se uma diminuição na sua temperatura de transição vítrea e aumento do seu módulo de elasticidade e na concentração relativa de ligações C=O.

No caso da amostra RA1, observa-se que a passagem de potência também não afeta a resistência mecânica, mas torna o revestimento primário mais vítreo, conforme observado pelo aumento da T_g , diminuição de $\tan \delta$ e módulo de elasticidade desse material. O revestimento secundário por sua vez, fica mais elastomérico, o que é indicado pela diminuição discreta da sua temperatura de transição vítrea e aumento do seu módulo de elasticidade, aliados a um aumento expressivo da concentração de ligações C=O em relação às ligações C=C e C-H.

As amostras RC têm seus revestimentos enrijecidos pela passagem de potência, uma vez que se nota um aumento nas T_g e diminuição em seus valores de $\tan \delta$ e módulo de elasticidade.

3.8 Conclusões parciais

A passagem de potência não foi um ofensor suficientemente grave aos guias de onda a ponto de afetar sua resistência mecânica. Porém efeitos foram observados nos revestimentos de amostras de composição distinta.

A amostra RA, cujo revestimento é constituído de uma camada dupla de acrilato coberta com uma tinta foto curável, tem sua degradação iniciada com predominância da cisão de cadeias no revestimento secundário. O revestimento primário sofre um *cross link* muito leve, que pode ser definido como uma cura adicional, sem necessariamente ter acarretado na degradação do mesmo. Este fato é observado pela invariância do módulo de elasticidade e demais propriedades mecânicas desse material.

A amostra RA1, que também tem como revestimento uma camada dupla polimérica de acrilato, apresenta sua resistência mecânica com forte dispersão de valores para as amostras decapadas após passagem de potência. Essa variação pode ter sido causada pela degradação da parte vítrea dessa amostra quando submetida à alta potência. O revestimento primário sofre degradação regida pelo mecanismo de *cross link*, enquanto no secundário a cisão de cadeias é predominante.

A amostra RC tem seus revestimentos primário e secundário degradados por *cross link*, porém sem nenhuma variação na resistência mecânica. Essa amostra é diferenciada pela camada primária de revestimento constituída de carbono, que além de torná-la hermética, a torna menos susceptível aos efeitos da potência elevada.

4. Envelhecimento em campo 1 – Redução da confiabilidade mecânica

Nesta parte do trabalho foram analisadas amostras de fibras ópticas com envelhecimento causado por utilização em campo, ou seja, em tempo real. Esse envelhecimento ocasionou problemas de confiabilidade mecânica do guia de onda e fragilidade do revestimento polimérico, que se mostrava quebradiço e com tendência a se soltar da superfície vítrea.

Do mesmo modo que anteriormente, foi avaliado o impacto dessa falha na fragilização mecânica e no tempo de vida útil das fibras ópticas, utilizando-se da análise sistêmica proposta nesse trabalho. Para tal, foram analisadas amostras de dois cabos ópticos do mesmo fabricante, CP e CR, conforme descrito na Tabela 2. 1.

A análise dos dois cabos consiste na comparação entre uma amostra sem problemas, cujas propriedades físico-químicas e mecânicas são tomadas como referência, e a amostra que apresenta redução de confiabilidade mecânica. Essa comparação permite diferenciar as características das duas amostras, identificando os pontos críticos de desempenho dos materiais na amostra que apresenta defeitos.

4.1 Resistência mecânica

A resistência mecânica das fibras ópticas foi determinada pela técnica de tração, analisada pelo diagrama de Weibull. Os resultados são mostrados na Figura 3. 6.

A partir dos valores obtidos, observa-se que a amostra CP possui resistência mecânica inferior e menos uniforme que a amostra CR. Isso pode ser visto pela posição da distribuição de Weibull das fibras da amostra CP, deslocada para tensões inferiores quando comparada com a distribuição das fibras da amostra CR.

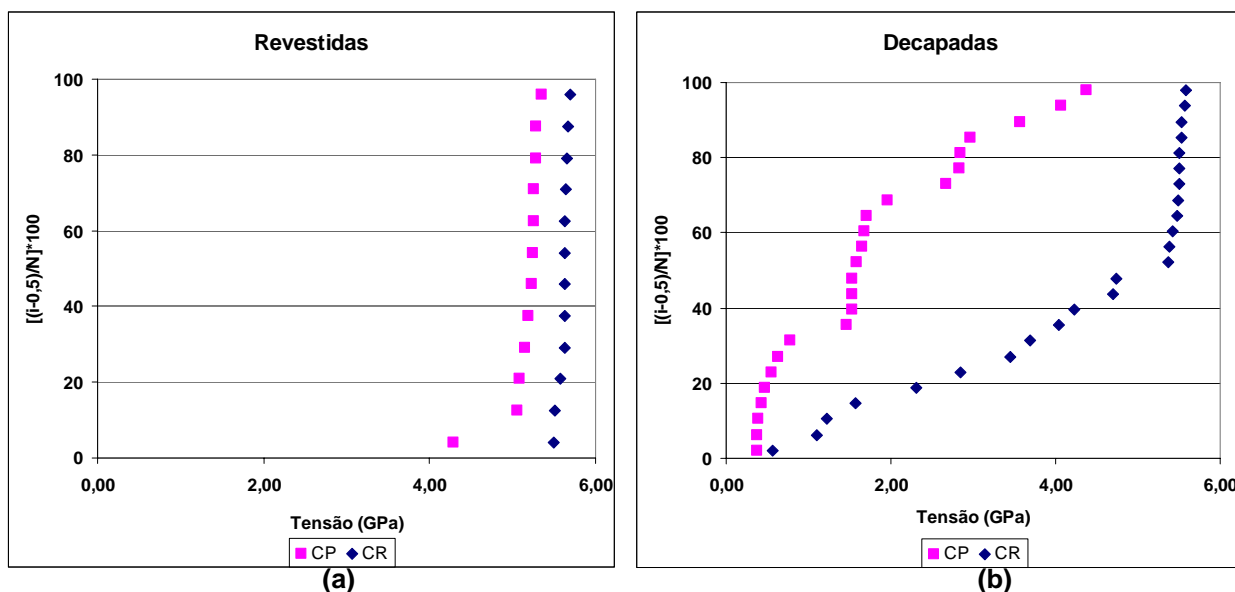


Figura 3. 6 - Distribuição de Weibull dos valores de tensão de ruptura das amostras ensaiadas: a) revestidas e b) decapadas.

As fibras ópticas da amostra CP sofreram forte degradação mecânica após remoção do revestimento. Na Figura 3. 6 vemos que a distribuição original de Weibull (para as fibras com revestimento) era unimodal e após a remoção do revestimento passou a apresentar pontos de dispersão. Este comportamento indica uma grande concentração de defeitos na superfície vítrea. Caso a superfície vítrea fosse isenta de defeitos, a distribuição de Weibull antes e após a remoção seriam similares (paralelas e sobrepostas) ⁸².

4.2 Força de extração do revestimento

Os resultados obtidos pelo ensaio de determinação da força de extração do revestimento são mostrados na Tabela 3. 16. Além da força, foram analisados o aspecto do revestimento extraído e a superfície vítrea após a extração.

Tabela 3. 16 - Resultados do ensaio de determinação da força de extração.

Amostra	Força máxima de extração (N)	Perfil do revestimento após extração
CP	3,26 ± 0,12	<i>Tube off</i>
CR	4,78 ± 0,19	fragmentado

Pode ser visto que a força de extração do revestimento das fibras da amostra CR se situou em uma faixa superior do que das fibras da amostra CP, apresentando inclusive valores acima do máximo especificado ⁸⁰.

Durante a extração do revestimento das fibras da amostra CR, este se desintegrou em fragmentos (Figura 3. 7), indicando que a força de adesão do revestimento ao vidro foi superior à resistência ao cisalhamento do revestimento ⁸⁰. Já nas fibras da amostra CP, o revestimento foi extraído sem desintegração, como uma peça única (“tube off”), indicando que a força de adesão do revestimento ao vidro foi inferior à resistência ao cisalhamento do revestimento. Para ambas as amostras, a superfície vítrea após a remoção se apresentou sem resíduos.

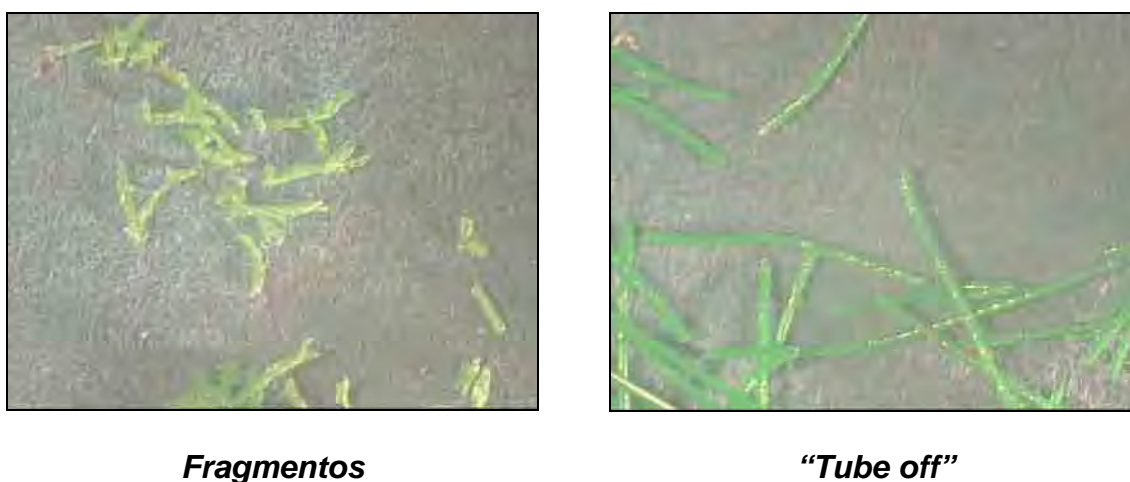


Figura 3. 7 - Perfil do revestimento após extração.

4.3 Força de adesão do revestimento à superfície vítrea

A força de adesão do revestimento à superfície vítrea foi pelo ensaio de *Pull Out*, cujo objetivo é a determinação da força ligação entre o revestimento primário e a superfície vítrea. Os resultados desse ensaio, são sumarizados na Tabela 3. 17.

Tabela 3. 17 - Força de adesão da interface superfície vítrea - revestimento polimérico.

Amostra	Força de adesão (N)
CR	14,5 ± 2,8
CP	14,9 ± 1,1

Como pode ser visto na Figura 3. 8, os valores observados representam medidas diferentes conforme a amostra analisada. No caso da amostra CP, durante o ensaio houve efetivamente a separação da superfície vítrea e revestimento primário. Já para a amostra CR, o que ocorreu durante o ensaio foi a separação ao longo da interface revestimento secundário/camada de tinta. A força de adesão superfície vítrea/revestimento primário é, conseqüentemente, superior aos valores encontrados. Segue então que a força de adesão vidro/primário para a amostra CP está na faixa de 14 N. Já para a amostra CR, essa força de adesão é superior à 15 N.

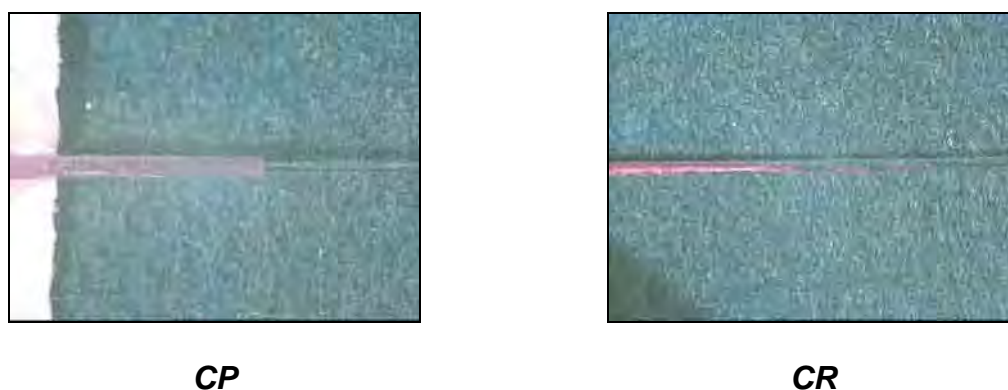


Figura 3. 8 - Corpo-de-prova após ensaio de determinação da força de adesão.

4.4 Módulo de elasticidade do revestimento primário

Na Tabela 3. 18 são apresentados os valores do módulo de elasticidade do revestimento primário, determinados pelo ensaio de *In Situ Modulus*. Não foram verificadas diferenças significativas nos valores encontrados.

Tabela 3. 18 - Módulo de elasticidade (E') do revestimento primário.

Amostra	Módulo do revestimento primário (MPa)
CR	$1,57 \pm 0,17$
CP	$1,58 \pm 0,15$

4.5 Análise térmica mecânico-dinâmica (DMTA)

Na Figura 3. 9 está mostrado o aspecto típico do gráfico obtido pela análise DMTA para as fibras da amostra CR e CP.

A presença de um só pico na curva $\tan \delta$ vs. temperatura das amostras CP significa que os revestimentos primário e secundário dessas amostras apresentaram T_g (temperatura de transição vítrea) muito próximas, em torno de 40°C (Tabela 3. 19).

Para as amostras CR, observamos a presença de dois picos distintos na curva $\tan \delta$ vs. temperatura, indicando que o revestimento primário apresenta T_g (2°C a 4°C) distinta do secundário (85°C a 90°C) - Figura 3. 9.

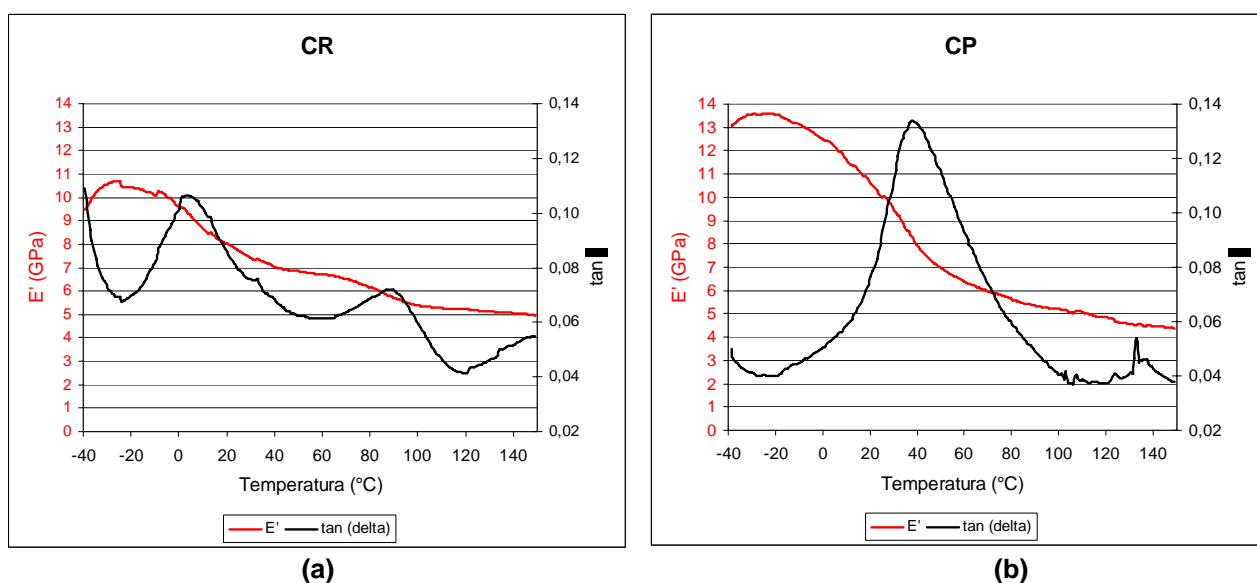


Figura 3. 9 - DMTA característico das amostras ensaiadas: a) CR e b) CP.

Sendo assim, à temperatura ambiente (25°C), ambos os revestimentos das fibras da amostra CP se apresentam no estado vítreo (rígido), uma vez que sua T_g é acima de 25°C . Essa situação não é ideal para o revestimento primário, que deveria estar elastomérico (macio) ^{1, 83} nesta condição, com T_g menor que 25°C .

Por outro lado, as fibras da amostra CR apresentam revestimento primário com T_g inferior à temperatura ambiente, portanto, este revestimento está no estado elastomérico a 25°C, enquanto que o revestimento secundário, com T_g superior à temperatura ambiente, se apresenta vítreo. Essa é a condição ideal do balanceamento das propriedades mecânicas entre o revestimento primário e secundário^{80, 83}.

A análise do módulo de elasticidade total mostrou que os valores encontrados para a amostra CP apresenta maior dispersão do que os valores da amostra CR, sendo que a dispersão foi na direção de valores mais elevados, como sumarizado na Tabela 3. 19.

Tabela 3. 19 - Resultados da análise por DMTA (T_g = temperatura de transição vítrea).

Amostra	T_g primário(°C)	T_g secundário(°C)	$\tan \delta T_g$ (primário)	$\tan \delta T_g$ (secundário)	E' (GPa)
CR	2,71 ± 1,19	88,8 ± 1,5	0,10 ± 0,01	0,06 ± 0,01	6,10 ± 1,10
CP	39,5 ± 1,0		0,14 ± 0,01		7,96 ± 2,04

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

Foram analisados os revestimentos das duas amostras estudadas e calculadas as densidades relativas das ligações C=O em relação à ligação C-H e C-C. Esse cálculo foi feito dividindo a área do pico do grupo C=O pela altura dos outros picos. Os resultados estão sumarizados na Tabela 3. 20.

Tabela 3. 20 - Densidade relativa do grupo C=O em relação aos grupos C-H e C-C.

Amostra	Revestimento primário			Revestimento secundário		
	C=O/C-H (1450 cm ⁻¹)	C=O/C-H (830 cm ⁻¹)	C=O/C-C	C=O/C-H (1450 cm ⁻¹)	C=O/C-H (830 cm ⁻¹)	C=O/C-C
CR	4,21 ± 0,40	8,23 ± 1,57	45,2 ± 3,6	0,90 ± 0,39	1,92 ± 0,10	2,89 ± 0,64
CP	3,51 ± 0,59	1,22 ± 0,04	4,77 ± 0,27	11,4 ± 2,2	16,6 ± 4,6	24,5 ± 4,9

Tomando os resultados da amostra CR como referência, vemos que o espectro de FTIR do revestimento primário da amostra CP apresentou uma concentração menor de ligações C=O na região de 1720 cm^{-1} , o que indica menor concentração de elemento plastificante no revestimento primário das fibras da amostra CP do que da amostra CR.

Notou-se ainda nas amostras CP a presença de bandas na região de 1125 cm^{-1} e 930 cm^{-1} , o que não foi visto na amostra CR. Essas bandas são características das vibrações do grupo carbonila (C=O) originados pela cura do material. Elas aparecem somente nas fibras da amostra CP, indicando possível sobrecura do revestimento primário das fibras dessa amostra.

No caso do revestimento secundário, a análise do espectro de FTIR para a amostra CP também evidenciou uma maior quantidade de ligações C=O na região de 1720 cm^{-1} e bandas na região de 1050 cm^{-1} e 1150 cm^{-1} . Esse conjunto de observações indica a presença de uma espessa camada de tinta inorgânica no revestimento secundário das fibras da amostra CP, tal como confirmado na análise no microscópio eletrônico de varredura- MEV (Figura 3. 10).

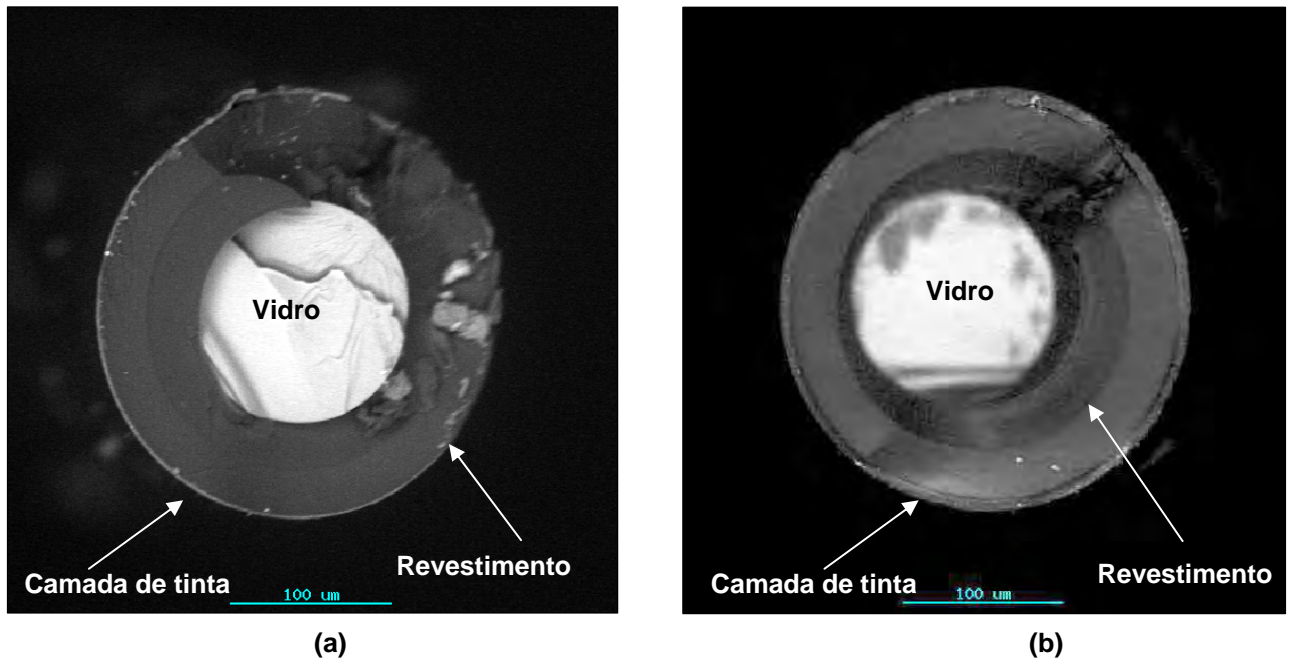


Figura 3. 10 – Visualização das amostras: a)CR e b) CP com Microscópio eletrônico de varredura.

4.7 Análise termo-gravimétrica (TGA)

O ensaio de Análise Termo-Gravimétrica (TGA) foi realizado nas amostras a fim de determinar o grau de componentes voláteis contidos na amostra. Na Figura 3. 11 e na Figura 3. 12 estão os resultados obtidos na análise termogravimétrica.

Com as curvas de TGA obtidas, calculou-se a quantidade de água, através da perda de massa no intervalo de temperatura de 40 a 120 °C, através da equação:

$$\% \text{ perda de água} = \frac{\Delta m}{m_o} \quad (\text{Equação 3.1})$$

Na Tabela 3. 21 estão sumarizados os valores calculados através da equação acima.

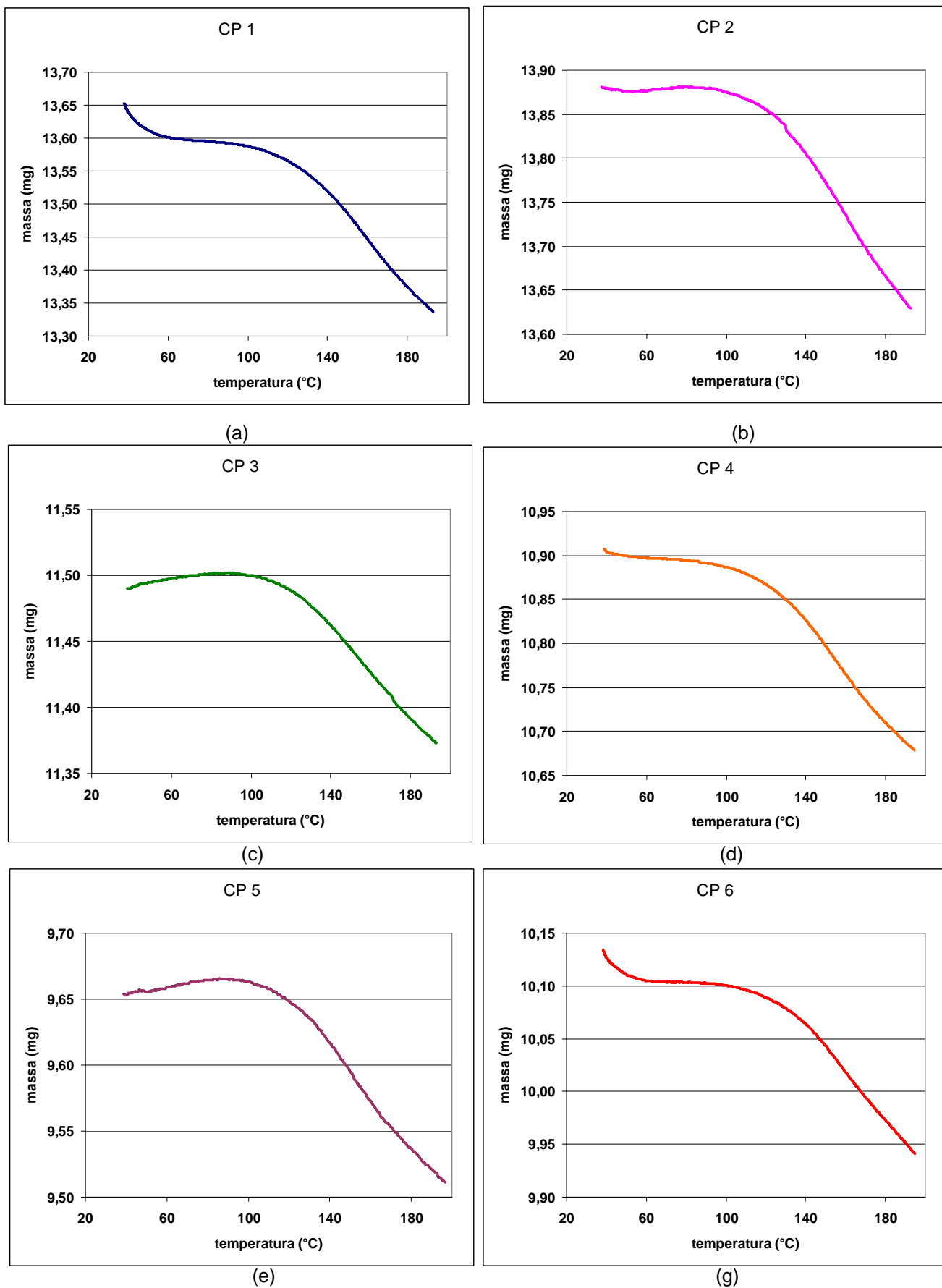


Figura 3. 11 – Curvas de TGA das amostras CP.

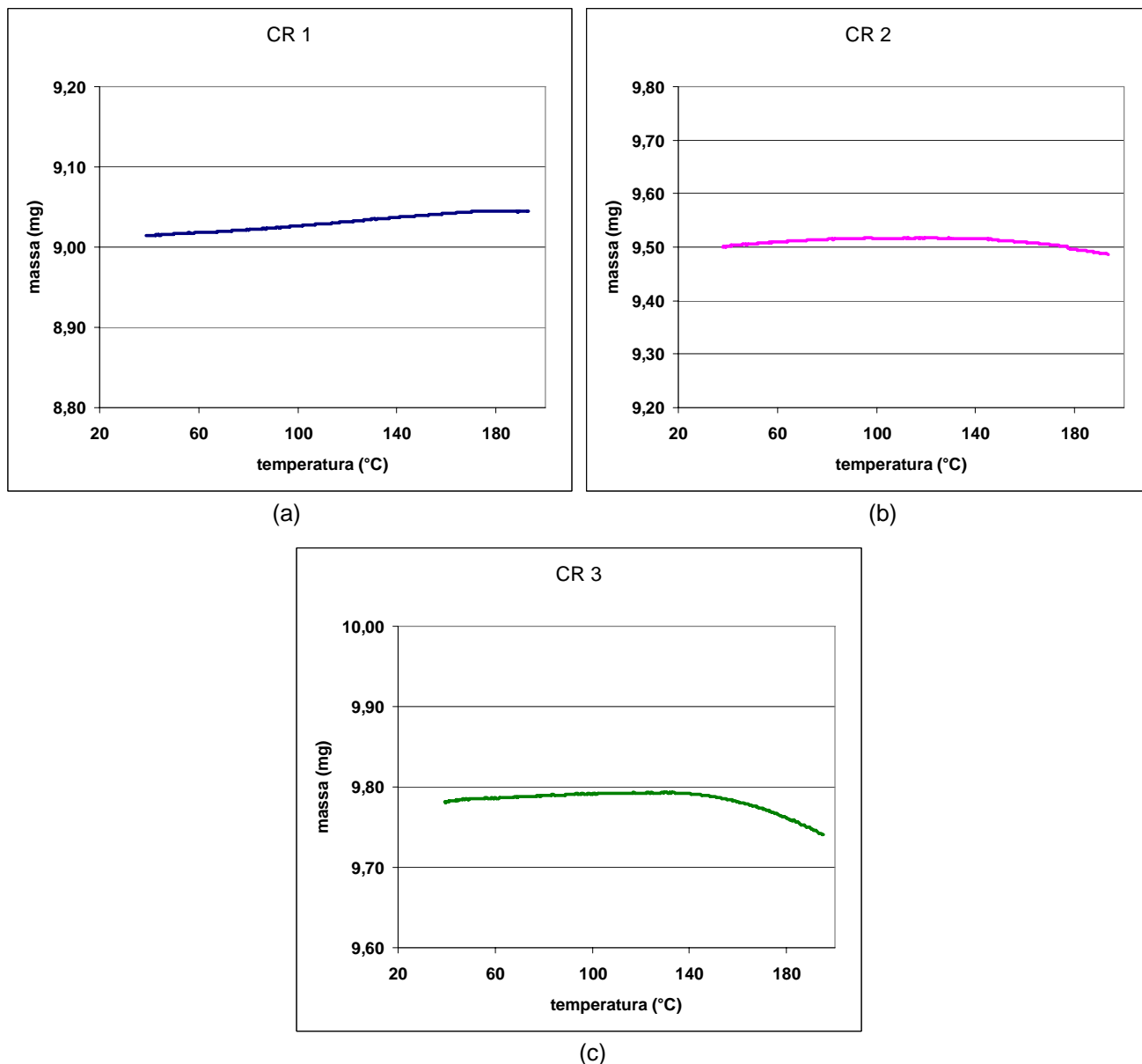


Figura 3. 12 – Curvas de TGA das amostras CR.

Foi verificado que o revestimento das fibras da amostra CP apresentou maior perda de massa que o revestimento das fibras da amostra CR. Isso indica que o revestimento das fibras da amostra CP têm teor de voláteis significativamente maior que das fibras da amostra CR.

Tabela 3. 21 - Teor de voláteis no revestimento das fibras (%).

Amostra	Teor de voláteis(%)
CR	0,01 ± 0,10
CP	0,27 ± 0,14

4.8 Discussão parcial

As análises realizadas mostraram que os revestimentos da amostra CP apresentaram dois tipos de defeitos:

Um deles é o defeito de processamento, observado pelo erro de concentricidade do vidro em relação ao revestimento e pela maior espessura da camada de tinta das fibras da amostra CP em relação à amostra CR.

O segundo é um defeito de formulação da composição do revestimento. A análise conjunta dos ensaios realizados com as técnicas escolhidas sugere que o erro de formulação envolveu principalmente o teor de plastificante nos revestimentos. Os resultados indicam que há falta de plastificante no revestimento primário e excesso de plastificante no secundário. Isso é evidenciado pelas observações que se seguem.

Na amostra CP ambos revestimentos apresentaram T_g próxima de 40°C . Isso resulta que, à temperatura ambiente (25°C), os dois revestimentos estão totalmente vítreos e rígidos. Esse fato explica a natureza “quebradiça” do revestimento, tal como observado inicialmente (Figura 3. 7), bem como a dispersão dos valores do módulo de elasticidade total do revestimento para valores mais elevados do que os encontrados para a amostra de referência (CR) (Tabela 3. 1).

Como citado anteriormente, a melhor condição do revestimento primário requer que ele esteja elastomérico à temperatura ambiente, o que implica em sua T_g ser inferior a 25°C (tipicamente em torno de 0°C). O valor elevado de T_g do revestimento primário da amostra CP é indicativo de ausência de plastificante para torná-lo menos rígido.

Do mesmo modo, sabe-se que o padrão para o revestimento secundário é que ele esteja vítreo à temperatura ambiente, com T_g em torno de 80°C . Na amostra CP, a

Tg de 40°C desse material pode ser atribuída ao excesso de plastificante no revestimento secundário, o que é suportado pelo resultado de TGA. Entre 40°C e 200°C, o excesso de plastificante do revestimento secundário é volatilizado, acarretando diminuição de peso do revestimento.

Como conseqüência do erro na formulação, a força de adesão do revestimento à superfície vítrea diminuiu sensivelmente na amostra CP quando comparada com a amostra CR. O mesmo vale para a força de extração, que também diminuiu.

4.9 Conclusões parciais

De acordo com os resultados apresentados das análises executadas foi possível identificar a característica deficitária nos materiais da fibra óptica que causava a diminuição de resistência mecânica.

Neste caso, o problema se encontra na formulação dos revestimentos, onde falta plastificante no polímero do revestimento primário e excede o mesmo material no polímero do revestimento secundário. Esse efeito tornou o polímero interno menos aderido ao vidro, e o externo menos capaz de suportar as tensões mecânicas normais de utilização da fibra óptica, tornando o guia de onda menos resistente mecanicamente.

A combinação das técnicas foi vital para a determinação das modificações na formulação dos polímeros de revestimento, que alterou suas propriedades mecânicas e físico-químicas.

5. Envelhecimento em campo 2 – Redução da confiabilidade óptica

Nessa parte do estudo foi analisada uma amostra que apresentou aumento de atenuação do sinal óptico (redução na confiabilidade óptica), após passar por envelhecimento natural em campo.

A análise foi feita novamente pela comparação entre amostras, porém neste caso utilizaram-se duas amostras cujos fabricantes são diferentes, e, como tais, comportam-se diferentemente quando submetidas à mesma tensão externa. Uma delas (fabricante D) não apresenta nenhuma variação de sua confiabilidade óptica depois de submetida ao envelhecimento em campo; enquanto a outra (fabricante E) passa a atenuar o sinal com o tempo de uso em campo, conforme detalhado na Tabela 2. 1.

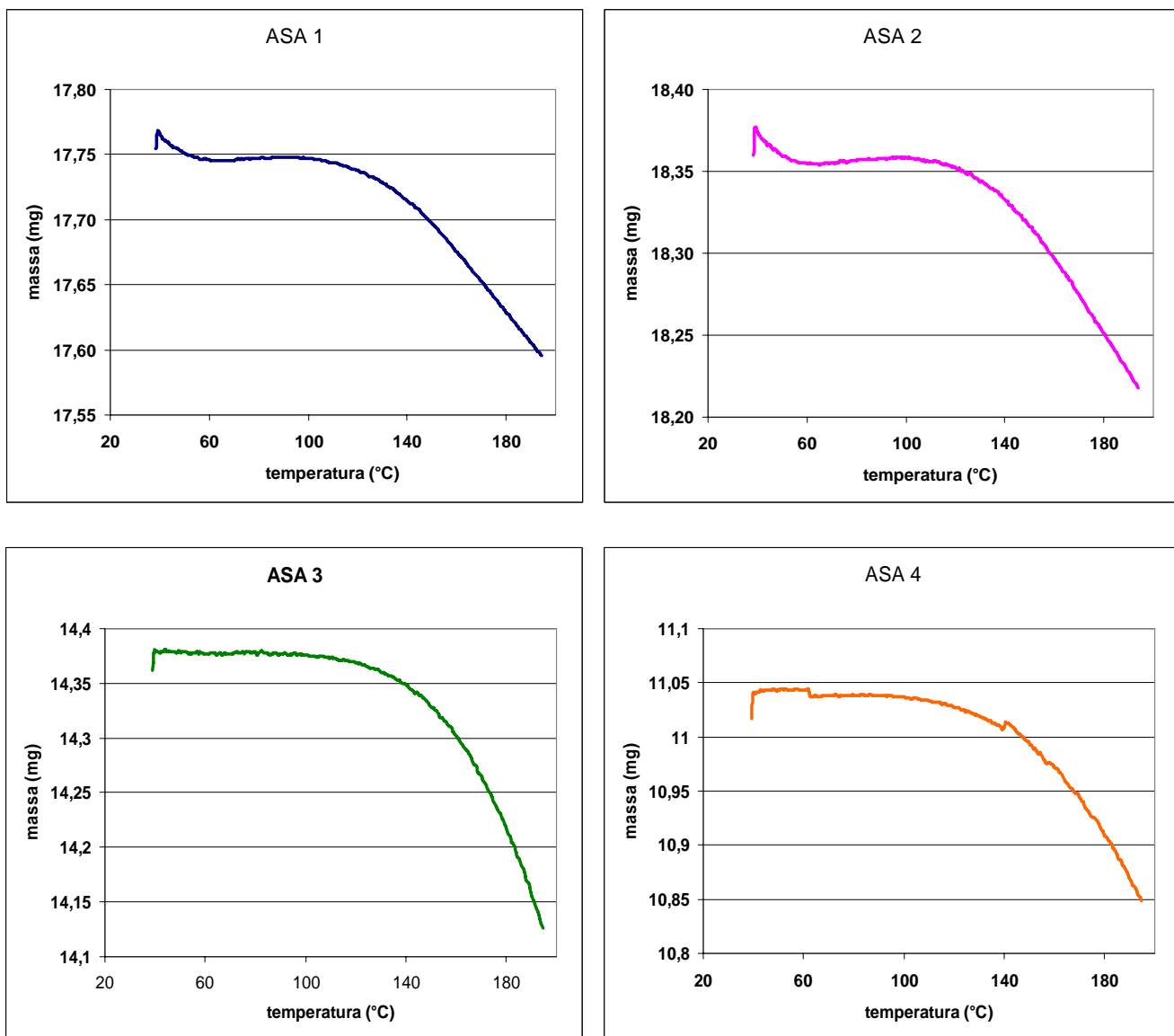
A estratégia utilizada para a análise foi determinar as características físico-químicas e mecânicas dos materiais das amostras, realizada com as técnicas desenvolvidas descritas no levantamento do Estado da Arte desse trabalho, a fim de identificar a relação entre as propriedades dos materiais que compõem o guia de onda e a diminuição de sua confiabilidade óptica.

5.1 Análise termo-gravimétrica

De acordo com a literatura ⁸³, a causa mais provável do aumento da perda de sinal transmitido em uma fibra óptica é a presença de água em seus materiais. Isso porque a água pode ser absorvida pelo revestimento polimérico, afetando o seu efeito protetivo ao vidro, que por sua vez pode desenvolver novos defeitos ou acentuar os existentes em sua superfície quando em contato com a água.

Assim, inicialmente foi estudada a hipótese da presença da água ser a causa do acréscimo de atenuação do sinal transmitido da amostra BCA.

Para verificar esta hipótese, foi realizada uma análise de determinação de teor de água no revestimento das amostras, utilizando a técnica da análise termogravimétrica (TGA), cujos resultados estão apresentados na Figura 3. 13 e na Figura 3. 14.



(c)

(d)

Figura 3. 13 – Curvas de TGA das amostras ASA.

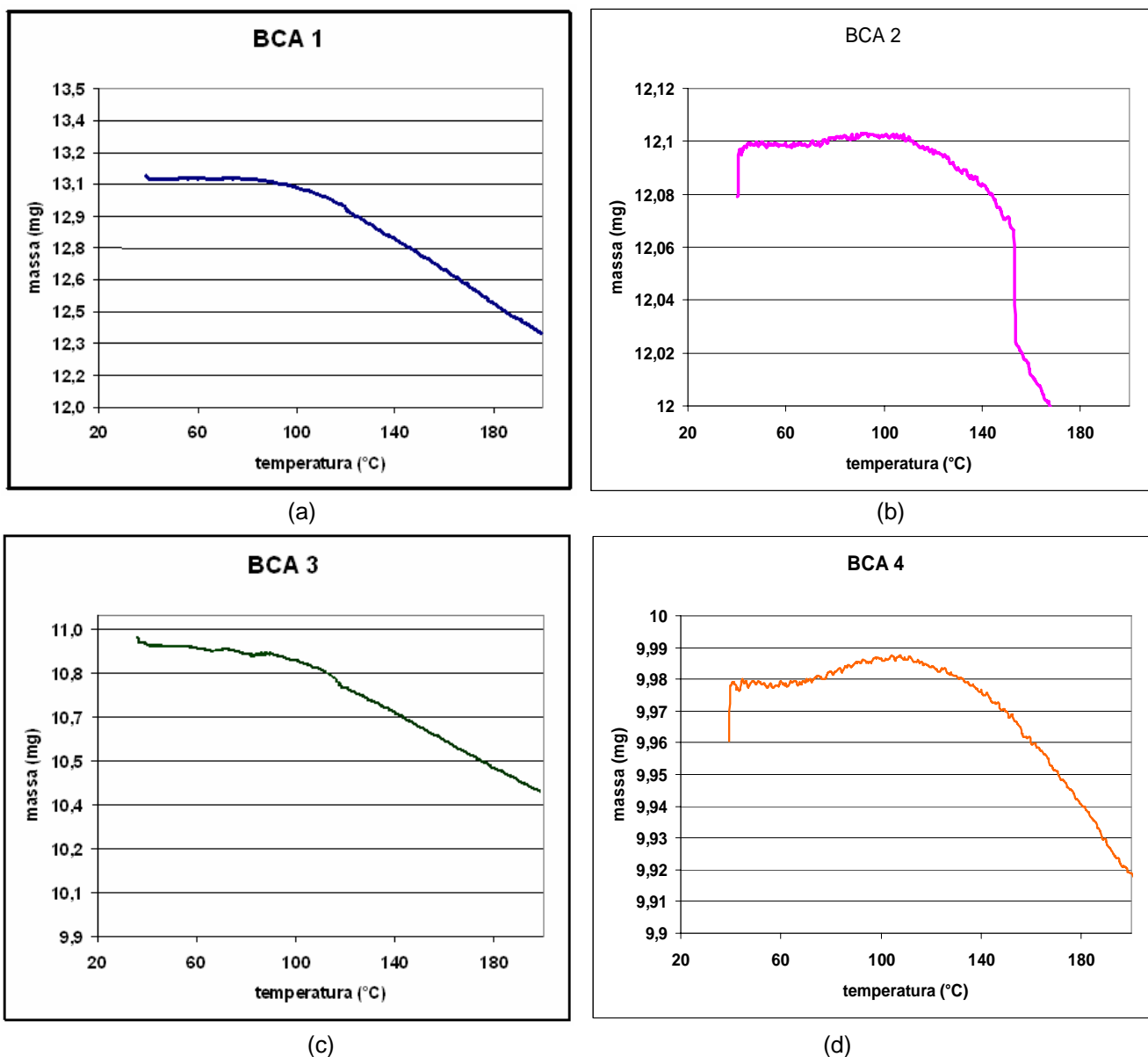


Figura 3. 14 – Curvas de TGA das amostras BCA.

Com as curvas de TGA obtidas, calculou-se a quantidade de água, através da perda de massa no intervalo de temperatura de 40 a 120 °C, através da equação 3.1. Os resultados são sumarizados na Tabela 3. 22.

Tabela 3. 22 – Resultados do ensaio de TGA.

Amostra	% perda
ASA	0,11
BCA	0,01

Os resultados obtidos no ensaio de TGA para determinação de água nos componentes das amostras mostram que não é detectada presença significativa de água nos componentes investigados.

A partir deste ponto, se procedeu à caracterização físico-química e mecânica das amostras e seus materiais, com a finalidade de se determinar a característica específica que causou o efeito observado.

5.2 Resistência mecânica

Foi realizado o ensaio mecânico de tração da amostra BCA, com e sem revestimento, a fim de verificar uma provável fragilização mecânica.

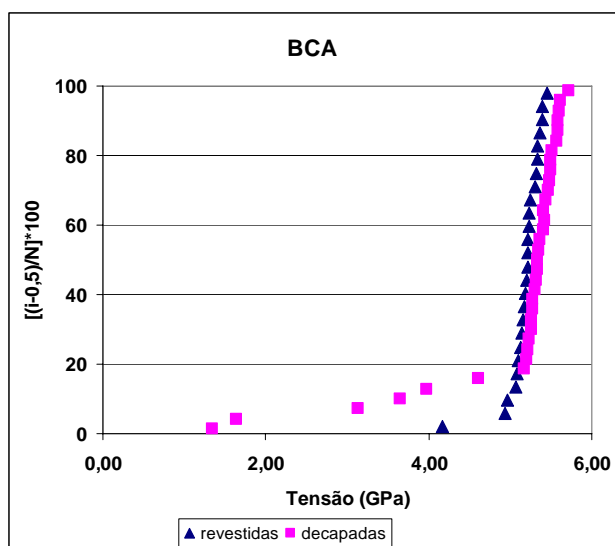


Figura 3. 15 - Distribuição de Weibull dos valores de tensão de ruptura das amostras ensaiadas, revestidas e decapadas.

Observa-se que houve variação pouco significativa na resistência mecânica da amostra BCA (Figura 3. 15). Esse é mais um indício que não houve contato da água com a amostra, pois caso houvesse e esta conseguisse atingir a superfície vítrea, a resistência mecânica após a remoção deveria ter diminuído sensivelmente, devido ao aumento da densidade de defeitos na superfície do vidro.

Ou seja, nota-se que o defeito que causa a diminuição de confiabilidade óptica, nesse caso, não provocou degradação da resistência mecânica.

5.3 Análise da perda do sinal transmitido provocada por microcurvaturas induzidas

De acordo com o exposto no Capítulo II, a perda de sinal das fibras ópticas pode ser devida à contribuição de vários mecanismos, inclusive a uma componente relativa a microcurvaturas.

Portanto, para verificar a possibilidade da falha estar associada a microcurvaturas e identificar suas prováveis origens, foi realizada a análise da sensibilidade das amostras a perda de sinal por microcurvaturas induzidas

O estudo da sensibilidade a microcurvaturas induzidas, cujos resultados estão detalhados na Figura 3. 16, mostrou que as amostras BSA e BCA apresentaram maior sensibilidade à microcurvaturas que as amostras ASA.

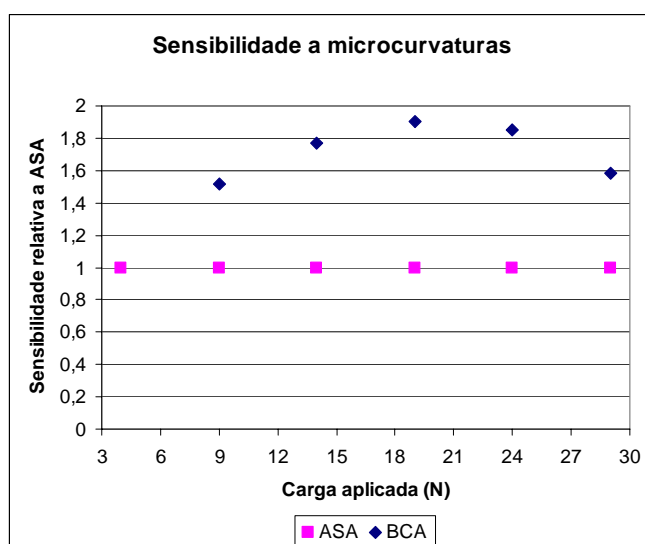


Figura 3. 16 - Gráfico da sensibilidade das amostras BCA, BSA e ASA em função da carga aplicada.

5.4 Força de extração do revestimento

Os resultados do ensaio de determinação da força de extração do revestimento das amostras analisadas são mostrados na Tabela 3. 23.

Tabela 3. 23 - Resultados do ensaio de determinação da força de extração.

Amostra	Força máxima de extração (N)
ASA	2,77 ± 0,06
BCA	1,8 ± 0,1

Nota-se que a amostra BCA apresenta valores menores e mais dispersos de força máxima de extração quando comparadas às amostras ASA.

5.5 Força de adesão do revestimento à superfície vítrea

Na Tabela 3. 24 estão apresentados os resultados do ensaio de determinação da força de adesão do revestimento à superfície vítrea.

Tabela 3. 24 - Força de adesão da interface superfície vítrea - revestimento polimérico.

Amostra	Força de adesão (N)
ASA	15,3 ± 3,9
BCA	9,3 ± 3,1

Observa-se que a força de adesão do revestimento à superfície vítrea das amostras ASA está em um patamar de valores mais elevados e mais uniformes do que as amostras BCA.

5.6 Módulo de elasticidade do revestimento primário

Na Tabela 3. 25 são apresentados os valores do módulo de elasticidade do revestimento primário, determinados pelo ensaio de *In Situ Modulus*. Não foram verificadas diferenças significativas nos valores encontrados.

Tabela 3. 25 - Módulo de elasticidade (E') do revestimento primário.

Amostra	Módulo do revestimento primário (MPa)
ASA	1,24 ± 0,21
BCA	1,43 ± 0,29

5.7 Análise térmica mecânico-dinâmica (DMTA)

Na Figura 3. 17 e na Tabela 3. 26 estão mostrados os resultados da análise térmica mecânico-dinâmica realizadas nas amostras ASA e BCA.

Tabela 3. 26 - Resultados da análise de DMTA (T_g = temperatura de transição vítrea).

Amostra	T_g primário(°C)	T_g secundário(°C)	$\tan \delta T_g$ (primário)	$\tan \delta T_g$ (secundário)	E' (GPa)
ASA	$1,98 \pm 0,28$	$85,3 \pm 1,1$	$0,01 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,01$	$2,86 \pm 0,76$
BCA	$-4,06 \pm 2,04$	Início em 130	$0,01 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,01$	$2,35 \pm 1,66$

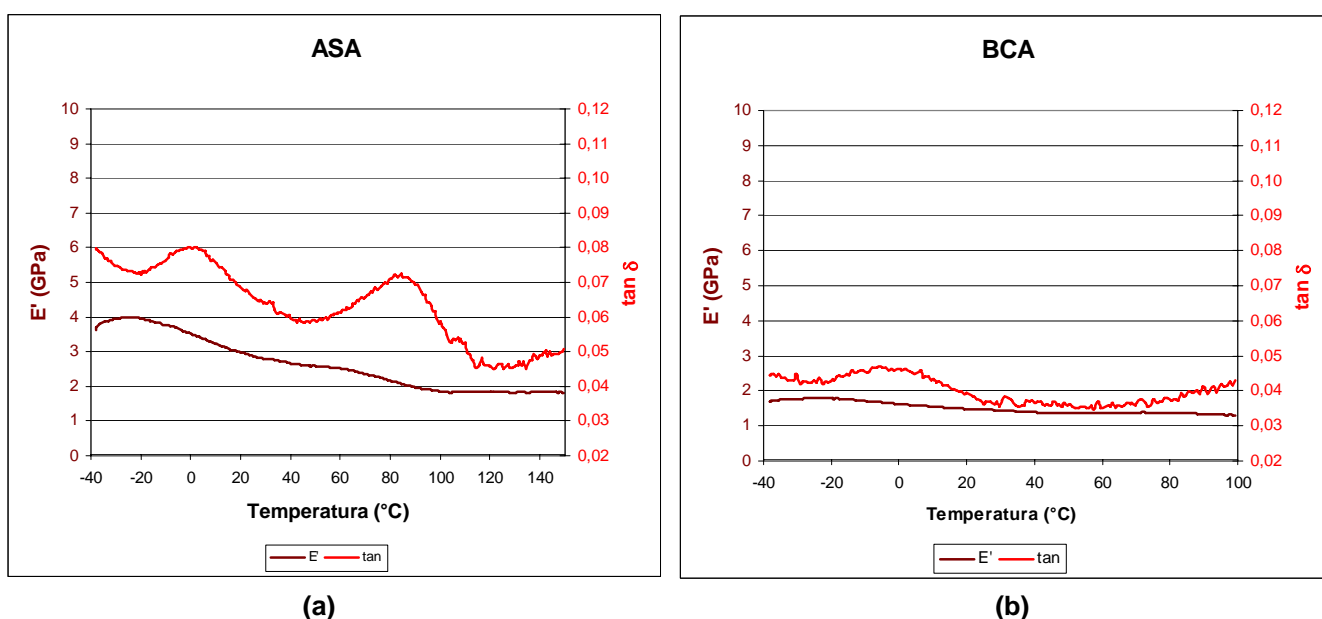


Figura 3. 17 - DMTA característico das amostras ensaiadas: a) ASA e c) BCA.

Conforme os dados obtidos, não há variações significativas entre os valores encontrados para as amostras analisadas

5.8 Estado de tensões na interface vidro/revestimento

Conforme explicitado no Capítulo II, a sensibilidade a microcurvaturas está intimamente relacionada ao estado de tensões na interface entre a superfície vítrea e o revestimento da fibra óptica. Para se entender melhor esse efeito, é preciso analisar como as duas camadas do revestimento da fibra se comportam em relação a variações de temperatura.

As tensões termicamente induzidas são proporcionais à diferença nos coeficientes de expansão térmica entre revestimento primário e secundário: quanto maior for essa diferença, maiores serão as tensões. Esta diferença depende, por sua vez, da diferença entre as temperaturas de transição vítrea (T_g) dos revestimentos.

No caso das amostras analisadas, cujas T_g são apresentadas na Tabela 3. 27, à temperatura ambiente o revestimento secundário de todas é totalmente vítreo e o revestimento primário totalmente elastomérico.

Neste caso então, o perfil de variação dos coeficientes de expansão térmica pode ser como ilustrado na Figura 3. 18, variando desde $25 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ no estado totalmente vítreo para $5 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ no estado totalmente elastomérico. Vê-se claramente que, para as temperaturas consideradas, a diferença entre os coeficientes de expansão térmica e as tensões induzidas são maiores para a amostra BCA do que para as amostras ASA.

Tabela 3. 27 - Valores de T_g dos revestimentos das amostras analisadas ($^\circ\text{C}$).

Amostra	T_g 1 (rígido)	T_g 2 (macio)	T_g 1 – T_g 2
ASA	$85,3 \pm 1,12$	$0,28 \pm 1,98$	85
BCA	130	$-4,06 \pm 2,04$	140

Esses resultados indicam que, para uma dada variação de temperatura, o revestimento das amostras BCA apresentam tensões termicamente induzidas superiores às esperadas para as amostras ASA. Como as tensões termicamente induzidas são uma das causas do aumento de atenuação por microcurvaturas, os resultados indicam uma maior susceptibilidade dessa ocorrência nas amostras BCA do que nas amostras ASA.

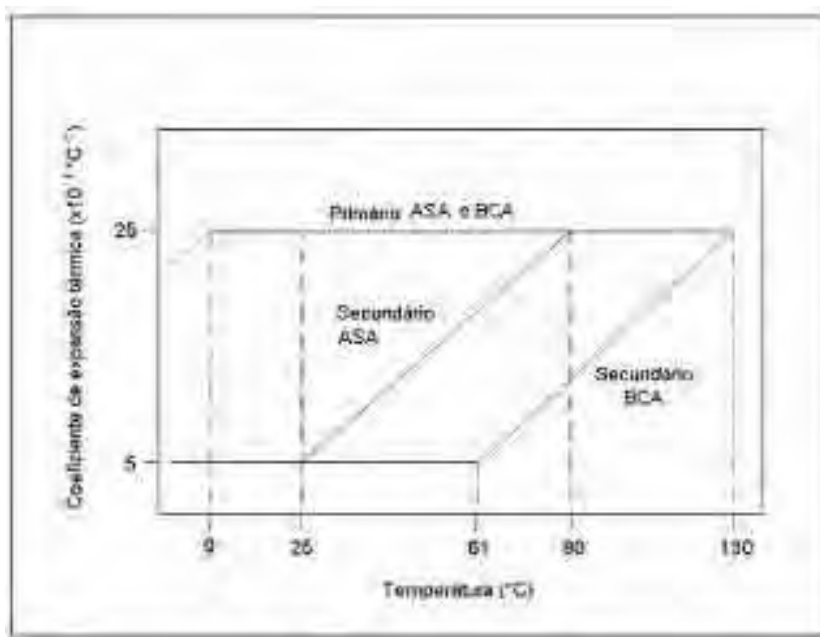


Figura 3. 18 - Variação do coeficiente de expansão térmica (linhas cheias) em função da temperatura.

Na segunda parte da análise das tensões da interface vidro/revestimento foi realizado o ensaio de dissolução da parte vítrea da fibra com ácido fluorídrico.

A comparação entre as dimensões do diâmetro externo da fibra de vidro (DEF) antes da extração do vidro e o diâmetro interna do revestimento primário (DIR) após sua extração permite determinar se as camadas de revestimento comprimem o vidro ($DIR \leq DEF$) ou estão em desprendimento ($DIR > DEF$), conforme explicado no Capítulo II. Os resultados das medidas para as amostras em questão estão na Tabela 3. 28.

Tabela 3. 28 - Resultados das medidas de DEF e DIR (μm).

Amostra	DEF	DIR	Perfil de tensões internas
ASA	$129,9 \pm 4,1$	$125,3 \pm 4,4$	$DIR \leq DEF$ = Compressão
BCA	$124,9 \pm 0,4$	$130,3 \pm 3,1$	$DIR \geq DEF$ = Tração

Nessa análise vemos que na amostra ASA, o diâmetro interno do revestimento é menor ou igual que o diâmetro externo do vidro, o que denota que após a retirada do

vidro o revestimento diminui de diâmetro. Essa situação indica que o revestimento primário está comprimindo o vidro, e entre os dois materiais há adesão suficiente para que a proteção do revestimento seja efetiva.

Já a amostra BCA, observa-se que o diâmetro interno do revestimento é maior que o diâmetro externo do vidro, indicando que o revestimento primário está se desprendendo do vidro. Esta situação faz com que a adesão entre o revestimento e o vidro diminua (tal como indicado pelo valor menor da força de adesão do revestimento à superfície vítrea das amostras BCA em relação à amostra ASA, como visto na Tabela 3. 24), afetando a propriedade de proteção que o revestimento deve conferir ao vidro. Deste modo, o vidro fica mais susceptível às ações do ambiente.

Essa susceptibilidade pode ser traduzida em mudanças de índice de refração da casca e do núcleo, o que resulta em perdas de sinal por microcurvaturas.

5.9 Discussão parcial

A combinação das técnicas estudadas permitiu a obtenção de resultados que sugerem que amostra BCA é mais susceptível ao aumento de atenuação por microcurvaturas induzidas termicamente do que a amostra ASA.

Esse fato pode ser atribuído principalmente devido às características físico-químicas do revestimento, tais como:

- Tg do revestimento secundário mais elevada, o que implicou em tensões de tração (e não de compressão, como seria ideal) na interface vidro/revestimento;
- Menor força de adesão do revestimento à superfície vítrea;

Deste modo, a análise combinada de técnicas mais uma vez se mostrou eficaz na determinação das causas de um defeito apresentado por um guia de onda, co-

relacionando as características dos materiais com o desempenho da fibra óptica como um todo.

5.10 Conclusão Parcial

No caso apresentado de diminuição da confiabilidade óptica, avaliou-se que a causa da atenuação de sinal transmitido no guia de onda era devido a formulação equivocada do revestimento secundário, evidenciada pela alta Tg desse material. Deste modo, sob uma dada variação de temperatura, as tensões criadas pela diferença de coeficiente de expansão térmica dos dois revestimentos poliméricos da amostra em questão forçava tração entre eles, diminuindo a adesão do revestimento primário à superfície vítrea.

Essa menor adesão tornou a amostra mais susceptível à perdas ópticas induzidas por microcurvaturas devido a alterações na geometria da região da interface núcleo/casca da fibra.

A análise combinada proposta foi capaz de determinar com precisão o agente causador da diminuição de confiabilidade óptica observada.

6. Discussão Geral

A larga utilização de fibras ópticas na atualidade fez com que os guias de onda passassem a ser elaborados de maneira a suprir as necessidades de cada uso específico. Muitos são os ambiente e finalidades nos quais uma fibra óptica será aplicada, por conseguinte, diferente deverá ser sua formulação para se maximizar sua eficiência e minimizar os efeitos da degradação do ambiente sobre os materiais que a constituem.

Neste trabalho foram estudadas amostras de fibras ópticas comerciais, obtidas diretamente com os fabricantes, tanto já instaladas em campo quanto novas ainda sem utilização. Todas elas têm sua parte vítrea constituída de sílica, porém o revestimento externo variou em cada uma delas: acrilato, acrilato com camada de tinta foto-curável; e carbono.

Muitas das propriedades desses revestimentos foram investigadas e suas variações registradas. Para cada envelhecimento a comparação entre as propriedades dos materiais permitiu entender como o polímero de revestimento afeta as propriedades ópticas e mecânicas do guia de onda.

A análise desse trabalho foi pautada na utilização combinada de diferentes técnicas conhecidas de caracterização de polímeros, de modo a possibilitar a identificação dos estágios de degradação dos revestimentos das amostras escolhidas.

Essas técnicas já eram bastante conhecidas para a caracterização de polímeros, porém não haviam ainda sido utilizadas em revestimentos de fibras ópticas *in loco*, ou seja, quando eles ainda estão aplicados no guia de onda.

Essa análise é interessante pois em casos de falhas reais de fibras ópticas, é quase impossível remover o polímero intacto e estudá-lo em separado. Além disso,

temos que considerar que as dimensões diminutas desse material quando aplicado em guias de onda exige que as técnicas sejam adaptadas e minuciosamente aplicadas, para não haver sombras de erros nos resultados obtidos. Por fim, a análise do polímero quando ainda está na fibra óptica, tal como em uso, permite o estudo das interações vidro-polímero que seria impossível se o revestimento fosse estudado individualmente.

Como se pôde observar nos resultados obtidos, a degradação de cada um dos sistemas de revestimento estudados é diferenciada quando as amostras são submetidas a diferentes tipos de envelhecimento.

No geral, sabemos que a degradação de um polímero é regida pela competição entre dois mecanismos, a **cisão de cadeias** e a **ligação cruzada** entre as cadeias, e um sempre prevalecerá sobre o outro.

Cisão de cadeias (ou depolimerização) é o processo pelo qual as ligações intermoleculares são quebradas, aumentando o espaço livre interno da estrutura, enquanto no mecanismo de ligações cruzadas o oposto ocorre, há a aproximação das cadeias e aumento das forças intermoleculares. Qual deles prevalecerá na degradação do material depende prioritariamente do tipo de polímero e do processo de envelhecimento. O mecanismo prevalecente pode mudar durante a degradação, e, deste modo, as variações nas propriedades dos polímeros (que dependem do mecanismo que prevalece) também mudarão.

A primeira parte do estudo envolve o envelhecimento hidro-térmico, exposição a água deionizada a 85°C por 14, 28 e 49 dias.

No estudo da amostra A, observa-se que amostras A28 revestidas tiveram sua resistência mecânica afetada, enquanto as demais revestidas e todas decapadas não tenham apresentado degradação nessa propriedade. Isso se deu devido ao fato

de que no segundo estágio de envelhecimento, o mecanismo predominante é a cisão de cadeias, que aumenta o volume livre da estrutura. Com isso, a difusão da água é facilitada, e esta entra em contato com a superfície vítrea da fibra. Durante a determinação da resistência mecânica, os defeitos do vidro são tensionados, e estão em contato com a água alocada na superfície do revestimento primário, por isso a resistência mecânica é menor.

No segundo estudo de envelhecimento hidro-térmico, observa-se que a variação da resistência mecânica das amostras VC é quase nula e o valor se mantém no mesmo patamar mesmo após a retirada do revestimento. Esse fato pode ser atribuído à hermeticidade que a camada de carbono confere à amostra VC, comportamento esperado desse material.

As amostras VI se comportam de maneira muito parecida às amostras A no primeiro estudo de envelhecimento hidro-térmico, com aumento da sua resistência mecânica quando retirado o revestimento. Novamente, esse fato pode ser explicado de que quando o revestimento é removido não há espaço livre para o armazenamento de água que interagirá com os defeitos durante o ensaio de tração, portanto não se observa degradação da resistência mecânica.

A segunda parte desse estudo foi a análise de amostras obtidas em campo, para a identificação das causas de problemas com a confiabilidade óptica e mecânica das amostras.

No estudo da amostra BCA com problemas de atenuação óptica do sinal, observa-se que a causa foi a formulação equivocada do revestimento secundário evidenciada pela alta Tg desse material. Deste modo, as tensões criadas pela diferença de coeficiente de expansão térmica dos dois revestimentos poliméricos da amostra forçava a tração entre eles, diminuindo a adesão do revestimento primário à

superfície vítrea, levando a uma menor adesão desse material ao vidro e maior susceptibilidade da amostra à perdas ópticas induzidas por microcurvaturas.

Já para o estudo de diminuição da confiabilidade mecânica, concluiu-se que os revestimentos da amostra CP apresentaram dois tipos de defeitos:

- processamento - erro de concentricidade do vidro em relação ao revestimento e maior espessura da camada de tinta das fibras da amostra CP;
- formulação da composição dos revestimentos - erro no teor de plastificante, com falta desse componente no revestimento primário e excesso no secundário.

Por fim, a terceira parte envolveu a passagem de potência óptica elevada em amostras sob tensão de curvatura. Notou-se que esse tipo de envelhecimento não foi um ofensor suficientemente grave aos guias de onda a ponto de afetar sua resistência mecânica. Porém efeitos foram observados nos revestimentos de amostras de composição distinta.

Muito embora os revestimentos de todas as amostras tenham sofrido modificações que evidenciassem degradações do tipo cisão de cadeias em alguns momentos e *cross link* em outros, nota-se que nas amostras A e VC essas variações não foram suficientes para causar mudanças na resistência mecânica dos corpos-de-prova.

Por outro lado, a amostra VI apresenta sua resistência mecânica com forte dispersão de valores para as amostras decapadas após passagem de potência. Essa variação pode ter sido causada pela degradação da parte vítrea dessa amostra quando submetida a alta potência.

7. Conclusões

Conforme proposto no Capítulo I desse trabalho, foi realizado um estudo envolvendo as técnicas conhecidas de análise e caracterização polímeros para possibilitar a identificação dos mecanismos que regem a degradação dos materiais utilizados comercialmente em fibras ópticas. Além disso, investigaram-se os efeitos dessa degradação nas propriedades mecânicas e ópticas dos guias de onda.

As conclusões principais desse trabalharam foram:

- a degradação de um polímero é regida pela competição dos mecanismos de cisão de cadeias e *cross link*. Qual deles prevalecerá depende fortemente do tipo e do tempo de envelhecimento ao qual cada amostra é submetida
- os diferentes sistemas vidro-revestimento das amostras estudadas levam a degradações distintas e, por conseguinte, efeitos distintos na confiabilidade mecânica e óptica do guia de onda
- as técnicas conhecidas de análise de polímeros foram adaptadas com sucesso para o estudo dos revestimentos quando ainda na fibra óptica, o que auxilia fortemente o estudo das interações vidro-revestimento das amostras utilizadas em campo
- a combinação das técnicas de análise permitiram uma caracterização completa dos materiais e embasamento teórico suficiente para a explicação das variações nas propriedades mecânicas e ópticas de cada amostra estudada.

8. Trabalhos futuros

Como continuação desse trabalho, muitas hipóteses podem ser vislumbradas. Porém, levando em conta o cenário atual da utilização de fibras ópticas, os estudos que se apresentariam mais promissores seriam aqueles voltados ao estudo dos efeitos da passagem potência óptica elevada em períodos bastante longos.

Atualmente, a maior parte das redes ópticas instaladas estão próximas de 25 anos de utilização (instaladas na década de 80), e ainda não se sabe qual o efeito de alta potência óptica nos materiais dessas redes com longo tempo em campo sob o efeito da nova demanda de passagem de sinal. Se houver uma degradação natural dos materiais, muito provavelmente essa degradação se agravará com a passagem de sinais mais intensos. A quantificação dessa degradação é vital para a manutenção da confiabilidade mecânica e óptica dessas fibras.

Esse estudo poderia ser realizado através da amostragem de fibras em campo, de rotas antigas, e posterior envelhecimento em laboratório por longos períodos em alta potência.

Com isso, seria possível a investigação dos efeitos da exposição contínua em alta potência dos materiais constituintes dos guias de onda.

9. Referências Bibliográficas

- 1 HECHT, J. **Understanding fiber optics**. Indianapolis: Sams, 1993. 477 p.
- 2 MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Vidros e vitrocerâmicas. In: SEMINÁRIO DE DISCIPLINA DE MESTRADO, 2000, Araraquara. **Seminário...** Araraquara. 14/mai/2003.
- 3 ZARZICKY, J. **Les verres et l'état vitreux**. Paris: Manson, 1982. 391 p.
- 4 PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades**. São Paulo: Hemus, 1997. 349 p.
- 5 EVANNO, N. **Contribution à l'étude de la fiabilité mécanique des fibres optiques: application à l'optimisation des modèles de durée de vie sous environnement sévère**. 1999. 98 f. Tese (Doutorado em Química) - Université de Reenes I, Rennes, 1999.
- 6 QUAGLIANO, J. V.; VALLARINO, L. M. **Química**. 3. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1973. 855 p.
- 7 GUITIÁN, R. Evolução dos conceitos de polímero e polimerização. **Plástico Moderno**, v. 246, p. 38-42, 1994.
- 8 SHNABEL, W. **Polymer degradation: principles and practical applications**. München: Hanser international, 1981. 227 p.
- 9 GRIFFIOEN, W. Effect of non linear elasticity on measured fatigue data and lifetime estimations of optical fibers. **Journal of American Ceramic Society**, v. 75, n. 10, p. 2692-2697, 1992.
- 10 SUHIR, E. Predicted curvatures and stresses in a fiber-optic interconnect subjected to bending. **Journal of Lightwave Technology**, v. 14, n. 2, p. 144-147, 1996.
- 11 BISWAS, D. R. Aging behavior of polyimide/acrylate-coated optical fibers in harsh environments. **Optical Engineering**, v. 36, n. 8, p. 2169-2170, 1997.
- 12 TAYLOR, C. A.; WAYNE, M. F.; CHIU, W. K. S. Microstructural characterization of thin carbon films deposited from hydrocarbon mixtures. **Surface and Coatings Technology**, v. 182, p. 131-137, 2004.
- 13 YOSHIZAWA, N.; KATSUYAMA, Y. High strength carbon-coated optical fibre **Electronic Letters**, v. 25, n. 21, p. 1429-1431, 1989.

- 14 KURKJIAN, C. R.; GEBIZLIOGLU, O. S.; CAMLIBEL, I. Strength variations in silica fibers. **Proceedings of SPIE**, v. 3848, p. 77-86, 1999.
- 15 GRIFFITH, A. A. The phenomena of rupture and flow in solids. **Philosophical Transactions Royal Society**, Londres, v. 221A, p. 163, 1920.
- 16 ABE, T.; MITSUNAGA, Y.; KOGA, H. Calculation method of failure probabilities of optical fiber. **Journal of Lightwave Technology**, v. 11, n. 7, p. 1132-1138, 1993.
- 17 EVANS, A. G.; HUTCHINSON, J. W. Mechanics of materials: top-down approaches to fracture. **Acta Materialia**, v. 48, n. 1, p. 125-135, 2000.
- 18 ROBERTS, D. R.; CUELLAR, E.; KENNEDY, M. T.; RITTER, J. E. Static fatigue transition in optical-glass fibers. **Glass Technology**, v. 35, n. 6, p. 265-271, 1994.
- 19 PARK, Y. W.; AHN, T. J.; KIM, Y. H.; HAN, W. T.; PAEK, U. C.; KIM, D. Y. Measurement method for profiling the residual stress and the strain-optic coefficient of an optical fiber. **Applied Optics**, v. 41, n. 1, p. 21-26, 2002.
- 20 CHU, P. L.; WONG, D. Stress calculations based on point-matching method for mechanically inhomogeneous optical fibers. **Journal of Lightwave Technology**, v. 9, n. 1, p. 37-48, 1991.
- 21 HIBINO, Y.; HANAWA, F.; HORIGUCHI, M. Drawing-induced residual stress effects on optical characteristics in pure-silica-core single-mode fibers. **Journal of Applied Physics**, v. 65, n. 1, p. 30-34, 1989.
- 22 KING, W. W. Thermally induced stresses in an optical-fiber coating. **Journal of Lightwave Technology**, v. 9, n. 8, p. 952-953, 1991.
- 23 TOMOZAWA, M.; HONG, J. W.; HEPBURN, R. W. IR investigation of the structure of silica glass fibers. **Glass Science and Technology**, v. 75, n. C1, p. 262-276, 2002.
- 24 LOPEZ, A. R.; OVERTON, B. J. The effects of coating moisture permeability on the mechanical reliability of optical fiber. **Proceedings of SPIE**, v. 2290, p. 42-51, 1994.
- 25 GEBIZLIOGLU, O. S.; PLITZ, I. M. In-situ characterization of fiber coatings for failure analyses and reliability investigations. **Proceedings of NFOEC**, p. 113-125, 1996.
- 26 URRUTI, E. H.; BOTELHO, J. W.; BOTELHO, M. A. Developments in the evaluation and modeling of mechanical stripping behavior of fiber optic coatings. **Proceedings of NFOEC**, p. 225-236, 1995.

- 27 YUCE, H. H.; PLITZ, I. M.; FRANTZ, R. A.; ANDREJCO, M. The effects of coating cure on the mechanical characteristics of optical fibers. **Proceedings of 39th IWCS**, p. 715-720, 1990.
- 28 GEBIZLIOGLU, O. S.; MANN, J. D.; KURKJIAN, C. R. An overview of optical fiber strippability. **Proceedings of NFOEC**, p. 42-50, 1999.
- 29 CAMILO, G.; OVERTON, B. Mean and maximum strip force in aged optical fibers. **Proceedings of NFOEC**, p. 500-506, 1999.
- 30 CHANDAN, H. C.; PETISCE, J. R.; SHEA, J. W.; TAYLOR, C. R. Fiber protective coating design for evolving telecommunication applications. **Proceedings of 41st IWCS**, p. 239-247, 1992.
- 31 ARMSTRONG, J. L.; MATTHEWSON, M. J.; KURKJIAN, C. R. Moisture penetration through optical fiber coatings. **Proceedings of 47th IWCS**, p. 732-739, 1998.
- 32 CHAWLA, C. P. The effect of cure dose on the aging behavior of UV cured optical fiber coatings. **Proceedings of 43rd IWCS**, p. 78-88, 1994.
- 33 MATTHEWSON, M. J.; ARMSTRONG, J. L.; KURKJIAN, C. R. Humidity dependence of the fatigue of high-strength fused silica optical fibers. **Journal of American Ceramic Society**, v. 83, n. 12, p. 3100-3108, 2000.
- 34 VOLOTINEN, T. T. Water tests on optical fibers. **Proceedings of SPIE**, v. 3848, p. 134-143, 1999.
- 35 MATTHEWSON, M. J.; MROTEK, J. L.; KURKJIAN, C. R. The fatigue of high-strength fused silica optical fibers in low humidity. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 287, n. 1, p. 91-95, 2002.
- 36 GERMAN, N.; YANNACOPOULOS, S. Environmental effects on the mechanical integrity of optical fibers. **Optical Engineering**, v. 36, n. 5, p. 1438-1442, 1997.
- 37 BATDORF, S. B.; HEINISCHI, H. L. Weakest link reformulated for arbitrary fracture criterion. **Journal of American Ceramic Society**, v. 61, n. 7, p. 355-358, 1978.
- 38 MATTHEWSON, M. J. Optical fiber mechanical testing techniques. **Critical Verifications of Optical Science and Technology**, v. CR50, p. 32-59, 1994.
- 39 AGARWAL, A.; DAVIS, K. M.; TOMOZAWA, M. A simple IR spectroscopic method for determining fictive temperature of silica glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 185, n. 1, p. 191-198, 1995.

- 40 KIM, D. L.; TOMOZAWA, M. A simple IR spectroscopic method for determining fictive temperature of silica glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 286, p. 132-138, 2001.
- 41 MARTINZEZ, V.; LE PARC, R.; MARTINET, C.; CHAMPAGNON, B. Structural studies of germanium doped silica glasses: the role of the fictive temperature. **Optical Materials**, v. 24, p. 59-69, 2003.
- 42 CARVALHO, G.; ARAGÃO, B. J. G. Mechanical strength evaluation after hot acid stripping as an assessment tool for the mechanical reliability of optical fibers. **Proceedings of NFOEC 2003**, 2003. 1 CD – ROM
- 43 FRANTZ, R. A.; PLITZ, I. M.; SCHMID, S. R. Evaluation of techniques for determining of the extent of cure of optical fiber coatings. **Proceedings of 40th IWCS**, p. 134-140, 1991.
- 44 GEBIZLIOGLU, O. S.; PLITZ, I. M. In-situ characterization of fiber coatings for failure analyses and reliability investigations. **Proceedings of NFOEC**, p. 113-125, 1996.
- 45 HOSOYA, T.; MATSUDA, Y. UV Resistance property of uv-cured resin coated optical fiber. **Proceedings of 40th IWCS**, p. 149-154, 1991.
- 46 CARVALHO, G.; ARAGÃO, B. J. G. Efeitos da decapagem a quente nas propriedades mecânicas de fibras ópticas. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MICROONDAS E OPTOELETRÔNICA, 10., 2002, Recife. **Anais...** Recife: Publicações SBMO, 2002. p. 511-515.
- 47 ROBINSON, R. S.; YUCE, H. H. Scanning tunneling microscope study of optical fiber corrosion: surface roughness contribution to zero-stress aging. **Journal of American Ceramic Society**, v. 74, p. 814-818, 1991.
- 48 MATTHEWSON, M. J.; KURKJIAN, C. R.; HAMBLIN, J. R. Acid stripping of fused silica optical fibers without strength degradation. **Journal of Lightwave Technology**, v. 15, n. 3, p. 490-497, 1997.
- 49 CHOI, S. R. Strength and fatigue behavior of bare fused silica optical glass fiber. **Journal of Materials Science Letters**, v. 10, p. 267-269, 1991.
- 50 SLOAN, D. A.; LE BLANC, S. P.; KANE, M.D. UV Exposure and the tensile strength of optical fibers. **Proceedings of SPIE**, v. 4215, p. 191-200, 2001.
- 51 CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. Análise dinâmico mecânica para sistemas poliméricos: parte 1 – o amortecimento ($\tan \delta$). **Revista ABPol**, p. 36-40, 1991.

- 52 MICRO Thermal Analysis. Disponível em:
<<http://4.20.192.9/tgddetectionusingmicrota.pdf>>. Acesso em: 15 jan. 2004.
- 53 GRIMADO, P. B.; GEBIZLIOGLU, O. S.; ZAMMIT, M. J.; KISS, G. D. Low temperature transmission loss in loose tube fiber optic cables. **Proceedings of SPIE**, v. 2290, p. 29-41, 1994.
- 54 GUALTIERI, C. E. **Técnicas de caracterização para avaliação das propriedades mecânicas dos revestimentos de poliuretano acrilato de fibra óptica**. 2002. 59 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
- 55 GEBIZLIOGLU, O. S.; KURKJIAN, C. R. Optical fibers strength and its relationship to dynamic mechanical properties of fiber coatings by direct measurements on fibers. **Proceedings of Materials Research Society Symposium**, v. 531, p. 301-307, 1998.
- 56 HASLAM, J.; WILLIS, H. A.; SQUIRREL, D. C. M. **Identification and analysis of plastics**. London: Heyden & Son, 1981. 519 p.
- 57 VOLPONI, J. E. **Utilização da fotocalorimetria diferencial para avaliação da estabilidade à luz ultravioleta do polipropileno isotático**. 2002. 53 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade de Campinas, Campinas, 2002.
- 58 KELLEN, T. **Polymer degradation**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1983. 211 p.
- 59 MIZUTANI, A.; SAITHO, D.; ENDO, S.; YOSHIOKA, N. Application of FT-IR to the cure degree measurement of curable optical fiber coating. **Proceedings of 43rd IWCS**, p. 249-251, 1992.
- 60 HÖGSTRÖM, P. A.; KARLSSON, S.; GEDDE, U. W. Structural changes in polyacrylate coatings exposed to degrading environments. **Proceedings of 45th IWCS**, p. 464-470, 1996.
- 61 ARMSTRONG, J. L.; MATTHEWSON, M. J.; KURKJIAN, C. R. Moisture penetration through optical fiber coatings. **Proceedings of 47th IWCS**, p. 732-739, 1998.
- 62 ABADIE, M. J. M. Differential photocalorimetry for photosensitive formulations, **European Coating Journal**, v. 11, p. 788-795, 1991.

- 63 KASUTA, T.; UCHIDA, H.; NAITO, Y.; KOMIYA, Z.; UKACHI, T. In-situ measurement of primary coating modulus on optical fiber by pull-out modulus technique. **Proceedings of 48th IWCS**, p. 460-465, 1999.
- 64 TAYLOR, C. R. In-situ mechanical measurements of optical fiber coatings. **Meeting Digest of OFC' 85**, p. 20, 1985.
- 65 BYLER, L. L. Polymers coatings for optical fibers. **Educational Short Course of 48th IWCS**, 1999
- 66 CHIEN, C.-K. Investigation of pullout force for coating adhesion in optical fiber. **Proceedings of 45th IWCS**, p. 558-560, 1996.
- 67 WENDLANDT, W. M. **Thermal methods of analysis**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1974. 814 p.
- 68 SCIAMARELI, J.; TAKAHASHI, M. F. K.; TEIXEIRA, J. M. Propelente sólido compósito polibutadiênico: I - influência do agente de ligação. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 107-110, 2002.
- 69 PLASTIFICANTES. Disponível em:
<<http://www.plastico.com.br/revista/pm357/plastificantes4.htm>>. Acesso em: 13 dez. 2006.
- 70 THOMAZINE, M. **Desenvolvimento e caracterização de filmes a base de gelatina de pele de peixe**. 2005. Relatório final (Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica) – Departamento de Engenharia de Alimentos, Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2005.
- 71 ROBERTS, D. R.; CUELLAR, E.; KENNEDY, M. T.; RITTER, J. E. Calculation of static fatigue lifetime of optical fiber. **Optical Engineering**, v. 30, n. 6, p. 716-727, 1991.
- 72 SZUM, D. M.; CHAWLA, C. P.; BISHOP, T. E.; MURRAY, K. P.; ZIMMERMAN, J. M. Water sensitivity and its relationship to stability in optical fiber coatings. **Proceedings of 39th IWCS**, p. 703-714, 1990.
- 73 SENIOR, J. M. **Optical fiber communications**: principles and practice. 2nd ed. New York: Prentice Hall International, 1992. 922 p.
- 74 ALLARD, F. C. **Fiber optics handbook**: for engineers and scientists. Texas: McGraw-Hill International, 1990. 608 p.

- 75 BOUTEN, P. C. P.; BROER, D.J.; JOCHEM, C. M. G.; MEEUWESEN, T. P. M.; Optical fiber coatings: high modulus coatings for fibers with a low microbending sensitivity. **Polymer Engineering and Science**, v. 29, n. 11, p. 1172-1176, 1989.
- 76 WILTSHIRE, B.; REEVE, M. H. A review of the environmental factors affecting optical cable design. **Journal of Lightwave Technology**, v. 6, n. 2, p. 179-185, 1988.
- 77 KOBAYASHI, K.; BALDAUF, J.; OKADA, N.; ISHIDA, K.; ARAKI, S.; MIYAMOTO, M. Study of microbending loss in thin coated fibers and fiber ribbons. **Proceedings of 42nd IWCS**, p. 386-393, 1993.
- 78 GEBIZLIOGLU, O. S.; PLITZ, I. M.; FRANTZ, R. A. Mechanical properties of aged fiber coatings by dynamic mechanical analysis of optical fibers. **Proceedings of 43rd IWCS**, p. 564-594, 1994.
- 79 KELLEN, T. **Polymer degradation**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1983. 211 p.
- 80 ARAGÃO, B. J. G.; ANGELINI, J. M. G.; GUALTIERI, C. E.; ARAUJO, M. A.; SILVA, J. C. Effect of coating stiffness and UV-coating coloring on the mechanical performance of optical fibers. **Proceedings of SPIE**, v. 4639, p. 82-92, 2002.
- 81 CHANDAN, H. C.; PETISCE, J. R.; SHEA, J. W.; TAYLOR, C. R. Fiber protective coating design for evolving telecommunication applications. **Proceedings of 41st IWCS**, p. 239-247, 1992.
- 82 ARAGÃO, B. J. G. Análise de falhas mecânicas de fibras ópticas. **RTI Redes, Telecom e Instalações**, v. 1, p. 54-63, 2000.
- 83 BOUTEN, P. C. P.; BROER, D.J. ; JOCHEM, C. M. G.; MEEUWESEN, T. P. M. Optical fiber coatings: high modulus coatings for fibers with a low microbending sensitivity. **Polymer Engineering and Science**, v. 29, n. 11, p. 1172-1176, 1989.
- 84 YEH, C. **Handbook of Fiber Optics**: theory and applications. San Diego: Academic Press, 1990. 382 p.