BERNARDO JOSÉ GUILHERME DE ARAGÃO

Efeito da superfície vítrea na resistência mecânica de fibras ópticas

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

Orientador: Prof. Dr. Younes Messaddeq

Araraquara
2006

FICHA CATALOGRÁFICA

Aragão, Bernardo José Guilherme de
A659e Efeito da superfície vítrea na resistência mecânica de fibras ópticas / Bernardo José Guilherme de Aragão. -- Araraquara : [s.n], 2006
210 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Younes Messaddeq

1. Fibra ótica. 2. Química inorgânica. 3. Vidros. 4. Confiabilidade mecânica. 5. Água molecular. I. Título.

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

CURRÍCULO

Bernardo José Guilherme de Aragão nasceu em 27 de novembro de 1957. Graduou-se em 1982 em Engenharia Metalúrgica, pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Iniciou sua vida profissional na Companhia Siderúrgica da Guanabara (COSIGUA), do grupo Gerdau, na área de controle da qualidade. Desde 1983 trabalha no CPqD, antigo centro de pesquisa da TELEBRÁS, hoje instituição independente de P&D, na área de caracterização de materiais, com ênfase em metalografia e ensaios mecânicos. De 1991 a 1993 se ausentou do país para fazer mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais na University of Florida, em Gainesville (EUA). A dissertação de mestrado foi em deformação a quente de ligas intermetálicas do sistema Ti-Nb-Al. Seu envolvimento com confiabilidade mecânica de fibras ópticas teve início após o seu retorno ao Brasil e ao CPqD. Desde então essa tem sido sua principal área de atuação profissional. De 1998 a 1999 foi professor da Universidade Paulista (UNIP), nas disciplinas de Processamento de Dados e Cálculo Numérico. Entrou no curso de doutorado do Instituto de Química da UNESP, campus de Araraquara, em 2001, tendo realizado este trabalho sob orientação do Prof. Younes Messaddeq. É casado e tem uma filha.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Izabel, esposa e companheira por esses 19 anos que estivemos juntos, pelo apoio em realizá-lo, bem como pela compreensão em abdicar da minha atenção quando a dedicação a este trabalho exigiu de mim ausência do convívio familiar.

À nossa filha Mirele, cuja presença ao nosso lado serviu de estímulo em levar este trabalho adiante e concluí-lo.

Aos meus pais, já falecidos, que sempre me estimularam a procurar permanentemente em progredir, seja na vida profissional, como na vida pessoal.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Younes Messaddeq, pelo estímulo e apoio durante todas as etapas na condução deste trabalho.

À Fundação CPqD, pelo suporte concedido na condução deste trabalho, tanto para os meus deslocamentos de Campinas até Araraquara, bem como para usar os seus recursos laboratoriais.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS), pelo uso do microscópio de força atômica, em particular ao Vinícius Pimentel, sempre disponível quando o seu apoio se fazia necessário.

A todos os colegas da Fundação CPqD, principalmente à Joceli, amiga e incentivadora desde que entrei no CPqD há 22 anos, pelas discussões esclarecedoras, ao Fábio Noronha, pelas orientações no uso do FTIR, e ao meu gerente imediato, Alexandre, que sempre se mostrou compreensível quando a dedicação a este trabalho resultou em ausências temporárias das minhas obrigações profissionais.

RESUMO

Fibras ópticas para telecomunicações, fabricadas com sílica vítrea, estão sujeitas à degradação da resistência mecânica quando instaladas na rede externa das empresas operadoras, com impacto na vida útil das fibras e aumento dos custos de manutenção da rede. O principal agressor é a água no meio ambiente, seja água pura ou a umidade do ar. O assunto deste trabalho é o envelhecimento acelerado e natural de fibras ópticas de sílica vítrea. Neste trabalho, o envelhecimento acelerado envolveu uma fibra óptica não cabeada, fabricada em 2000, que foi envelhecida de duas formas. Na primeira, em um banho de água deionizada, com pH = 7,5 e temperatura de 85°C, com dois níveis de tensão mecânica: a) sem tensão e b) com uma tensão de 0,5 GPa. A duração foi de 50 dias, com retiradas de amostra após 7, 14, 25 e 50 dias. Na segunda, o envelhecimento foi feito sem água, na temperatura ambiente, com uma retirada única de amostra após 14 dias, também sem tensão e com tensão de 0,5 GPa. O objetivo dos dois tipos de envelhecimento foi investigar a influência da água molecular e da água dissolvida na sílica na confiabilidade mecânica da fibra óptica. Esta foi avaliada através da resistência mecânica e do parâmetro de susceptibilidade à corrosão das fibras ópticas para cada tempo de envelhecimento (7, 14, 25 e 50 dias) e nível de tensão (sem tensão e tensão de 0,5 GPa), comparando com a condição inicial, sem envelhecimento. A variação da confiabilidade mecânica foi depois comparada com alterações químicas e físicas na superfície vítrea da fibra óptica. Essas alterações envolveram variação do teor relativo de água molecular para água dissolvida, densificação da sílica e rugosidade superficial e diâmetro da fibra de vidro. Foi verificado que o envelhecimento acelerado pôde ser dividido em dois períodos. No período inicial, até 14 dias, houve relaxação das tensões residuais, com aumento da confiabilidade mecânica, visto através do aumento do parâmetro de susceptibilidade à corrosão. No segundo, a dissolução da água molecular na sílica, seja a água molecular inicialmente presente na sílica, seja a água molecular que se difundiu do meio externo para a sílica, acelerou a formação de silanol na estrutura da sílica, iniciando um processo de degradação mecânica, visto através da redução do parâmetro de susceptibilidade à corrosão. As mesmas análises realizadas na fibra do envelhecimento acelerado foram feitas com cinco amostras de fibras ópticas retiradas de cabos ópticos, fabricados em 2000, 1998, 1996, 1994 e 1992, que sofreram envelhecimento natural com a exposição ao meio ambiente. Baseado nos parâmetros mecânicos, químicos e físicos analisados, foi verificado se o envelhecimento acelerado de fibra óptica pode ser comparado com o envelhecimento natural. Concluiu-se que o envelhecimento acelerado de até 50 dias apresenta semelhanças com o envelhecimento natural. Esse trabalho vem assim complementar outros trabalhos realizados envolvendo envelhecimento de fibras ópticas de sílica em meio aquoso, abordando, entretanto, um aspecto pouco investigado: a interação da água molecular com a estrutura da sílica próximo da supefície vítrea em baixas temperaturas.

Palavras-chaves: Fibra óptica; confiabilidade mecânica; envelhecimento; água molecular; água dissolvida; relaxação de tensão.

ABSTRACT

Optical fibers for telecommunications are manufactured from vitreous silica. Once exposed to the environment of the optical network, the fibers are prone to ageing, reducing their mechanical strength and lifetime and raising network maintenance cost. Ageing is caused mainly by pure water or by the humidity of the atmosphere. This work deals with artificial ageing and with field ageing of vitreous silica optical fibers. Artificial ageing was done with a non cabled optical fiber, manufactured in the year 2000, which was exposed to two ageing conditions. In the first, ageing was carried out in deionized water, at pH = 7.5 and 85°C, with no applied stress and with an applied stress of 0.5 GPa. Ageing time was up to 50 days, with sample removal after 7, 14, 25 and 50 days. The second ageing condition was at room temperature, without water, for 14 days, again with no stress and with an applied stress of 0.5 GPa. The aim of the ageing treatments was to investigate the effect of molecular water and chemically dissolved water on the mechanical reliability of optical fibers. Mechanical reliability was assessed through mechanical strength and the stress corrosion parameter measurements at each ageing time (7, 14, 25 and 50 days) and at each stress level (no stress and 0.5 GPa). The values obtained were compared with those for the unaged condition. The changes in mechanical reliability parameters were then compared with chemical and physical changes at the glass fiber surface. These included the change in the relative amount of molecular water to chemically dissolved water, the densification of silica (structural relaxation), the surface roughness and the glass fiber diameter. It was found that ageing could be divided in two segments. In the first, up to 14 days, residual stress relaxation increased the stress corrosion parameter. In the second, dissolution of molecular water in the silica increased the amount of silanol at the glass surface, which speeded up mechanical degradation of the fiber, as seen by the decrease in the stress corrosion parameter. Two types of molecular water dissolved in the silica structure: molecular water at the glass fiber surface prior to ageing and molecular water which diffused from the water bath into the silica structure. The same analysis carried out on the artificially aged fiber were carried out on five field aged optical fibers retrieved from optical cables, manufactured in the years 2000, 1998, 1996, 1994 and 1992. The purpose was to verify if artificial ageing is comparable to field ageing regarding the mechanical, chemical and physical parameters investigated. It was concluded that the artificial ageing treatment up to 50 days showed some similarities with field ageing. This work complements others on ageing of optical fibers in aqueous media, addressing a less investigated subject, namely the interaction of molecular water with the silica structure at low temperature close to the fiber surface.

Key words: Optical fiber; mechanical reliability; ageing; molecular water; dissolved water; stress relaxation.

SÍMBOLOS

Nessa tese, à medida que foram introduzidos símbolos novos, esses foram descritos logo a seguir, por exemplo, após a apresentação de uma equação matemática. Foi tomado cuidado para evitar duplicidade de significados para um mesmo símbolo. Em se tratando de uma tese de multidisciplinar, entretanto, foi inevitável a repetição de um mesmo símbolo para conceitos diferentes. Por exemplo, a letra T foi em 2.1 usado para designar a transmitância, porém, no restante desta tese, T referiu-se à temperatura absoluta em K. Um revisão final tentou eliminar os símbolos com mais de um significado. Porém, não se excluiu que um ou outro símbolo possa ter escapado da revisão. A lista abaixo lista os símbolos mais utilizados nessa tese, embora os mesmos foram descritos no corpo da tese. A função dessa lista é apenas de servir como uma referência rápida durante a leitura ou consulta dessa tese.

K	constante de equilíbrio de uma reação química; adimensional.
K_I	fator de concentração de tensão; unidade: $MPa\cdot\sqrt{m}$ ou $N\cdot m^{-3/2}$.
K_{IC}	tenacidade à fratura; unidade: $MPa\cdot\sqrt{m}$ ou $N\cdot m^{-3/2}$.
σ	tensão (força/área transversal); unidade: MPa ou GPa (10^3 MPa).
σ_f	tensão de fratura); unidade: MPa ou GPa (10^3 MPa).
IV	infravermelho(a).
FTIR	espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier.
ν	número de onda; unidade: cm-1.
E	geralmente usado para designar um termo de energia; unidade: cal, kcal, J ou kJ.
T_f	temperatura fictícia; unidade: K ou °C.
θ	ângulo Si-O-Si; unidade: °.
n	parâmetro ou coeficiente de susceptibilidade à corrosão; adimensional.
AFM	microscopia de força atômica.
RMS	rugosidade média quadrática; unidade: nm.
d	geralmente usado para se referir ao diâmetro da fibra óptica; unidade: μm.
$\delta\sigma = \Delta\sigma/\sigma$	coeficiente de variação de tensão ao longo do comprimento da fibra óptica; adimensional.
$\delta d = \Delta d/d$	coeficiente de variação de diâmetro ao longo do comprimento da fibra óptica; adimensional.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Atenuação do sinal óptico. 21
Figura 1.2. Dispersão do sinal óptico. 22
Figura 1.3. Interação entre sílica e água. 25
Figura 2.1. Espectro de infravermelho; esquerda: transmissão; direita: absorção (18). 33
Figura 2.2. Modos fundamentais de vibração da molécula de água (18). 34
Figura 2.3. Energia potencial de um oscilador não harmônico; T_f = transição fundamental; T_{O_1} = primeiro overtone, T_{O_2} = segundo overtone (adaptado de (19)). 35
Figura 2.4. Espectro de IV de reflexão de sílica (28). 41
Figura 2.5. Diferentes formas de vibração das ligações Si-O-Si (adaptado de (29)). 41
Figura 2.6. Profundidade de penetração na sílica entre 1250 cm^{-1} e 900 cm^{-1}. Fonte: HEPBURN (19). 41
Figura 2.7. Soma de sinais de freqüência diferentes; (a) sobreposição dos sinais; (b) sinal combinado (adaptado de (29)). 42
Figura 2.8. Resumo do processo de coleta de espectro via FTIR (30). 43
Figura 2.9. Auto deconvolução de espectro por transformada de Fourier (31). 44
Figura 2.10. Princípio da relaxação estrutural. 47
Figura 2.11. Variação da posição do pico de 1120cm^{-1} do espectro refletivo de infravermelho da sílica, após tratamento térmico em 1200°C (28). 48
Figura 2.12. Relação linear entre a posição do pico de 1120 cm^{-1} e a temperatura fictícia (36). 49
Figura 2.13. Variação da posição do pico de 1120 cm^{-1} e da temperatura fictícia com o ângulo da ligação Si-O-Si. 50
Figura 2.14. Espectro de Raman da sílica e sílica dopada com germânio (32). 50
Figura 2.15. Deslocamento do pico de vibração simétrica T-O-T (T = Si, Ge) com a temperatura fictícia (32). 51

Figura 2.16. Variação da área debaixo dos picos de defeitos com a temperatura fictícia (32).....51
Figura 2.17. Efeito da umidade e tensão na relaxação estrutural superficial de fibras ópticas de sílica (17).....53
Figura 2.18. Tempo estimado de relaxação estrutural na superfície vítrea (39).....54
Figura 2.19. Princípio da indentação Vickers (43,44).....56
Figura 2.20. Resistência mecânica de fibras óptica com defeitos sub e pós-limiares (11,42).....56
Figura 2.21. Variação da resistência mecânica com o tempo de envelhecimento (11).....57
Figura 2.22. Valor do coeficiente de susceptibilidade à corrosão conforme o tipo de defeito (adaptado de 11,42).....58
Figura 2.23. Variação do fator de susceptibilidade à corrosão com o tempo de envelhecimento (11).....58
Figura 2.24. Degradação repentina da resistência mecânica com o envelhecimento de fibras perfeitas (11).....60
Figura 2.25. Superfície de fratura de fibra óptica observada no microscópio eletrônico de varredura.....62
Figura 2.26. Montagem básica de um microscópio de força atômica (48).....63
Figura 2.27. Resolução planar na microscopia de força atômica (48).....64
Figura 2.28. Formas de operação do microscópio de força atômica (49).....64
Figura 2.29. Ilustração da rugosidade média (i = 1, ... ,N).....66
Figura 2.30. Imagens da superfície vítrea de fibras ópticas, obtidas por microscopia de força atômica; (a) sem envelhecimento, (b) após envelhecimento de 1 mês em água deionizada (14).....67
Figura 2.31. Resistência mecânica de fibras ópticas perfeitas e com defeitos, com revestimento de estanho, em função da temperatura (53).....68
Figura 2.32. Efeito da umidade relativa do ar na resistência mecânica; (○) fibra nua, (●)(□) fibras revestidas (54).....69

Figura 2.33. Efeito da umidade relativa do ar na tensão de fratura obtida em ensaio de flexão em dois pontos, com várias taxas de deformação (54). 70
Figura 2.34. Taxa de dissolução da sílica em função do pH (55). 71
Figura 2.35. Variação da resistência mecânica de fibras ópticas nuas (a) e revestidas (b) em função do pH (55). 71
Figura 2.36. Gráfico de Weibull de fribra óptica com trechos com fragilidade mecânica....74
Figura 2.37. Comparação dos modelos cinéticos quanto à previsão do tempo de vida (11). 76
Figura 2.38. Variação do temp de vida útil (t_f) de uma fibra óptica com o parâmetro de susceptibilidade à corrosão (n) (59). 78
Figura 2.39. Ensaio de tração de fibras ópticas (baseado em (60)). 79
Figura 2.40. Ensaio de flexão em dois pontos de fibras ópticas (baseado em (60)). 80
Figura 2.41. Princípio do ensaio de flexão em dois pontos (baseado em (60)). 81
Figura 2.42. Determinação do coeficiente de susceptibilidade à corrosão. 82
Figura 2.43. Gráfico de Weibull de uma amostra de fibra óptica obtido (ensaio de flexão em dois pontos; taxa de carregamento: 1 GPa/s, temperatura: 20°C a 25°C, umidade relativa do ar: 50% a 55%). 84
Figura 2.44. Comparação entre distribuição normal [(A) e (B)] e distribuição de Weibull (C) para uma fibra óptica. 85
Figura 2.45. Princípio de birefrigência (61). 87
Figura 2.46. Diagrama de estabilidade do ácido silícico. 90
Figura 2.47. Interação da molécula de água com a molécula de ácido silícico (63). 91
Figura 2.48. Reação da água com a sílica. 93
Figura 3.1. Corte transversal através dos cabos selecionados. 97
Figura 3.2. Controle de pH durante o envelhecimento acelerado em água. As 84 medidas foram feitas ao longo dos 50 dias do tratamento de envelhecimento. 98

Figura 3.3. Difusão de umidade através do revestimento de acrílicio (esquerda) e de poliamida (direita) (77). 100
Figura 3.4. Tempo para uma solução aquosa a 100°C em contato com vidro de sílica-óxido de cálcio-óxido de sódio atingir pH = 9, para diversas razões de área superficial (S) e volume de solução (V) (78). 101
Figura 3.5. Montagem do sistema de envelhecimento por elevada potência óptica. 102
Figura 3.6. Monitoração automática e contínua da potência de chegada no "powermeter" ($P_{saída}$) e da variação da temperatura na superfície da fibra óptica, em função da potência de saída da fonte. 102
Figura 3.7. Espectro IV de reflexão da superfície vítrea de fibras ópticas na faixa de 650 cm^{-1} a 2000 cm^{-1}. 105
Figura 3.8. Regressão não linear usando modelo de polinômio de ordem 5. 106
Figura 3.9. Relação entre temperatura de tratamento térmico e posição do pico de 1120cm^{-1} no espectro de reflexão de infravermelho.....107
Figura 3.10. Espectro IV de absorção da superfície vítrea. 109
Figura 3.11. Análise dos espectros IV de absorção realizada, para algumas das condições de envelhecimento. 110
Figura 3.12. Formato de picos, equações descritivas e sua combinação; ν_0 = posição central do pico, A = altura na posição central e s = parâmetro dependente da largura do pico (31). 111
Figura 4.1. Condições de envelhecimento 112
Figura 4.2. Gráfico da evolução dos valores de tensão de fratura média durante o envelhecimento em água a 85°C e pH = 7.....114
Figura 4.3. Relação entre tensão e taxa de carregamento.....115
Figura 4.4. Gráfico da evolução dos valores de n durante o envelhecimento em água a 85°C e pH = 7.....116

Figura 4.5. Gráfico comparativo da evolução dos valores de tensão de fratura média durante 14 dias de envelhecimento por potência óptica elevada e em água a 85°C e pH = 7. 119
Figura 4.6. Relação entre tensão e taxa de carregamento.....120
Figura 4.7: Gráfico comparativo da evolução dos valores de (n) durante 14 dias de envelhecimento por potência óptica elevada e em água a 85°C e pH = 7.....121
Figura 4.8. Variação da tensão de fratura em flexão de dois pontos a partir da primeira volta; 1 = corpo-de-prova da primeira volta; 15 = corpo-de-prova mais afastado da primeira volta. 122
Figura 4.9. Variação da temperatura na superfície do revestimento devido à potência óptica elevada (9). 124
Figura 4.10. Gráfico da evolução dos valores de tensão de fratura média durante o envelhecimento natural. 126
Figura 4.11. Relação entre tensão e taxa de carregamento.....127
Figura 4.12. Gráfico da evolução dos valores de n durante o envelhecimento natural. 128
Figura 4.13. Gráfico da evolução dos parâmetros de caracterização estrutural durante o envelhecimento em água 85°C. 133
Figura 4.14. Gráficos da evolução comparativa dos parâmetros de caracterização estrutural durante o envelhecimento com potência óptica elevada e em água a 85°C e pH = 7. 135
Figura 4.15. Gráficos da evolução dos parâmetros de caracterização estrutural durante o envelhecimento natural. 137
Figura 4.16. Correção de imagem de AFM com o filtro “flatten”. Projeção ortogonal. 139
Figura 4.17. Correção de imagem de AFM com o filtro “smoothing”. Vista de topo. 140
Figura 4.18. Área de 2μm x 2μm da superfície vítrea. Pontos brancos na vista de topo e setas na projeção ortogonal = restos de revestimento; Quadrados brancos na vista de topo = local suficientemente livre de revestimento para medição da rugosidade.....141

Figura 4.19. Efeito do aumento da área de análise sobre a medida de rugosidade. A seta indica o tamanho ideal de área para análise, sem interferência de restos de revestimento não dissolvido pelo ácido sulfúrico. 142
Figura 4.20. Perfil da rugosidade superficial (B) levantada ao longo da linha roxa em (A). 142
Figura 4.21. Representação gráfica da variação. 144
Figura 4.22. Análise do perfil da rugosidade. 145
Figura 4.23. Representação gráfica da variação. 146
Figura 4.24. Análise do perfil da rugosidade. 147
Figura 4.25. Representação gráfica da variação. 148
Figura 4.26. Análise do perfil da rugosidade. 148
Figura 4.27. Efeito das correções na medida de RMS. Vista de topo. 150
Figura 5.1. Relação entre velocidade de propagação de trinca e o fator de intensidade de tensões para um vidro de sílica-óxido de cálcio-óxido de sódia, a 90°C (90)....166
Figura 5.2. Tensões axiais durante a flexão. 168
Figura 5.3. Gráfico da evolução dos valores de tensão de fratura média durante o envelhecimento natural (sem env. = fibra do envelhecimento acelerado, sem envelhecimento)....181
Figura 5.4. Gráfico da evolução do parâmetro de susceptibilidade à corrosão durante o envelhecimento natural (sem env. = fibra do envelhecimento acelerado, sem envelhecimento). 181
Figura 5.5. Gráfico da evolução do ângulo Si-O-Si durante o envelhecimento natural (sem env. = fibra do envelhecimento acelerado, sem envelhecimento). 182

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1. Propriedades mecânicas de materiais selecionados (6).....23
Tabela 2.1. A radiação infravermelha no espectro eletromagnético (18). 32
Tabela 2.2. Bandas de água molecular na sílica (água fisicamente adsorvida).....37
Tabela 2.3. Bandas fundamentais de estiramento da hidroxila (água quimicamente absorvida). 38
Tabela 2.4. Efeito da temperatura fictícia (T_f) em diversas propriedades da sílica. 46
Tabela 2.5. Defeitos e resistência mecânica dos mesmos (11,42).....55
Tabela 2.6. Variação do diâmetro das fibras e dos valores de tensão de fratura. 74
Tabela 2.7. Hidrólise da sílica com formação de H_2SiO_3 (66). 89
Tabela 2.8. Hidrólise da sílica com formação de H_4SiO_4 (67). 89
Tabela 2.9. Técnicas selecionadas de análise química superficial (73,75,76). 96
Tabela 3.1. Amostras de cabos e fibras selecionados. 97
Tabela 3.2. Relação entre número de onda e temperatura fictícia. 106
Tabela 4.1. Evolução dos valores de tensão de fratura média durante o envelhecimento em água a 85°C e pH = 7. 114
Tabela 4.2. Evolução do valor do coeficiente de susceptibilidade à corrosão (n) durante o envelhecimento em água a 85°C e pH = 7. 116
Tabela 4.3. Raio de curvatura (cm) permanente da fibra após envelhecimento com curvatura. 117
Tabela 4.4. Evolução dos valores de tensão de fratura média após 14 dias de envelhecimento por potência óptica elevada e em água a 85°C e pH = 7. 119
Tabela 4.5. Evolução do valor do coeficiente de susceptibilidade à corrosão (n) após 14 dias de envelhecimento por potência óptica elevada e em água a 85°C e pH = 7. 121
Tabela 4.6: Raio de curvatura (cm) permanente da fibra após envelhecimento. 121

Tabela 4.7. Evolução dos valores de tensão de fratura média durante o envelhecimento natural. 126
Tabela 4.8. Evolução do valor do coeficiente de susceptibilidade à corrosão (n) durante o envelhecimento natural. 128
Tabela 4.9. Variação relativa da tensão de fratura e do diâmetro da fibra óptica. 131
Tabela 4.10. Parâmetros da caracterização estrutural. 133
Tabela 4.11. Parâmetros da caracterização estrutural. 135
Tabela 4.12. Parâmetros da caracterização estrutural. 137
Tabela 4.13. Rugosidade superficial medida por RMS (R_q). 144
Tabela 4.14. Rugosidade superficial medida por RMS (R_q). 146
Tabela 4.15. Rugosidade superficial medida por RMS (R_q). 148
Tabela 4.16. Convenção de cores e símbolos usados na segunda e terceira coluna das tabelas de 4.5.1, 4.5.2 e 4.5.3. 154
Tabela 4.17. Envelhecimento sem curvatura - evolução da composição química superficial. 156
Tabela 4.18. Envelhecimento com curvatura, lado tração - evolução da composição química superficial. 157
Tabela 4.19. Envelhecimento com curvatura, lado compressão - evolução da composição química superficial. 158
Tabela 4.20. Envelhecimento com potência óptica elevada vs. envelhecimento em água a 85°C e pH = 7, sem curvatura – evolução da composição química superficial. 161
Tabela 4.21. Envelhecimento com potência óptica elevada vs. envelhecimento em água a 85°C e pH = 7, com curvatura – evolução da composição química superficial. 162
Tabela 4.22. Envelhecimento natural - evolução da composição química superficial. 164
Tabela 5.1. Envelhecimento natural - evolução da composição química superficial. 182

ÍNDICE

1 Introdução 20
1.1 Confiabilidade óptica 20
1.2 Confiabilidade mecânica 22
1.3 Breve histórico 26
1.4 Objetivos da tese 29
2 Revisão da literatura 31
2.1 Espectroscopia de infravermelho da sílica 31
2.1.1 Fundamentos teóricos 31
2.1.2 O espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) 42
2.1.3 Deconvolução de espectros 43
2.2 Fatores da superfície vítrea que afetam as propriedades mecânicas de fibras ópticas 45
2.2.1 Fator físico 1: Relaxação estrutural da sílica 45
2.2.2 Fator físico 2: Morfologia da superfície vítrea 54
2.2.2.1 Defeitos sub e pós-limiares 55
2.2.2.2 Defeitos associados à fibra perfeita (“Pristine fibers”) 59
2.2.2.3 Métodos de observação da superfície vítrea 61
2.2.3 Fator físico 3: Meio ambiente 67
2.2.4 Fator físico 4: Variação do diâmetro da fibra óptica 71
2.2.5 Fatores mecânicos 74
2.2.5.1 Tensões externas aplicadas nas fibras ópticas 74
2.2.5.2 Tensões residuais 86
2.2.6 Fatores químicos (Composição química) 89
2.2.6.1 Presença de água 89
2.2.6.2 Impurezas 94
3 Materiais e métodos 97
3.1 Envelhecimento das fibras ópticas 97
3.1.1 Fibras ópticas envelhecidas em campo 97
3.1.2 Envelhecimento em água a 85°C e pH = 7 98
3.1.3 Envelhecimento por potência óptica elevada 101
3.2 Caracterização mecânica 103

3.3 Medição do diâmetro das fibras ópticas nuas 104
3.4 Caracterização estrutural da superfície vítrea 104
3.5 Caracterização da morfologia da superfície vítrea 107
3.6 Caracterização da composição química da superfície vítrea 108
4 Resultados 111
4.1 Ensaios mecânicos 113
4.1.1 Fibras ópticas após envelhecimento em água a 85°C e pH = 7 113
4.1.2 Fibras ópticas após envelhecimento por potência óptica elevada 117
4.1.3 Fibras ópticas envelhecidas naturalmente 124
4.1.4 Comparação entre as diversas condições de envelhecimento 128
4.2 Variação do diâmetro da fibra óptica 130
4.3 Caracterização estrutural da superfície vítrea 132
4.3.1 Fibras ópticas após envelhecimento em água a 85°C e pH = 7 132
4.3.2 Fibras ópticas após envelhecimento por potência óptica elevada 134
4.3.3 Fibras ópticas envelhecidas naturalmente 136
4.3.4 Observação a respeito da dispersão dos valores 137
4.3.5 Comparação entre as diversas condições de envelhecimento 138
4.4 Caracterização da morfologia da superfície vítrea 139
4.4.1 Fibras ópticas após envelhecimento em água a 85°C e pH = 7 143
4.4.2 Fibras ópticas após envelhecimento por potência óptica elevada 145
4.4.3 Fibras ópticas envelhecidas naturalmente 147
4.4.4 Comentários a respeito dos valores de RMS 149
4.5 Caracterização da composição química da superfície vítrea 151
4.5.1 Fibras ópticas após envelhecimento em água a 85°C e pH = 7 155
4.5.2 Fibras ópticas após envelhecimento por potência óptica elevada 159
4.5.3 Fibras ópticas envelhecidas naturalmente 163
5 Discussão 165
5.1 Envelhecimento em água a 85°C e pH = 7 169
5.2 Envelhecimento com potência óptica elevada 175
5.3 Envelhecimento natural 179
6 Conclusões 184
7 Sugestões para futuros trabalhos 186
8 Referência bibliográfica 189

APÊNDICE I 198
APÊNDICE II 199
APÊNDICE III 204
APÊNDICE IV 205

1 INTRODUÇÃO

A expansão das telecomunicações desde 1970 foi impulsionada em parte pelo desenvolvimento das fibras ópticas. Estas apresentam, em relação aos fios de cobre, as seguintes vantagens (1):

1. Maior largura de banda, permitindo o transporte simultâneo de voz, troca de dados, arquivos de som, imagens e de vídeo.
2. Menor atenuação de sinal, diminuindo a necessidade de instalação de amplificadores e reduzindo assim custo e complexidade do sistema de comunicação.
3. Imunidade a interferências eletromagnéticas e radiofreqüência, tornando assim o sistema de comunicação imune a descargas atmosféricas e a interferência de sinais elétricos presentes no mesmo ambiente.
4. Menor peso e menor dimensão, resultando em cabos mais leves e menores, reduzindo o congestionamento de dutos em redes de telecomunicações e ampliando o uso das fibras ópticas em navios, aviões e automóveis.

O tráfego de sinais ópticos em redes de telecomunicações, contudo, requer das fibras ópticas uma elevada confiabilidade, para garantir que o sinal transmitido através das mesmas chegue ao destinatário sem distorções. A confiabilidade de uma fibra óptica tem dois componentes: a) a confiabilidade óptica e b) a confiabilidade mecânica.

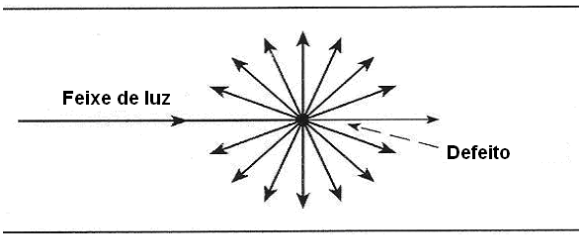
1.1 Confiabilidade óptica

A confiabilidade óptica das fibras ópticas está relacionada ao controle dos fatores que provocam distorção do sinal transmitido. Entre os fenômenos que provocam distorções do sinal estão a atenuação e a dispersão do sinal óptico.

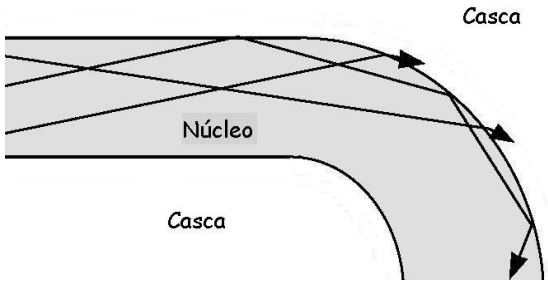
A atenuação é a diminuição da potência do sinal entre dois pontos da fibra óptica. As fibras ópticas para telecomunicações têm atenuação em torno de 0,2 dB/km. Os seguintes fenômenos podem aumentar a atenuação para valores acima deste (Figura 1.1):

- Espalhamento Rayleigh: Resulta do desvio do sinal por imperfeições no vidro da fibra, p. ex., impurezas no vidro, composição e densidade não uniforme do vidro.
- Absorção: Resulta da absorção e dissipação na forma de calor de energia luminosa por constituintes do vidro da fibra (geralmente, impurezas).

- Perdas por radiação: Resulta de perturbações na geometria da fibra, p. ex., curvaturas na fibra, impedindo a transmissão da luz por reflexão total da mesma.



Espalhamento Rayleigh (1)



Perdas por radiação (adaptado de (2))

Figura 1.1. Atenuação do sinal óptico.

A dispersão é o alargamento do pulso de sinal luminoso quando este trafega pela fibra, dificultando a distinção de pulsos pouco espaçados, limitando assim a largura de banda (Figura 1.2). Existem três tipos de dispersão:

- Dispersão modal, que resulta da diferença no tempo de propagação de raios de luz que entram no núcleo da fibra com ângulos de incidência distintos. Raios que trafegam paralelamente ao eixo da fibra o fazem em tempo menor que raios com ângulo de incidência maior, que sofrem continuamente reflexão total na interface núcleo/casca.
- Dispersão cromática: Dispersão decorrente da diferença de velocidade com que sinais de comprimentos de onda diferentes trafegam na fibra óptica.
- Dispersão por polarização (“Polarization Mode Dispersion” - PMD): Dispersão decorrente da diferença de velocidade com que cada modo de polarização de um raio de luz trafega no núcleo da fibra óptica. Essa diferença resulta de imperfeições na fibra, por exemplo, distorção elíptica do núcleo ou da casca em vez de perfeita simetria circular dos mesmos, desvio de concentricidade núcleo/casca, tensões não uniformes na fibra, tais como microcurvaturas, torções etc. (3).

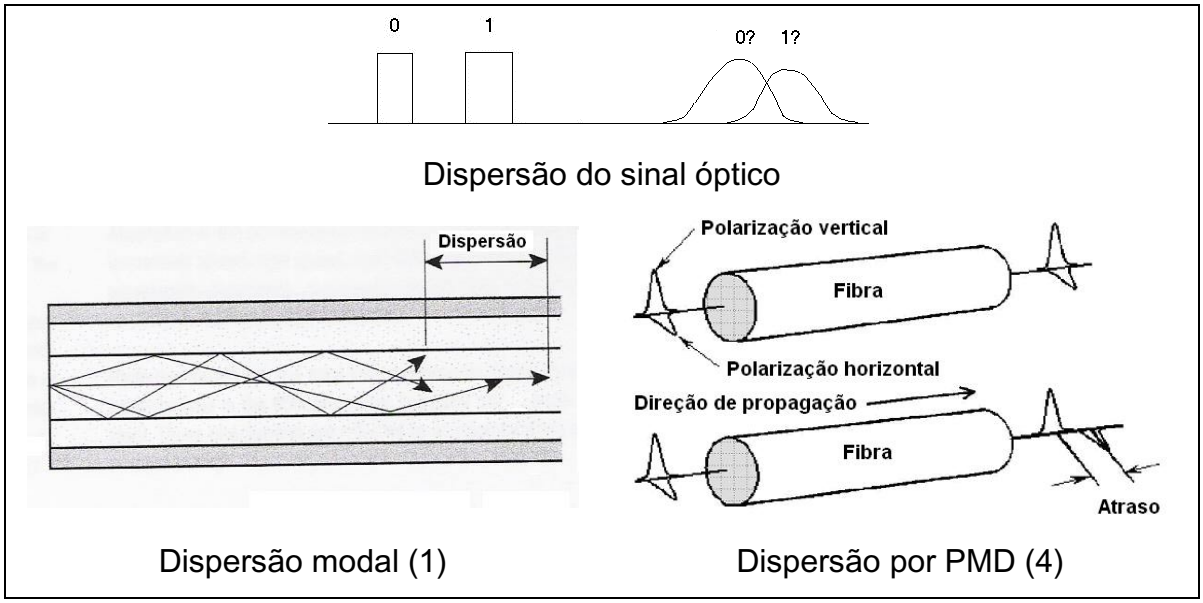


Figura 1.2. Dispersão do sinal óptico.

1.2 Confiabilidade mecânica

A confiabilidade mecânica das fibras ópticas deve garantir que a fibra tenha resistência mecânica suficiente para suportar as tensões externas aplicadas durante a fabricação das fibras e dos cabos ópticos e durante a instalação dos cabos, bem como outras tensões aplicadas durante a vida útil do cabo (Ex.: acidentes na rota óptica). As fibras ópticas fabricadas atualmente conseguem vida útil superior a 20 ou 30 anos, desde que as tensões aplicadas durante este período sejam baixas (≤ 0,2 GPa (5)) e as condições ambientais às quais as fibras ópticas estão expostas não promovam degradação dos materiais das fibras.

Fibras ópticas para telecomunicações são fabricadas de sílica vítrea. É um material de elevada resistência mecânica, possuindo limite de resistência mais elevado que vários metais. Porém, a sílica é um material frágil, com baixa tenacidade à fratura quando comparado com o metais (Tabela 1.1). Sendo assim, a sílica, quando submetida a uma tensão e apresentando defeitos tais como trincas, bolhas e inclusões, é muito susceptível à ruptura prematura, devido à facilidade de propagação de trincas no material. Além disso, a sílica apresenta apenas deformação elástica até a ruptura. A ausência de plasticidade significa que, visualmente, o material pode estar submetido a uma carga ou tensão elevada, sem que externamente apresente qualquer sinal de fratura iminente. Os metais, ao contrário, apresentam, durante a sua deformação, uma transição elástico-plástica. A

deformação plástica, que é visível macroscopicamente, é um sinal de instabilidade iminente do material.

Tabela 1.1. Propriedades mecânicas de materiais selecionados (6).

Material	Tensão (MPa) (*)	K_{IC} (MPa m) (**)
Aço SAE 4340	1470	46
Aço Maraging	1730	90
Ti-6Al-4V	900	57
Liga Al 2024-T3	385	26
Liga Al 7075-T6	500	24
Sílica vítrea	~ 5000 - 6000	0,79

(*) Sílica = tensão de fratura, demais materiais = limite de escoamento

(**) K_{IC} = tenacidade à fratura

A relação entre a tenacidade à fratura (K_{IC}), a tensão aplicada (σ) e o tamanho de uma trinca pontiaguda ("sharp crack", c) é dada pela equação de Griffith-Orowan-Irwin (6):

$$K_{IC} = Y \cdot \sigma \cdot \sqrt{c}$$

Equação 1.1

onde Y é uma constante que depende da geometria da trinca. Para uma dada geometria de trinca, tensão e tamanho de trinca, se o produto do lado direito da Equação 1.1 for menor que o valor de K_{IC} da Tabela 1.1, o valor do produto é chamado de fator de concentração de tensão, designado de K_I, e a trinca não se propaga sob a tensão aplicada [1]. Porém, se o produto for igual a K_{IC} (isto é $K_I = K_{IC}$), ocorre propagação rápida da trinca até a fratura final do material. É importante notar que isso pode ocorrer até para um valor de tensão bem inferior ao valor apresentado na Tabela 1.1, desde que o tamanho da trinca seja suficiente para que a igualdade da Equação 1.1 seja verdadeira. Exemplo: Um aço maraging, para fraturar com um

[1] Na verdade, pode ocorrer, sob condições especiais, crescimento de trinca mesmo que a Equação 1.1 não seja satisfeita, isto é, com $K_I < K_{IC}$, crescimento esse chamado de crescimento subcrítico de trincas.

tensão igual à sua tensão de escoamento, poderá tolerar a presença de uma trinca elíptica (Y=1,24 (7)) de tamanho máximo igual:

$$90\ MPa\ \ m = 1{,}24 \bullet 1730\ MPa \bullet\ \ a$$

$$\therefore\ c \approx 0{,}0018\ m = 1{,}8\ mm$$

Já em uma fibra óptica de sílica, o tamanho de trinca elíptica tolerável para romper com a tensão de fratura de 5000 MPa deverá ser de no máximo

$$0{,}79\ MPa\ \ m = 1{,}24 \bullet 5000\ MPa \bullet\ \ a$$

$$\therefore\ c \approx 1{,}6 \bullet 10^{-8}\ m = 1{,}6 \bullet 10^{-5}\ mm = 0{,}016\ \mu m$$

Ou seja, a sílica, embora tenha uma resistência mecânica em torno de três vezes superior ao de um aço de alta resistência, tem uma tenacidade à fratura que é 0,05% ao do aço, resultando em um tamanho de trinca tolerável igual a 0,001% do tamanho tolerável do aço.

Do acima exposto segue então que, para evitar fraturas prematuras em fibras ópticas, é importante controlar tanto a tensão aplicada às mesmas, bem como a densidade e o tamanho de defeitos na superfície vítrea das fibras. Como o comprimento das fibras ópticas (ordem de grandeza de quilômetros) é muito maior que o diâmetro das mesmas (diâmetro da fibra de sílica igual a 125 μm), a fibra óptica é particularmente susceptível aos defeitos superficiais. Além disso, se a superfície vítrea estiver em contato com água ou umidade, ocorre aceleração da fragilização mecânica pelo crescimento sub-crítico de trincas, isto é, crescimento de trincas sem que a Equação 1.1 esteja ainda satisfeita. A explicação mais aceita para essa aceleração é o crescimento lento das trincas superficiais pela reação da sílica com a água de acordo com a seguinte reação descrita de forma simplificada pela Equação 1.2 (8):

$$H_2O + \equiv Si\text{-}O\text{-}Si\equiv \leftrightarrow \equiv Si\text{-}O\text{-}H + H\text{-}O\text{-}Si\equiv$$

Equação 1.2

Na equação acima, do lado esquerdo, a água se apresenta na forma molecular, na superfície ou nos interstícios da estrutura da sílica, podendo haver ainda atração elétrica entre partes das moléculas com carga oposta (formas polarizadas dos átomos de oxigênio e hidrogênio), quando então se fala de água fisicamente adsorvida. Do lado direito, á água está presente na forma de ligação –O-H, chamada de hidroxila, quando então se fala de água dissolvida ou

quimicamente absorvida. A Figura 1.3 ilustra ambas as formas de presença de água na sílica.

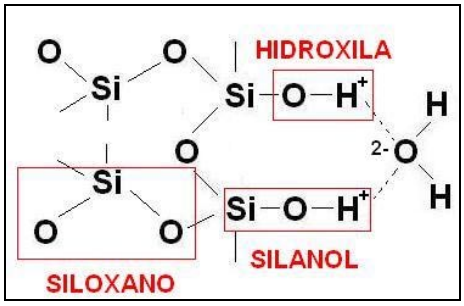


Figura 1.3. Interação entre sílica e água.

A reação da Equação 1.2 é acelerada pela presença de tensões externas (7), quando então o fenômeno associado à reação passa a ser chamada de fadiga. Se a tensão é constante no tempo, fala-se em fadiga estática; se é variável, fadiga dinâmica. Logo, pela Equação 1.1, para uma dada tensão aplicada, aumentando o tamanho da trinca pela reação da sílica com a água ou umidade, chega-se finalmente na condição onde a equação é satisfeita e a fibra óptica rompe. Em razão disso, as fibras ópticas de sílica são revestidas com revestimento polimérico tanto para diminuir a atividade da água na superfície vítrea da fibra óptica, como para evitar a introdução de defeitos na superfície vítrea durante o cabeamento e a manipulação das fibras ópticas em campo.

Para tornar as fibras ópticas menos vulnerável à fragilidade da sílica, é fundamental controlar a densidade dos defeitos superficiais, determinando-se a origem (extrínseco ou intrínseco), tamanho e distribuição ao longo da fibra desses defeitos. Para isso tem-se que dispor de métodos analíticos com capacidade de visualizar os defeitos a nível micrométrico e nanométrico, com profundidade de penetração na superfície limitada a alguns planos atômicos. Por outro lado, é importante também estudar a contribuição de outras propriedades da sílica que também podem contribuir nas suas características mecânicas, a saber, propriedades químicas (composição química da superfície vítrea), físicas (estado estrutural na superfície vítrea) e mecânicas (presença de tensões na superfície vítrea). Essas propriedades podem agir isoladamente ou em conjunto com os defeitos superficiais, eventualmente aumentando a vulnerabilidade das fibras ópticas à fragilidade da sílica.

Ultimamente, os estudos desses fatores que influem no desempenho mecânico das fibras ópticas estão diante de novos desafios . Nos últimos anos, com a introdução das redes de elevada capacidade de transmissão (10 Gbit/s e 40 Gbit/s) resultou em um aumento considerável na potência óptica do sinal transmitido, chegando a valores em torno de 1 W, o que, para uma fibra monomodo típica, com um diâmetro do núcleo na faixa de 8 μm a 10 μm, resulta em uma densidade de potência óptica em torno de $1{,}5 \cdot 10^6$ W/cm^2. Do ponto de vista de material, a transmissão de elevada potência óptica pode resultar em alterações significativas tanto nos componentes ópticos tais como fonte óptica, conectores e amplificadores, bem como nos materiais que os constituem (9-10). Questões que ainda aguardam respostas são: Quais as temperaturas alcançadas pelos componentes e seus materiais durante a exposição a potências ópticas elevadas? Como é a interação de potência óptica elevada com outras tensões aplicadas às fibras, por exemplo, tensões de macro e microcurvatura? A presença de curvatura na fibra óptica altera localmente a condição de reflexão total na interface núcleo-casca. Dependendo da curvatura, ocorre perda de sinal no núcleo, enquanto que a fração de sinal que escapa através da casca provoca aquecimento na superfície vítrea, suficiente para danificar o revestimento polimérico (9). Um assunto não investigado ainda é a alteração estrutural do vidro provocado pelo aquecimento com a passagem de um sinal de elevada potência óptica.

1.3 Breve histórico

A área de confiabilidade mecânica de fibras ópticas tem atraido o interesse de muitos pesquisadores, seja pelo interesse científico, seja pelo interesse técnico das empresas operadoras de telecomunicações em garantir a integridade física de suas redes ópticas. Os primeiros estudos na área surgiram com o advento das fibras ópticas, na década de 70 do século passado e cresceram na década de 80. Entretanto, na pesquisa bibliográfica consultada na condução desse trabalho, observou-se que o impulso grande veio no final da década de 80 e ,principalmente, na década de 90. A partir do início desse século, houve um recuo nas pesquisas, por duas razões, pelo que se pode constatar: 1) A crise no setor de telecomunicações, de 2001 a 2004, que resultou na dispersão de vários grupos de pesquisa, entre eles o até então muito ativo grupo do Bell Labs, em torno de Charles

Kurkjian; 2) O advento das redes de altas taxas de transmissão, de 10 Gb/s e 40 Gb/s, que redirecionou o foco das pesquisas para efeitos de alta potência na confiabilidade óptica e mecânica de fibras ópticas, deixando de lado o aspecto de envelhecimento de fibras ópticas a partir da água, assunto estudado neste trabalho.

Nos Estados Unidos, vários grupos de pesquisa na área de confiabilidade mecânica de fibras ópticas se destacaram, sendo os principais fóruns para divulgação dos resultados as diversas conferências sobre o tema promovidos pela The International Society of Optical Engineering (SPIE), a International Wire & Cable Symposium (IWCS), a National Fiber Optic Engineers Conference (NFOEC) e a Optical Fiber Communication Conference (OFC). Os principais grupos de pesquisa são:

- Bell Labs, grupo já disperso, onde se destacavam Charles Kurkjian e colaboradores. Esse grupo atuou em várias frentes, principalmente, caracterização mecânica de fibras ópticas, caracterização físico-química de revestimento, envelhecimento acelerado e natural de fibras ópticas e defeitos na superfície vítrea introduzidos durante a emenda e manuseio de fibras ópticas. Os principais resultados relevantes desse grupo para esse trabalho foram as primeiras análises de microscopia de força atômica (AFM) realizadas na superfície vítrea de fibras ópticas envelhecidas (12,13,14).
- Rutgers University, grupo ainda ativo em torno do Prof. M. John Matthewson. Esse grupo se destacou na área de caracterização mecânica de fibras ópticas, principalmente no desenvolvimento teórico e prático do ensaio de flexão em dois pontos (57). Outras áreas de atuação foram difusão de água e umidade através do revestimento polimérico de fibras ópticas (77), modificações do revestimento polimérico para diminuir a ação da água na superfície vítrea e simulação de defeitos na superfície vítrea através da identação Vickers (44). Os últimos trabalhos desse grupo tiveram como foco os fundamentos teóricos de modelos cinéticos alternativos de degradação de fibras ópticas, mencionados nas referências (11,55). Os principais resultados relevantes desse grupo para esse trabalho foram os trabalhos sobre caracterização mecânica de fibras ópticas e os modelos teóricos de degradação mecânica de fibras ópticas (11, 57).
- Corning, grupo em torno do Dr. Scott Glaesemann. Este grupo tem se destacado no estudo de distribuição de defeitos extrínsicos ao longo das fibras ópticas e seu

impacto na confiabilidade mecânica de fibras ópticas. Tem publicado trabalhos em simulação de defeitos extrínsicos em fibras ópticas, análise de fratura de fibras ópticas e análise de falha em campo de fibras ópticas. Os resultados desse grupo não tiveram muita relevância para esse trabalho.

- Rensselaer Polytechnic Institute (RPI), grupo em torno do Prof. Minoru Tomozawa. Esse grupo não é dedicado à confiabilidade mecânica de fibras ópticas, porém tem feito grandes contribuições em pesquisas fundamentais em sílica, principalmente em difusão e solubilização de água na sílica (64,89) e métodos de caracterização da interação sílica-água por espectroscopia de infravermelho (23). Os resultados mais recentes desse grupo foram a investigação da contribuição da relaxação estrutural da sílica na fadiga estática de fibras ópticas através de espectroscopia de infravermelho (39). No decorrer desse trabalho houve grande esforço em entender o significado dos resultados desse grupo de pesquisa, bem como em assimilar as técnicas espectrométricas de infravermelho.

Na Europa, os grupos são dispersos nos vários países da Comunidade Européia, porém tem trabalhado junto no âmbito da COST 218 Action, de 1987 a 1993 e da COST 246 Action, de 1993 a 1998, dois programas de cooperação em pesquisa e desenvolvimento patrocinados pela Comunidade Européia. O COST 218 teve com tema “Materiais e confiabilidade de componentes ópticos passivos e amplificadores ópticos para redes de telecomunicações”, enquanto que o tema do COST 246 foi “Confiabilidade de Fibras Ópticas e Componentes”. O principal fórum de divulgação de resultados é a European Conference on Optical Communication (ECOC). No período de 2000/2006 foi organizado outro projeto de cooperação, COST 270, com o tema “Confiabilidade de componentes ópticos e dispositivos em redes e sistemas de comunicação”, cuja evolução pode ser acompanhado em http://www.cost270.com/cost270/presentation.html. A consulta neste site revela que a produção de trabalhos na área de confiabilidade mecânica tradicional, envolvendo, principalmente, envelhecimento de fibras ópticas a partir da água, sofreu uma grande redução neste período. Os poucos que se destacam são alguns trabalhos publicados pelo grupo do Prof. Marcel Poulain, da Universidade de Rennes. Vários desses trabalhos foram feitos em colaboração com o IQ/UNESP, através do grupo do Prof. Younes Messaddeq e do Prof. Sidney Ribeiro, além do CPqD de Campinas.

Em contrapartida, tem aumentado o interesse na área de efeitos de elevada potência óptica na confiabilidade óptica e mecânica de sistemas e componentes ópticos, assunto esse iniciado, mas não aprofundado neste trabalho. Os principais nomes na área são:

- Willem Griffoen, quando ele trabalhava na PTT Research Lab, Holanda. Suas contribuições principais na área de confiabilidade mecânica foram no desenvolvimento de modelos matemáticos de tempo de vida útil de fibras ópticas, além de ter redigido um livro devotado ao assunto, o único até o presente momento que se tem conhecimento (7).
- Marcel Poulain, da Universidade de Rennes. O seu grupo é o único atualmente que se tem conhecimento que continua publicando na área de envelhecimento de fibras óptica em meio aquoso, realizando ensaios de envelhecimento em água em condições similares aos realizados neste trabalho (duração, temperatura). Seu foco tem sido em modificações na superfície vítrea analisadas por microscopia de varredura de campo próximo ("Near field scanning microscopy") (79,83)e estudos de relaxação em água da sílica de fibras ópticas (88).

Outros grupos de pesquisa incluem o do Robert Overton, da ALCATEL nos Estados Unidos, e de Tarja Volotinen, da Suécia. Overton tem extensos trabalhos publicados em caracterização de revestimentos de fibras ópticas. No decorrer deste trabalho tiveram-se ainda contatos esporádicos com outros grupos dispersos, na Rússia e até em Taiwan. Entretanto, os trabalhos desses grupos não tiveram impacto nessa tese.

1.4 Objetivos da tese

O trabalho da tese investigou o envelhecimento de fibras ópticas, assunto esse que tem ainda vários pontos não devidamente esclarecidos. O seu aspecto distintivo em relação aos trabalhos do grupo do Prof. Poulain foi investigar o papel da interação da água com a rede estrutural da sílica no processo de envelhecimento de fibras ópticas, usando para tal os resultados expressivos do grupo do Prof. Tomozawa, da RPI. Espera-se com isso contribuir para uma visão abrangente dos fatores ligados ao material (sílica) e ao produto (fibra óptica) que afetam a sua confiabilidade mecânica.

A confiabilidade mecânica foi avaliada através de medidas de tensão de fratura e da determinação do coeficiente de susceptibilidade à corrosão, a partir de um estudo que investiga a ação simultânea de fatores físicos - relaxação estrutural, morfologia superficial, diâmetro da fibra e meio ambiente – um fator químico - a presença de água e sua interação com a sílica na superfície vítrea – e um fator mecânico - a presença de tensões na superfície vítrea. Para tal foi feito um estudo consistindo de duas partes:

- Parte 1: Envelhecimento acelerado. Nesta parte, uma fibra sem uso e não cabeada, fabricada em 2000, foi submetida a dois tipos de envelhecimento acelerado, a saber:
    - Envelhecimento em água destilada a 85°C por até 7, 14, 25 e 50 dias, em torno de mandris de 15 cm e 2 cm de diâmetro.
    - Envelhecimento por potência óptica elevada, passando-se durante 14 dias um sinal de 2,8 W na fibra óptica enrolada em torno dos mandris de 15 cm e 2 cm de diâmetro.

  Neste envelhecimento, o fator químico foi estudado a partir da presença de água na superfície vítrea, o fator mecânico foi estudado a partir do efeito de tensões superficiais resultantes do enrolamento da fibra em torno dos mandris de diâmetro variado e o fator físico a partir do estudo da rugosidade superficial e da relaxação estrutural. No caso do envelhecimento por potência óptica elevada, além dos fatores acima, o objetivo foi investigar mais um fator físico, o aumento da temperatura na superfície vítrea, causado pelo sinal óptico elevado que escapa do núcleo da fibra em função da alteração local da condição de reflexão total na interface núcleo-casca, causada pelo enrolamento da fibra óptica em torno dos mandris.
- Parte 2: Envelhecimento natural. Nessa parte, foram analisadas cinco fibras ópticas de telecomunicações, monomodo, fabricadas em 1992, 1994, 1996, 1998 e 2000, esta última tomada como condição de não envelhecida. O objetivo dessa parte foi verificar se existem semelhanças entre o envelhecimento natural e o envelhecimento acelerado, tendo como critério de comparação os fatores mecânicos, químicos e físicos investigados de forma sistemática no envelhecimento acelerado. A comparação entre envelhecimento acelerado e natural justifica-se para desenvolver métodos experimentais que permitem, em

um curto espaço de tempo (~ até um ano e meio,) fazer previsões da evolução do desempenho mecânico de fibras ópticas que, na prática, levam até 30 anos para se concretizar.

A caracterização mecânica foi feita com ensaio de flexão em dois pontos, a caracterização da presença de água e da relaxação superficial da superfície vítrea com espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e a caracterização da morfologia superficial com microscopia de força atômica (AFM).

2 REVISÃO DA LITERATURA

A revisão da literatura foi dividida em duas partes:

- Uma revisão da espectroscopia de infravermelho da sílica, pré-requisito para entender a análise da relaxação estrutural e da presença de água na superfície vítrea através de FTIR.
- Fatores da superfície vítrea que afetam as propriedades mecânicas de fibras ópticas e que foram investigados neste trabalho.

2.1 Espectroscopia de infravermelho da sílica

2.1.1 Fundamentos teóricos

A radiação infravermelha (IV) ocupa o espaço de $3 \cdot 10^{-2}$ cm a $7{,}8 \cdot 10^{-5}$ cm entre a radiação de microondas e de luz visível no espectro eletromagnético, sendo dividido em três áreas, o infravermelho distante (“far infrared”), de $3 \cdot 10^{-3}$ cm a $3 \cdot 10^{-2}$ cm, infravermelho central (“mid infrared”), de $3 \cdot 10^{-4}$ cm a $3 \cdot 10^{-3}$ cm, e o infravermelho próximo (“near infrared”), de $7{,}8 \cdot 10^{-5}$ cm a $3 \cdot 10^{-4}$ cm (Tabela 2.1). As seguintes definições se aplicam à figura:

A freqüência da radiação (f) está relacionada com o comprimento de onda da radiação (λ) através da Equação 2.1.

$$f = \frac{v}{\lambda}$$

Equação 2.1

onde $\underline{v}$ é a velocidade da luz no vácuo, igual a $3 \cdot 10^{10}$ cm/s. O inverso do comprimento de onda é chamado de número de onda (Equação 2.2).

$$\nu = \frac{1}{\lambda}$$

Equação 2.2

A energia da radiação com comprimento de onda λ (ou freqüência ν) é dada pela Equação 2.3.

$$E = h \cdot f = h \cdot \frac{v}{\lambda} = h \cdot v \cdot \nu$$

Equação 2.3

onde h é a constante de Planck, igual a $6{,}6 \cdot 10^{-34}$ J·s.

Tabela 2.1. A radiação infravermelha no espectro eletromagnético (18).

Radiação	λ (cm)	ν (cm-1)	E (kcal/mol)
Raios cósmicos	10^{-12} a 10^{-10}	-	-
Raios gama	10^{-12} a 10^{-8}	-	-
Raios-X	10^{-8} a 10^{-6}	-	-
Ultravioleta	10^{-6} a $3{,}8 \cdot 10^{-5}$	-	-
Visível	$3{,}8 \cdot 10^{-5}$ a $7{,}8 \cdot 10^{-5}$	-	-
Infravermelho próximo	$7{,}8 \cdot 10^{-5}$ a $3 \cdot 10^{-4}$	12820 a 4000	10 a 37
Infravermelho central	$3 \cdot 10^{-4}$ a $3 \cdot 10^{-3}$	4000 a 400	1 a 10
Infravermelho distante	$3 \cdot 10^{-3}$ a $3 \cdot 10^{-2}$	400 a 33	0,1 a 1
Microondas	$3 \cdot 10^{-2}$ a 10^{2}	-	-
Ondas de rádio	$0{,}6 \cdot 10^{2}$ a $5 \cdot 10^{2}$	-	-

Na espectroscopia de IV, a amostra é exposta à radiação IV. Ao absorver a radiação incidente, as moléculas do material da amostra transformam a energia da radiação em energia de vibração, desde que a energia da radiação incidente tenha a mesma energia específica de vibração de uma molécula e que a vibração altere o momento de dipolo da molécula. Obtém-se assim um espectro de infravermelho, que pode ser da radiação transmitida ou absorvida (Figura 2.1). A relação entre ambos é dada pela Equação 2.4.

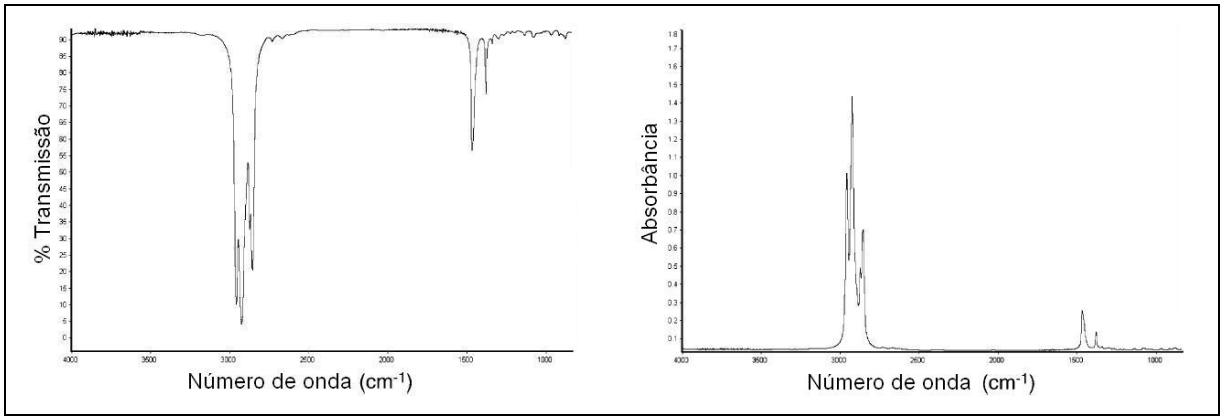


Figura 2.1. Espectro de infravermelho; esquerda: transmissão; direita: absorção (18).

$$T = \frac{I}{I_0} \qquad A = \log_{10}\left(\frac{1}{T}\right)$$

Equação 2.4

onde T é a transmitância, A a absorbância, I a intensidade do feixe transmitido e I_0 a intensidade do feixe incidente.

Na representação gráfica de moléculas vibrando, os átomos podem ser representados por esferas, cuja distância e ângulo entre eles representam a posição média desses átomos em torno das quais eles vibram. O grau de liberdade de movimentação em uma molécula com n átomos é 3n, igual ao número de eixos cartesianos necessários para descrever o movimento molecular. Em moléculas não lineares, 3 desses graus de liberdade são movimentação translacional e outros 3 rotacional, isto é, movimento dos átomos na mesma direção ou rotação em torno do centro de gravidade da molécula, resultando em nenhuma vibração molecular. Logo, o grau de liberdade ou o número de modos de vibração efetivo ou fundamental é 3n-6. Para uma molécula linear com 3 átomos, o número de modos fundamental é 3n-5. Água, por exemplo, uma molécula não linear com três átomos, tem três modos fundamentais, de vibração de estiramento simétrico e assimétrico, bem com o de dobramento (Figura 2.2). Moléculas com elevado número de átomos apresentam um número elevado de modos fundamentais de vibração, resultando em espectros complexos com várias bandas ou picos.

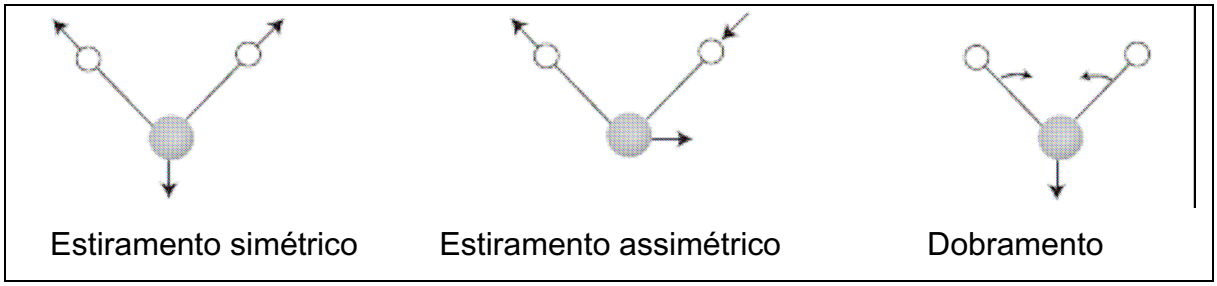


Figura 2.2. Modos fundamentais de vibração da molécula de água (18).

O cálculo teórico da freqüência de vibração pressupõe um modelo molecular mais sofisticado, a de um oscilador não harmônico, no qual a vibração é tal que a ligação entre dois átomos pode esticar até a ruptura ou dissociação e contrair até uma certa distância. A equação que descreve a energia potencial desse oscilador é dada por (19):

$$E = D_e \cdot \left[1 - e^{(-\beta \cdot (r - r_0))}\right]^2$$

Equação 2.5

onde D_e é a energia de dissociação, r_0 a distância de equilíbrio entre os dois átomos, r a distância atual, e β é dado por:

$$\beta = \omega_e \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \pi^2 \cdot v \cdot \mu}{D_e \cdot h}}$$

$$\mu = \frac{m_1 + m_2}{m_1 \cdot m_2}$$

Equação 2.6

onde ω_e é a freqüência de vibração para amplitudes infinitesimais, m_x são as massas dos átomos (massa atômica (g)/6,02·10^{23}) e v e h tem o significado anteriormente dado. O gráfico da Equação 2.5 está na Figura 2.3.

O movimento vibracional de moléculas é quantizado, isto é, deve seguir regras de mecânica quântica que prevê apenas alguns níveis energéticos, conforme a Equação 2.7 (19):

$$E_l = h \cdot v \cdot \left[\left(l + \frac{1}{2}\right) - x \cdot \left(l + \frac{1}{2}\right)^2\right] \qquad l = 0,1,2,...$$

Equação 2.7

x é o desvio da condição de oscilação harmônica (similar à vibração de uma mola, sem limites de estiramento) e em condições reais é maior que zero. À medida que l

aumenta, a diferença entre os níveis energéticos diminui. A excitação vibracional e o aparecimento de uma banda ou pico de absorção em ν no espectro de infravermelho ocorre na transição do nível energético fundamental para o próximo superior, chamado de transição fundamental, com absorção de energia equivalente a $E_1 - E_0$. Porém, também são observados transições do nível fundamental para níveis energéticos de grau maior, isto é, absorção de energia equivalente a $E_2 - E_0$, $E_3 - E_0$ etc., chamados de picos ou bandas overtone. Devido ao espaçamento não uniforme entre os níveis energéticos, a freqüência dos picos de overtone não são múltiplos inteiros da freqüência do pico fundamental. Além disso, quanto maior a diferença entre um nível energético superior e o fundamental, menor a probabilidade de ocorrência da transição entre esses níveis energéticos. Logo, overtones de grau elevados, quando aparecem, possuem absorção inferior à transição fundamental. Finalmente, em moléculas poliatômicas pode ocorrer interação entre as diversas transições fundamentais e overtones, resultando no aparecimento de picos de soma ou subtração de dois ou mais picos fundamentais ou overtones.

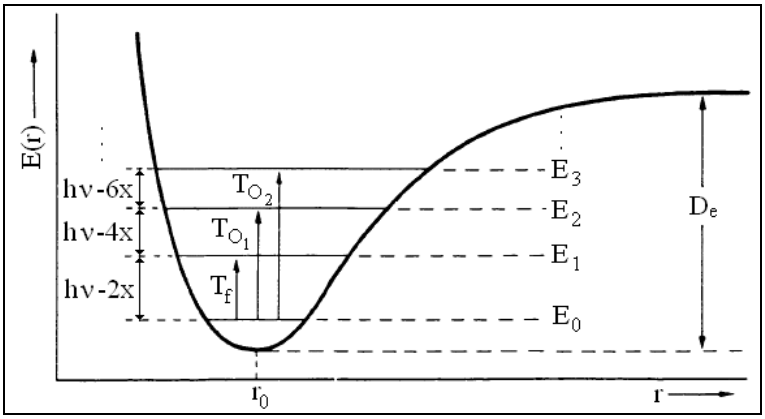


Figura 2.3. Energia potencial de um oscilador não harmônico; T_f = transição fundamental; T_{O1} = primeiro overtone, T_{O2} = segundo overtone (adaptado de (19)).

Para uma molécula diatômica, a freqüência de absorção é dada pela Equação 2.8.

$$\nu = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot v} \cdot \sqrt{\frac{q \cdot (m_1 + m_2)}{m_1 \cdot m_2}}$$

Equação 2.8

onde m_x são as massas dos átomos (massa atômica (g)/6,02·10^{23}) e $\underline{q}$ é a constante de força da ligação, valendo 5 N/cm, 10 N/cm e 15 N/cm para a ligação simples, dupla e tripla, respectivamente (18).

Moléculas diferentes possuem massas de átomos e energia de vibração diferentes, logo, absorvem energias distintas com freqüência de absorção diferenciada. A região espectral entre 2500 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} é atribuído às vibrações fundamentais de estiramento das ligações X-H, onde X representa qualquer átomo. Para a hidroxila –O-H, os picos fundamentais de estiramento são observados entre 2700 cm^{-1} e 3750 cm^{-1} (18,20). Tabela 2.2 e Tabela 2.3 dão um resumo dos principais picos fundamentais da hidroxila associados à água na sílica e à sílica, respectivamente. Como pode ser visto, a atração elétrica entre partes das moléculas com cargas opostas dá origem a formas distintas de vibração.

Tabela 2.2. Bandas de água molecular na sílica (água fisicamente adsorvida).

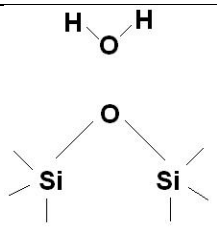
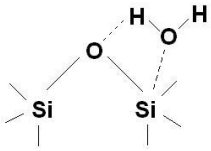
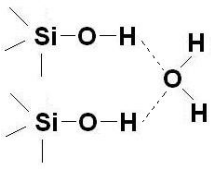
Banda (cm^{-1})	Explicação	Ilustração
3100	Não mencionado em nenhum estudo sobre sílica pura. Mas em vidros com elevado teor de sílica, foi observada presença de bandas em 3143 cm^{-1} (mín. 70% Si em (21)) e 2910-2959 cm^{-1} (50%-75% Si em (22)), ligadas à presença de água molecular.	
3250	3200 cm^{-1} em (22), estiramento simétrico da molécula de água em vidro 50%-75% Si. 3225 cm^{-1} em (23), primeiro overtone do modo de dobramento da molécula de água.	 Água livre (23)
3450	3400 cm^{-1} em (22), estiramento simétrico da molécula de água em vidro 50%-75% Si. 3400 cm^{-1} em (21) em vidro mín. 70% Si. 3425 cm^{-1} em (23), estiramento simétrico e assimétrico de água molecular livre e ligada	 Água ligada (23)  Água ligada (24)

Tabela 2.3. Bandas fundamentais de estiramento da hidroxila (água quimicamente absorvida).

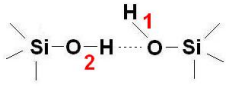
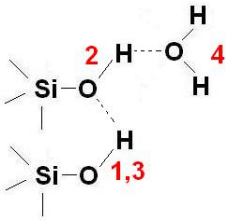
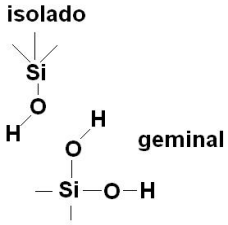
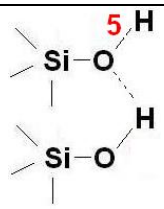
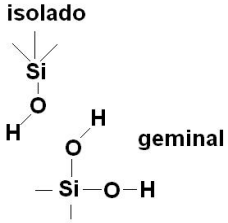
Banda (cm^{-1})	Explicação	Ilustração
3510	Estiramento de silanol envolvendo hidrogênio ligado (ponte de hidrogênio) 3500 cm^{-1} em vidro 50%-75% Si (22) 3510 cm^{-1} em (20,25,26) 3530 cm^{-1} em (27) 3524 cm^{-1} em vidro mín. 70% Si (21) 3551 cm^{-1} em (23)	 **1** em (20,25) **2** em (26,27)
3615	Estiramento de silanol envolvendo hidrogênio ligado + contribuição de estiramento de silanol ligado pelo hidrogênio com o oxigênio da molécula de água (ponte de hidrogênio) 3595 cm^{-1} em vidro 50%-75% Si (22) 3605-3620 cm-1 em (20) 3612 cm^{-1} em (23,25) 3625 cm^{-1} em vidro mín. 70% Si (21)	 **1** 3615 cm^{-1} em (20,25) **2** 3660 cm^{-1} em (20,25) **3** 3675 cm^{-1} em (26) **4** Contribuição da água em (23)
3660 - 3670	Estiramento de silanol envolvendo hidrogênio ligado (ponte de hidrogênio) 3661 cm^{-1} em (23) 3664 cm^{-1} em 25 3665 cm^{-1} em (20) 3672 cm^{-1} em (23), com contribuição de estiramento assimétrico de molécula de água 3675 cm^{-1} em (25)	

Tabela 2.3. Bandas fundamentais de estiramento da hidroxila (água quimicamente absorvida). (Continuação).

Banda (cm^{-1})	Explicação	Ilustração
3690	Silanol livre 3690 cm^{-1} em (20,25) 3691 cm^{-1} em (23)	 (26)
3720	Estiramento de silanol envolvendo hidrogênio ligado 3715 cm-1 em (26) 3720 cm-1 em (27)	 **5** 3715 cm^{-1} em (26)
3743 - 3749	Silanol livre (26)	 (26)
3850	Combinação vários modos de vibração de ≡Si-OH (20,22,23,25)	

Devido à elevada absorção de radiação IV pela sílica, os picos fundamentais da sílica no espectro de absorção, localizados em 1100 cm^{-1}, 800 cm^{-1} e 465 cm^{-1}, só são visíveis nos espectros levantados em amostras muito finas (< 100 μm de espessura). Porém, em materiais altamente absorventes, radiação eletromagnética incidente na superfície sofrem elevada reflexão. Na espectroscopia de IV trabalha-se também com espectros de reflexão, que são similares aos espectros de absorção, porém com os picos deslocados. A transformação de espectros de absorção para refletidos é possível mediante a correção do Kramers-Krönig, cuja

explanação foge do objetivo deste trabalho (19). Nos espectrofotômetros de IV atuais a transformação é automática via software.

Um aspecto interessante do espectro de reflexão é que a informação coletada é característica da estrutura superficial, ao contrário do espectro de absorção, que revela também a estrutura interna ("bulk structure"). A razão disso é que a radiação que chega ao detector é aquela refletida na superfície e pelas camadas do material próximo à superfície. Radiação refletida nas camadas mais profundas não chega ao detector pois são absorvidas pelo material. A profundidade de penetração d_P da radiação refletida é determinada pela absorção da radiação e pode ser estimada a partir da transmissão interna, definida pela Equação 2.9.

$$T_i = \frac{I}{I_0} = e^{-\left(\frac{4\cdot\pi\cdot k\cdot z}{\lambda}\right)}$$

Equação 2.9

$\underline{I}$ é a intensidade da radiação em uma profundidade $\underline{z}$, I_0 na superfície ($\underline{z} = 0$), $\underline{k}$ é o índice de absorção [2] e λ o comprimento de onda da radiação. A profundidade de penetração é convenientemente escolhida fazendo $z = d_P$ quando $T_i = e^{-1}$ (19). Substituindo na Equação 2.9, obtém-se a Equação 2.10.

$$d_P = \frac{\lambda}{4 \cdot \pi \cdot k}$$

Equação 2.10

Substituindo-se em $\underline{k}$ na equação acima valores típicos da sílica obtém-se a profundidade de penetração para a faixa de comprimento de ondas (ou número de ondas) em torno dos picos de interesse. No espectro de IV de reflexão da sílica os três picos fundamentais estão localizados em 477 cm^{-1}, 785 cm^{-1} e 1120 cm^{-1} (28). Desses, o pico de 1120 cm^{-1} é o que mais se destaca (Figura 2.4). Os modos de vibração associados a esses picos estão mostrados na Figura 2.5. A Figura 2.6 mostra a profundidade de penetração na faixa espectral em torno desses picos. Para o pico de 1120 cm^{-1}, a profundidade é em torno de 0,2 μm.

---

[2] $\underline{k}$ é uma medida de atenuação devido à absorção de energia por unidade de comprimento que ocorre em uma radiação eletromagnética de um dado comprimento de onda que se propaga em um material de um dado índice de refração (Definição da Alliance for Telecommunications Industry Solutions (ATIS); http://www.atis.org)

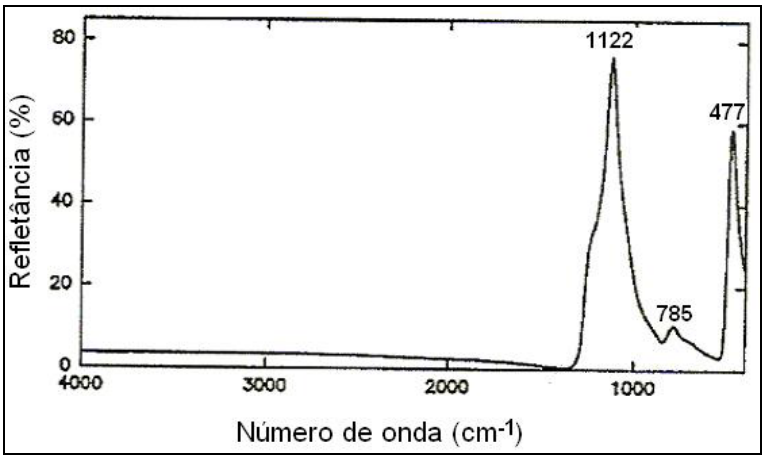


Figura 2.4. Espectro de IV de reflexão de sílica (28).

Figura 2.5. Diferentes formas de vibração das ligações Si-O-Si (adaptado de (29)).

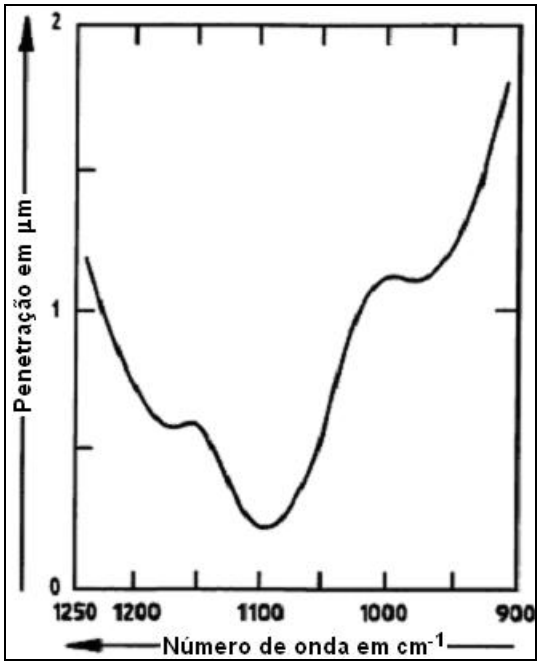


Figura 2.6. Profundidade de penetração na sílica entre 1250 cm^{-1} e 900 cm^{-1}. Fonte: HEPBURN (19).

2.1.2 O espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O FTIR é um espectrofotômetro de infravermelho que permite medir todas as freqüências contidas na radiação IV provenientes da amostra simultaneamente. O princípio pode ser resumido da seguinte forma: Suponha que a radiação de IV de uma amostra seja senoidal, contendo apenas uma freqüência f. O sinal de saída do detetor também será um sinal senoidal no tempo, com a mesma freqüência ν e amplitude. Se o sinal da amostra for composto de várias freqüências, o sinal de saída será novamente um sinal senoidal, porém, agora representando a soma dos sinais de freqüência diferentes, com variação periódica na amplitude do sinal (Figura 2.7). Ou seja, o sinal variável no tempo (espectroscopia no domínio do tempo) contém informações de radiação de diferentes freqüências, que precisam ser decodificados no espaço espectral (espectroscopia no domínio da freqüência). Isso é feito por uma operação matemática conhecida como transformada de Fourier.

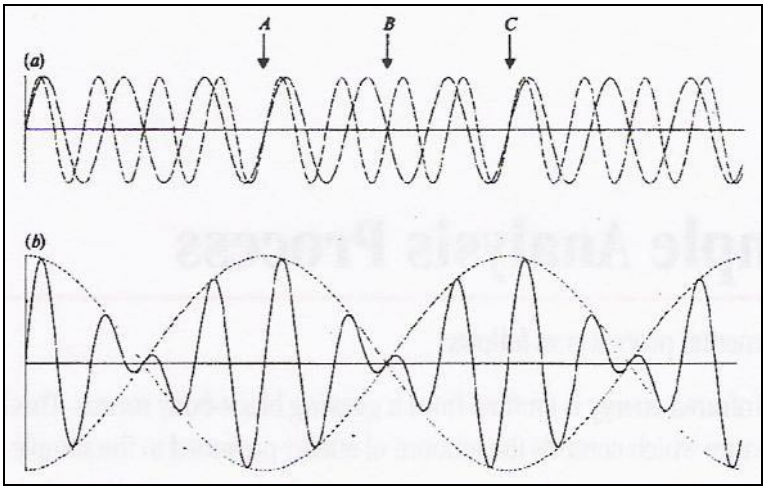


Figura 2.7. Soma de sinais de freqüência diferentes; (a) sobreposição dos sinais; (b) sinal combinado (adaptado de (29)).

O princípio de operação do FTIR é como segue: Uma radiação, cobrindo uma ampla faixa espectral do IV, incide em um interferômetro, sendo o mais conhecido o de Michelson. Neste, a radiação incidente é dividida em dois feixes em um divisor de feixes que, após reflexão em um par de espelhos, são recombinados. Um dos espelhos é fixo e o outro móvel. Dependendo da posição do espelho móvel, a diferença de fase entre os dois feixes resultará em interferência construtiva ou destrutiva no sinal recombindado. Esse sinal recombinado representa uma soma complexa de vários sinais senoidais sobrepostos, cada sinal representado uma

freqüência e é chamado de interferograma. Ao passar através da amostra, a amplitude de algumas freqüências são absorvidas se essas freqüências são idênticas às freqüências de absorção da amostra. O interferograma que chega no detector é um espectro no domínio no tempo que, através da transformada de Fourier, é decodificado em um espectro no domínio de freqüência. A Figura 2.8 resume o processo de aquisição de espectro.

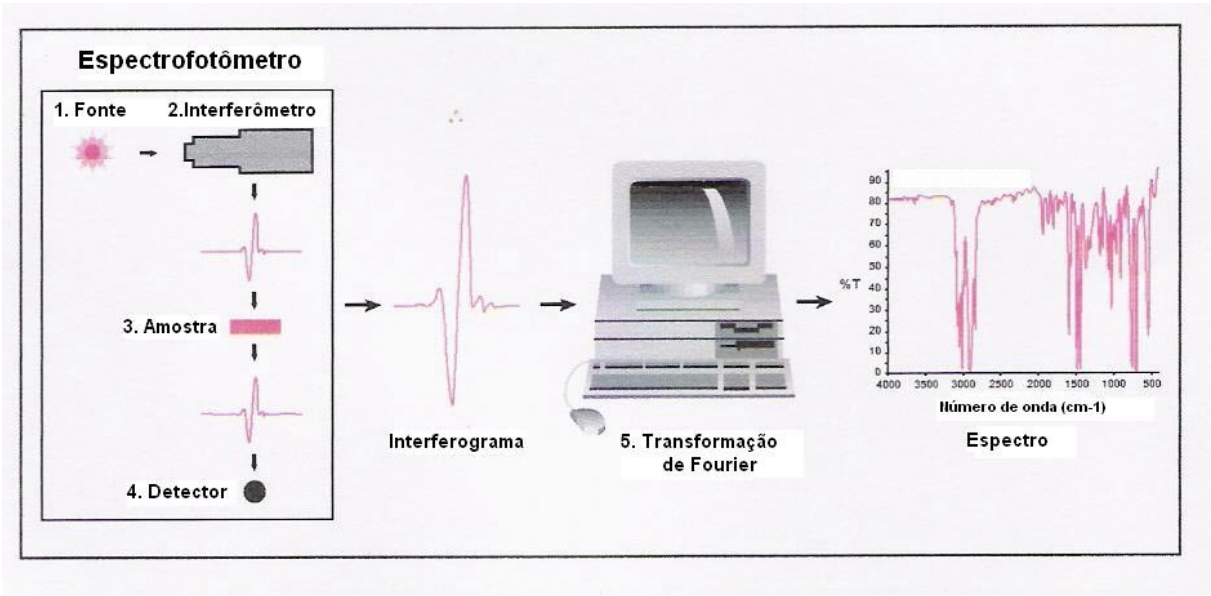


Figura 2.8. Resumo do processo de coleta de espectro via FTIR (30).

A principal vantagem do FTIR em relação à técnica anterior de espectroscopia de infravermelho, a espectroscopia dispersiva, é o tempo de coleta do espectro curto, permitindo a obtenção de um espectro em questão de minutos. A razão é que no FTIR todas as freqüências são varridas ao mesmo tempo, enquanto que na técnica anterior cada freqüência era varrida individualmente em tempos diferentes. A redução do tempo permitiu também o aumento do número de varreduras, o que aumentou a razão sinal/ruído.

2.1.3 Deconvolução de espectros

Os espectros de IV consistem normalmente de uma variedade grande de picos ou bandas com larguras distintas. Em função da resolução do equipamento e devido à proximidade entre eles, ocorre sobreposição dos picos e/ou deformação de simetria dos picos, dificultando a sua identificação e muitas vezes a própria visualização dos mesmos (picos escondidos). Existem diversas técnicas para

separar picos vizinhos e sobrepostos. Um deles é analise da derivada segunda do espectro, que permite revelar picos vizinhos muito próximos e poucos resolvidos (31). Outro é a auto deconvolução dos espectros, uma operação matemática envolvendo transformadas de Fourier. O método pode ser resumido da seguinte maneira (31):

- O espectro no domínio de freqüência sofre transformação inversa de Fourier para o domínio no tempo. Mesmo espectros que não foram coletados no domínio do tempo podem ser transformados. Nesse caso, o espectro não existe fisicamente, mas pode ser manipulado por um computador.
- Aplicação de filtros no espectro de domínio no tempo através de operações matemáticas usando algoritmos.
- Transformação de Fourier, levando o espectro de volta ao domínio de espectro.

O procedimento encontra-se resumido na Figura 2.9.

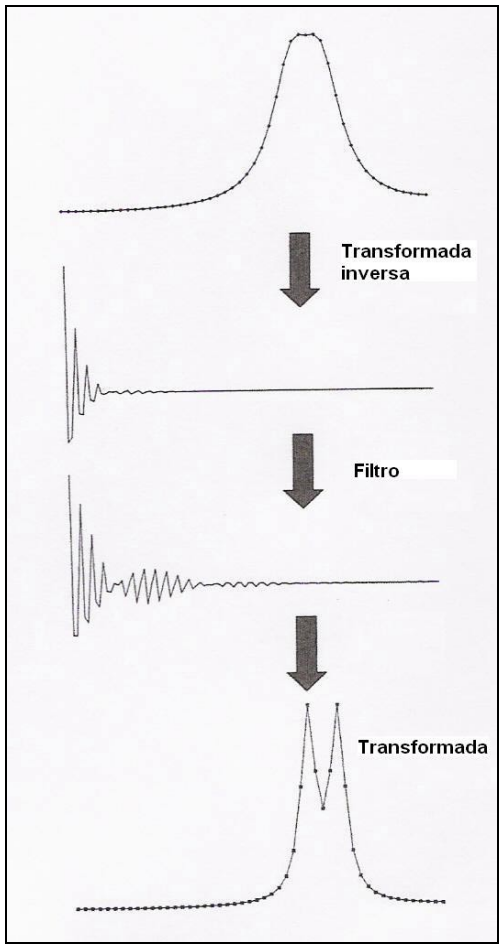


Figura 2.9. Auto deconvolução de espectro por transformada de Fourier (31).

2.2 Fatores da superfície vítrea que afetam as propriedades mecânicas de fibras ópticas

2.2.1 Fator físico 1: Relaxação estrutural da sílica

A relaxação estrutural ou envelhecimento físico de um vidro ocorre devido à movimentações moleculares que resultam em variações em volume livre e entropia, que, por sua vez alteram diversas propriedades dos vidros, envolvendo movimentações moleculares de curto e longo alcance (17). A cinética de relaxação, que é determinada pela viscosidade do vidro (8), varia ao longo da seção transversal do vidro, sendo mais rápida na superfície do que no centro do vidro (28). A análise, a seguir, limitar-se-á à relaxação superficial, que é o que mais interessa dentro do escopo deste trabalho.

Uma maneira de se acompanhar a cinética da relaxação estrutural é através da medição da temperatura fictícia[3] do vidro. A essa temperatura corresponde um estado estrutural do vidro, com propriedades definidas. No caso da sílica vítrea, entre os parâmetros estruturais que dependem da temperatura fictícia estão o ângulo da ligação Si-O-Si, que diminui com o aumento da temperatura fictícia (28), e a concentração de anéis regulares de quatro tetraedros e três tetrahedros na estrutura da sílica (32). Várias outras propriedades físicas e mecânicas dependem da temperatura fictícia e, no caso de fibras ópticas a base de sílica vítrea, tanto a confiabilidade óptica como a mecânica são afetadas pela temperatura fictícia, pois ela afeta diretamente o espalhamento Rayleigh e a resistência à fadiga estática, conforme está mostrado na Tabela 2.4.

[3] No inglês, o termo usado é “fictive temperature”, sendo que o termo “fictive” significa não genuíno ou imaginário, sendo também sinônimo para fictício.

Tabela 2.4. Efeito da temperatura fictícia (T_f) em diversas propriedades da sílica.

Propriedade	Efeito com aumento de T_f
Densidade	aumenta (33)
Índice de refração	aumenta (33)
Viscosidade	diminui (33)
Coeficiente de expansão térmica	aumenta (33)
Coeficiente de difusão de água	diminui (33)
Compressibilidade	diminui (33)
Dureza	aumenta (33)
Módulo de cisalhamento	diminui (33)
Módulo de Young	aumenta (33)
Fator de Poisson	aumenta (33)
Resistência inerte	aumenta (33)
Fator de suceptibilidade à corrosão	aumenta (15,16)
Espalhamento Rayleigh	Diminui (34

Fonte: AGARWAL (33)

Nota: Dados extraídos de KIM (15), LI (16), GUENOT (34)

Quando um vidro sofre um tratamento térmico em uma temperatura constante por tempo suficiente até atingir outro equilíbrio estrutural, esse novo equilíbrio é caracterizado por uma nova temperatura fictícia, que pode ser aproximada pela temperatura do tratamento térmico (28), conforme mostrado na Figura 2.10. Nesta mesma figura, observa-se que a cinética de relaxação depende do estado estrutural inicial do vidro. Um vidro com estado estrutural característico de uma temperatura mais elevada do que a temperatura do tratamento térmico possui viscosidade baixa e relaxa rapidamente, isto é, atinge rapidamente o novo equilíbrio estrutural. Já um vidro com estado estrutural característico de uma temperatura inferior ao do tratamento térmico possui viscosidade alta e relaxa mais devagar. Logo, este vidro atinge o novo equilíbrio estrutural mais devagar.

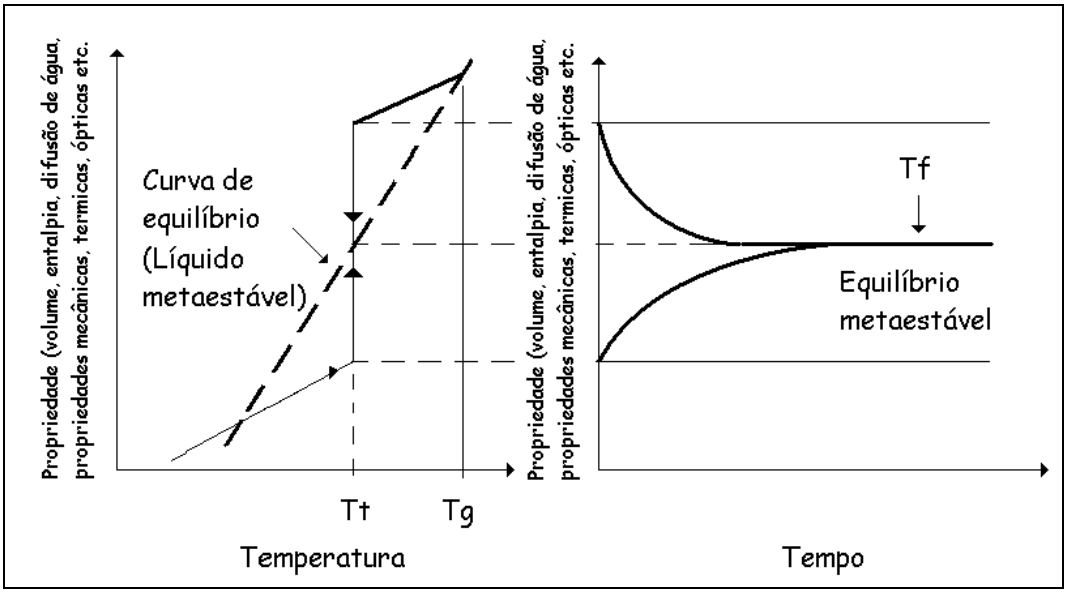


Figura 2.10. Princípio da relaxação estrutural.

A temperatura fictícia é maior para um vidro resfriado rapidamente - por exemplo, fibra óptica de sílica vítrea - do que para um vidro resfriado lentamente, como vidro de sílica comum. Em fibra óptica, a temperatura fictícia é resultante da combinação de temperatura e velocidade de puxamento (35). Esses dois parâmetros devem ser bem ajustados de tal forma que a temperatura fictícia garanta tanto baixo espalhamento Rayleigh como elevada resistência à fadiga estática.

Um método prático para se medir a temperatura fictícia e estudar a relaxação superficial é medir a posição exata do pico de 1120cm^{-1} (ν) no espectro IV de reflexão da sílica (Figura 2.4), que depende do estado estrutural do vidro e varia com a temperatura fictícia de forma semelhante à mostrada na Figura 2.10. À medida que a temperatura diminui, a posição do pico desloca para valores maiores (Figura 2.11).

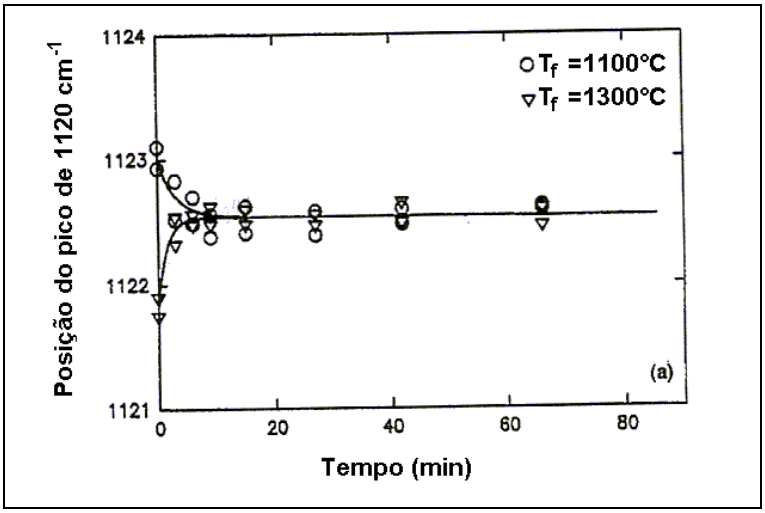


Figura 2.11. Variação da posição do pico de 1120cm^{-1} do espectro refletivo de infravermelho da sílica, após tratamento térmico em 1200°C (28).

Sendo assim, analisando-se o deslocamento da posição do pico de 1120cm^{-1}, pode-se determinar a temperatura fictícia do vidro de sílica e relacionar esta com as propriedades mecânicas do vidro, da seguinte maneira: Submete-se o vidro a tratamentos térmicos em diferentes temperaturas, próximos à temperatura fictícia estimada, por tempos suficientemente longos até a estabilização estrutural. Valores típicos são 1300°C por 1 hora, 1250°C por 3 horas, 1200°C por 5 horas, 1150°C por 45 horas, 1100°C por 66 horas, 1050°C por 120 horas e 1000°C por 200 horas (36). A seguir, para cada temperatura de tratamento térmico determina-se via espectroscopia de IV a posição exata do pico de 1120cm^{-1}, relacionando-se em um gráfico a posição do pico em função da temperatura. Finalmente, determina-se para o vidro original (sem tratamento térmico) a posição do pico, achando-se a temperatura fictícia ou por interpolação ou extrapolação da relação achada.

Para vidro de sílica, esta relação costuma ser linear na faixa de temperatura de 1250 K a 1600 K (Figura 2.12) (36).

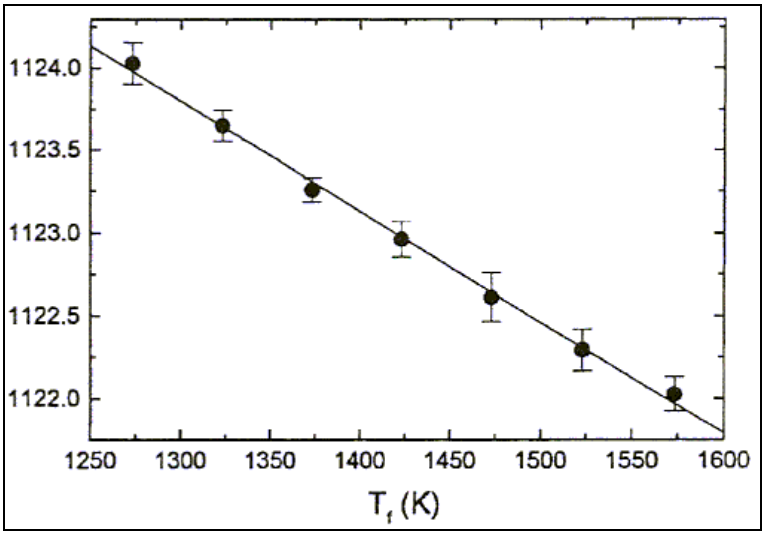


Figura 2.12. Relação linear entre a posição do pico de 1120 cm^{-1} e a temperatura fictícia (36).

A extrapolação dessa relação linear para temperaturas fora da faixa acima se justifica pela suposição de que a temperatura fictícia varia linearmente com a densidade do vidro e esta, por sua vez, varia linearmente com o valor da posição do pico (36).

A posição do pico de 1120 cm^{-1} (ν) varia também com o ângulo da ligação Si-O-Si (θ) conforme a Equação 2.11 (28):

$$\nu = a \cdot \sqrt{\frac{2}{m} \cdot \left(\alpha \cdot \sin^2 \frac{\theta}{2} + \beta \cdot \cos^2 \frac{\theta}{2} \right)}$$

Equação 2.11

onde m é a massa do átomo de oxigênio em kg, a = 5,305x10^{-12} s/cm, α = 600N/m e β = 100 N/m. ν diminui com a diminuição de θ, conforme mostrado na Figura 2.13, que é um gráfico da equação acima. θ e ν diminuem com o aumento da temperatura fictícia, o que é coerente com a Tabela 2.4, pois diminuindo θ, a densidade aumenta.

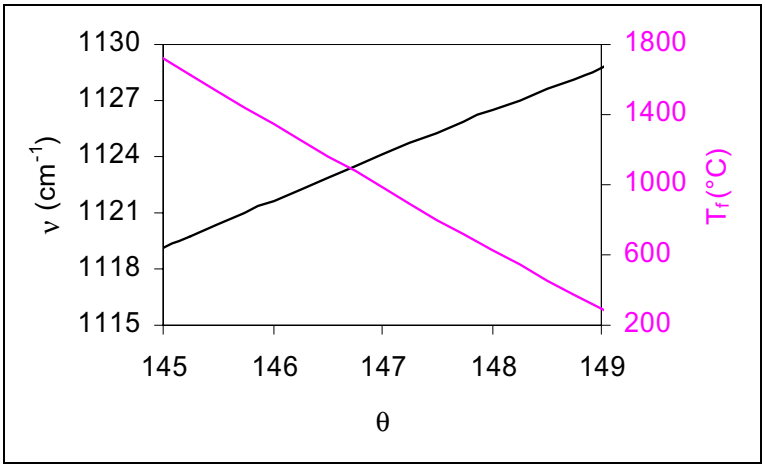


Figura 2.13. Variação da posição do pico de 1120 cm^{-1} e da temperatura fictícia com o ângulo da ligação Si-O-Si.

A temperatura fictícia da sílica também pode ser determinada a partir da espectroscopia Raman (32). O espectro típico da sílica pura e sílica dopada com germânio na faixa de 300 cm^{-1} a 900 cm^{-1} está mostrado na Figura 2.14. O pico na região de 435 cm^{-1} a 437 cm^{-1} é devido à vibração simétrica da ligação Si-O-Si (e também Si-O-Ge e Ge-O-Ge no caso da sílica dopada com germânio). A posição desse pico varia também com a temperatura fictícia, sendo que o pico desloca para valores maiores com o aumento da temperatura (Figura 2.15). Esse deslocamento também é indicativo da diminuição do ângulo das ligações T-O-T (T = Si, Ge).

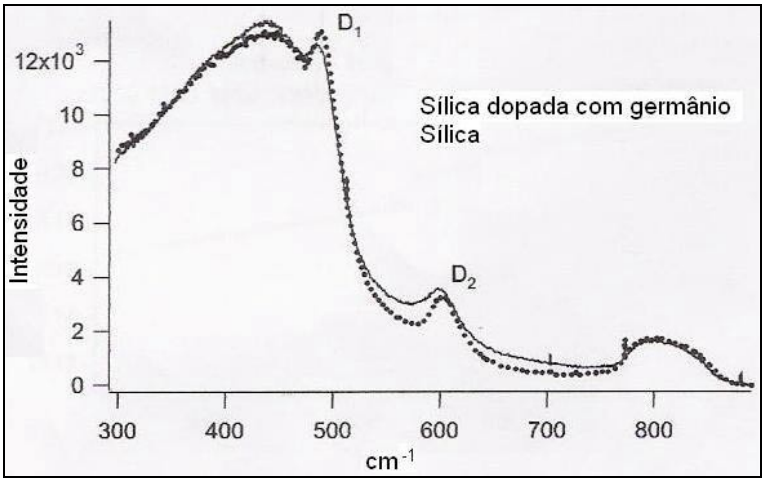


Figura 2.14. Espectro de Raman da sílica e sílica dopada com germânio (32).

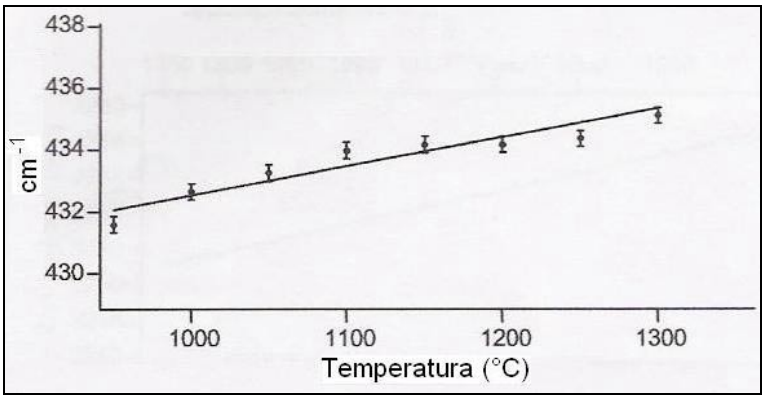


Figura 2.15. Deslocamento do pico de vibração simétrica T-O-T (T = Si, Ge) com a temperatura fictícia (32).

Além do pico de 440 cm^{-1}, a sílica apresenta picos em 800 cm^{-1}, mostrados na Figura 2.14, 1067 cm-1 e 1190 cm-1, esses últimos não mostrados na figura. Todos eles mostram dependência com a temperatura fictícia. Porém, uma medida mais sensível de variações na temperatura fictícia é obtida com a análise da variação da temperatura fictícia com a área debaixo dos picos D1 e D2 (37), também chamados de picos de defeito (32), localizados em 490 cm^{-1} e 606 cm^{-1}, respectivamente. A área debaixo desses picos, além da dependência com a temperatura fictícia, é proporcional à concentração de anéis regulares de quatro tetraedros (D1) e três tetrahedros (D2). Tem sido observado que as áreas e, por conseqüência, a concentração dos anéis regulares de quatro e três tetraedros, aumentam com a temperatura fictícia (Figura 2.16), indicando aumento da densidade da sílica (32). Conclusão semelhante foi obtida com a diminuição do ângulo das ligações Si-O-Si com o aumento da temperatura fictícia, como visto anteriormente.

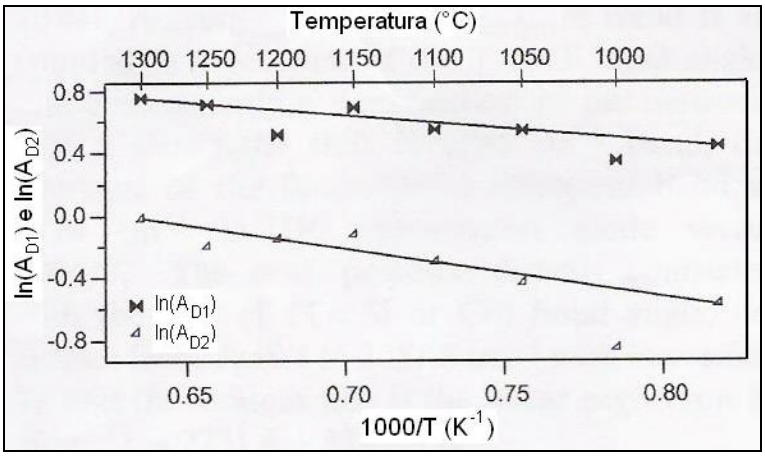


Figura 2.16. Variação da área debaixo dos picos de defeitos com a temperatura fictícia (32).

A relaxação estrutural é um fenômeno termicamente ativado (17). A dependência linear do logaritmo natural das áreas debaixo de D1 e D2 com a temperatura fictícia, tal como mostrado na Figura 2.16, indica uma dependência das áreas com a temperatura fictícia do tipo de Arrhenius:

$$A_{D_x} = C \cdot e^{\frac{-\Delta E}{k \cdot T_f}}$$

Equação 2.12

onde ΔE é a energia de ativação para formação dos anéis regulares de quatro e três tetraedros. No caso da sílica pura, os valores são 0,14 eV e 0,40 eV para os anéis regulares de quatro e três tetraedros, respectivamente. No caso de sílica dopada com germânio, os valores são 0,14 eV e 0,27 eV. Ou seja, na sílica dopada com germânio há mais facilidades de formação de anéis de três tetraedros do que na sílica pura (32).

Por ser termicamente ativada, a relaxação estrutural ocorre mais rapidamente em elevadas temperaturas do que baixas, sendo acelerada na presença de tensão mecânica de tração e umidade, e retardada na presença de tensão mecânica de compressão (17). A Figura 2.17 mostra o efeito da umidade e da tensão na aceleração da relaxação superficial da sílica, medida pela variação da temperatura fictícia a partir da posição do pico de 1120 cm^{-1}. O efeito foi estudado para fibras ópticas de sílica nuas (fibras ópticas com o revestimento removido) envelhecidos em 650°C sob diversas condições: atmosfera inerte, atmosfera úmida, ambas as condições com e sem tensão aplicada por flexão (17,38). A máxima tensão de tração aplicada (na superfície externa da fibra) foi de 0,52 GPa. Observa-se que a relaxação na superfície do vidro é acelerada pela presença de umidade na superfície, devido à difusão de água no vidro, sendo a aceleração intensificada pela presença de tensão de tração superficial (38).

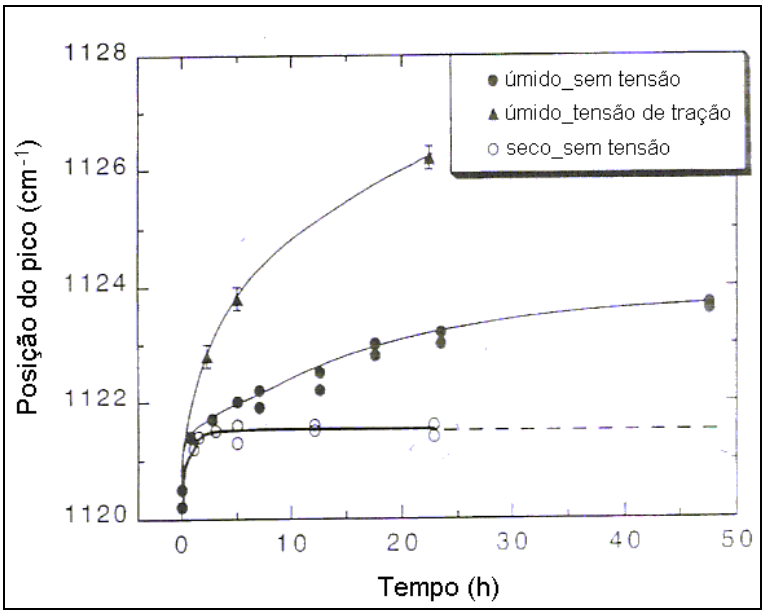


Figura 2.17. Efeito da umidade e tensão na relaxação estrutural superficial de fibras ópticas de sílica (17).

As fibras envelhecidas em atmosfera inerte apresentaram pequena variação na posição do pico de 1120 cm^{-1}, que se esgotou em torno de 10 horas. Já as fibras envelhecidas em atmosfera úmida apresentaram variação maior e contínua, sendo essa variação ainda maior na presença de tensões de tração. Em todos os casos, a posição do pico se deslocou para valores maiores que 1120 cm^{-1}, indicando decréscimo da temperatura fictícia do vidro com os tratamentos térmicos. As fibras ópticas ensaiadas em atmosfera úmida sob flexão permaneceram curvas após a remoção da tensão, enquanto que as fibras ópticas ensaiadas em atmosfera inerte sob flexão voltaram a ficar retilíneas após a remoção da carga (38). Esses resultados indicam que a sílica das fibras ópticas ensaiadas apresentou dois tipos de relaxação superficial: Na atmosfera inerte predominou um tipo de relaxação rápida ("relaxação β"), que se esgotou em poucas horas e que não afetou a superfície da fibra. Já na atmosfera úmida, houve também a ação de uma relaxação mais lenta e contínua ("relaxação α"), com efeitos permanentes na superfície da fibra (17).

O tempo de relaxação é calculado através da equação Equação 2.13 abaixo (19):

$$\tau = \tau_0 \cdot \left(10^{-0.002 \cdot p_{H_2O}}\right) \cdot \left(e^{\frac{\sigma \cdot V}{3 \cdot k \cdot T}}\right)$$

Equação 2.13

onde τ_0 é um fator pré-exponencial, p_{H_2O} é a pressão de vapor d'água na superfície vítrea, σ é a tensão na superfície, V é o volume de ativação, k a constante de Boltzman e T a temperatura. Para uma fibra óptica nua sob tensão de tração, exposta a um ambiente de elevada umidade, com pressão de vapor de vapor igual a de 355 atm e valor de volume de ativação ~100 cm^3/mol, próximo ao volume de ativação do processo de relaxação estrutural superficial em sílica (17), obtém-se a estimativa do tempo de relaxação em função da tensão conforme o da Figura 2.18 (39):

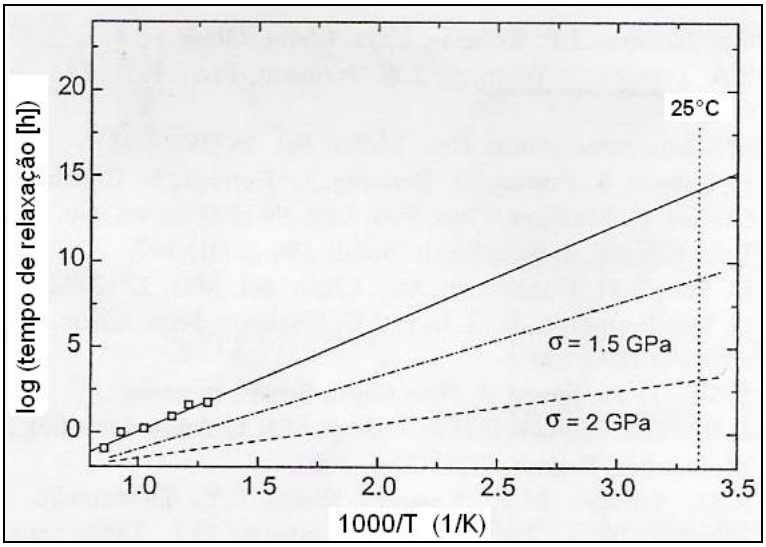


Figura 2.18. Tempo estimado de relaxação estrutural na superfície vítrea (39).

Como pode ser visto na figura, aumentando a tensão de tração, a relaxação estrutural acelera enormemente. Para uma tensão de tração de 2 GPa na superfície da sílica, a relaxação já ocorre em ~ 1000 horas (42 dias) na temperatura ambiente (25°C). De fato, fibras ópticas após envelhecimento em água a 65°C e 85°C, em torno de mandris de 40 mm de diâmetro (225 MPa de tensão de tração na superfície externa), por períodos de até 27 meses, apresentaram relaxação estrutural, caracterizado por uma curvatura permanente após a retirada da fibra do mandril no final do envelhecimento (41).

2.2.2 Fator físico 2: Morfologia da superfície vítrea

De acordo com Matthewson (11), os defeitos superficiais relevantes em fibras ópticas podem ser divididos em três tipos, conforme tabela abaixo.

Tabela 2.5. Defeitos e resistência mecânica dos mesmos (11,42).

Tipo de defeito	n (*)	Tensão de fratura	Descrição
Fibra perfeita	20	> 7 GPa	Fratura associada a fenômenos superficiais
Sub-limiar ("subthreshold")	10-20	0,3 GPa – 7 GPa	Nucleação de trinca dominada por tensões residuais
Pós-limiar ("postthreshold")	30	1 MPa – 300 MPa	Propagação de trinca dominada por tensões residuais

(*) n = coeficiente ou parâmetro de susceptibilidade à corrosão, explicado em 2.2.5.1

Como será visto mais adiante, a aplicação da teoria do crescimento sub-crítico de trincas para esses defeitos é discutível, embora isso seja feito regularmente por conveniência, na falta de teorias mais adequadas (11).

2.2.2.1 Defeitos sub e pós-limiares

Esses defeitos são os defeitos associados às fibras frágeis e são do tamanho dos defeitos revelados pelo "proof-test". São esses defeitos os de maior relevância para a confiabilidade mecânica de fibras ópticas. Muitos desses defeitos não são revelados pelo "proof-test", porque estão com dimensões um pouco menores do necessário para crescer e romper no "proof-test", embora a presença deles na superfície vítrea das fibras ópticas já represente grave risco de fratura precoce.

O estudo desses defeitos é difícil, pois a sua observação depende da sua ocorrência casual em longos comprimentos de fibra. Quando ocorre, o estudo limita-se a uma análise de falha pontual (5). Porém, esses defeitos podem ser modelados e estudados pela introdução de defeitos controlados na superfície vítrea. A melhor forma de se fazer isto é através da microidentação Vickers (11,42), na qual são introduzidos defeitos com tamanho, geometria, tensão residual e localização definidos através do controle de carga de identação (Figura 2.19).

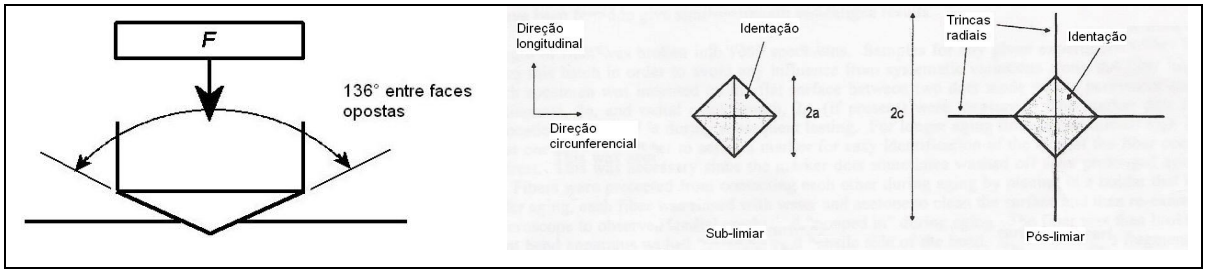


Figura 2.19. Princípio da indentação Vickers (43,44).

Dependendo da carga, dois tipos de defeitos são introduzidos, os defeitos sub-limiares (“subthreshold”) e pós-limiares (“postthreshold”). Os defeitos sub-limiares são defeitos que surgem com baixas cargas aplicadas (< 50 gf) e são caracterizados por elevada tensão residual e pela ausência de trincas radiais que surgem nos cantos da identação Vickers. Já os defeitos pós-limiares são defeitos que surgem com cargas maiores (> 50 gf) e são caracterizados pela baixa tensão residual e pelas trincas radiais que surgem nos cantos da identação (Figura 2.19). Os defeitos do tipo pós-limiar são pontiagudos enquanto que o comprimento é da ordem de grandeza de μm, razão pela qual esses defeitos ainda podem ser considerados como sujeitos à Equação 1.1 (42). A introdução de ambos os defeitos na superfície vítrea introduz, na superfície vítrea, uma deformação plástica localizada e permanente. Os defeitos pós-limiares tem resistência mecânica bem inferior aos defeitos sub-limiares (Figura 2.20). Para fraturar, os defeitos sub-limiares precisam primeiro nuclear uma trinca antes da sua propagação até a fratura. Já os defeitos pós-limiares apenas precisam propagar as trincas pré-existentes.

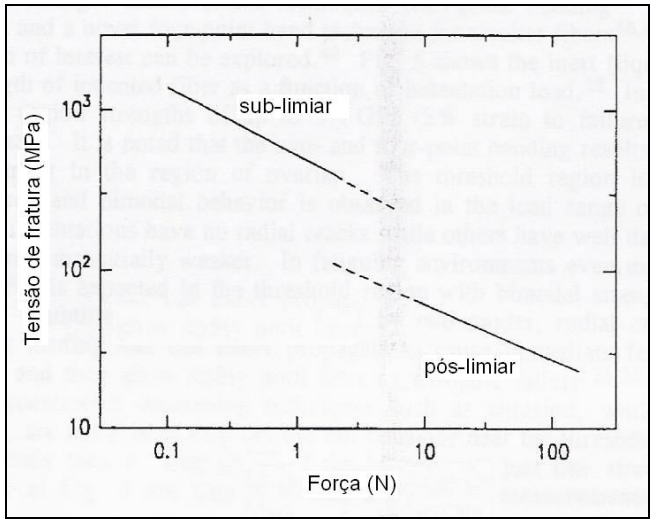


Figura 2.20. Resistência mecânica de fibras óptica com defeitos sub e pós-limiares (11,42).

Para valores de carga de ~50 gf (11,42), tem-se uma transição repentina entre as trincas sub-limiares para pós-limiares. Muitas vezes, nesse nível de carga, um defeito sub-limiar transforma-se em defeito pós-limiar pela formação e propagação repentina de trincas radias (“pop-in”), fenômeno esse que depende da carga exata (45) e do tempo de carregamento durante a indentação para formação do defeito, bem como do estado de envelhecimento da fibra (11) (Figura 2.21).

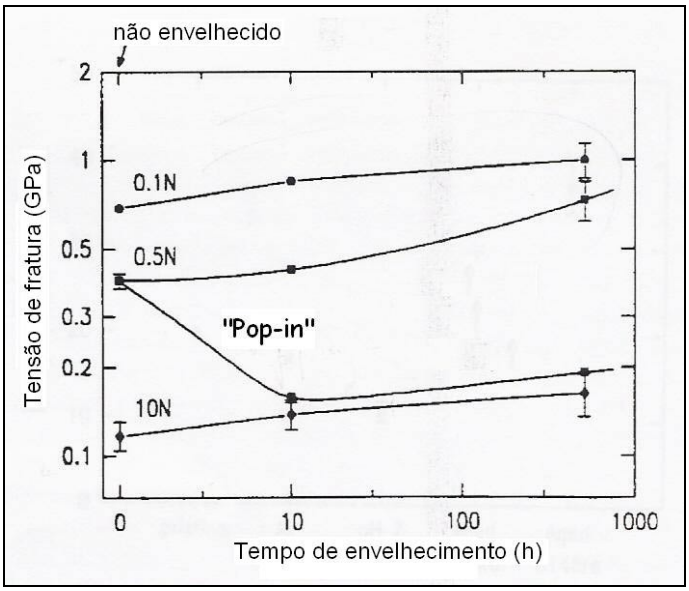


Figura 2.21. Variação da resistência mecânica com o tempo de envelhecimento (11).

O “pop-in” representa assim, do ponto de vista de confiabilidade mecânica de fibras ópticas, um risco considerável. Defeitos de um certo tamanho, com um certo nível de tensões residuais, que eventualmente possam ter passado no “proof-test”, sofrem “pop-in” e, conseqüentemente, a fibra óptica sofre uma queda repentina na resistência mecânica.

Com o “pop-in”, diminui a tensão residual em torno do defeito e observa-se um aumento no valor do coeficiente de susceptibilidade à corrosão da fibra óptica (Tabela 2.5 e Figura 2.22). Esse aumento no valor do coeficiente também é observado com o aumento do tempo de envelhecimento (sem tensão, “zero stress ageing”) (Figura 2.23).

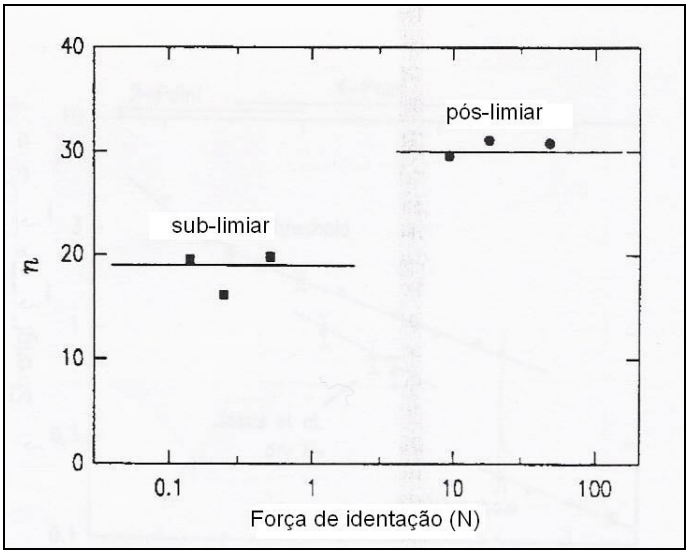


Figura 2.22. Valor do coeficiente de susceptibilidade à corrosão conforme o tipo de defeito (adaptado de 11,42).

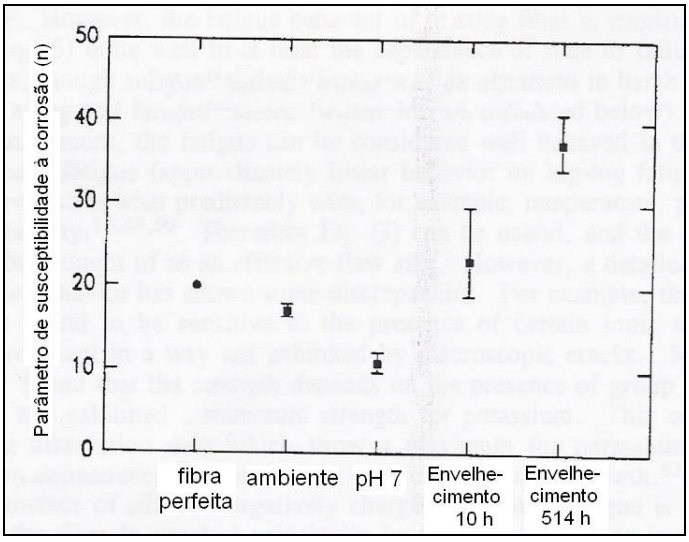


Figura 2.23. Variação do fator de susceptibilidade à corrosão com o tempo de envelhecimento (11).

Observa-se então uma contradição: Com o “pop-in”, observa-se queda na resistência mecânica da fibra óptica (Figura 2.20) e aumento no valor do coeficiente de susceptibilidade à corrosão (Figura 2.22), enquanto que com o envelhecimento observa-se o contrário: aumento da resistência mecânica, ainda que em escala menor (Figura 2.21), com aumento do valor do coeficiente (Figura 2.23). Existem duas explicações para essa contradição:

- Continuando com o raciocínio envolvendo o efeito da tensão residual (11), o aumento do valor do coeficiente com o envelhecimento resulta da diminuição da

tensão residual durante o envelhecimento. Tensões residuais elevadas estão associadas a valores baixos de coeficiente de susceptibilidade à corrosão. O aumento da resistência mecânica resulta do fato de que, mesmo que com o aumento do tamanho de trinca ocorra aumento da concentração de tensão na ponta da trinca (Equação 1.1), a queda na tensão residual (que se soma à tensão externa aplicada; $\sigma = \sigma_{aplicada} + \sigma_{residual}$) diminui a concentração. No balanço entre as duas tendências opostas, predomina o aumento da resistência.

- De acordo com outra teoria, o que predomina durante o envelhecimento não é a relaxação de tensão residual e sim o arredondamento da ponta da trinca ("crack tip blunting") (46), o que diminui a concentração de tensão na ponta da trinca e aumenta a resistência do material, conforme a equação de Irwin (6) (Equação 2.14),

$$\sigma_f = \frac{1}{2} \cdot \sigma_{th} \cdot \sqrt{\frac{\rho}{c}}$$

Equação 2.14

onde σ_f é a tensão de fratura do material, σ_{th} é a tensão de fratura teórica do material (15 GPa para a sílica), ρ é o raio da ponta da trinca e $\underline{c}$ é o comprimento da trinca.

2.2.2.2 Defeitos associados à fibra perfeita ("Pristine fibers")

Esses defeitos são defeitos de dimensões atômicas, isto é, mesmo que a ponta da trinca seja pontiaguda, com raio da ponta a nível atômico, o comprimento e a largura do defeito também o são. Assim, o defeito deve ser considerado mais como um defeito de geometria arredondada ("blunt crack") do que pontiaguda. Sendo assim, a Equação 1.1 não se aplica nesta situação (11). São defeitos inerentes à própria sílica (por exemplo, flutuações localizadas na estrutura e densidade da sílica, ao longo do comprimento e também ao longo da seção transversal da fibra (11), bem como ao próprio processo produtivo (por exemplo, rugosidade superficial, tensões residuais ao longo do comprimento da fibra (47). As fibras com apenas esse tipo de defeito apresentam resistência mecânica uniforme (elevado módulo de Weibull) e elevada expectativa de tempo de vida útil.

Porém, foi observado que fibras ópticas perfeitas estão sujeitas a apresentar queda brusca na resistência mecânica após tempos prolongados de envelhecimento em água, ar úmido ou vapor, fenômeno esse conhecido com joelho no gráfico de tensão de fratura vs. tempo de envelhecimento. Isso ocorre tanto no envelhecimento sem tensão ("zero stress ageing"), sendo o fenômeno chamado de joelho de envelhecimento ("ageing knee"), como no envelhecimento com tensão, isto é, durante a fadiga, quando então o fenômeno é chamado de joelho de fadiga ("fatigue knee") (Figura 2.24).

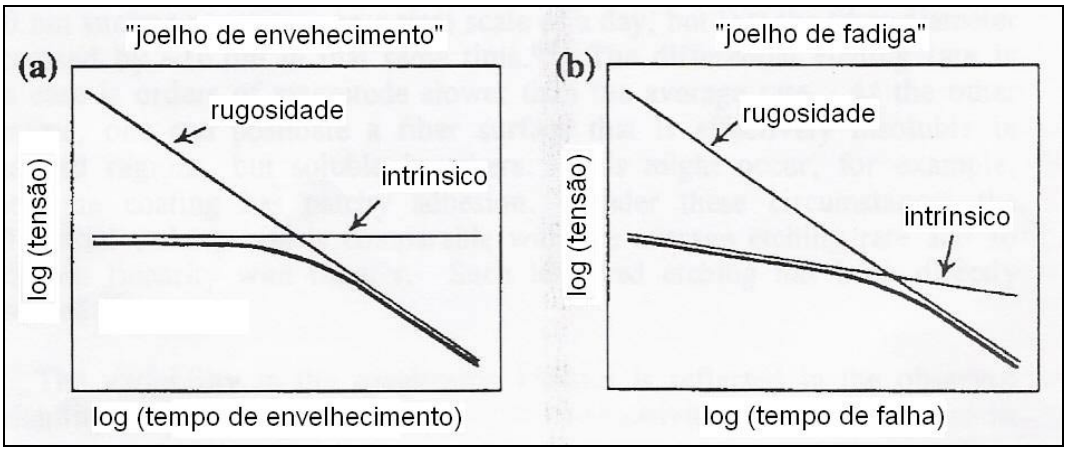


Figura 2.24. Degradação repentina da resistência mecânica com o envelhecimento de fibras perfeitas (11).

Acredita-se que a origem desse fenômeno esteja associado à uma mudança no mecanismo controlador da degradação mecânica (11). No estágio inicial, o envelhecimento é controlado pelo crescimento subcrítico dos defeitos a nível do "proof-test". Porém, o meio de envelhecimento também ataca a superfície vítrea sem defeito, produzindo "pits" pela dissolução seletiva da superfície, aumentando a rugosidade superficial. Inicialmente, este processo manifesta-se mais lentamente, sem controlar a cinética de degradação. Com o aumento do tempo de envelhecimento, entretanto, o ataque prolongado da água à superfície vítrea aumenta consideravelmente a densidade superficial de "pits", resultando em aumento da rugosidade superficial que passa a controlar a cinética de degradação. O ataque seletivo da superfície é devido à diferença na taxa de dissolução da sílica na água, que varia de ponto a ponto na superfície vítrea e pode ter duas origens: Em fibras nuas, o ataque seletivo da água à superfície deve-se a flutuações localizadas na estrutura e densidade da sílica, ao longo do comprimento e também ao longo da

seção transversal da fibra, como já mencionado anteriormente; em fibras revestidas, deve-se à variação da solubilidade ponto a ponto ao longo da superfície, em função da variação da adesão do revestimento polimérico à superfície ao longo do comprimento da fibra óptica (11).

No envelhecimento sem tensão, observa-se que inicialmente não ocorre queda de resistência mecânica, pois o processo de propagação das trincas pela Equação 1.1 se dá na presença de tensão. Logo, não há crescimento subcrítico dos defeitos ao nível do "proof-test". Tampouco a dissolução seletiva da sílica alterou consideravelmente a rugosidade superficial. Somente quando o processo de dissolução seletiva tiver se propagado extensamente a ponto de dominar o processo de envelhecimento, ocorre queda na resistência mecânica. Já na fadiga, a tensão aplicada desde o início promove crescimento subcrítico das trincas e a formação de pits tem que ser mais intensa para dominar o processo de degradação mecânica. Por isso, o ponto de início da queda brusca da resistência, o joelho, se manifesta, na fadiga, em tempos maiores do que no envelhecimento sem tensão.

2.2.2.3 Métodos de observação da superfície vítrea

A observação e análise da superfície vítrea da fibra óptica podem ser feitas com os diversos recursos analíticos, sendo que os mais comuns são microscopia eletrônica de varredura, que permite revelar detalhes com resolução submicrométrica (< 1μm) e microscopia de força atômica, que revela detalhes com resolução nanométrica (10^{-9} m ou 10^{-3} μm).

A microscopia eletrônica de varredura, usando baixa tensão de aceleração (0,3 kV a 5 kV), permite a obtenção de imagens de elétrons secundários de materiais não condutores com elevada resolução, sem necessidade de deposição de camada condutora e sem ocorrência de carregamento superficial, dois fatores que interferem na resolução das imagens. A diminuição da quantidade total de elétrons secundários emitidos com a redução da tensão de aceleração deve ser compensada com o ajuste da abertura da lente objetiva e a diminuição com a distância de trabalho. A Figura 2.25 mostra a imagem de elétrons secundários da superfície de fratura de uma fibra óptica obtida sem camada condutora, com tensão de aceleração de 1,5 kV e corrente de feixe de 42 μA. A distância de trabalho foi a menor

alcançável durante a análise, evitando-se que as amostras atingissem a lente da objetiva.

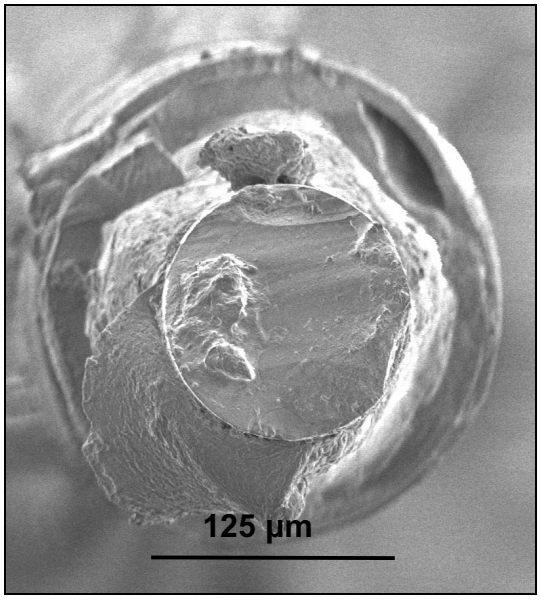


Figura 2.25. Superfície de fratura de fibra óptica observada no microscópio eletrônico de varredura.

A Figura 2.26 mostra a montagem básica de um microscópio de força atômica. Uma ponta bem pontiaguda (T), de espessura de alguns átomos, fixada em um microbraço cantilever, de comprimento da ordem de 100 nm a 200 nm, é posto em contato com a amostra e realiza uma varredura na superfície da amostra, mantendo uma força constante entre a ponta e a superfície da amostra, devido à interação entre os átomos da ponta e os átomos da superfície. Monitorando a deflexão do microbraço na direção vertical (no eixo Z) com um cerâmico piezoelétrico (Z-P), obtém-se uma imagem tridimensional da superfície da amostra. O sinal da deflexão é usado para o controle de "feedback" que visa manter uma distância fixa entre a ponta e a superfície varrida, dada pela lei de Hook $F = -K \cdot d$, onde F é a força constante, d a distância fixa e K uma constante. A obtenção do sinal de deflexão faz-se através de um feixe de luz emitido pelo laser (L) e refletido pela parte traseira do microbraço. O feixe refletido é detectado pelo fotodetector (P). Quando o microbraço sofre deflexão na vertical, o feixe de luz refletido se move através da superfície do fotodetector. A varredura no plano horizontal (nos eixos X e Y) é produzida por um transdutor piezoelétrico (X-P e Y-P) (13,48). O conjunto composto do microbraço, a fonte de laser e o fotodetector forma o sensor de força

(FS). Outros componentes do microscópio incluem a platina X-Y para colocação da amostra sob a ponta; o ajuste vertical grosseiro para trazer a ponta junto à superfície (Z); a unidade de controle do “feedback” (FCU) que coleta o sinal do sensor de força e sai com a voltagem necessária para causar deflexão do microbraço e manter distância constante entre a ponta e a amostra durante a varredura; gerador de sinal X-Y para controlar o movimento da ponta no plano horizontal; computador (CPU) para ajustar os parâmetros tais com tamanho da área de varredura e velocidade de varredura, controlar o tempo de resposta do feedback, além de visualizar a imagem gerada; o suporte (F) para sustentar todos os demais componentes e que deve ser rígido o suficiente para absorver todas as vibrações entre a ponta e a superfície a ser analisada; microscópio óptico para localizar detalhes superficiais na amostra e para monitorar o processo de aproximação da ponta (48).

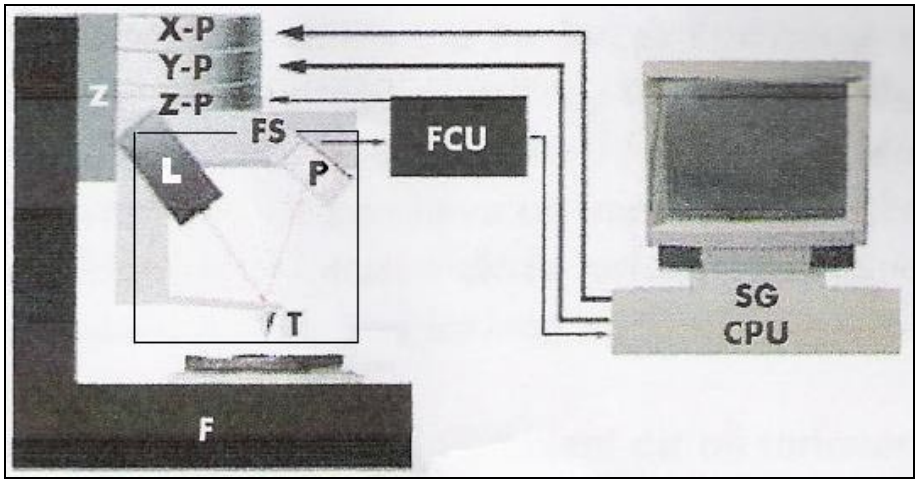


Figura 2.26. Montagem básica de um microscópio de força atômica (48).

Ao contrário de outras técnicas microscópicas, cuja resolução depende apenas da resolução no plano da imagem, na microscopia de força atômica a resolução tem dois componentes (48):

- Resolução planar, que depende da geometria da ponta. Quanto mais fina a ponta, maior a resolução, conforme mostrada na Figura 2.27.

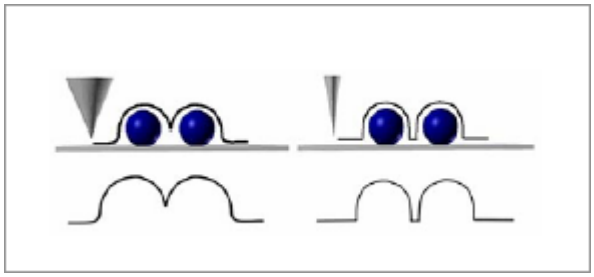


Figura 2.27. Resolução planar na microscopia de força atômica (48).

- Resolução vertical, determinada pelas vibrações relativas da ponta acima da superfície. As vibrações podem ser devido a ruído acústico, vibrações do piso e vibrações de origem térmica. Para maximizar a resolução vertical, é necessário reduzir as vibrações do instrumento.

A força mais forte de interação entre a ponta e a amostra é de natureza mecânica, porém, outras forças podem interagir entre ponta e amostra e interferir na formação de imagens no microscópio de força atômica, resultando em quatro formas distintas de operação do microscópio de força atômica (49,50), conforme mostrado na Figura 2.28.

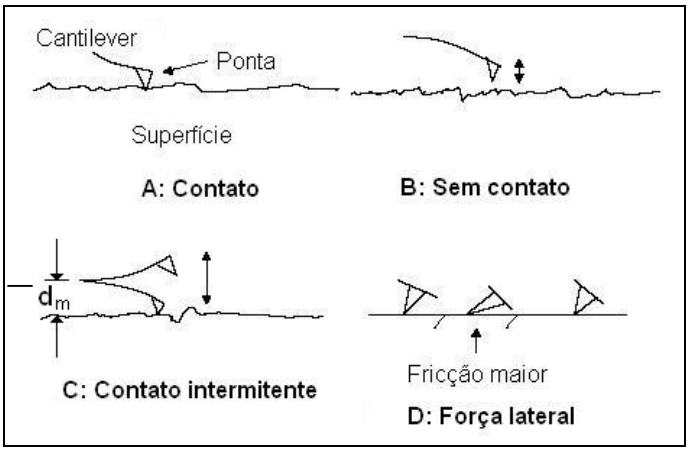


Figura 2.28. Formas de operação do microscópio de força atômica (49).

- Contato: Neste método, a varrredura do microbraço faz-se com uma deflexão constante e, pela lei de Hook, com uma força também constante. Assim, a distância entre ponta e superfície aumenta, se a força aumentar temporariamente, e diminui, se a força diminuir temporariamente. Esse modo permite revelar a topografia da superfície da amostra em escala nanométrica, bem como periodicidades em escalas atômicas. Neste método, além da força

mecânica, outras forças participam na interação ponta-superfície da amostra, a saber:

- Forças de van der Waals
- Forças de capilaridade, devido à contaminação superficial. Esta contaminação leva à formação de uma fina camada de < 50 nm de água e hidrocarbonetos, dependendo do ambiente onde está localizado o equipamento. Quando a ponta entrar em contato com a camada de contaminação, forças de capilaridade podem atrair a ponta para a superfície (48).
- Forças elétricas (forças de Coulomb) devido à interação entre os elétrons dos átomos da ponta e superfície (força repulsiva de curto alcance) e entre elétrons e núcleos desses mesmos átomos (força atrativa de longo alcance). No caso de acúmulo de cargas elétricas na superfície de amostras não condutoras, a magnitude das forças pode chegar a causar deflexão adicional no microbraço durante a varredura (48).
- Forças magnéticas.

- Sem contato: Neste método, mantendo-se uma distância nanométrica entre a ponta e a superfície, a interação ponta-superfície se restringe às forças de longo alcance (Coulomb, van der Waals, capilaridade e magnéticas). As forças van der Waals são pequenas e as de capilaridade podem ser controladas limpando-se bem as superfícies de análise e/ou mantendo uma distância ponta-superfície suficientemente elevada. Sobram as forças elétricas e magnéticas, que, relativamente elevadas, permitem obter informações sobre a distribuição de cargas elétricas e magnéticas próxima à superfície da amostra.
- Contato intermitente: Neste método, a ponta vibra com uma freqüência e uma amplitude tal que ocorre somente contatos intermitentes entre a ponta e a superfície da amostra. Para tal, a posição média (d_m na Figura 2.28) deve ficar relativamente afastada da superfície. A vantagem desse método reside no seguinte fato: Enquanto o modo de contato possui elevada resolução espacial, tem a desvantagem do contato muito próximo entre ponta e amostra, o que pode resultar em deformações excessivas e eventualmente em danos na ponta e na superfície (13,50). Já o modo sem contato não tem esse inconveniente, devido à distância entre a ponta e a superfície; porém, para isso a imagem obtida só

apresenta resolução lateral. O modo de contato intermitente reúne as vantagens de ambos os modos anteriores em um modo só.

- Força lateral: Neste método, é monitorada a torção do microbraço durante a varredura da ponta. A magnitude da torção varia de acordo com a fricção em escala nanométrica ou atômica entre a ponta e a superfície. O coeficiente de fricção μ é uma característica do material varrido pela ponta e está relacionada com a força constante aplicada na ponta através da relação $F_a = \mu \cdot F_c$, onde F_a é a força de atrito entre a ponta e a superfície e F_c a força constante aplicada na ponta. Sendo assim, esse modo de operação permite obter contraste em escala atômica e nanométrica entre regiões de composição química diferente, mesmo que haja pouco contraste topográfico.

Uma vez obtida a imagem nanométrica da superfície a ser analisada, a descrição da rugosidade superficial é feita através de diversos parâmetros quantitativos, sendo os mais comuns os abaixo definidos (51):

- R_a, a rugosidade média, definido como a média aritmética dos desvios do perfil da superfície do plano central dessa mesma superfície (Figura 2.29 e Equação 2.15), tendo dimensão de comprimento.

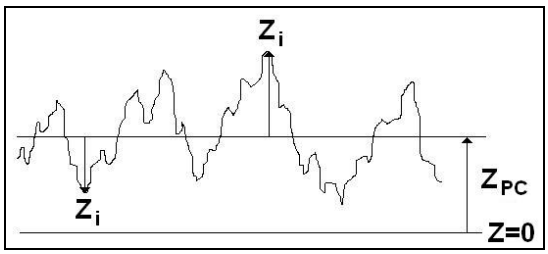


Figura 2.29. Ilustração da rugosidade média (i = 1, ... ,N).

$$R_a = \frac{\sum_{i}^{N} |Z_i - Z_{PC}|}{N}$$

Equação 2.15

- R_q, a rugosidade média quadrática, mais conhecida como RMS, é o desvio padrão dos valores de Z_i dentro de uma dada área (Equação 2.16), tendo dimensão de comprimento. $\bar{Z}$ é o valor médio de Z_i.

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}\left(Z_i - \bar{Z}\right)^2}{N}}$$

Equação 2.16

As medidas de R_a e RMS (R_q) devem ser feitas após as correções de inclinação e curvatura na imagem da superfície (52). R_a é uma medida muito utilizada para descrever superfícies usinadas, enquanto que RMS é utilizada para descrever superfícies ópticas (52).

A microscopia de força atômica tem permitido revelar o aumento da rugosidade na superfície vítrea durante o envelhecimento (Figura 2.30) e durante a fadiga estática de fibras ópticas em diversos meios (água, ar úmido e vapor), contribuindo para esclarecer a origem das perdas repentinas na resistência mecânica com o envelhecimento (os joelhos) vistas em 2.2.2.2.

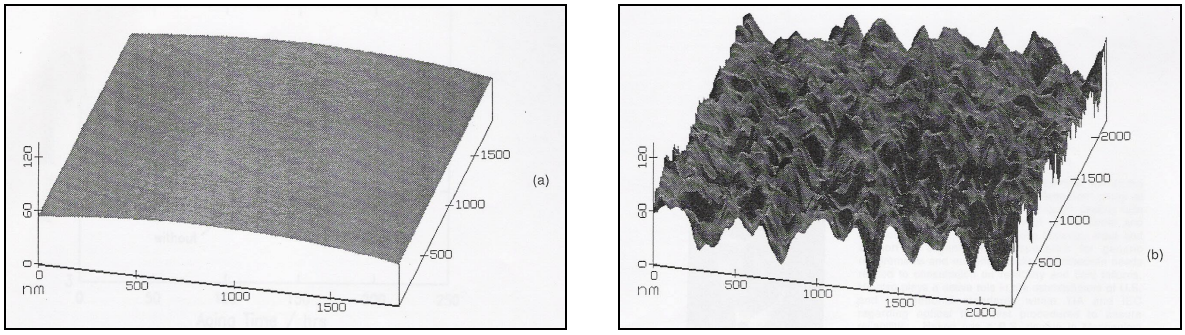


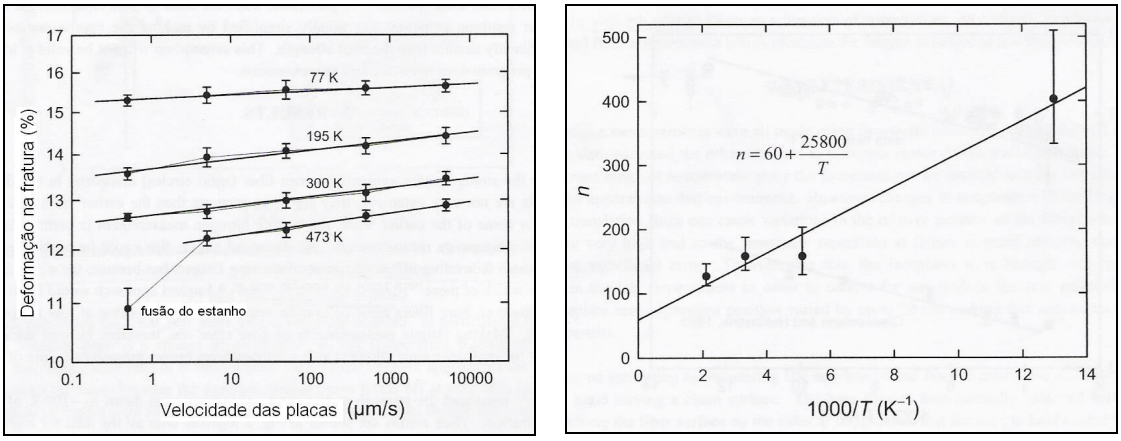
Figura 2.30. Imagens da superfície vítrea de fibras ópticas, obtidas por microscopia de força atômica; (a) sem envelhecimento, (b) após envelhecimento de 1 mês em água deionizada (14).

2.2.3 Fator físico 3: Meio ambiente

O ambiente externo, em contato com a superfície vítrea, também exerce influência na resistência mecânica de fibras ópticas, através dos parâmetros temperatura, umidade e pH (53-55).

Quanto menor a temperatura, maior a resistência mecânica (53), conforme mostrado na Figura 2.31 para fibras ópticas com revestimento hermético de estanho. Pressupõe-se que o revestimento hermético isola a superfície vítrea da umidade, permitindo investigar a resistência inerte da fibra de vidro, isto é, a resistência mecânica da fibra de vidro sem a ação da fadiga durante o ensaio. Ocorre que, em

ensaios mecânicos (tração, flexão) de fibras ópticas realizadas em atmosfera comum de laboratório, a ação das tensões aplicadas durante os ensaios e a umidade presente na atmosfera já promove a fragilização da fibra de vidro pela reação da Equação 1.2, afetando os resultados.



(a) (b)

Figura 2.31. Resistência mecânica de fibras ópticas perfeitas e com defeitos, com revestimento de estanho, em função da temperatura (53).

A susceptibilidade da superfície vítrea e do revestimento à ação da fadiga, isto é, à ação simultânea de tensões e do meio externo, é medida através do parâmetro ou coeficiente de susceptibilidade à corrosão (n), cuja obtenção é descrito em 2.2.5.1. Como pode ser visto em (b) da Figura 2.31, o valor do coeficiente de susceptibilidade à corrosão aumenta com a queda da temperatura, tornando a fibra mais resistente à fadiga. Porém, como pode também ser visto em (a), mesmo para temperatura bem baixa como 77 K e na ausência de umidade na superfície vítrea, ocorre fadiga da fibra de vidro. Existem várias teorias para explicar esse fato:

- Quantidades ínfimas de umidade aprisionada na interface vidro-revestimento;
- Teoria da termoflutuação, que prevê que as ligações Si-O-Si vão sofrer fadiga por conta própria devido a flutuações térmicas ocasionais que podem ultrapassar a resistência de ruptura das ligações Si-O-Si. Esse processo envolve elevada energia de ativação, o que resulta em valor elevado do coeficiente de susceptibilidade à corrosão. A energia de ativação pode ser reduzida pela presença de tensões.

- A fadiga da sílica envolve um processo químico ainda desconhecido, que é termicamente ativado, com uma energia de ativação que é reduzida pela presença de tensões.

A resistência mecânica de fibras ópticas de sílica diminui com o aumento da umidade relativa do ar, tanto para fibras nuas, como para fibras com variados revestimentos (54) (Figura 2.32).

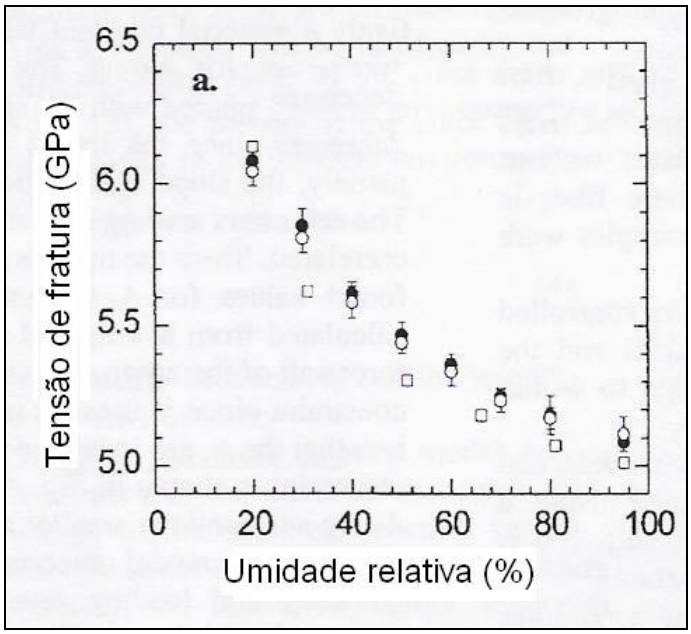


Figura 2.32. Efeito da umidade relativa do ar na resistência mecânica; (○) fibra nua, (●)(□) fibras revestidas (54).

Como pode ser visto na Equação 1.2, aumentando a concentração de água ($[H_2O]$), a reação se desloca para o lado direito da equação, ou seja, para o lado de maior degradação da sílica. Como mostra a Figura 2.32, mesmo o revestimento não confere proteção completa à superfície vítrea, pois a umidade se difunde através do revestimento. Conclui-se desse resultado que é fundamental controlar a umidade relativa do ar durante os ensaios mecânicos de fibras ópticas (ensaio de tração, ensaio de flexão em dois pontos, ensaio de flexão com mandril, ensaio de fadiga estática e dinâmica), pois variações na umidade relativa implicam em variações no valor de tensão de fratura (Figura 2.33).

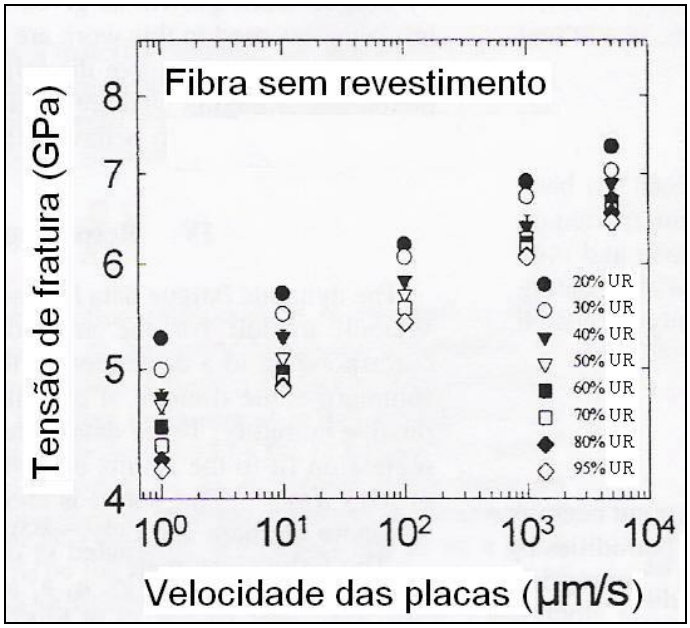


Figura 2.33. Efeito da umidade relativa do ar na tensão de fratura obtida em ensaio de flexão em dois pontos, com várias taxas de deformação (54).

O aumento do pH do ambiente externo aumenta a concentração de íon hidroxila (-OH) no ambiente, resultando em um aumento da taxa de dissolução da sílica com o aumento do pH, conforme mostrado na Figura 2.34, acelerando a fragilização mecânica das fibras de vidro de fibras ópticas, isto é, das fibras nuas (Figura 2.35 (a)). O revestimento polimérico aumenta a resistência da fibra óptica contra o aumento do pH, deslocando o início da queda da resistência de um valor de pH baixo (pH = 2) para um valor mais elevado (pH = 8) (55), aumentando assim a estabilidade da fibra óptica a ambientes agressivos (Figura 2.35 (b)). A desaceleração lenta da degradação a partir de pH = 6 e mais rápida a partir de pH = 8 deve-se ao fato da concentração crescente de –OH- na solução deslocar a reação da Equação 1.2 para o lado esquerdo, retardando assim a reação.

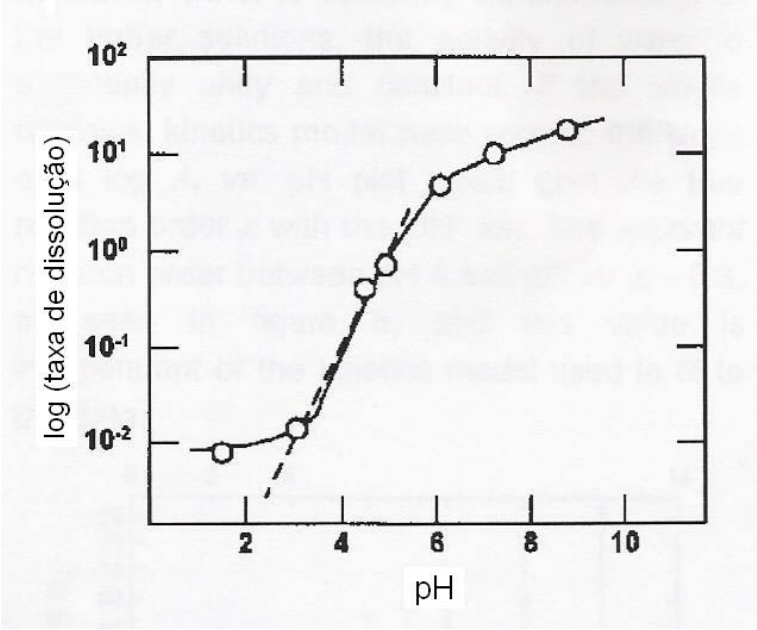
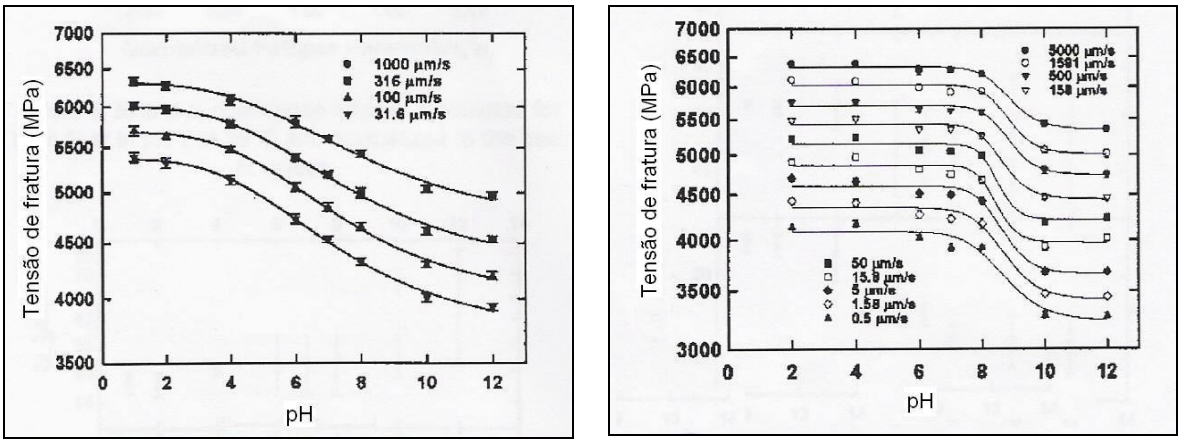


Figura 2.34. Taxa de dissolução da sílica em função do pH (55).



(a) (b)

Figura 2.35. Variação da resistência mecânica de fibras ópticas nuas (a) e revestidas (b) em função do pH (55).

2.2.4 Fator físico 4: Variação do diâmetro da fibra óptica

A variação do diâmetro da fibra óptica nua (sem revestimento) ao longo do seu comprimento afeta a resistência mecânica da fibra, sendo esse efeito mais notado em fibras com dispersão estreita dos valores de tensão de fratura, isto é, com coeficiente de variação $\delta_\sigma = \Delta\sigma/\sigma < 1\%$ (56) ou com elevado módulo de Weibull (5). Essas fibras são as fibras perfeitas, sem outros defeitos presentes na superfície da fibras (“pristine fibers”). Kurkjian e Paek mostraram que, nesse caso, o efeito da variação do diâmetro na resistência mecânica da fibra pode ser avaliado

comparando o coeficiente de variação da tensão ($\delta_\sigma=\Delta\sigma/\sigma$) com o coeficiente de variação do diâmetro ao longo da fibra ($\delta_d=\Delta d/d$), onde $\Delta\sigma$ e Δd são o desvio padrão das medidas de σ e d, respectivamente. Se δ_σ for o dobro de δ_d, fica provado que a variação da resistência mecânica decorre da variação do diâmetro (56). Comprova-se isso da seguinte maneira: A tensão é definida como força dividida pela área. No caso da fibra óptica de seção circular,

$$\sigma = \frac{4 \cdot F}{\pi \cdot d^2}$$

Equação 2.17

onde d é o diâmetro da fibra de vidro da fibra óptica. Supõe-se que o diâmetro aumente localmente para $d+\Delta d$. Então, para que a tensão permaneça constante (ou quase constante, no caso de uma fibra óptica com baixa dispersão na tensão de fratura), é necessário que a força aumente para $F+\Delta F$.

$$\sigma = \frac{4 \cdot F}{\pi \cdot d^2} = \frac{4 \cdot (F + \Delta F)}{\pi \cdot (d + \Delta d)^2} = \frac{4 \cdot (F + \Delta F)}{\pi \cdot (d^2 + 2 \cdot d \cdot \Delta d + \Delta d^2)}$$

Equação 2.18

Mas $\Delta d^2 <<< d$. Então, a equação acima pode ser simplificado para:

$$\frac{\sigma \cdot \pi}{4} = \frac{F + \Delta F}{d^2 + 2 \cdot d \cdot \Delta d}$$

$$\frac{\sigma \cdot \pi}{4} \cdot \left(d^2 + 2 \cdot d \cdot \Delta d\right) = F + \Delta F$$

$$\frac{\sigma \cdot \pi}{4} \cdot d^2 + 2 \cdot \frac{\sigma \cdot \pi}{4} \cdot d \cdot \Delta d = F + \Delta F$$

Equação 2.19

Lembrando que $\sigma=(4\cdot F)/(\pi\cdot d^2)$ e substituindo na equação acima, obtém-se após simples manipulação matemática a seguinte expressão:

$$2 \cdot \frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta F}{F}$$

Equação 2.20

A tensão é a força dividido pela área transversal da fibra e é calculada através da expressão $\sigma=(4\cdot F)/(\pi\cdot d_m^2)$, onde d_m é diâmetro médio da fibra de vidro, ou seja, uma constante. Logo, dividindo o numerador e o denominador do lado direito por $4/(\pi\cdot d_m^2)$, obtém-se finalmente:

$$2 \cdot \frac{\Delta d}{d} = 2 \cdot \delta_d = \frac{\Delta \sigma}{\sigma} = \delta_\sigma$$

Equação 2.21

A Equação 2.21 quer dizer que, em uma fibra óptica sem defeitos superficiais que causam dispersão elevada na tensão de fratura, a dispersão na tensão de fratura observada é devido à variação na força de ruptura, causada pela variação no diâmetro ao longo do comprimento da fibra. Neste caso, o coeficiente de variação da tensão δ_σ é o dobro do coeficiente de variação do diâmetro δ_d. Se for maior, então outros defeitos além da variação do diâmetro estão afetando a resistência mecânica, causando aumento da dispersão nos valores de tensão de fratura.

Para uma fibra óptica com tensão mediana de 5 GPa, diâmetro de 125 μm e variação de tensão de 0,5 GPa ao longo da mesma, a variação do diâmetro é então:

$$2 \cdot \frac{\Delta d}{125\mu m} = \frac{0{,}5GPa}{5GPa} \therefore \Delta d \approx 6{,}3\mu m$$

Equação 2.22

Para se medir essa variação, é necessário um recurso de medição que tenha resolução suficiente para medí-la. A variação acima é perfeitamente mensurável, por exemplo, por um microscópio eletrônico de varredura.

A Figura 2.36 mostra o gráfico de Weibull (vide explicação em 2.2.5.1) de uma fibra óptica com trechos ao longo do seu comprimento apresentando fragilização mecânica. Na região assinalada em verde, a região da “fibra perfeita”, sem defeitos superficiais, a razão entre as variações é próximo de 2. Logo, a variação da tensão de fratura deve-se à variação do diâmetro ao longo do comprimento das fibras testadas. Já na região assinalada em vermelho e azul, a variação da tensão é bem maior que 2. Logo, a grande variação da tensão de fratura deve-se a outros fatores, tais como defeitos na superfície vítrea.

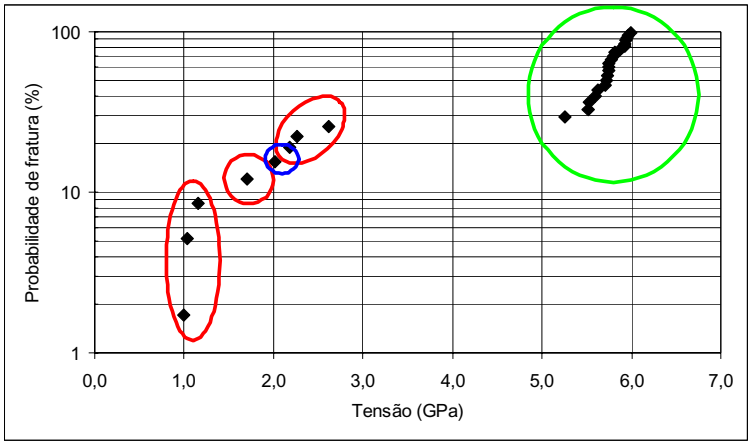


Figura 2.36. Gráfico de Weibull de fribra óptica com trechos com fragilidade mecânica.

Tabela 2.6. Variação do diâmetro das fibras e dos valores de tensão de fratura.

Região vermelha/azul			Região verde		
δ_σ	δ_d	δ_σ/δ_d	δ_σ	δ_d	δ_σ/δ_d
0,376	0,017	22,7	0,047	0,020	2,4

2.2.5 Fatores mecânicos

2.2.5.1 Tensões externas aplicadas nas fibras ópticas

A análise da interação entre defeitos na superfície vítrea e fatores ambientais, especialmente da umidade e do pH, na resistência mecânica das fibras ópticas deve ser feita à luz dos modelos cinéticos de degradação mecânica de materiais vítreos, combinados com o modelo de mecânica da fratura de resistência mecânica, cuja base é a Equação 1.1. Enquanto que esta calcula a tensão de fratura de um material na presença de uma trinca de tamanho c, os modelos cinéticos permitem estimar o tempo necessário para que uma trinca cresça até o tamanho c, resultando na fratura final do material.

Existem vários modelos cinéticos, sendo que, na confiabilidade mecânica de fibras ópticas, destacam-se três (55):

- Modelo 1: A velocidade de propagação da trinca dc/dt é dada pela equação:

$$\frac{dc}{dt} = A_1 \cdot \left(\frac{K_I}{K_{IC}} \right)^{n_1}$$

Equação 2.23

- Modelo 2: A velocidade de propagação da trinca dc/dt é dada pela equação:

$$\frac{dc}{dt} = A_2 \cdot e^{n_2 \cdot \left(\frac{K_I}{K_{IC}}\right)}$$

Equação 2.24

- Modelo 3: A velocidade de propagação da trinca dc/dt é dada pela equação:

$$\frac{dc}{dt} = A_3 \cdot e^{n_3 \cdot \left(\frac{K_I}{K_{IC}}\right)^2}$$

Equação 2.25

Nas equações acima, K_I é o fator de concentração de tensões para um tamanho de trinca inferior ao tamanho crítico, A_x, onde $\underline{x}$ = 1, 2 e 3, é o fator que descreve a dependência da degradação das condições ambientais e n_x é o parâmetro ou coeficiente de susceptibilidade à corrosão, que é uma medida da susceptibilidade da superfície vítrea e do revestimento à ação da fadiga, isto é, à ação simultânea de tensões e do meio externo. Tanto A_x com n_x dependem do ambiente.

O Modelo 1 é um modelo empírico, não se baseando em nenhum modelo físico teórico; já os modelos 2 e 3 baseiam-se em modelos físicos consistentes. Porém, o Modelo 1 é amplamente usado devido à sua simplicidade e pela boa concordância com os dados experimentais. Uma comparação detalhada entre esses modelos encontra-se na literatura (11).

Em condições de fadiga estática, quando uma fibra óptica é submetida a uma tensão constante σ_a em serviço, combinando a equação de propagação de trinca de cada modelo com a Equação 1.1, resulta na equação de tempo de vida útil t_f, cuja forma genérica é (55):

$$t_f \cdot \sigma_a^2 = B_x \cdot \left(\frac{\sigma_a}{\sigma_i}\right)^{2-n_x}$$

Equação 2.26

onde σ_i é a tensão inerte (tensão de fratura da fibra óptica sem a ação da fadiga estática, determinada por ensaio de tração ou flexão em dois pontos em ambiente inerte, geralmente nitrogênio líquido ou gasoso) e $\underline{x}$ = 1, 2, ou 3, conforme o modelo

utilizado. Conforme o modelo, a expressão para B_x é dada pelas seguintes equações (55):

$$B_1 = \frac{2 \cdot K_{IC}^2}{Y^2 \cdot A_1 \cdot (n_1 - 2)} \quad \textbf{para Modelo 1}$$

Equação 2.27

$$B_2 = \frac{2 \cdot K_{IC}^2}{Y^2 \cdot A_2 \cdot n_2} \quad \textbf{para Modelo 2}$$

Equação 2.28

$$B_3 = \frac{K_{IC}^2}{Y^2 \cdot A_3 \cdot n_3} \quad \textbf{para Modelo 3}$$

Equação 2.29

O cálculo do tempo de vida útil a partir da Equação 2.26 varia conforme o modelo escolhido (Figura 2.37), especialmente para longos tempos e baixas tensões, que são as condições de envelhecimento mais prováveis de se encontrar em casos práticos, por exemplo, na rede óptica externa. Observa-se que o Modelo 1 resulta em previsões muito otimistas quando comparados com os outros modelos.

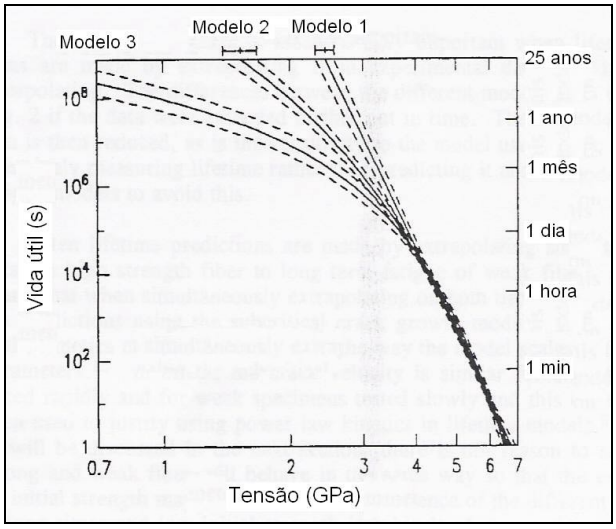


Figura 2.37. Comparação dos modelos cinéticos quanto à previsão do tempo de vida (11).

A linearização do conjunto de relações da Equação 2.26 conforme equação genérica

$$\log t_f = \log B'_x - n_x \cdot \log\left(\frac{\sigma_a}{\sigma_i}\right)$$

Equação 2.30

permite o cálculo de n_x e A_x, com escolhas adequadas dos valores de K_{IC} e Y ($B'_x = B_x/\sigma_i^2$). O cálculo de n_x a partir da relação $\log t_f$ vs. $\log\sigma_a$ é realizado através do ensaio de fadiga estática (7,57). Neste, aplica-se uma tensão constante na fibra, medindo-se o tempo de fratura. Ensaia-se com pelo menos cinco tensões distintas e, para uma dada tensão, são ensaiados pelo menos quinze corpos-de-prova (58). Obtém-se então, segundo a Equação 2.30, uma relação log(tempo até fratura) vs log(tensão) linear, cuja inclinação é igual ao parâmetro de susceptibilidade à corrosão (n). Ensaios de fadiga estática podem ser feitos por tração e flexão (mandril, flexão em dois pontos) (7,57). Ensaios estáticos simulam condições próximas da realidade, que envolvem tensões estáticas por longos períodos. Contudo, o longo tempo de ensaio (até 1 mês ou mais) é justamente a sua principal desvantagem, quando se deseja obter a caracterização mecânica de uma fibra óptica em tempo curto (em um dia, por exemplo). Por isso, a maior parte dos trabalhos de caracaterização mecânica de fibras ópticas têm preferido trabalhar com ensaios de fadiga dinâmica.

Em condições de fadiga dinâmica, quando uma fibra óptica é submetida a uma tensão uniformemente variável no tempo ($d\sigma/dt$ = constante) até a fratura final com tensão σ_f, a combinação da Equação 2.23, do Modelo 1, com a Equação 1.1 resulta na Equação 2.31 e a linearização da Equação 2.32 (7).

$$\sigma_f^{n_1+1} = \sigma_i^{n_1-2} \cdot B_1 \cdot (n_1+1) \cdot \left(\frac{d\sigma}{dt}\right)$$

Equação 2.31

$$\log \sigma_f = \frac{\log(\sigma_i^{n_1-2} \cdot B_1 \cdot (n_1+1))}{n_1+1} + \frac{\log\left(\frac{d\sigma}{dt}\right)}{n_1+1}$$

Equação 2.32

A integração da Equação 2.31 de 0 a t_f, quando a tensão varia de 0 a σ_f, permite calcular o tempo de vida útil da fibra óptica. A relação de t_f e σ_f com a variação de n_x é complexa, pois tanto na Equação 2.26 como na Equação 2.31 B_x

também varia com n_x. Para o caso do Modelo 1, n_1 é ~ 20 para fibras ópticas de sílica, podendo variar entre 10 a 40, conforme visto na Tabela 2.5 e na Figura 2.38. Nesta faixa, quanto maior n_1, maior o tempo de vida útil da fibra (59).

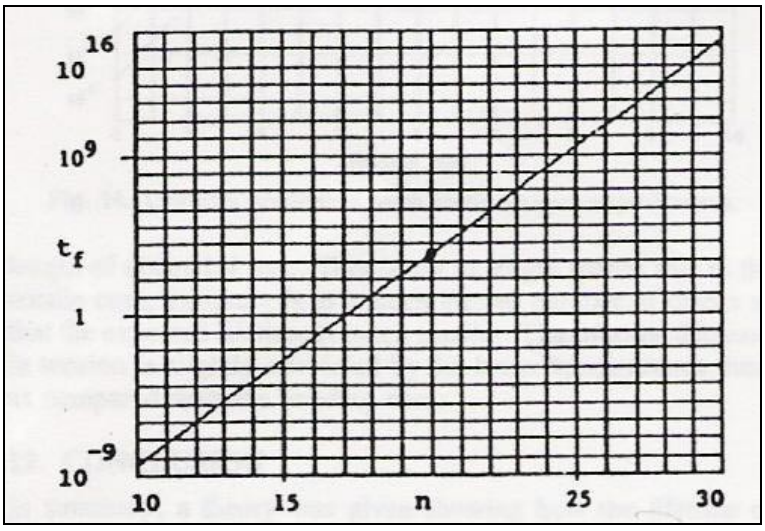


Figura 2.38. Variação do temp de vida útil (t_f) de uma fibra óptica com o parâmetro de susceptibilidade à corrosão (n) (59).

O cálculo de n_1 a partir da relação $\log\sigma_f$ vs. $\log(d\sigma/dt)$ (Equação 2.32) é realizado através do ensaio de fadiga dinâmica (7,57), no qual é aplicada uma tensão crescente na fibra, sendo que a tensão cresce em função da aplicação de uma taxa de carregamento ($d\sigma/dt$) constante ou de uma taxa de deformação ($d\varepsilon/dt$) constante ou de uma taxa de deslocamento constante (dl/dt) dos elementos de aplicação da tensão (acessórios de fixação da fibra no dispositivo de ensaio). Em (59) descreve-se um método de cálculo do tempo de vida útil a partir de resultados obtidos no ensaio de fadiga dinâmica, usando o Modelo 1. Também os ensaios dinâmicos podem ser realizados por tração e por flexão em dois pontos (7,57).

A Figura 2.39 mostra o princípio do ensaio de tração de fibras ópticas. Em uma máquina universal de ensaio, o corpo-de-prova de fibra óptica, geralmente em torno de 500 mm de comprimento (58), é enrolado com várias voltas nas garras e presa nas presilhas. O motor aciona o movimento de separação das garras que aplica uniformemente ao longo de todo o comprimento e seção da fibra óptica uma força crescente e controlada até a sua ruptura, com $d\sigma/dt$ ou $d\varepsilon/dt$ ou dl/dt constante. A tensão de fratura é a força registrada no instante da fratura pela célula de carga, dividida pela área da seção transversal da fibra de vidro, isto é, sem considerar o

efeito do revestimento (ver APÊNDICE I). Este método possibilita a avaliação de amostras de comprimentos de dezenas de centímetros até vários metros. Ele tem como inconveniente a ocorrência de ruptura na região de fixação do corpo-de-prova, o que pode invalidar um resultado obtido.

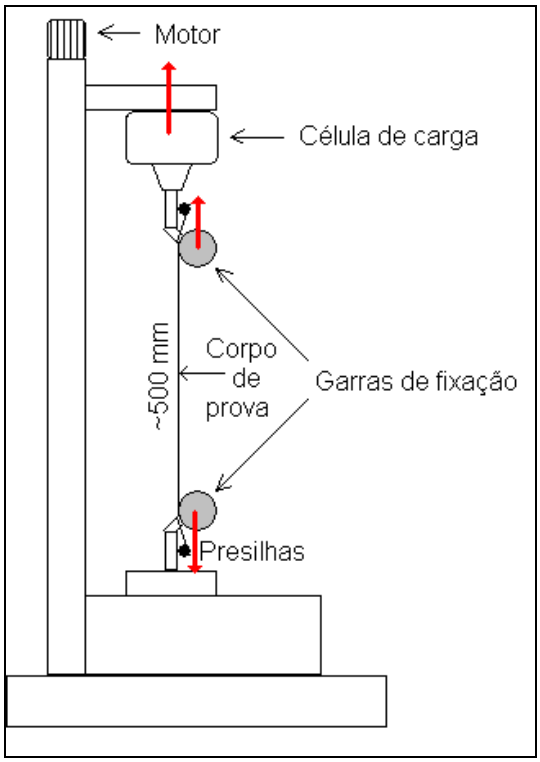


Figura 2.39. Ensaio de tração de fibras ópticas (baseado em (60)).

A Figura 2.40 mostra o princípio do ensaio de flexão em dois pontos. No ensaio de flexão em dois pontos, um corpo-de-prova de fibra (~6 mm de comprimento) curvada em 180° é colocado entre duas placas, com ranhuras para alinhamento. Durante o ensaio, a fibra óptica é curvada continuamente, com $d\sigma/dt$ ou $d\varepsilon/dt$ ou dl/dt constante, entre a placa móvel, acionada pelo motor de passo, e a outra fixa até um raio mínimo onde ocorre a ruptura. Esta é detectada por um circuito de detecção acústica. Através da medida da distância entre as placas no momento da fratura, são determinadas a tensão dinâmica de ruptura e a deformação de ruptura por curvatura.

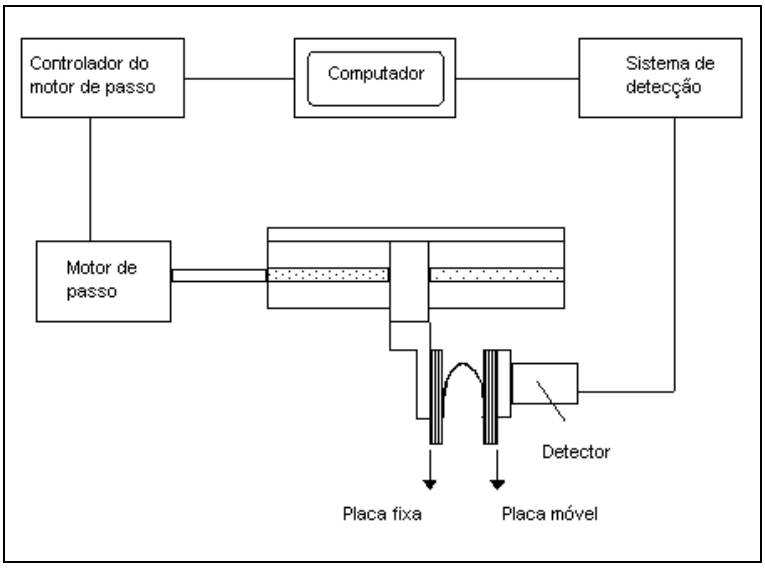


Figura 2.40. Ensaio de flexão em dois pontos de fibras ópticas (baseado em (60)).

A tensão de ruptura para cada fibra testada é determinada pelas seguintes equações:

$$\sigma_f = E_0 \cdot \varepsilon_f \cdot (1 + 0{,}5 \cdot \alpha' \cdot \varepsilon_f)$$
$$\varepsilon_f = \frac{1{,}198 \cdot d_f}{x - d_C + 2 \cdot d_g}$$
$$\alpha' = 0{,}75 \cdot \alpha - 0{,}25$$

Equação 2.33

onde σ_f é a tensão de ruptura, E_0 é o módulo de elasticidade da parte vítrea (72,0 GPa para a sílica), ε_f a deformação de ruptura no ponto de curvatura máxima da fibra, α o parâmetro de correção para comportamentos não lineares da curva tensão-deformação (~6 (60)), d_f o diâmetro da parte vítrea da fibra ótica, $\underline{x}$ é distância entre as placas, d_c o diâmetro médio da fibra ótica com o revestimento e $2 \cdot d_g$ a profundidade de ambas ranhuras nas placas (Figura 2.41) (60).

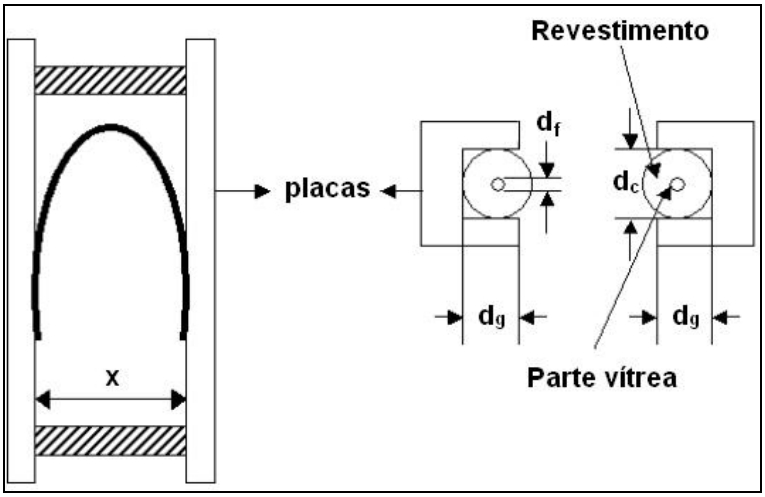


Figura 2.41. Princípio do ensaio de flexão em dois pontos (baseado em (60)).

Comparado com o método de ruptura por tensão axial, o método por flexão em dois pontos não apresenta problema de ruptura na região de fixação do corpo-de-prova. Além disso, a configuração permite a realização de ensaios em diferentes meios, simular os efeitos de tensões resultantes de curvaturas, bem como fazer estudos quando a amostra disponível é pequena. Uma desvantagem do método é que a região de teste do corpo-de-prova é de alguns milímetros, limitando seu uso na avaliação de amostras de longos comprimentos.

Para o cálculo do parâmetro de susceptibilidade à corrosão, ensaiam-se a fibra com quatro taxas de carregamento (ou taxas de deformação ou taxas de deslocamento), usando-se pelo menos quinze corpos-de-prova para cada taxa (58). Quanto menor a taxa de carregamento, mais lento é o ensaio e mais tempo a superfície vítrea fica exposta à ação da fadiga durante o ensaio de tração; logo, quanto menor a taxa, menor a tensão de fratura.

A relação entre a tensão de fratura e a taxa de carregamento é dada pela Equação 2.32. O cálculo do parâmetro de susceptibilidade à corrosão segue conforme roteiro abaixo:

- Para cada taxa, registrar os valores de σ_f, a tensão de fratura;
- Confeccionar o gráfico $\ln\sigma_f$ vs $d\sigma/dt$ (Figura 2.42);

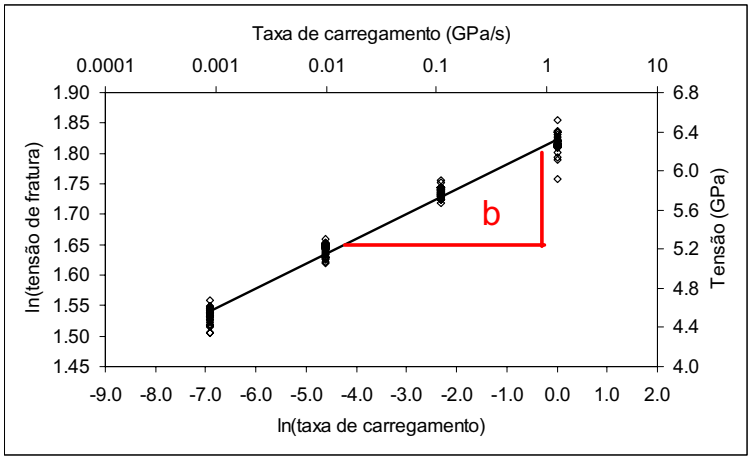


Figura 2.42. Determinação do coeficiente de susceptibilidade à corrosão.

- Utilizando método de regressão, determinar a inclinação da reta de regressão b = $1/(n_1+1)$ na Figura 2.42. Em seguida, calcular n_1.

Os valores de tempo e tensão de fratura de fibras ópticas obtidas em um ensaio para a sua determinação, seja por um ensaio de fadiga estática ou dinâmica, seja por um ensaio de flexão ou tração, geralmente apresentam dispersão, razão pela qual é importante analisar a distribuição dos valores obtidos. Em fibras ópticas isso tanto é mais verdade, pois devido ao diâmetro da fibra de vidro na faixa de μm (125 μm no caso de fibras ópticas para telecomunicações) e ao comprimento na faixa de quilômetros, a razão (área superficial)/volume é elevada, fazendo com que a dispersão do tamanho dos defeitos na superfície vítrea ao longo da fibra resulte em dispersão de tensão de fratura, conforme segue da Equação 1.1. Quanto maior o comprimento da fibra, maior a dispersão do tamanho de defeitos, havendo também maior probabilidade de se encontrar um defeito excepcionalmente grande que resulta em uma baixa tensão de fratura.

No estudo de propriedades mecânicas de fibras ópticas, a análise da dispersão dos valores de resistência mecânica pode ser feito utilizando tanto a distribuição normal, como a distribuição de Weibull (8).

A distribuição normal ou de Gauss aplica-se quando os valores estão distribuídos aproximadamente simétricamente em torno da média. A probabilidade de fratura P com tensão igual a σ é dada pela Equação 2.34 , enquanto que a probabilidade acumulada F é dada pela Equação 2.35.

$$P = \frac{e^{-\frac{1}{2}\cdot\left(\frac{\sigma-\bar{\sigma}}{s}\right)^2}}{s\cdot\sqrt{2\cdot\pi}}$$

Equação 2.34

$$F = \frac{1}{2}\cdot\left[1+\text{erf}\left(\frac{\sigma-\bar{\sigma}}{\sqrt{2}\cdot s}\right)\right] \qquad \text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\cdot\int_0^x e^{-\lambda^2}d\lambda$$

Equação 2.35

Nas equações acima, $\bar{\sigma}$ é a tensão média de fratura – o valor de maior probabilidade de ocorrência – e s é o desvio padrão, uma medida da dispersão dos valores.

Na distribuição de Weibull, a probabilidade acumulada de fratura com uma tensão menor ou igual a σ é dada pela Equação 2.36.

$$F = 1 - e^{\left(-\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m}$$

Equação 2.36

Na equação acima, σ_0 é um fator de normalização, enquanto que m é conhecido como o módulo de Weibull. A Equação 2.36 pode ser reescrito da seguinte forma:

$$\ln[-\ln(1-F)] = m\cdot\ln\sigma - m\cdot\ln\sigma_0$$

Equação 2.37

Da Equação 2.37 resulta que um gráfico de ln[-ln(1-F)] vs. lnσ é uma reta, cuja inclinação fornece o valor do módulo de Weibull m, que é uma medida de uniformidade da distribuição dos valores de tensão de fratura. Usando um ensaio dinâmico, o módulo de Weibull é obtido a partir do seguinte roteiro (58):

- Ensaiar pelo menos trinta corpos-de-prova com uma taxa de carregamento constante (ou taxa de deformação ou taxa de deslocamento constantes);
- Ordenar as tensões de ruptura da menor para a maior;
- Designar um número seqüencial, k, para cada uma das tensões de ruptura, começando com k=1 para a tensão de menor valor;
- Calcular a probabilidade acumulada de fratura F_k através da seguinte equação:

$$F_k = \frac{k - 0{,}5}{N}$$

Equação 2.38

- De acordo com a Equação 2.37, calcular:

$$X_k = \ln \sigma_{fk}$$
$$Y_k = \ln[-\ln(1 - F_k)]$$

Equação 2.39

onde N é o número de amostras, k é o número seqüencial de ruptura, i.e., k = 1,2,3,...N, σ_{fk} é a tensão de ruptura da k-ésima ruptura.

- Confeccionar um gráfico Y_k vs. X_k ("Gráfico de Weibull"; Figura 2.43);

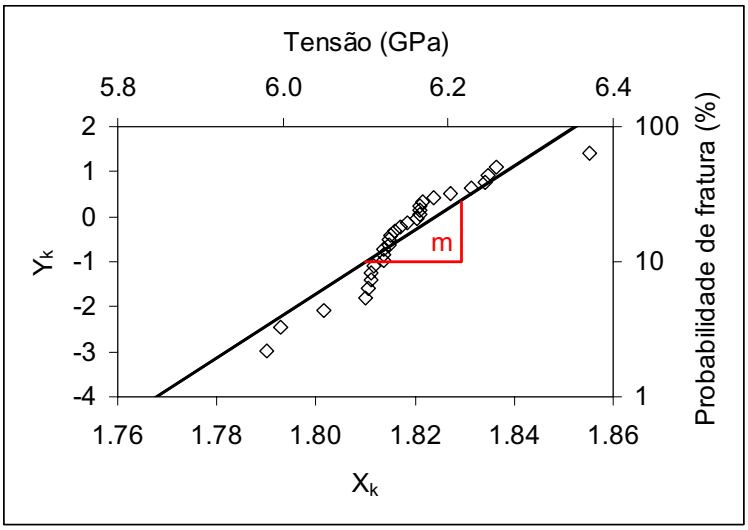
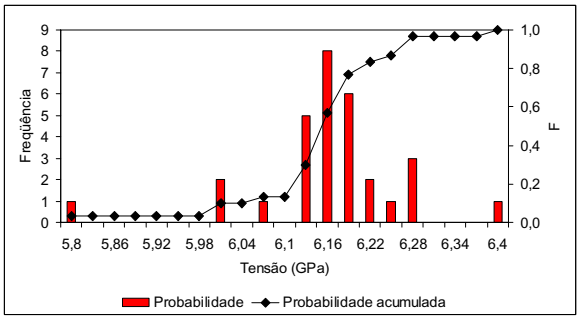


Figura 2.43. Gráfico de Weibull de uma amostra de fibra óptica obtido (ensaio de flexão em dois pontos; taxa de carregamento: 1 GPa/s, temperatura: 20°C a 25°C, umidade relativa do ar: 50% a 55%).

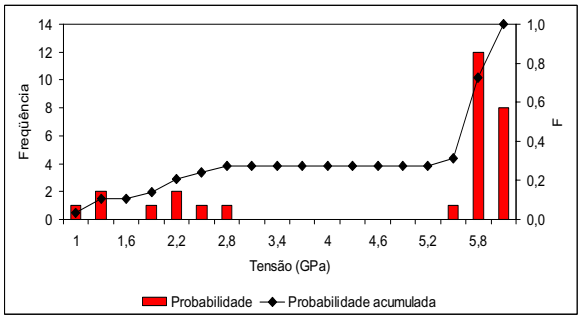
Usando um ensaio estático, o modo de Weibull para uma tensão é calculado de forma similar ao método usado para ensaios dinâmicos, substituindo-se na Equação 2.36, Equação 2.37 e Equação 2.39 o termo da tensão pelo tempo de fratura.

Na Figura 2.44 são comparadas duas fibras. Em (A), a Fibra 1 possui uma distribuição aproximadamente simétrica em torno da média, podendo ser analisada tanto com a distribuição normal, como com a distribuição de Weibull de (C). O gráfico da distribuição de Weibull aparece como uma única linha reta, deslocado

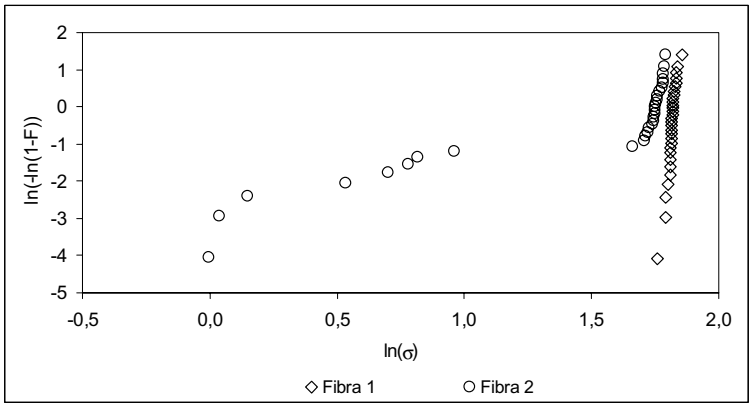
para valores elevados de tensão de fratura, cuja inclinação é o módulo de Weibull. Neste caso, diz-se que a fibra possui distribuição unimodal, refletindo a uniformidade dos valores de tensão de fratura, resultante de uma superfície vítrea com baixa densidade de defeitos, de tamanho uniforme. Logo, pela Equação 1.1, os valores de tensão de fratura também são uniformes. Já na Fibra 2 em (B), a distribuição não é simétrica, havendo uma freqüência elevada de baixos valores de tensão de fratura que torna difícil essa distribuição ser descrita com uma distribuição normal. Na análise de Weibull em (C), esta fibra aparece com uma distribuição acumulativa composta de dois segmentos retilíneos, cada um com um valor de m distinto. Neste caso, fala-se de uma distribuição bimodal de Weibull, onde a distribuição dos valores de tensão mais baixos, caracterizado pelo valor de m menor, indica uma distribuição de defeitos de dimensões grandes na superfície vítrea ao longo do comprimento da fibra óptica, responsável pela queda e dispersão da resistência mecânica.



(A) Fibra 1



(B) Fibra 2



(C)

Figura 2.44. Comparação entre distribuição normal [(A) e (B)] e distribuição de Weibull (C) para uma fibra óptica.

2.2.5.2 Tensões residuais

Tensões residuais são tensões de tração ou compressão que atuam no material sem a ação de uma tensão externa. Porém, elas se somam à tensão externa aplicada na propagação de trincas, isto é, na Equação 1.1, $\sigma = \sigma_{aplicada} + \sigma_{residual}$. Em um material estável, há equilíbrio entre as tensões residuais de tração e as de compressão. Na ausência de equilíbrio, pode ocorrer fragilização ou fratura do material (61). Em fibras ópticas, tensões residuais internas podem ser induzidas por fatores:

- térmicos, devido à diferença na contração térmica entre o núcleo e a casca durante o resfriamento após o puxamento das fibras. Diferenças na composição entre núcleo e casca resultam em coeficientes de expansão térmica diferentes (7). Além disso, durante o resfriamento da fibra, as camadas superficiais resfriam antes das camadas mais centrais, isto é, as camadas superficiais se contraem mais rapidamente que as camadas centrais, resultando na formação de tensões residuais compressivas na superfície da fibra.
- mecânicos, devido à diferença na viscosidade entre o núcleo e a casca. Em fibras ópticas para telecomunicações, o núcleo dopado com GeO_2, possui viscosidade menor que a casca, sem GeO_2. Durante o puxamento, a tensão de puxamento é aplicada à casca e dependendo da magnitude desta tensão, formam-se tensões residuais em torno do núcleo (7,35). O núcleo tende a ficar com uma tensão residual de compressão, enquanto que a casca com tensão residual de tração (7).
- físicos, pela introdução de defeitos superficiais, principalmente do tipo sub-limiar e pós-limiar, ou defeitos internos (por exemplo, inclusões aprisionadas no interior da fibra óptica (5)).
- ligados ao cabeamento das fibras, pela aplicação de tensões excessivas durante a fabricação e instalação dos cabos na rede, bem como às condições de instalação na rede, como por exemplo, contração térmica do cabo com a queda acentuada de temperatura durante o inverno no hemisfério norte. Para compensar essas tensões e evitar o surgimento de tensões nas fibras devido a esses fatores, todo projeto de cabo óptico prevê um excesso de comprimento de fibra óptica em relação ao comprimento do cabo, que é então cabeada em forma de espiral no cabo.

No caso de fibras ópticas, as tensões residuais podem agir no sentido radial – caso das tensões residuais de origem térmica – e longitudinal – caso das tensões residuais de origem mecânica. Foi também visto na discussão sobre defeitos sub e pós-limiar (página 55 e seguintes) que as tensões residuais tendem a diminuir o valor da susceptibilidade à corrosão das fibras ópticas, razão pela qual a magnitude dessas tensões deve ser conhecida e controlada.

Tensões residuais em fibras ópticas, resultantes do processo de fabricação, ficam em torno de ~ 50 MPa (7,37) aproximadamente 1% da tensão de fratura de fibras ópticas perfeitas. Durante a instalação de cabos ópticos, admite-se uma deformação máxima na fibra óptica de 0,2%, o que corresponde a uma tensão de 144 MPa (Isso segue de $\sigma = E \cdot \varepsilon$, onde E = 72GPa e ε = 0,002). Eventualmente, essa tensão pode ficar retida como tensão residual nas fibras ópticas instaladas.

Entre os métodos para determinar o nível de tensões internas, estão as medidas fotoelásticas, aplicaveis a materiais que apresentam birefrigência, como é o caso dos vidros e sua descrição resumida é dada a seguir (61). A fotoelasticidade é a característica apresentada por materiais transparentes que se tornam birefrigentes quando submetidos a uma tensão mecânica. Quanto maior a tensão aplicada, maior a variação do índice de refração desses materiais. Quando uma luz polarizada atravessa um material sob tensão, a luz se divide em duas componentes (duas frentes de onda) que se propagam com velocidades diferentes, perpendicularmente entre si. A diferença de fase entre as duas componentes, resultante das velocidades distintas, é designada de retardamento (Figura 2.45).

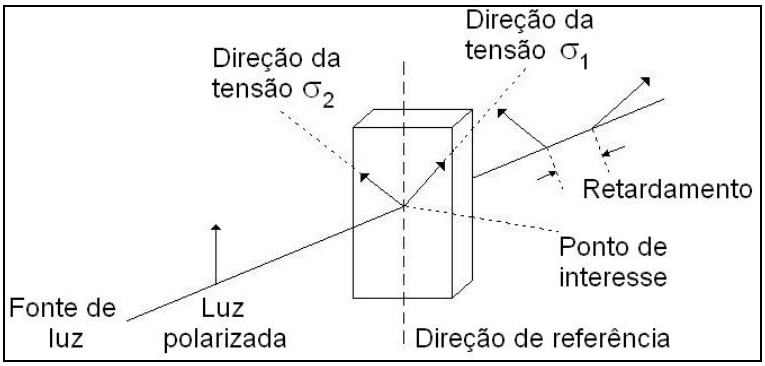


Figura 2.45. Princípio de birefrigência (61).

A tensão residual é calculada a partir da equação abaixo:

$$\sigma = \frac{\psi}{t \cdot C_B}$$

Equação 2.40

onde ψ é o retardamento, C_B é a constante óptica de tensão, característica do material e cuja unidade é Brewster e $\underline{t}$ é a espessura do material. As medidas fotoelásticas envolvem a medição do retardamento, o que é feito com um equipamento chamado polarímetro. Medidas fotoelásticas têm sido empregadas corriqueiramente na medição de tensões residuais de fibras ópticas (7,37).

Existe outro método baseado na mecânica de fratura para determinar o perfil de tensões residuais na superfície vítrea (45). Neste método, mede-se a microdureza Vickers com cargas crescentes do durômetro. Conforme visto em 2.2.2.1, existe uma carga crítica a partir da qual trincas radiais se propagam na superfície vítrea a partir dos cantos da identação ("pop in") (Figura 2.19), aqui designada de P_C. A tensão residual superficial σ_c é calculada pela equação abaixo:

$$\sigma_C = \frac{\Gamma - K_{IC} \cdot \left(\frac{2 \cdot H}{P_C}\right)^{\frac{1}{4}}}{Y}$$

Equação 2.41

onde Γ é uma constante com dimensões de tensão e é obtida na literatura (45), K_{IC} a tenacidade à fratura, Y é uma constante que depende da geometria da trinca e H é a microdureza superficial, lida diretamente no durômetro ou calculada a partir das dimensões da identação Vickers.

A Equação 2.41 permite então calcular a tensão residual na superfície vítrea a partir de dados mensuráveis em um simples ensaio de microdureza, a saber, H e P_C. Atacando de forma controlada a superfície vítrea com ácido fluorídrico (HF) e determinando-se H e P_C para cada nova superfície exposta, determina-se também o valor de σ_C para a nova superfície. Registrando-se a profundidade do ataque na superfície da amostra, é possível fazer um perfil da variação de σ_C em função da profundidade.

2.2.6 Fatores químicos (Composição química)

2.2.6.1 Presença de água

A água na superfície da sílica vítrea pode iniciar os seguintes processos (8):

- Dissolução da sílica pela água
- Adsorção da água na superfície da sílica
- Difusão de água na sílica
- Dissolução da água na sílica (Reação da água com a estrutura da sílica, hidrólise da sílica)

A dissolução da sílica faz se pela reação da sílica com água, formando ácido não ionizado metasilícico (H_2SiO_3) (66) ou ortosilícico (H_4SiO_4) (8), que, com o aumento do pH acima de 8, sofrem ionização. As reações de hidrólise da sílica, com formação dos ácidos e de sua ionização, bem como as respectivas constantes de equilíbrio, estão mostradas na Tabela 2.7 e Tabela 2.8.

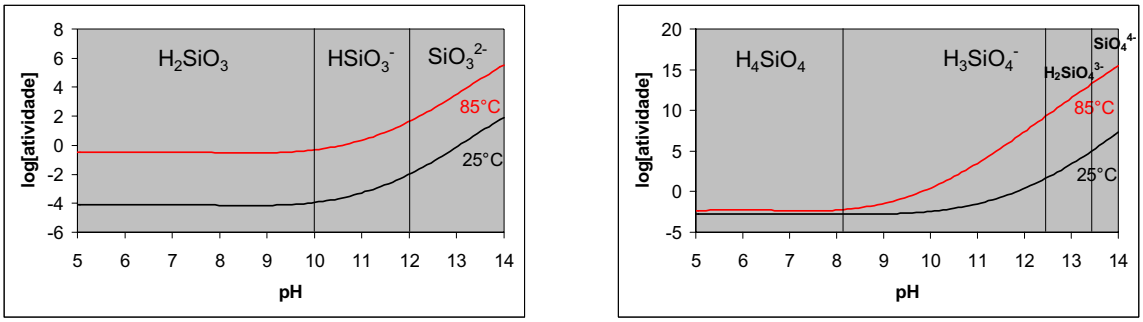
Tabela 2.7. Hidrólise da sílica com formação de H_2SiO_3 (66).

Reação	log K (25°C)
$SiO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2SiO_3$	- 4,098
$H_2SiO_3 \leftrightarrow H^+ + HSiO_3^-$	- 10
$HSiO_3^- \leftrightarrow H^+ + SiO_3^{2-}$	- 11,994

Tabela 2.8. Hidrólise da sílica com formação de H_4SiO_4 (67).

Reação	log K (25°C)
$SiO_2 + 2\ H_2O \leftrightarrow H_4SiO_4$	- 2,74
$H_4SiO_4 \leftrightarrow H^+ + H_3SiO_4^-$	- 9,71
$H_3SiO_4^- \leftrightarrow H^+ + H_2SiO_4^{2-}$	- 13,28
$H_2SiO_4^{2-} \leftrightarrow H^+ + HSiO_4^{3-}$	- 9,86
$HSiO_4^{3-} \leftrightarrow H^+ + SiO_4^{4-}$	- 13,10

Com base nos valores acima, foi calculado o diagrama de estabilidade da sílica vítrea, mostrado na Figura 2.46. Os cálculos para a obtenção desses diagramas estão no APÊNDICE II.



H_2SiO_3 H_4SiO_4

Figura 2.46. Diagrama de estabilidade do ácido silícico.

Do ponto de vista prático, vale registrar que, para pH abaixo de 8, a solubilidade de equilíbrio é de 0,012% em peso a 25°C, aumentando linearmente com a temperatura para 0,083% em peso a 200°C (8). Ou seja, a dissolução é bem lenta, tornando a sílica altamente resistente à hidrólise. Como será visto com maior detalhe mais adiante na abordagem da dissolução da água na sílica, o mecanismo de reação da sílica com a água conforme Tabela 2.7 e da Tabela 2.8 envolve ataque eletrofílico/nucleofílico às ligações Si-O-Si. A reação é acelerada na presença de tensão na superfície, pois esta tende a deformar as ligações Si-O-Si lineares, hidrófobas, distorcendo-as, impondo algum grau de curvamento, tornando-as mais hidrófilas (65,68). Paralelamente, a componente de tração da tensão externa aplicada tende a acelerar a dissociação das ligações Si-O-Si (65).

A adsorção é a reação não dissociativa de água com a sílica. A adsorção de moléculas de água na superfície vítrea é favorecida pelo fato de tanto a molécula de água, como as ligações presentes na sílica serem polarizadas (62,66) e Tabela 2.2 e Tabela 2.3 mostram as diversas formas de interação entre a molécula de água e as ligações da rede da sílica, tal como revelada pela espectroscopia de infravermelho. Chama atenção a interação entre a molécula de água e a hidroxila, esta última servindo de sítio preferencial de adsorção (8). A densidade de hidroxila na superfície da sílica é maior que no interior, pois tão logo uma superfície é criada, os átomos de oxigênio e sílica com ligação incompleta (“dangling bonds”) reagem com a umidade, formando silanol, surgindo assim uma camada superficial com concentração elevada de silanol. O silanol formado pode estar isolado na rede ou vizinho a outros, quando então pode haver ligação entre eles (ver novamente Tabela 2.2 e Tabela 2.3 para as diversas formas de interação reveladas por espectroscopia de infravermelho). A quantidade de silanol e a espessura da camada rica em silanol

dependem do histórico térmico, da umidade do ar e do tratamento superficial após fusão e resfriamento durante o processo produtivo da sílica (8). No caso específico de fibras ópticas de sílica, o processo de puxamento é que deve influenciar a concentração superficial de silanol. A densidade de silanol foi estimada em 1,4 grupos/100Å^2 para silanol isolado e 3,2 grupos/100Å^2 para silanol ligado (8). Levando em consideração que o diâmetro médio de uma molécula de água é de 3 Å (8), isso resulta em uma área ocupada por esta molécula de aproximadamente 10 Å^2 (=(4/3)·π r^3, onde r é o diâmetro da molécula). Ou seja, a cobertura máxima de uma área superficial de sílica de 100Å^2 com água é de 32 Å^2, no caso de ligação da molécula de água com silanol ligado, e de 14Å^2, no caso de ligação com silanol isolado. A probabilidade de formação de uma monocamada contínua de água na supefície da sílica é então baixa, com base na adsorção de moléculas de água individuais. Outros mecanismos devem intervir para essa formação, como agrupamento de outras moléculas de água em torno das primeiras adsorvidas ("clustering") (68). O indício de agrupamento é revelado por medidas de água removida por desorpção, o oposto à adsorção. Essas medidas revelaram concentração de água adsorvida de até 1877 moléculas/100Å^2, muito superior aos 1,4 e 3,2 sítios disponíveis nesta área (62). É possível também a interação entre moléculas de água e de ácido silícico, uma vez que ambas as moléculas são polares (63). A Figura 2.47 mostra possíveis formas de interação da molécula de água com a molécula de ácido silício: a) agindo como doadora de uma ligação de hidrogênio para a molécula de ácido silícico, b) agindo como receptora de uma ligação de hidrogênio e c) agindo como doadora e receptora.

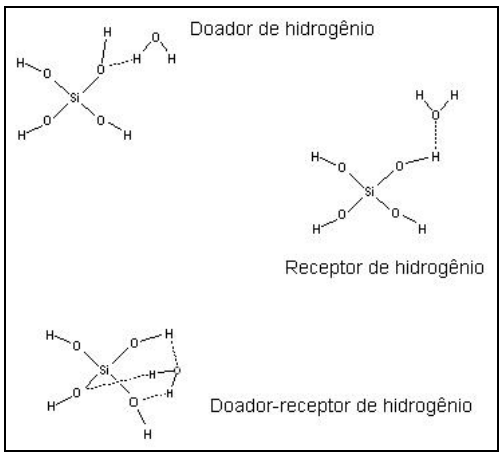


Figura 2.47. Interação da molécula de água com a molécula de ácido silícico (63).

A difusão de água na sílica envolve duas espécies, água molecular móvel e água dissolvida na forma de silanol, imobilizada. A difusão de moléculas de água é facilitada pela estrutura aberta da sílica, com diâmetro médio dos interstícios de 3 Å, aproximadamente igual ao diâmetro médio da molécula da água (8), o que resulta em uma energia de ativação para difusão relativamente baixa, de 40 kJ/mol para temperaturas inferiores 750°C (89), quando comparado com vários gases de diâmetro molecular maior. Para o xenônio, por exemplo, com diâmetro de 4,9 Å, a energia de ativação sobe para 301 kJ/mol (8). A reação de hidrólise da sílica ou solubilização da água na sílica conforme Equação 1.2 envolve difusão de água na sílica até encontrar sítios favoráveis para reação, por exemplo, átomos de oxigênio parcialmente ligados ("non bridging oxygen") e com ligação incompleta ("dangling bonds") ou ligações Si-O-Si hidrofílicas, de baixo ângulo (68). Sendo assim, a equação de difusão unidimensional com formação de produto de reação é dada por (8):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial S}{\partial t}$$

Equação 2.42

onde C é a concentração do reagente (água molecular), S a concentração do produto (água dissolvida e imobilizada) e D é o coeficiente de difusão da água molecular. Como a concentração de água molecular é muito baixa na sílica, e considerando o caso de solução ideal - a água molecular e a água dissolvida em equilíbrio e a água molecular também em equilíbrio com a pressão atmosférica – pode ser mostrado que a água dissolvida difunde na sílica com um coeficiente efetivo de difusão D_{eff} dado por (64):

$$D_{eff} = 2 \cdot D \cdot \frac{S}{K}$$

Equação 2.43

onde K é a constante de equilíbrio da reação da Equação 1.2. Levando em considerando a baixa concentração de água molecular na sílica, então K é aproximado por:

$$K = \frac{S^2}{C}$$

Equação 2.44

Substituindo Equação 2.44 na Equação 2.43, obtém-se:

$$D_{eff} = 2 \cdot D \cdot \frac{C}{S} = 2 \cdot D \frac{\sqrt{C}}{\sqrt{K}}$$

Equação 2.45

Equação 2.45 mostra que, deslocando a reação da Equação 1.2 para o lado do produto (silanol), então a difusão da água dissolvida tende a diminuir. A reação de dissolução da água na sílica ou hidrólise da sílica, descrita de forma simplificada na Equação 1.2, envolve na verdade duas etapas, uma nucleofílica e outra eletrofílica (Figura 2.48).

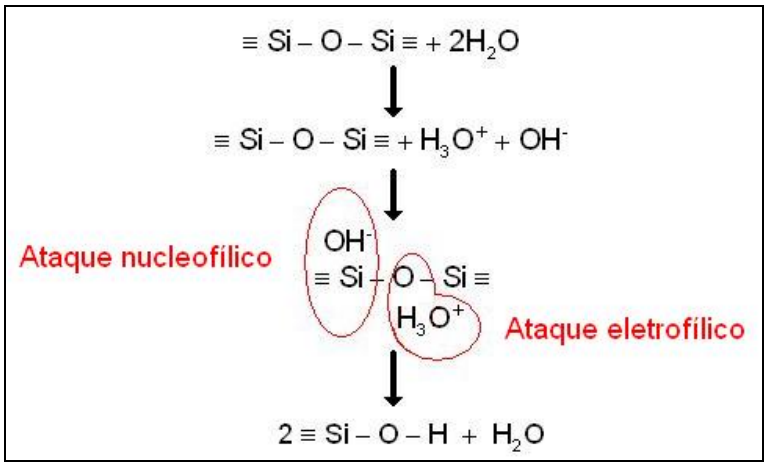


Figura 2.48. Reação da água com a sílica.

Até 550°C, a solubilidade da água na sílica aumenta com a temperatura (89). A relação do coeficiente de difusão effetivo da água na sílica e da constante de equilíbrio da reação de hidrólise da sílica com a pressão (equivalente a uma tensão de compressão) é dada pela Equação 2.46 e Equação 2.47, respectivamente (64):

$$D_{eff} = D_{eff}(0) \cdot e^{-\frac{\Delta V_d \cdot P}{R \cdot T}}$$

Equação 2.46

$$K = K(0) \cdot e^{-\frac{\Delta V \cdot P}{R \cdot T}}$$

Equação 2.47

onde $D_{eff}(0)$ e $K(0)$ são o coeficiente de difusão e a constante de equilíbrio sem pressão, respectivamente, P é a pressão, ΔV_d e ΔV são os volumes de ativação da

difusão e da reação de hidrólise, respectivamente, e R é a constante do gás e T é a temperatura absoluta em K. O volume de ativação da difusão é a variação do volume associado à migração atômica e à formação de defeitos pontuais relevantes para a difusão na rede estrutural da sílica. Já o volume de ativação da reação é a diferença entre o volume dos produtos e dos reagentes. Foi mostrado que, para a difusão de água na sílica e para a reação de hidrólise da sílica, ΔV_d é positivo e ΔV é negativo. Logo, tensão de tração (P negativo) tende a diminuir a solubilidade da água na sílica, isto é, diminuir o valor de K, enquanto tende a aumentar a difusão de água dissolvida na sílica, isto é, aumentar o valor de D_{eff}. Já tensão de compressão age em sentido contrário (64).

A taxa de reação da reação de hidrólise apresenta dependência similar com a pressão, dada pela Equação 2.48:

$$k = k(0) \cdot e^{-\frac{\Delta V^* \cdot P}{R \cdot T}}$$

Equação 2.48

onde, neste caso, ΔV^*, o volume de ativação, é a diferença de volume entre os reagentes e o estado ativado da reação. É conhecido que a taxa de reação aumenta com tensão de tração (P negativo) (65). Logo, ΔV^* tem que crescer ao passar pelo estado ativado. De fato isso ocorre, pois tensão de tração, especialmente quando na mesma direção das ligações Si-O, tende a esticar as ligações, favorecendo assim a dissociação molecular e promovendo alterações estruturais na sílica em direção ao estado de ativação da reação de hidrólise (65).

2.2.6.2 Impurezas

No caso de fibras ópticas para telecomunicações fabricadas com sílica de alta pureza, os teores de elementos além do silício, oxigênio e germânio, que entram como dopante, são muito baixos (na faixa de ppm e ppb). Controle rigoroso da composição química das matérias primas utilizadas na fabricação da pré-forma, bem como da atmosfera e dos parâmetros de processo durante o puxamento das fibras ópticas reduzem a probabilidade da presença de outros elementos na fibra de sílica e de efeitos desses elementos nas propriedades ópticas e mecânicas. O puxamento da fibra nua deve ser feito em atmosfera controlada (por exemplo, hélio (70)), tanto para ajustar adequadamente a velocidade de resfriamento da fibra nua (70) como

também para proteger a superfície de contaminação (71). Contudo, não se deve descartar que, acidentalmente, o processo de fabricação da pré-forma, bem como de puxamento das fibras ópticas saem de controle, resultando em contaminação da sílica com impurezas não só em níveis de traços, bem como em níveis mais elevados, como já observado na prática (5). Entretanto, a contaminação até agora não recebeu muita atenção, tendo sido apenas sugerida (72).

Para investigar a composição química superficial de vidros, é fundamental dispor de técnicas analíticas com elevada resolução lateral para todos os elementos e com pequena profundidade de penetração, isto é, técnicas com alta sensibilidade superficial e aos elementos químicos (73). Existe hoje um número muito grande dessas técnicas (73,74) e a escolha delas depende de cada situação em particular. Devem ser levados em consideração fatores tais como elementos a determinar, objetivos da análise (qualitativo ou quantitativo), limite de detecção, tipo de análise (elementar, perfil de composição em função da distância da superfície ("depth profile")), efeitos de matriz etc. Na Tabela 2.9, estão listadas algumas técnicas para análise química superficial aplicáveis aos vidros.

Tabela 2.9. Técnicas selecionadas de análise química superficial (73,75,76).

Técnica	Fonte de estimulação primária	Elementos detectados	Tipo de informação	Profundidade de penetração	Resolução lateral	Sensibilidade (% at.)	Qualidade da análise quantitativa	Análise destrutiva
EDS	e^- (10-35 keV)	Z >5	elementar, varredura linear	> 1 mm	> 1 mm	0.1	moderada	não
WDS	e^- (10-35 keV)	Z >3	elementar	> 1 mm	> 1 mm	< 0,1, chegando a 100 ppm	moderada	não
Auger	e^- (3-10 keV)	todos, exceto H, He	elementar, composição, perfil de profundidade	2-6 monocamadas	20 nm	0.2	moderada	freqüentemente
SIMS	Ar^+, Cs^+, O_2^+, O^-	todos	composição, perfil de profundidade	1-2 monocamadas	50 mm	10^{-6}-10^{-2}	baixa	sim
XPS	Raios-X (Kα Al ou Mg)	todos, exceto H, He	elementar, composição	4-8 monocamadas	100 mm	0.1	alta	às vezes
IBSCA	Ar^+	todos	elementar	1-2 monocamadas	> 1 mm	10^{-2}-10^{0}	moderada	sim
SNMS	Ar^+, Cs^+, feixe de e^-	todos	composição	1-2 monocamadas	5 mm	10^{-2}-10^{0}	moderada	sim
GDOS	Ar^+	todos	elementar, perfil de profundidade	10 nm	nenhuma	10^{-6}-	moderada	sim
RBS	H^+, He^+	Z elevados sob Z baixos	elementar, perfil de profundidade	1 monocamada - 2 mm	5 mm - 1 mm	10^{-6}-	alta	não
ISS	He^+, Ne^+	todos, exceto H, He	elementar	1-2 monocamadas	~1 mm	10^{-4}-	alta	n/d
NRA	^{15}N	H	elementar, perfil de profundidade	10nm	1 mm	10^{-6}-	alta	não
GIXF	raios-X		elementar	1 monocamada	nenhuma	10^{-4}-10^{-1}	alta	não

Na tabela acima, as técnicas de EDS e WDS não são, rigorosamente, técnicas de análise superficial, sendo a profundidade de penetração bem superior às demais técnicas. Porém, as mesmas foram incluídas, pois ao variar a tensão de aceleração, controla-se a profundidade de penetração na amostra (75) e assim é possível torná-las mais sensíveis às regiões da superfície (73.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

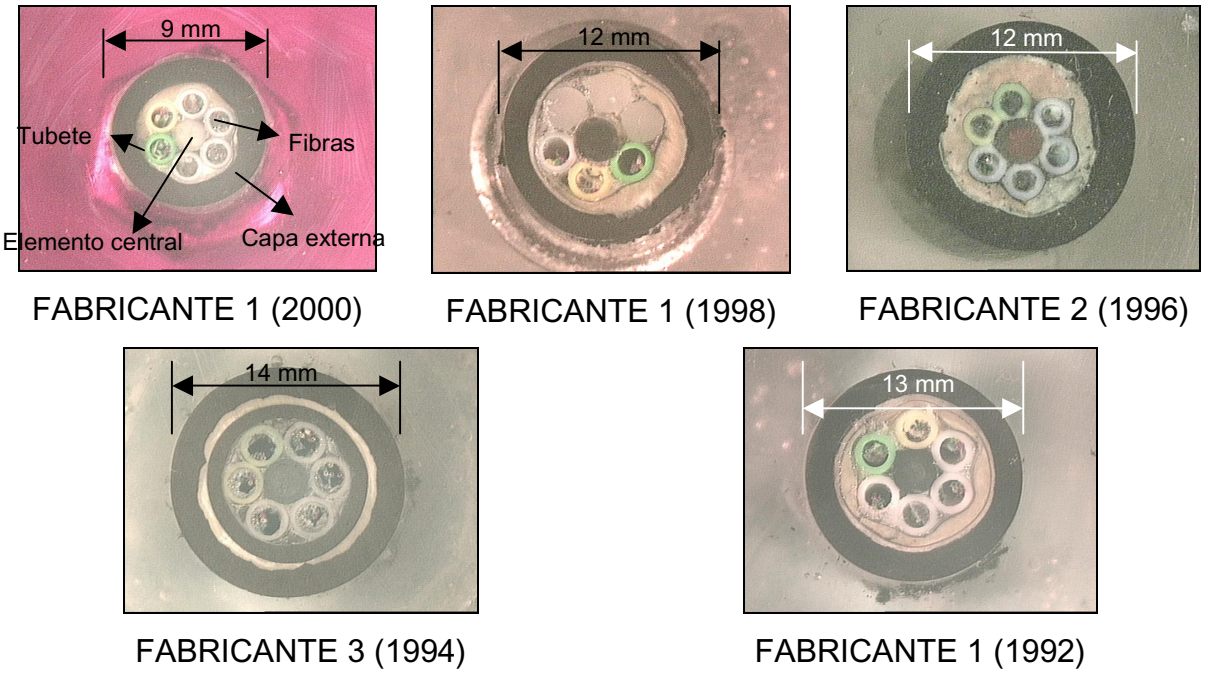
3.1 Envelhecimento das fibras ópticas

3.1.1 Fibras ópticas envelhecidas em campo

As fibras envelhecidas naturalmente eram fibras retiradas de cabos ópticos fabricados em 1992, 1994, 1996 e 1998, que foram comparadas com as fibras de um cabo óptico fabricado em 2000, tomadas como referência para esse estudo de fibras envelhecidas em campo. Todas as fibras eram fibras ópticas monomodo. As características dos cabos e das fibras estão listadas na Tabela 3.1. A Figura 3.1 mostra um corte transversal através dos cabos.

Tabela 3.1. Amostras de cabos e fibras selecionados.

Amostra	Tipo de cabo	Tipo de fibra
FABRICANTE 1 (2000)	CFOA-SM-DD-G 36 fibras	Fibras ópticas monomodo
FABRICANTE 1 (1998)	CFOA-SM-DD-G 18 fibras	
FABRICANTE 2 (1996)	CFOA-SM-AS200-G 12 fibras	
FABRICANTE 3 (1994)	CFOA-SM-DD-G 36 fibras	
FABRICANTE 1 (1992)	CFOA-SM-DD-G 36 fibras	



FABRICANTE 1 (2000) FABRICANTE 1 (1998) FABRICANTE 2 (1996)

FABRICANTE 3 (1994) FABRICANTE 1 (1992)

Figura 3.1. Corte transversal através dos cabos selecionados.

3.1.2 Envelhecimento em água a 85°C e pH = 7

Este envelhecimento foi feito com uma fibra óptica monomodo, não cabeada, fabricada pelo FABRICANTE 1 em 2000, em água deionizada a 85°C, com pH variando de próximo de 7, durante 7, 14, 25 e 50 dias. O objetivo deste envelhecimento acelerado foi simular um ambiente agressivo para a sílica da fibra óptica. Em ambientes aquoso ou de elevado teor de umidade, a fibra de sílica sofre degradação mecânica tanto sem tensão externa aplicada ("zero stress ageing"), como na presença de tensões externas, fenômeno conhecido como fadiga estática. Ambos os processos de degradação foram descritos em 2.2.2.2. Fibras ópticas instaladas na rede óptica estão sujeitas à degradação mecânica por ambos os processos.

O envelhecimento foi feito em um banho com água deionizada, com controle automático de temperatura na faixa de 85°C ± 5°C. Já o pH depende muito da qualidade da água e do processo de purificação da água. Nas condições existentes no laboratório químico do CPqD, onde foi realizado o envelhecimento, o pH manteve-se durante os tratamentos de envelhecimento na faixa de 6,7 a 8,5 (Figura 3.2).

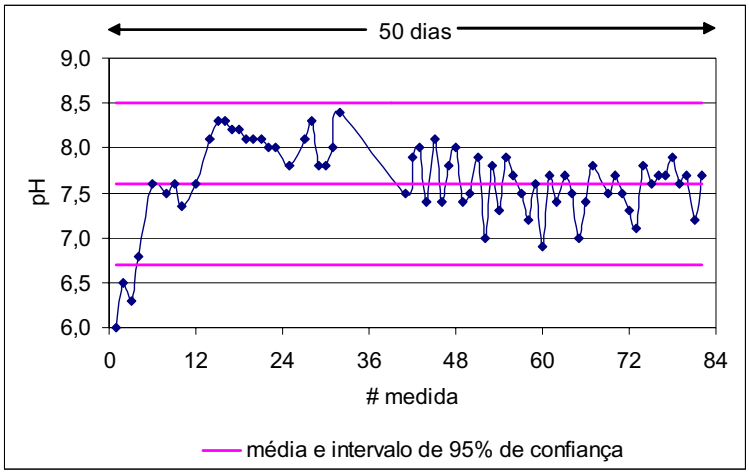


Figura 3.2. Controle de pH durante o envelhecimento acelerado em água. As 84 medidas foram feitas ao longo dos 50 dias do tratamento de envelhecimento.

Para os tratamentos de envelhecimento foram cortados, do carretel de fibra óptica, corpos-de-prova de 12 m de fibra. Para realizar um envelhecimento sem tensão, os corpos-de-prova foram enroladas em torno de um mandril de 15 cm de diâmetro, o que resultou em uma tensão de curvatura de ~ 50 MPa, da mesma

ordem de grandeza das tensões residuais das fibras ópticas (7,37), em torno de 1% da tensão de fratura de fibras ópticas perfeitas. Logo, a tensão de curvatura foi considerada como desprezível. Esta condição é designada daqui para frente de "sem tensão" ou "sem curvatura". Para realizar um envelhecimento com tensão, os corpos-de-prova foram enrolados em torno de um mandril de 20 mm de diâmetro, o que resultou em uma tensão de curvatura de 0,5 GPa, próximo da tensão aplicada no "proof-test" durante a fabricação das fibras ópticas. Esta condição é designada daqui para frente de "com tensão" ou "com curvatura". A relação de diâmetro de mandril e tensão aplicada é dada pela Equação 3.1 (7):

$$\sigma = E_0 \cdot \varepsilon \cdot (1 + 0{,}5 \cdot \alpha'' \cdot \varepsilon)$$

$$\varepsilon = \frac{d_f}{D + d_C}$$

$$\alpha'' = 0{,}75 \cdot \alpha$$

Equação 3.1

onde σ é a tensão de curvatura, E_0 é o módulo de elasticidade da parte vítrea (72,0 GPa para a sílica), ε a deformação, α o parâmetro de correção para comportamentos não lineares da curva tensão-deformação (~6 (60)), d_f o diâmetro da parte vítrea da fibra ótica (125 μm) , D o diâmetro do mandril e d_c o diâmetro médio da fibra ótica com o revestimento (250 μm).

Estudo feito com revestimento de acrílico e de poliamida de fibra óptica em ambiente de 25°C e 95% de umidade relativa mostrou que a difusão da umidade através do revestimento seguiu a lei de Fick, sendo que a umidade atingiu a superfície vítrea em torno de 10^3 segundos (77), avaliada através da variação da resistência mecânica com o tempo de difusão (Figura 3.3). Embora as condições de envelhecimento realizadas neste trabalho tenham sido diferentes (água em vez de umidade e temperatura de 85°C em vez de 25°C), é de se esperar que a temperatura mais elevada usada neste trabalho tenha inclusive acelerado a difusão da água em relação ao estudo de (77). Portanto, tomando o tempo de 10^3 segundos como base, pode se afirmar que os tempos de envelhecimento escolhidos (7, 14, 25 e 50 dias) foram suficientes para a água chegar até a superfície vítrea no envelhecimento realizado.

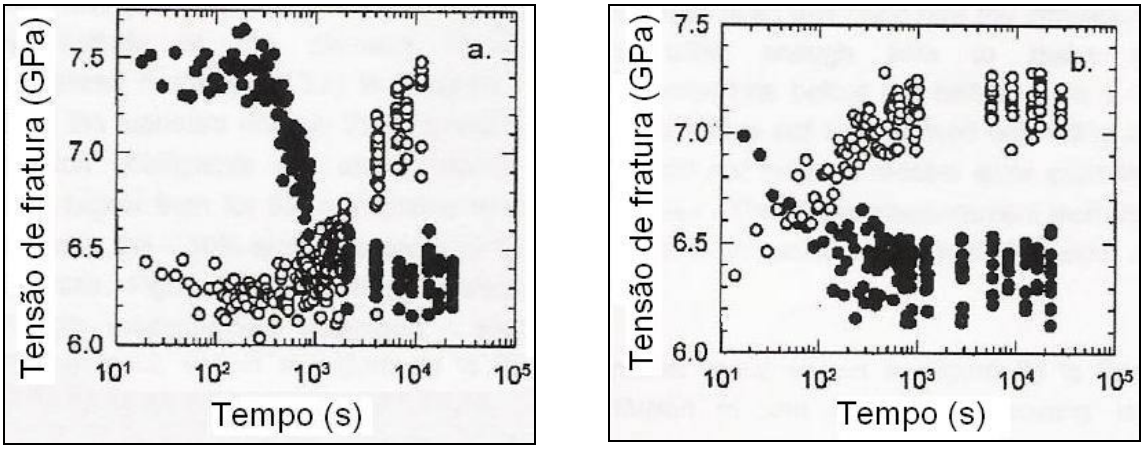


Figura 3.3. Difusão de umidade através do revestimento de acrílicio (esquerda) e de poliamida (direita) (77).

As perdas por evaporação do banho de água eram compensadas uma vez por dia, mantendo assim o volume de água no banho constante durante todo o envelhecimento acelerado. Deste modo, a razão entre área superficial da fibra e volume de solução não variou durante todo o envelhecimento. Essa razão, aliás, foi extremamente baixa. O volume de água no banho era de 10 l, enquanto que a área da superfície vítrea da fibra exposta ao banho era, para os 12 m de corpo-de-prova de fibra com 125 μm de diâmetro, de 47,124 cm^2. Logo, a razão entre área superficial da fibra e volume de solução foi de $4{,}7 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1}. Razões mais elevadas (10^{-2} a 10^2) resultam em variação rápida da composição do banho devido à presença dos produtos de corrosão vítrea no banho, aumentando o pH do banho e acelerando a corrosão da sílica (78), devido à diminuição da estabilidade da sílica em meio aquoso, conforme visto na Figura 2.46. A Figura 3.4 mostra o tempo necessário para um banho de água, a 100°C e em contato com um vidro de sílica-óxido de cálcio-óxido de sódio, atingir pH igual a 9, para diversas razões de área superficial da fibra e volume de solução. Extrapolando a curva para a razão de $4{,}7 \cdot 10^{-3}$ cm^{-1} desse trabalho, estima-se que o tempo para a solução aquosa atingir pH = 9 é de 4,3 anos. Logo, dentro das condições de envelhecimento acelerado em água desse trabalho (água a 85°C e pH = 7, por um período de no máximo 50 dias), o tamanho da área da superfície vítrea exposta ao banho não deve contribuir com a aceleração do processo corrosivo da sílica.

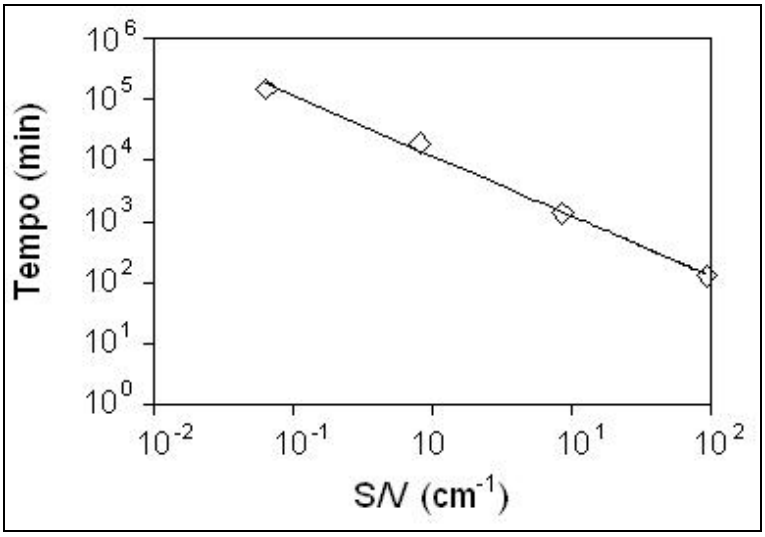


Figura 3.4. Tempo para uma solução aquosa a 100°C em contato com vidro de sílica-óxido de cálcio-óxido de sódio atingir pH = 9, para diversas razões de área superficial (S) e volume de solução (V) (78).

3.1.3 Envelhecimento por potência óptica elevada

Utilizou-se a mesma fibra óptica do envelhecimento em água a 85°C e pH = 7. O envelhecimento por elevada potência óptica adotado consistiu na passagem de um sinal óptico de elevada densidade de potência óptica, de 2,8 W (~4,4 MW/cm^2), por um corpo-de-prova de 12 m de fibra enrolada com várias voltas em torno de mandris de 15 cm (tensão de curvatura de ~50 MPa) e 20 mm de diâmetro (tensão de curvatura de 0,5 GPa), durante 14 dias.

Para passar o sinal óptico de elevada densidade óptica foi montada uma bancada especial (Figura 3.5), composta de uma fonte de potência óptica (Raman Fiber Laser, MODELO PYL-3-1480-D), que emitia um feixe de laser de 1480 nm, com potência variável de até 3 W, através da fibra óptica enrolada. A potência do sinal na saída da fibra foi medida com um "powermeter" (Newport Multi-function Optical Meter, MODELO 1835-C). A diferença de potência do sinal entre a fonte e o "powermeter", descontadas as perdas de inserção ao longo do caminho óptico, indicou o quanto de potência óptica foi perdida para a casca devido à curvatura na fibra. Termopares junto à fibra óptica permitiram medir continuamente a elevação da temperatura na superfície da fibra, indicando o aquecimento da fibra. Foram distribuídos três termopares ao longo do comprimento do mandril, no qual o corpo-de-prova de fibra óptica estava enrolado: o primeiro logo na primeira volta da fibra, o segundo no meio do corpo-de-prova e o último próximo da última volta. Todo o

sistema foi automatizado através do “Lab-View”, permitindo programar a variação da potência na fonte, além de monitorar continuamente tanto a potência no “powermeter”, bem como a temperatura na superfície da fibra óptica, através de sistema automatizado de coleta de dados experimentais (AGILENT data acquisition/switch unit modelo 34970A) (Figura 3.6).

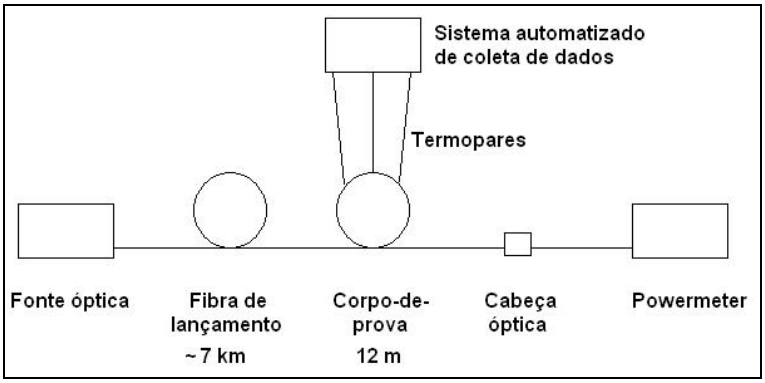
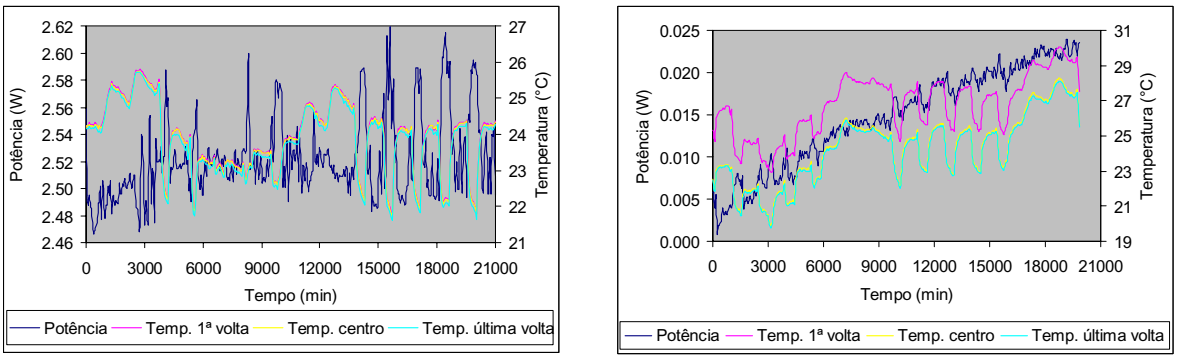


Figura 3.5. Montagem do sistema de envelhecimento por elevada potência óptica.



Raio de curvatura 15 cm

Raio de curvatura 2 cm

Figura 3.6. Monitoração automática e contínua da potência de chegada no “powermeter” ($P_{saída}$) e da variação da temperatura na superfície da fibra óptica, em função da potência de saída da fonte.

Como pode ser visto na Figura 3.6, com raio de curvatura de 15 cm, houve pouca perda da potência óptica do núcleo para a casca, pois para um sinal óptico na entrada da fibra óptica de 2,8 W, o sinal de saída ficou em torno de 2,5 W. Conseqüentemente, não houve aquecimento apreciável da superfície e os três termopares acusaram a mesma temperatura durante todo o período de 14 dias que durou o envelhecimento.

Já com raio de curvatura de 2 cm, a perda foi elevada, pois o sinal de saída caiu para 0,025 W, ou seja, para 0,1% do valor do sinal de entrada. O escape do sinal óptico do núcleo da fibra para a casca ocorreu na primeira volta, como pode ser visto pela temperatura superficial mais elevada na primeira volta.

3.2 Caracterização mecânica

A caracterização mecânica visou determinar a tensão de fratura e o parâmetro de susceptibilidade à corrosão das fibras ópticas, não envelhecidas e após os diversos envelhecimentos realizados.

Os ensaios de flexão em dois pontos foram realizados com um "Two-Point Bend Tester", da Fiber Sigma (EUA), cuja montagem segue a Figura 2.41. As fibras foram ensaiadas em quatro taxas de carregamento (taxas nominais de 1 GPa/s, 0,1 GPa/s, 0,01 GPa/s e 0,001 GPa/s), sendo que na taxa mais baixa, os corpos de prova foram pré-carregados com a taxa mais elevada (taxa nominal de 1 GPa/s) até atingir ~50% da carga de ruptura estimada, quando então a taxa de carregamento foi automaticamente alterada para a taxa desejada. Dessa forma, conseguiu-se reduzir o tempo de ensaio nessa taxa, sem afetar o resultado, pois, para um dado tamanho de defeito, a propagação de trinca até a fratura ocorre quando a tensão aplicada for igual à tensão que satisfaz a Equação 1.1. Logo, quando a tensão estiver bem abaixo do valor crítico, que é o caso quando a tensão aplicada for igual ou menor à metade da tensão de fratura estimada, a ação da fadiga é reduzida. Conseqüentemente, o encurtamento do período de tempo de exposição do corpo-de-prova às baixas tensões não afeta o valor de tensão de fratura medido. Para cada taxa, foram ensaiados 30 corpos-de-prova. Nas taxas de 0,01 GPa/s e 0,001 GPa/s, os trinta corpos-de-prova foram ensaiados simultaneamente, pois em geral as fraturas dos corpos-de-prova ocorriam em um espaço de tempo suficientemente grande entre elas para serem individualmente detectadas pelo circuito de detecção acústica. Já nas taxas de 1 GPa/s e 0,1 GPa/s, foi ensaiado cada corpo-de-prova individualmente, pois o espaço de tempo entre cada fratura de corpo-de-prova era muito pequeno para o mecanismo acústico de detecção registrar as fraturas individualmente.

Os valores de d_c, d_f e d_g necessários para o cálculo da tensão (Equação 2.33) foram medidos com um microscópio de medição da MITUTOYO. A remoção do revestimento foi feita mecanicamente com um descascador de fibra óptica.

Todos os ensaios mecânicos foram realizados em ambiente controlado, a saber: temperatura variando entre 20°C e 25°C, e a umidade relativa do ar variando na faixa de 48% a 53%.

3.3 Medição do diâmetro das fibras ópticas nuas

Após o ensaio de flexão em dois pontos, foi realizada a avaliação da variação do diâmetro da fibra óptica ao longo do seu comprimento, medindo-se, após a remoção do revestimento, o diâmetro da fibra óptica nua na região da fratura dos corpos-de-prova ensaiados. A medição foi feita com microscópio metalográfico Carl Zeiss com sistema de análise de imagem Image-Pro da Media Cybernetics (www.mediacy.com), com aumento de 100 vezes.

Para cada condição, mediu-se o diâmetro em 15 superfícies de fratura de corpos-de-prova ensaiados em uma taxa de carregamento fixa, calculando-se o diâmetro e o desvio padrão. Este desvio padrão foi depois comparado com o desvio padrão dos valores de tensão de fratura obtidos naquela mesma taxa de carregamento, conforme Equação 2.21.

3.4 Caracterização estrutural da superfície vítrea

A caracterização estrutural da superfície vítrea foi feita mediante a medida da temperatura fictícia da sílica na superfície vítrea das fibras ópticas, utilizando-se o método descrito em 2.2.1, que consistiu na determinação exata da posição do pico de 1120cm^{-1} (ν) no espectro de infravermelho (IV) de reflexão da superfície vítrea de fibras ópticas (Figura 3.7) e relacioná-la através de uma equação empírica com a temperatura de tratamento térmico sofrido pela fibra, tomada como representativa da temperatura fictícia. Para levantar os espectros de IV de reflexão, foi utilizado um espectrofotômetro de IV (Nicolet Magna-IR 550) com microscópio acoplado (Spectro-TechM), que permitiu obter espectros de IV de áreas pequenas, com diâmetro de ~65 μm, para um diâmetro da fibra de vidro de 125 μm. Ou seja, os espectros levantados eram representativos da área superficial da fibra óptica. A medida da posição do pico de 1120 cm^{-1} permitiu obter dados estruturais de curto alcance

(ângulo da ligação Si-O-Si), através da Equação 2.11. Os espectros de reflexão foram levantados entre 650 cm^{-1} e 2000 cm^{-1}, com espaçamento entre os pontos de dados de 1 cm^{-1}. Cada espectro foi obtido com 32 varreduras. Para cada condição de envelhecimento, foram levantados cinco espectros independentes, em cinco corpos-de-prova distintos do ensaio de flexão, após a realização deste ensaio. Para expor a superfície vítrea à radiação de IV, teve-se que remover o revestimento polimérico. Isso foi feito quimicamente, dissolvendo-se o revestimento em ácido sulfúrico a 190°C por 20s a 25s, seguido de imersão em água destilada por 15s e depois em acetona PA também por 15s.

A determinação da posição do pico, isto é, do valor máximo do pico, foi feita a partir de uma regressão não linear nos pontos do espectro entre 1085 cm^{-1} e 1150 cm^{-1}, utilizando-se como modelo de regressão um polinômio de grau 5 (Figura 3.8). A determinação da posição do pico foi feita achando-se o máximo local do polinômio através da aplicação do método de Newton à derivada do polinômio. A interação foi interrompida quando a diferença entre aproximações sucessivas ficava menor que 10^{-8} (Equação 3.2).

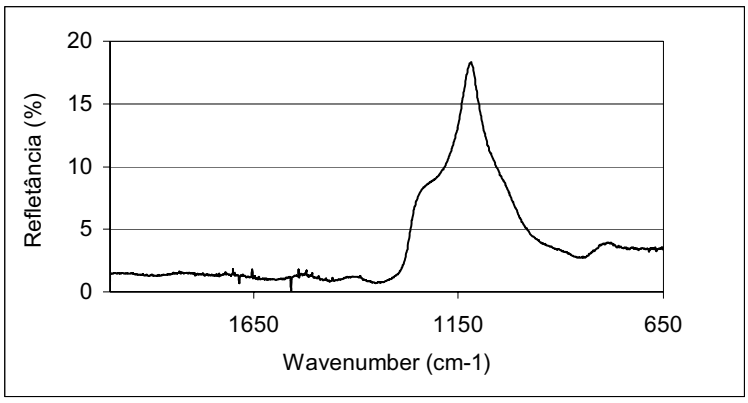


Figura 3.7. Espectro IV de reflexão da superfície vítrea de fibras ópticas na faixa de 650 cm^{-1} a 2000 cm^{-1}.

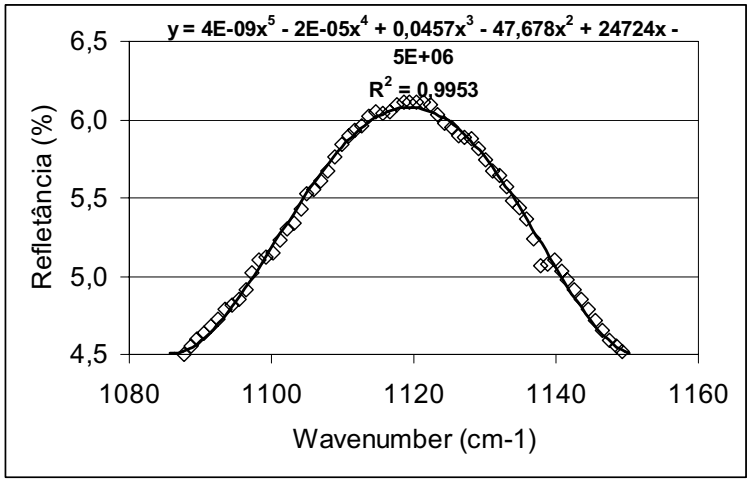


Figura 3.8. Regressão não linear usando modelo de polinômio de ordem 5.

$$x_{i+1} = x_i - \frac{y_i'}{y_i''} \text{ até que } x_{i+1} - x_i \leq 10^{-8}$$

Equação 3.2

onde x_i é a estimativa atual do máximo local, x_{i+1} a estimativa a ser obtida na interação seguinte, y_i' e y_i" são a primeira e segunda derivada do polinômio, respectivamente.

A relação entre a posição do pico de 1120 cm^{-1} e a temperatura fictícia (Figura 2.12) foi determinada a partir de uma equação baseada em equações empíricas, tiradas da literatura (Tabela 3.2), relacionando a posição com a temperatura de tratamento isotérmico de longa duração. As equações da literatura, obtidas com fibras de sílica distintas, foram muito similares, sugerindo que as equações obtidas até agora são universais.

Tabela 3.2. Relação entre número de onda e temperatura fictícia.

Equação	Fonte
$\nu = 1132{,}501 - 0{,}00669 \cdot T_f$	(36)
$\nu = 1132{,}371 - 0{,}00660 \cdot T_f$	(15)
$\nu = 1132{,}405 - 0{,}00664 \cdot T_f$	equação utilizada neste trabalho, obtida a partir da média das duas equações anteriores

Antes do uso da equação da tabela acima, foi feita uma verificação para saber o quanto ela descreve adequadamente a relação entre as posições do pico de 1120 cm^{-1} medidos neste trabalho e a temperatura fictícia. Para tal, tomaram-se corpos-de-prova de fibra nua de ~6 cm de comprimento da fibra óptica do envelhecimento acelerado, fabricado pelo FABRICANTE 1, bem como da fibra do FABRICANTE 2, de 1996, e da fibra do FABRICANTE 3, de 1994, que sofreram tratamento térmico em 1090 °C por 72 horas em forno mufla, seguido de resfriamento rápido sobre uma chapa metálica fria. Infelizmente, as fibras ópticas do FABRICANTE 1 e do FABRICANTE 2 fraturaram após o tratamento térmico, sobrando apenas as fibras do FABRICANTE 3 para a medição da posição do pico de 1120 cm^{-1}. Verificou-se que a equação da Tabela 3.2 descrevia adequadamente a relação da posição com a temperatura do tratamento térmico. A relação entre posição e temperatura obtida neste trabalho esteve próxima da equação escolhida, mostrando que as equações da literatura têm aplicação universal (Figura 3.9).

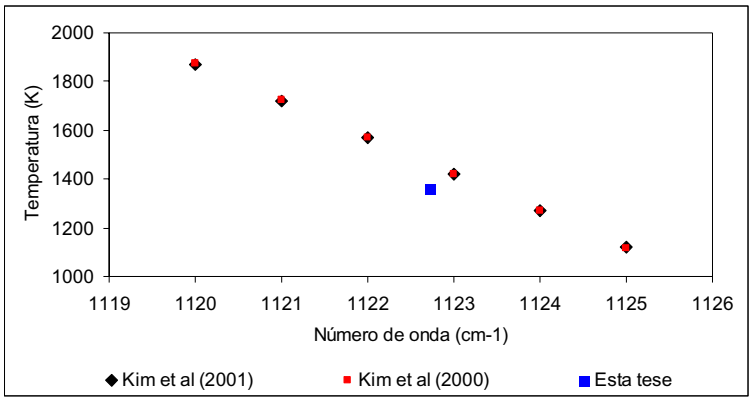


Figura 3.9. Relação entre temperatura de tratamento térmico e posição do pico de 1120cm^{-1} no espectro de reflexão de infravermelho.

3.5 Caracterização da morfologia da superfície vítrea

A caracterização da morfologia da superfície vítrea foi feita com um microscópio de força atômica (AFM), modelo MultiMode^{TM}SPM System da Digital Instruments, localizado no Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS). Para cada condição de envelhecimento, foi analisado um corpo-de-prova do ensaio de flexão em dois pontos, tendo seu revestimento dissolvido em ácido sulfúrico a 190°C por 20s a 25s, seguido de imersão em água destilada por 15s e depois em acetona PA

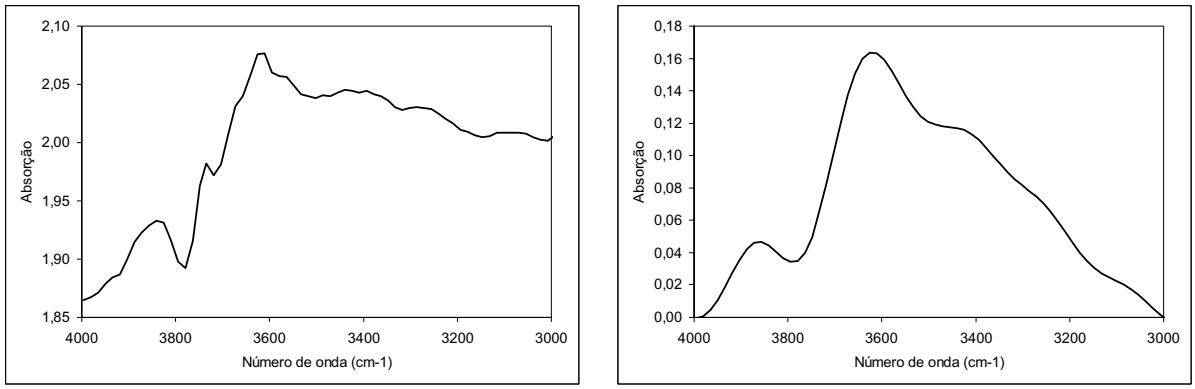
também por 15s. Trabalhou-se com o modo de contato intermitente, ajustando-se os seguintes parâmetros operacionais no AFM: a) área de varredura: 2μm x 2μm, b) ângulo de varredura: 0°, c) taxa de varredura: 1,5 Hz, d) pontos por linha na direção x e y: 512, altura, e) escala vertical: 100 nm e 50 nm. Com o ângulo de varredura escolhido (0°), a varredura era feita linha por linha, sendo que a varredura de cada linha era feita ao longo do eixo x (varredura rápida), enquanto que a varredura linha por linha propriamente dita (varredura lenta) era feita ao longo do eixo y. As imagens tiradas das áreas varridas foram analisadas com o software WSxM, da Nanotec Electronica S.L. (www.nanotec.es).

3.6 Caracterização da composição química da superfície vítrea

Do ponto de vista químico, no presente trabalho é a presença de água na superfície vítrea da fibra óptica que tem mais relevância. Uma técnica analítica imediata e rápida para determinação do teor de água na sílica é novamente a espectrofotômetria de IV, conforme visto em 2.2.6.1.

Nas análises realizadas neste trabalho, analisou-se o espectro IV de absorção da superfície vítrea das fibras ópticas para cada condição de envelhecimento; Também neste caso o revestimento polimérico das fibras foi dissolvido em ácido sulfúrico a 190°C por 20s a 25s, seguido de imersão em água destilada por 15s e depois em acetona PA também por 15s. Para cada condição de envelhecimento, foram levantados cinco espectros, em corpos-de-prova diferentes. Novamente foi utilizado o espectrofotômetro de infravermelho (IV) (Nicolet Magna-IR 550) com microscópio acoplado (Spectro-TechM), para obter espectros de áreas pequenas, com diâmetro de ~65 μm. Foram levantados espectros na faixa de 3000 cm^{-1} a 4000 cm^{-1}, utilizando espaçamento de 32 cm^{-1}, com 256 varreduras.

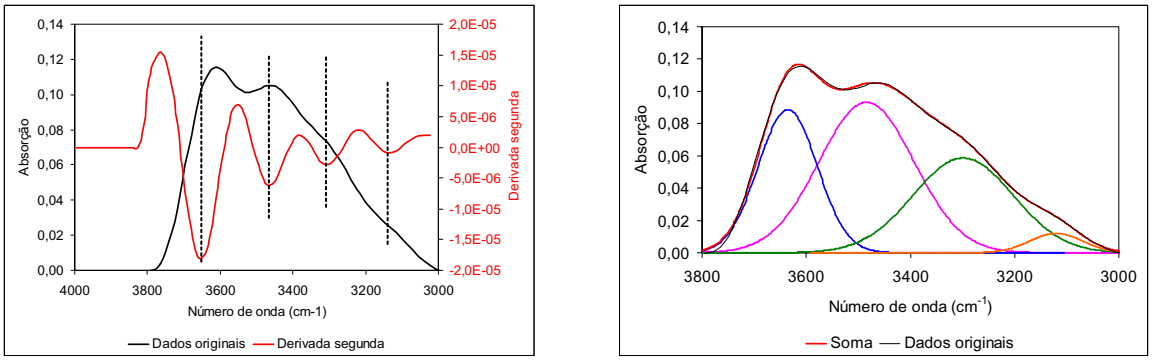
A Figura 3.10 mostra um espectro IV de absorção típico obtido da superfície vítrea das fibras ópticas. Correção do espectro obtido incluiu correção da linha base e “smoothing” do espectro.



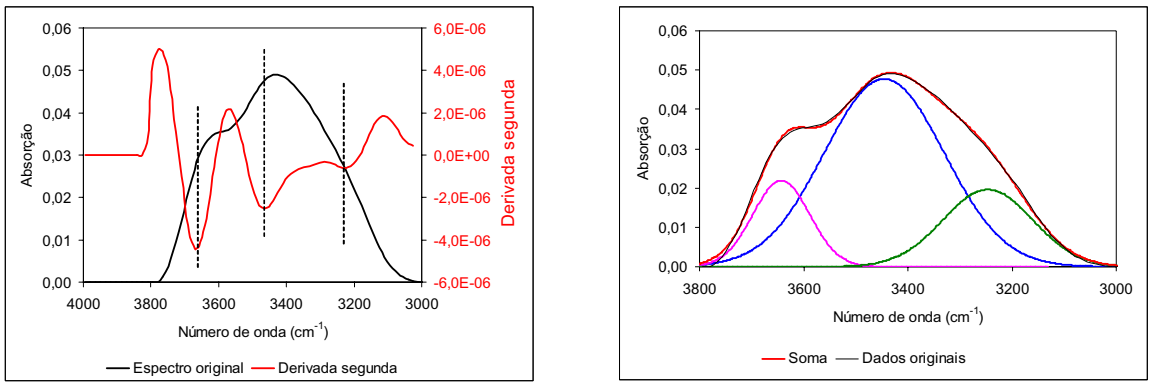
Espectro coletado Espectro corrigido

Figura 3.10. Espectro IV de absorção da superfície vítrea.

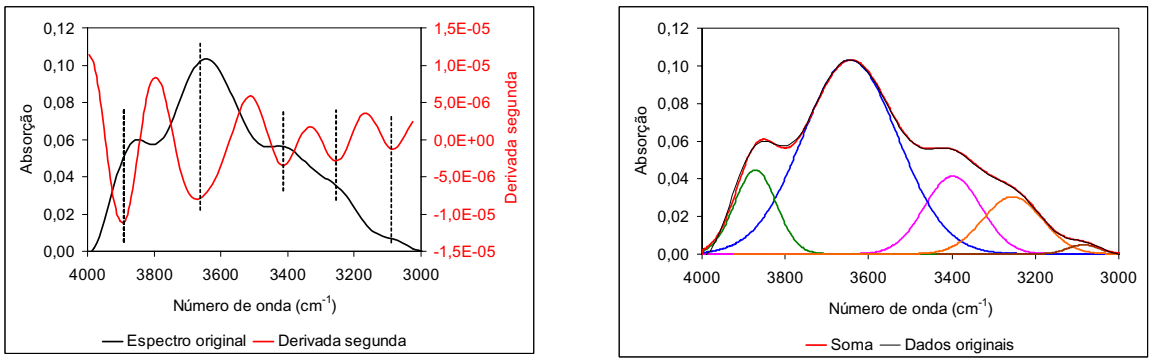
Devido à sobreposição dos picos em todos os espectros coletados, foi necessário realizar uma deconvolução dos mesmos. A deconvolução dos espectros foi realizada com auxílio do software PEAKFIT, da SeaSolve Software Inc. (www.seasolve.com). Após uma análise inicial comparativa dos espectros corrigidos levantados após os diversos envelhecimentos e de sua derivada segunda, que permite revelar picos vizinhos muito próximos e poucos resolvidos (31), bem como após as primeiras tentativas de deconvolução, foi decidido realizar a deconvolução dos espectros com picos gaussianos em (aproximadamente) 3100 cm^{-1}, 3225 cm^{-1}, 3450 cm^{-1}, 3650 cm^{-1} e 3850 cm^{-1}, conforme a condição de envelhecimento (Figura 3.11).



Sem envelhecimento



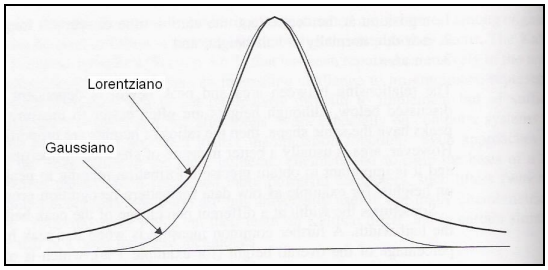
Envelhecimento em água a 85°C e pH = 7



Envelhecimento de 14 dias com potência óptica elevada, com curvatura

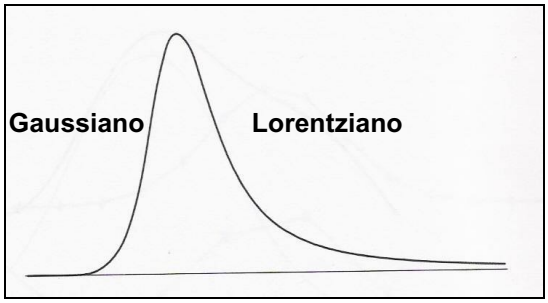
Figura 3.11. Análise dos espectros IV de absorção realizada, para algumas das condições de envelhecimento.

Cabe uma observação a respeito do formato do pico. Espectros de IV, como também de outras técnicas tais com espectroscopia Raman ou NMR (Ressonância Magnética Nuclear) são compostos de vários picos, que são descritos por basicamente três tipos de formato de pico, picos Gaussianos, Lorentzianos ou uma combinação dos dois Figura 3.12.



$$\text{Gaussiano} : I = A \cdot e^{\left[\frac{-(\nu-\nu_0)^2}{s^2}\right]}$$

$$\text{Lorentziano} : I = \frac{A}{\left[1+\frac{(\nu-\nu_0)^2}{s^2}\right]}$$



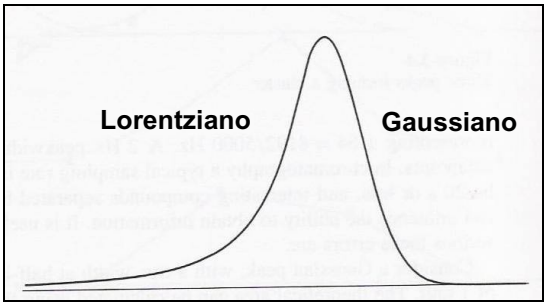


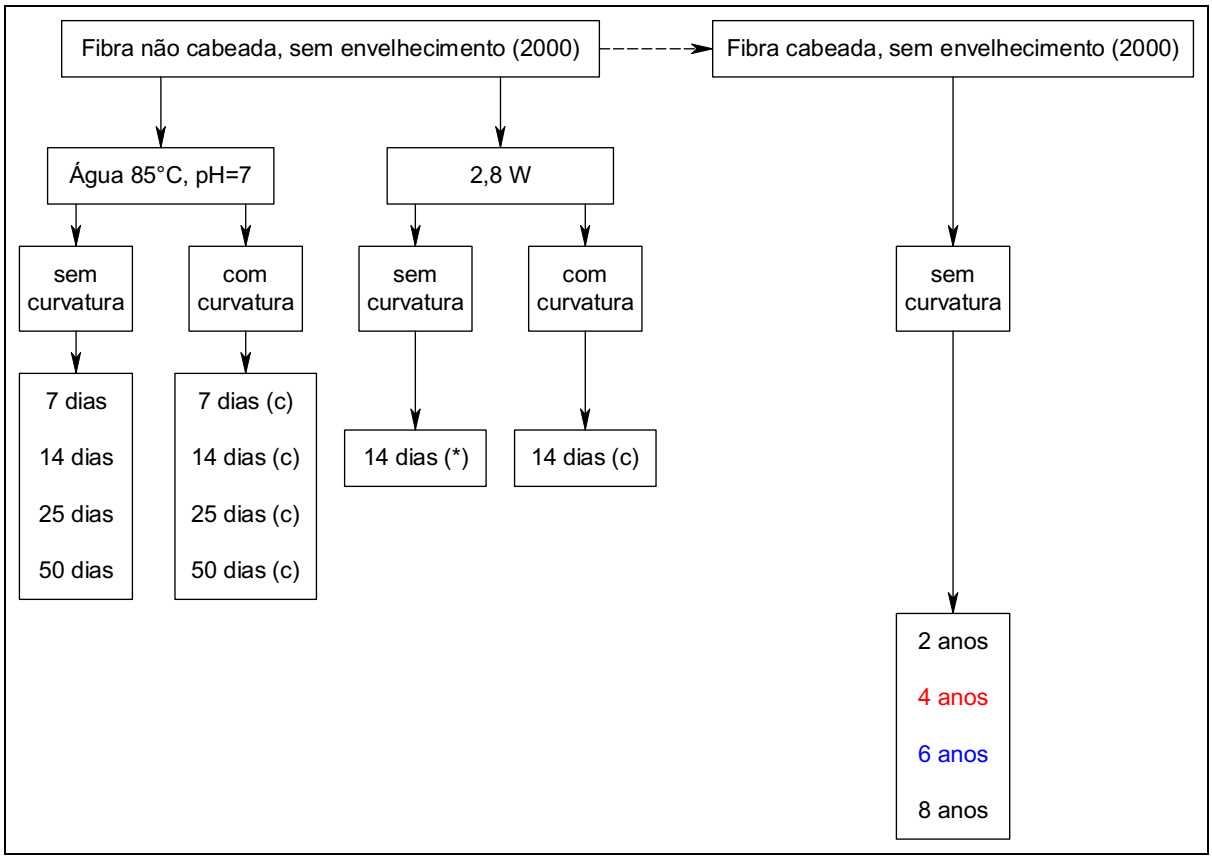
Figura 3.12. Formato de picos, equações descritivas e sua combinação; ν_0 = posição central do pico, A = altura na posição central e s = parâmetro dependente da largura do pico (31).

A dispersão do pico, isto é, a largura do pico, deve-se, no caso da sílica, aos diferentes arranjos dos grupos –OH, variando desde ligações lineares e fortes até curvas e fracas. Além disso, distorções estruturais da matriz vítrea resultam em interações entre os diversos grupos –OH (20,25). Picos do tipo Gaussianos subestimam a contribuição desses arranjos e dessas interações, enquanto que picos Lorentzianos as superestimam (25). Em razão disso, vários autores optam por usar uma combinação de picos Gaussianos e Lorentzianos (23,25). Outros preferem usar apenas picos Gaussianos, assumindo que um pico Gaussiano é um envoltório de vários picos Lorentzianos bem definidos (20). No presente trabalho, optou-se por trabalhar apenas com picos Gaussianos, com bons resultados: A correlação do espectro original e do espectro obtido pela soma dos picos individuais resolvidos ficou sempre em torno de 99%.

4 RESULTADOS

A Figura 4.1 fornece uma visão geral dos tratamentos de envelhecimento realizados. Cada condição de tratamento é caracterizada por um nível de tensão resultante da curvatura durante o envelhecimento acelerado (sem e com tensão) e pela duração do tratamento (7, 14, 25 e 50 dias), além da condição inicial, sem envelhecimento. Para cada condição de envelhecimento, foram realizadas as seguintes caracterizações:

- Caracterização mecânica, com cálculo da tensão média e determinação do módulo de Weibull e do parâmetro de susceptibilidade à corrosão;
- Caracterização estrutural da superfície vítrea, com a determinação do ângulo Si-O-Si e da temperatura fictícia na superfície vítrea;
- Caracterização da morfologia da superfície vítrea, com a determinação da rugosidade através do valor de RMS;
- Caracterização química, com a determinação da presença de água na superfície vítrea.



(c) Os corpos-de-prova apresentaram curvatura permanente após a retirada do mandril, no final do envelhecimento.

(*) Não ficou definido se os corpos-de-prova apresentaram curvatura permanente ou não.

Figura 4.1. Condições de envelhecimento

Os resultados são fornecidos com o valor médio da propriedade medida, juntamente com o intervalo de 95% de confiabilidade, com exceção dos resultados da variação do diâmetro da fibra em 4.2, onde a variação investigada é o desvio padrão.

4.1 Ensaios mecânicos

A resistência mecânica, isto é, os valores de tensão de fratura foram analisados com base na distribuição normal, isto é, calculando-se a média, desvio padrão e o intervalo de 95%de confiabilidade.

4.1.1 Fibras ópticas após envelhecimento em água a 85°C e pH = 7

A Tabela 4.1 mostra as médias da tensão de fratura para cada condição de envelhecimento, enquanto a Figura 4.2 mostra a evolução dos valores com o tempo de envelhecimento. Os principais resultados são:

- Para todas as taxas de carregamento, a resistência mecânica da fibra envelhecida com tensão (com curvatura) foi sempre superior à resistência da fibra envelhecida sem tensão (sem curvatura). Essa diferença tende a aumentar com o tempo de envelhecimento, com exceção da taxa de 0,01 GPa/s.
- Para todos as condições de envelhecimento, a dispersão dos valores diminuiu com a diminuição da taxas de carregamento.
- Em relação à condição sem envelhecimento, após o envelhecimento com tensão, a resistência mecânica aumentou para todas as taxas, com exceção da taxa de 0,1 GPa/s. Já após o envelhecimento sem tensão, a resistência mecânica diminuiu para todas as taxas, com exceção após 14 dias de envelhecimento.
- Para ambas as tensões, observaram-se os maiores valores para 14 dias de envelhecimento.

Tabela 4.1. Evolução dos valores de tensão de fratura média durante o envelhecimento em água a 85°C e pH = 7.

Envelhecimento		Tensão (GPa)			
Aplicação de tensão	Tempo	1 GPa/s	10^{-1} GPa/s	10^{-2} GPa/s	10^{-3} GPa/s
sem envelhecimento		6,15±0,04	5,70±0,02	5,16±0,02	4,64±0,02
sem tensão (sem curvatura)	7 dias	6,09±0,04	5,57±0,03	5,12±0,02	4,59±0,02
	14 dias	6,14±0,05	5,63±0,03	5,21±0,01	4,69±0,01
	25 dias	6,05±0,04	5,52±0,03	5,10±0,02	4,57±0,02
	50 dias	6,07±0,03	5,54±0,03	5,14±0,01	4,49±0,02
com tensão (com curvatura)	7 dias	6,19±0,04	5,64±0,03	5,28±0,01	4,66±0,02
	14 dias	6,19±0,04	5,71±0,03	5,28±0,02	4,77±0,02
	25 dias	6,21±0,03	5,64±0,03	5,26±0,02	4,69±0,01
	50 dias	6,19±0,03	5,67±0,04	5,26±0,02	4,70±0,01

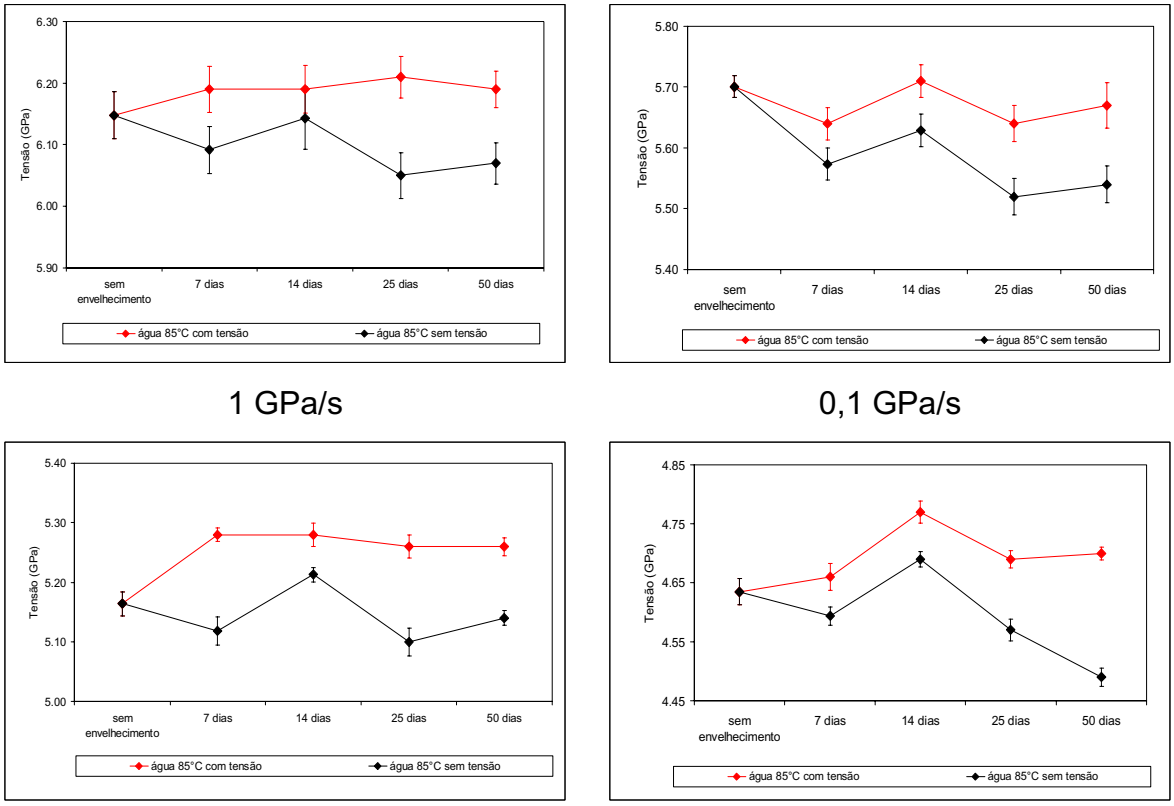
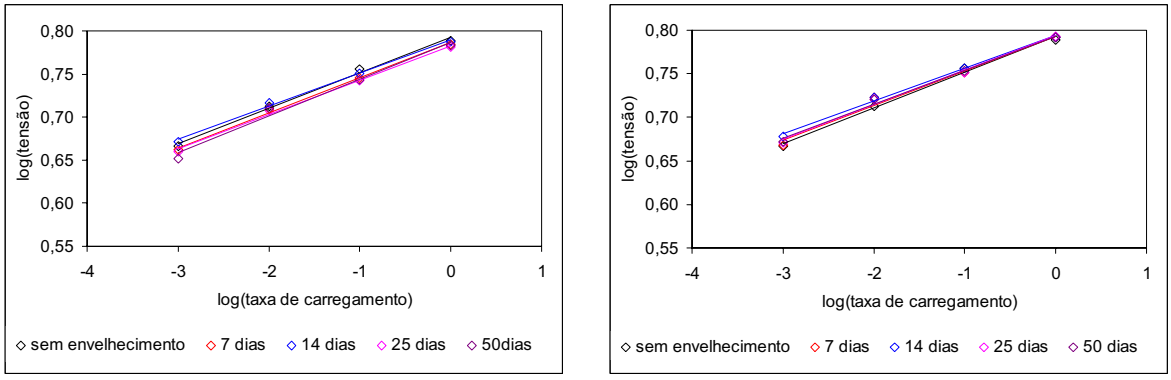


Figura 4.2. Gráfico da evolução dos valores de tensão de fratura média durante o envelhecimento em água a 85°C e pH = 7.

A Figura 4.3 mostra a relação linear entre a tensão de fratura e a taxa de carregamento, conforme a Equação 2.32. Para não sobrecarregar a figura, nela estão representados apenas os valores médios de tensão, sem o intervalo de incerteza. O valor do parâmetro de susceptibilidade à corrosão n foi obtido através de regressão linear, determinando-se a inclinação da reta para cada condição de envelhecimento.



Sem curvatura Com curvatura

Figura 4.3. Relação entre tensão e taxa de carregamento.

A Tabela 4.2 mostra os valores de n para cada condição de envelhecimento, enquanto que a Figura 4.4 mostra a evolução dos valores com o tempo de envelhecimento. Os principais resultados são:

- Para a condição sem envelhecimento, 7 e 25 dias, nenhuma diferença significativa entre o envelhecimento com e sem tensão. Para 14 e 50 dias, existe uma tendência do envelhecimento com tensão resultar em um valor de n superior.
- O valor de n aumentou, para ambas as tensões, até 14 dias de envelhecimento, quando então, para o envelhecimento sem tensão, diminuiu até 50 dias enquanto que, para o envelhecimento com tensão, n diminuiu até 25 dias e depois ficou estável.
- Seguindo a tendência observada nos valores de tensão de fratura, n assume valor máximo para 14 dias de envelhecimento, para ambas as condições de curvatura.

- Também seguindo a tendência observada nos valores de tensão de fratura, a diferença nos valores de n entre o envelhecimento com e sem curvatura aumenta com o tempo de envelhecimento, especialmente com 50 dias de envelhecimento.

Tabela 4.2. Evolução do valor do coeficiente de susceptibilidade à corrosão (n) durante o envelhecimento em água a 85°C e pH = 7.

Envelhecimento		n		
Aplicação de tensão	Tempo	n_{min}	n_{med}	n_{max}
sem envelhecimento		22,9	23,4	24,1
sem curvatura (sem tensão)	7 dias	23,1	23,7	24,4
	14 dias	24,3	25,0	25,7
	25 dias	23,4	24,0	24,7
	50 dias	21,8	22,4	23,2
com curvatura (com tensão)	7 dias	23,3	24,1	24,9
	14 dias	25,1	25,8	26,5
	25 dias	23,6	24,3	25,0
	50 dias	23,8	24,5	25,2

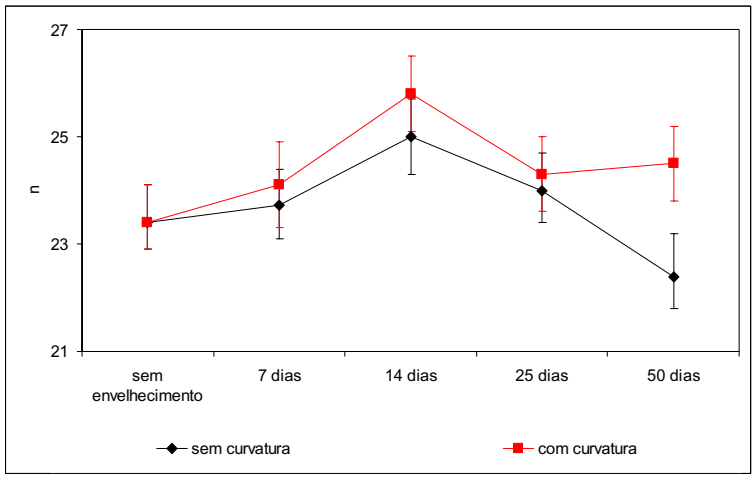


Figura 4.4. Gráfico da evolução dos valores de n durante o envelhecimento em água a 85°C e pH = 7.

Observou-se, após o término do envelhecimento com curvatura, que a fibra retirada do mandril de 2 cm de diâmetro apresentava curvatura permanente, sendo que o raio de curvatura da fibra variou em função da condição de envelhecimento (Tabela 4.3). Nesta tabela, os valores mostrados são o valor médio e o desvio

padrão. O menor raio de curvatura (a maior curvatura) foi observada após 25 dias de envelhecimento. No caso do envelhecimento sem curvatura, não foi observada curvatura permanente.

Tabela 4.3. Raio de curvatura (cm) permanente da fibra após envelhecimento com curvatura.

7 dias	14 dias	25 dias	50 dias
72 ± 7	43 ± 8	30 ± 2	44 ± 2

O raio de curvatura foi medido, para cada condição de envelhecimento, em três pedaços de fibra de 6 cm de comprimento, fotografando-os e analisando as figuras no software Image Tool (ddsdx.uthscsa.edu/dig/itdesc.html), que permitiu obter as coordenadas x e y dos pontos da imagem. O raio de curvatura de cada pedaço foi então obtido medindo-se as coordenadas de três pontos por corpo-de-prova e resolvendo o conjunto linear de equações abaixo:

$$(x - x_1)^2 + (y - y_1)^2 = r^2$$
$$(x - x_2)^2 + (y - y_2)^2 = r^2$$
$$(x - x_3)^2 + (y - y_3)^2 = r^2$$

Equação 4.1

onde x_n, y_n , n = 1,2,3 são as coordenadas dos três pontos e r o raio de curvatura.

4.1.2 Fibras ópticas após envelhecimento por potência óptica elevada

A Tabela 4.4 e a Figura 4.5 mostram as médias da tensão de fratura após o envelhecimento de 14 dias por potência óptica elevada, incluindo, para fins comparativos, os resultados do envelhecimento em água a 85°C e pH = 7, de 14 dias. Os principais resultados são:

- Para todas as taxas de carregamento, a resistência mecânica da fibra envelhecida sem curvatura foi superior à resistência da fibra envelhecida com curvatura, ao contrário do que foi observado no envelhecimento em água a 85°C e pH = 7.
- Para todos as condições de envelhecimento, a dispersão dos valores diminuiu com a diminuição da taxas de carregamento, tal como visto para o envelhecimento em água.

- Para todas as taxas de carregamento, a resistência mecânica da fibra envelhecida sem curvatura foi superior à resistência da fibra sem envelhecimento. Já a da fibra envelhecida com curvatura, não apresenta tendência clara: Para as taxas de carregamento mais elevadas, ou a resistência mecânica permanece no mesmo nível em relação à fibra não envelhecida (1 GPa/s) ou sofre redução (0,1 GPa/s); somente nas taxas mais baixas, a resistência mecânica mostrou aumento em relação ao estado não envelhecido . Em comparação, após 14 dias de envelhecimento em água a 85°C e pH = 7, a tendência foi sempre de aumento da resistência mecânica, com e sem curvatura, também como visto no caso do envelhecimento em água.
- Para todas as taxas de carregamento, a tensão de fratura após envelhecimento sob potência óptica elevada foi superior à tensão após envelhecimento em água, quando ambos os envelhecimentos foram feitos sem curvatura. Já no caso do envelhecimento com curvatura, observou-se o contrário: a tensão de fratura após envelhecimento em água foi superior à tensão após envelhecimento sob potência óptica elevada.

Tabela 4.4. Evolução dos valores de tensão de fratura média após 14 dias de envelhecimento por potência óptica elevada e em água a 85°C e pH = 7.

Envelhecimento	Tensão (GPa)			
	1 GPa/s	10^{-1} GPa/s	10^{-2} GPa/s	10^{-3} GPa/s
sem envelhecimento	6,15±0,04	5,70±0,02	5,16±0,02	4,64±0,02
2,8 W sem curvatura	6,23±0,04	5,78±0,05	5,34±0,02	4,98±0,03
2,8 W com curvatura	6,14±0,03	5,65±0,03	5,29±0,02	4,67±0,02
água 85°C sem curvatura	6,14±0,05	5,63±0,03	5,21±0,01	4,69±0,01
água 85°C com curvatura	6,19±0,04	5,71±0,03	5,28±0,02	4,77±0,02

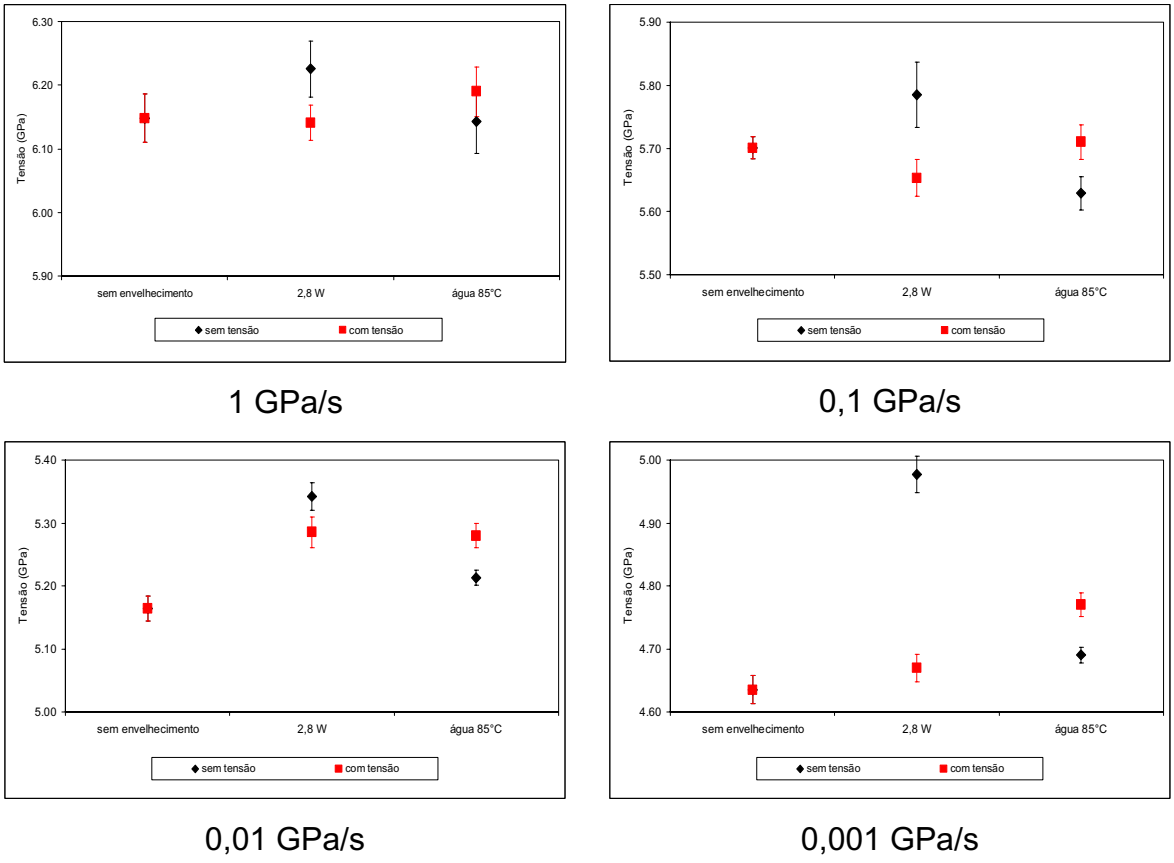


Figura 4.5. Gráfico comparativo da evolução dos valores de tensão de fratura média durante 14 dias de envelhecimento por potência óptica elevada e em água a 85°C e pH = 7.

A Figura 4.6 mostra a relação linear entre a tensão de fratura e a taxa de carregamento, conforme a Equação 2.32. O valor do parâmetro de susceptibilidade à corrosão n foi obtido através de regressão linear, determinando-se a inclinação da reta para cada condição de envelhecimento.

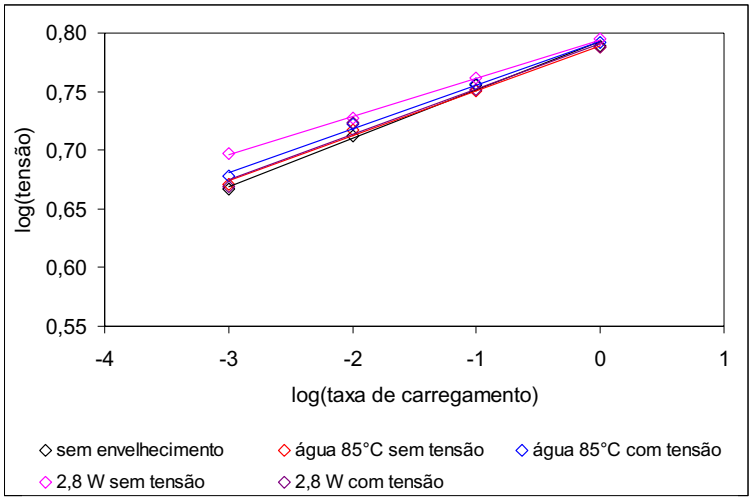


Figura 4.6. Relação entre tensão e taxa de carregamento.

A Tabela 4.5 e a Figura 4.7 mostram os valores de n após o envelhecimento de 14 dias por potência óptica elevada, incluindo, para fins comparativos, os resultados do envelhecimento em água a 85°C e pH = 7, de 14 dias. Os principais resultados são:

- O valor de n após o envelhecimento por potência óptica elevada sem curvatura foi superior ao valor após o envelhecimento equivalente com curvatura. No caso do envelhecimento com água, observou-se uma tendência inversa, como visto nos resultados do envelhecimento em água a 85°C e pH = 7.
- Em relação à condição inicial, sem envelhecimento, o valor de n aumentou para todas as condições.
- O valor de n após envelhecimento sob potência óptica elevada e sem curvatura foi superior ao valor após envelhecimento equivalente em água. Já com curvatura, não se observou diferença significativa entre ambos os tratamentos de envelhecimento.

Tabela 4.5. Evolução do valor do coeficiente de susceptibilidade à corrosão (n) após 14 dias de envelhecimento por potência óptica elevada e em água a 85°C e pH = 7.

Envelhecimento	n		
	n_{min}	n_{med}	n_{max}
sem envelhecimento	22,9	23,4	24,1
2,8 W sem curvatura	28,6	29,8	31,1
2,8 W com curvatura	24,1	25,0	25,9
água 85°C sem curvatura	24,3	25,0	25,7
água 85°C com curvatura	25,1	25,8	26,5

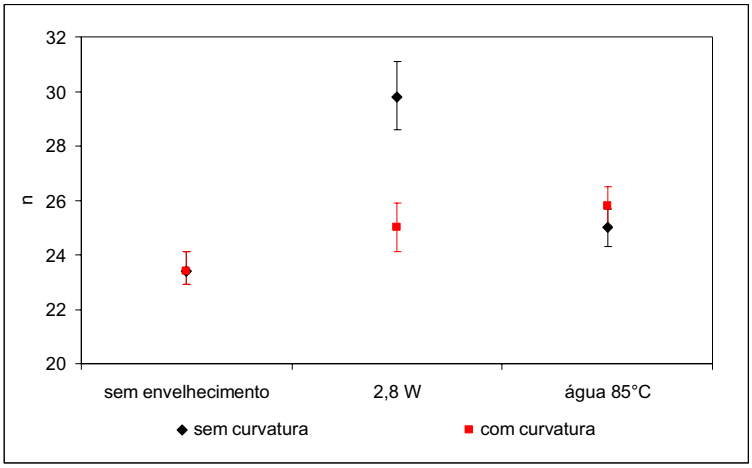


Figura 4.7: Gráfico comparativo da evolução dos valores de (n) durante 14 dias de envelhecimento por potência óptica elevada e em água a 85°C e pH = 7.

Também no caso do envelhecimento com potência óptica elevada e com curvatura, observou-se curvatura permanente após a conclusão do envelhecimento acelerado (Tabela 4.6). No caso do envelhecimento equivalente sem curvatura, a curvatura permanente era mal definida; alguns corpos-de-prova apresentaram leve curvatura, o que motivou a sua medição, outros não. Isso está refletido na dispersão elevada do raio de curvatura na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Raio de curvatura (cm) permanente da fibra após envelhecimento.

Água 85°C com curvatura	2,8 W sem curvatura	2,8 W com curvatura
43 ± 8	61 ± 119	54 ± 4

O desvio padrão elevado obtido após o envelhecimento com 2,8 W sem curvatura está coerente com a dificuldade encontrada em observar, para esta condição, a curvatura permanente. Alguns corpos-de-prova apresentaram nítida curvatura , outros apresentaram curvatura quase imperceptível.

Como foi visto na Figura 3.6, com diâmetro de mandril de 15 cm houve pouca perda de sinal óptico do núcleo para a casca, com pouca variação de temperatura superficial ao longo do comprimento do corpo-de-prova enrolado no mandril. Com diâmetro de mandril de 2 cm, houve perda apreciável, presumivelmente na primeira volta, onde foi observado aquecimento maior que nas demais voltas. Foi feita uma análise adicional da variação dos valores de tensão de fratura ao longo dos primeiros 15 corpos-de-prova retirados a partir da primeira volta em direção à última volta, para verificar se o sinal que escapa na primeira volta do corpo-de-prova enrolado tende a alterar localmente a superfície vítrea, afetando a resistência mecânica da fibra óptica. Todos esses corpos-de-prova foram ensaiados com 1 GPa/s no ensaio de flexão em dois pontos. Como pode ser visto na Figura 4.8, não foi observada variação sistemática da tensão de fratura com a posição a partir da primeira volta, para ambos os raios de curvatura. Tampouco o valor de tensão de fratura da primeira volta foi muito diferente dos demais encontrados.

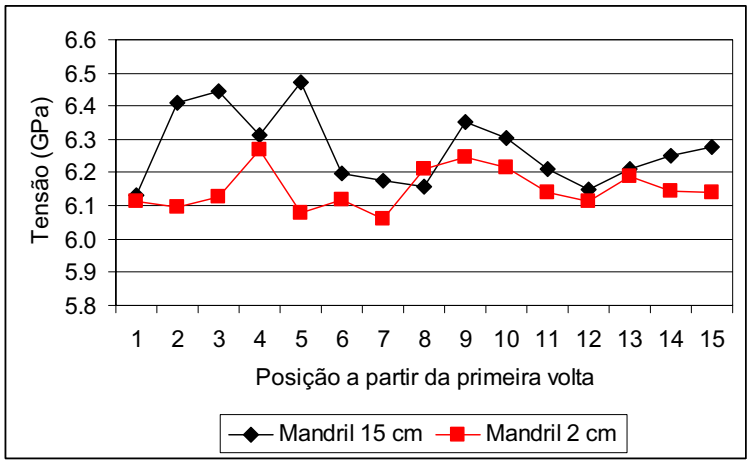


Figura 4.8. Variação da tensão de fratura em flexão de dois pontos a partir da primeira volta; 1 = corpo-de-prova da primeira volta; 15 = corpo-de-prova mais afastado da primeira volta.

Para o diâmetro de mandril de 15 cm, esse resultado era esperado, pois como foi visto na Figura 3.6, não houve perda apreciável de potência ao longo de todo o comprimento do corpo-de-prova e a temperatura superficial foi igual no início, meio e

fim do corpo-de-prova, durante todo o tratamento de envelhecimento. Já para o diâmetro de mandril de 2 cm, poderia ser esperado um valor de tensão de fratura significativamente diferente para a primeira volta, onde presumivelmente ocorreu a perda apreciável de potência óptica, com aquecimento superficial mais intenso durante o envelhecimento. Possíveis explicações para essa observação são:

- O aquecimento superficial, ainda que mais elevado que nas demais voltas, foi insuficiente para causar alteração na superfície vítrea, tal como relaxação estrutural. O aquecimento no primeiro segundo provocado pela primeira volta foi de (Equação 4.2) (9):

$$\Delta T = \frac{P \cdot \alpha \cdot \eta \cdot \Delta t}{C_p \cdot \phi \cdot \pi^2 \cdot \left(r_2^2 - r_1^2\right) \cdot \rho} \approx 1{,}6\ ^\circ C$$

Equação 4.2

para P, o valor da potência do sinal, igual a 2,8 W, α, a perda de sinal óptico, igual a 99% [(2,8 W – 0,025 W)/2,8W; ver Figura 3.6, η, eficiência de absorção do revestimento polimérico, igual a 0,4% para 1480 nm, Δt = 1s, C_p, o calor específico do revestimento, igual a 2,8 kJ/(kg·K), ρ, a densidade do revestimento, igual a 1100 kg/m^3, ϕ, o diâmetro do mandril, igual a 20 mm, r_1, o raio interno do revestimento, igual a 62,5 μm e r_2, o raio externo, igual a 125 μm. Assumindo que nas demais voltas, a superfície externa do revestimento estivesse em equilíbrio com o ambiente, isto é, a temperatura medida pelos termopares no meio e nas últimas voltas do corpo-de-prova enrolado foi igual à da temperatura ambiente, então o valor calculado acima foi próximo da diferença observada entre as medidas de temperatura do termopar na primeira volta e daquelas dos termopares no meio e nas últimas voltas (Figura 3.6). Essa diferença ficou, durante todo o envelhecimento com mandril de 2 cm, em torno de 2°C a 3°C. Seo et al. (9) obtiveram, para um diâmetro de curvatura de 3 mm e α = 90%, um valor de $\Delta T \approx 10$°C no primeiro segundo; a temperatura medida na superfície do revestimento da fibra curvada durante a duração do ensaio foi de 80°C. Ou seja, mesmo com uma curvatura (= 1/raio) aproximadamente dez vezes maior, o aumento de temperatura é desprezível para acelerar mecanismos termicamente ativados, tal como a relaxação estrutural.

A Equação 4.2 é aproximada, pois a dependência linear da variação da temperatura com o tempo implica em aumento infinito da temperatura, o que não é observado na prática. O aumento de temperatura atinge rapidamente um nível de saturação (Figura 4.9) (9).

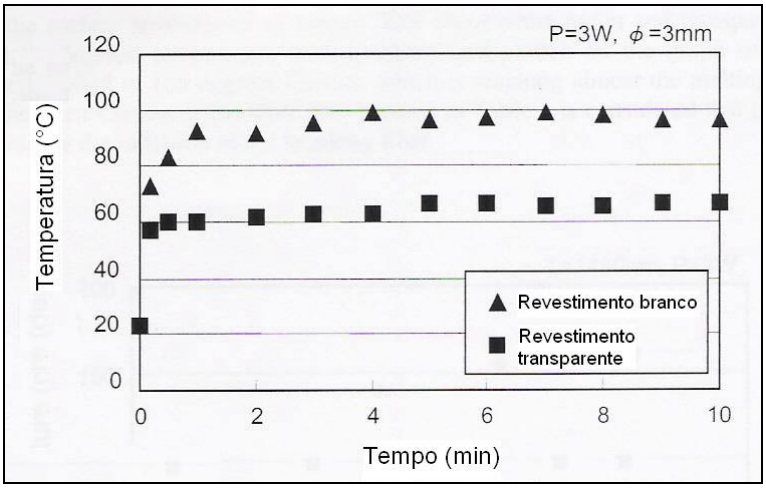


Figura 4.9. Variação da temperatura na superfície do revestimento devido à potência óptica elevada (9).

- Outro ponto a considerar é que não foi possível determinar o caminho exato por onde escapou o sinal óptico através da casca da fibra até chegar na superfície da fibra óptica. Sendo assim, é baixa a probabilidade, para o corpo-de-prova da primeira volta, que o local na superfície da fibra onde foi aplicada a tensão máxima durante o ensaio de flexão em dois pontos fosse igual ao local de chegada do sinal óptico.

4.1.3 Fibras ópticas envelhecidas naturalmente

A Tabela 4.7 mostra as médias da tensão de fratura, enquanto a Figura 4.10 mostra a evolução dos valores com o tempo de envelhecimento. Os principais resultados são:

- Para todos os tempos de envelhecimento, a dispersão dos valores diminuiu com a diminuição da taxas de carregamento.
- Em relação à condição sem envelhecimento, após 2 anos de envelhecimento, a resistência mecânica aumentou para todas as taxas. Posteriormente, com 4, 6 e 8 anos de envelhecimento, a resistência mecânica diminuiu para todas as taxas, sendo que essa diminuição não foi linear. De 2 para 4 anos, houve uma queda

elevada na resistência mecânica, havendo, de 4 para 6 anos uma elevação e de 6 a 8 anos uma tendência não definida: queda nas taxas mais elevadas e nenhuma variação nas taxas mais baixas. A variação na resistência mecânica com o tempo de envelhecimento foi maior para as taxas de carregamento menores (0,01 GPa/s e 0,001 GPa/s).

Tabela 4.7. Evolução dos valores de tensão de fratura média durante o envelhecimento natural.

Envelhecimento	Tensão (GPa)			
	1 GPa/s	10^{-1} GPa/s	10^{-2} GPa/s	10^{-3} GPa/s
2000: sem envelhecimento	6,08±0,04	5,54±0,06	5,17±0,05	4,63±0,07
1998: 2 anos	6,14±0,03	5,67±0,04	5,44±0,02	4,88±0,03
1996: 4 anos	5,27±0,11	4,42±0,06	3,97±0,06	3,61±0,05
1994: 6 anos	5,93±0,08	5,31±0,07	4,83±0,05	4,21±0,05
1992: 8 anos	5,77±0,04	5,23±0,04	4,86±0,03	4,22±0,05

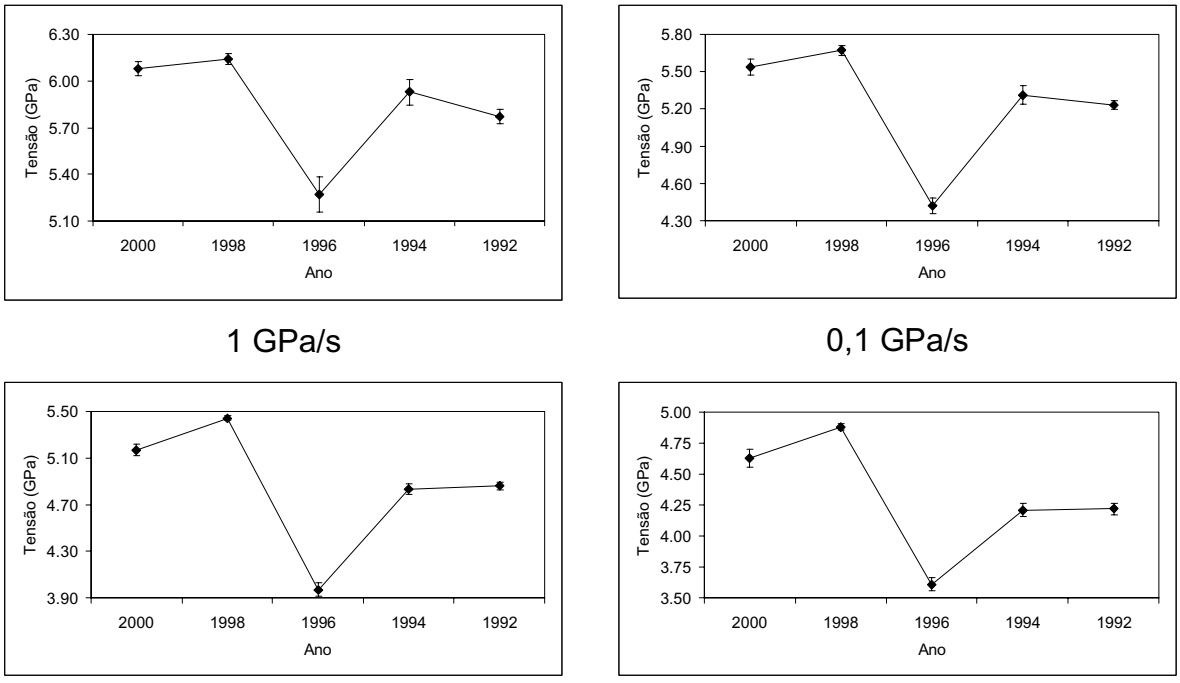


Figura 4.10. Gráfico da evolução dos valores de tensão de fratura média durante o envelhecimento natural.

A Figura 4.11 mostra a relação linear entre a tensão de fratura e a taxa de carregamento, conforme a Equação 2.32. O valor do parâmetro de susceptibilidade à corrosão n foi obtido através de regressão linear, determinando-se a inclinação da reta para cada condição de envelhecimento.

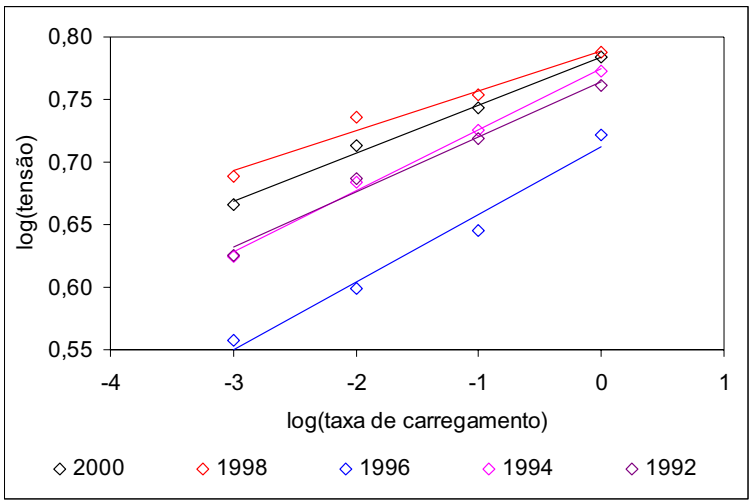


Figura 4.11. Relação entre tensão e taxa de carregamento.

A Tabela 4.8 mostra os valores de n, enquanto que a Figura 4.12 mostra a evolução dos valores com o tempo de envelhecimento. Os principais resultados são:

- Após 2 anos, o valor de n aumentou e após 4, 6 e 8 anos diminuiu em relação à condição não envelhecida.
- Entre 2 anos e 4 anos, observou-se queda acentuada, quando então voltou a aumentar entre 4 anos e 8 anos.

Nenhuma das fibras apresentou curvatura permanente.

Tabela 4.8. Evolução do valor do coeficiente de susceptibilidade à corrosão (n) durante o envelhecimento natural.

Envelhecimento	n		
	n_{min}	n_{med}	n_{max}
2000: sem envelhecimento	23,4	24,8	26,4
1998: 2 anos	29,3	30,7	32,1
1996: 4 anos	16,5	17,6	18,9
1994: 6 anos	18,5	19,5	20,5
1992: 8 anos	20,8	21,7	22,8

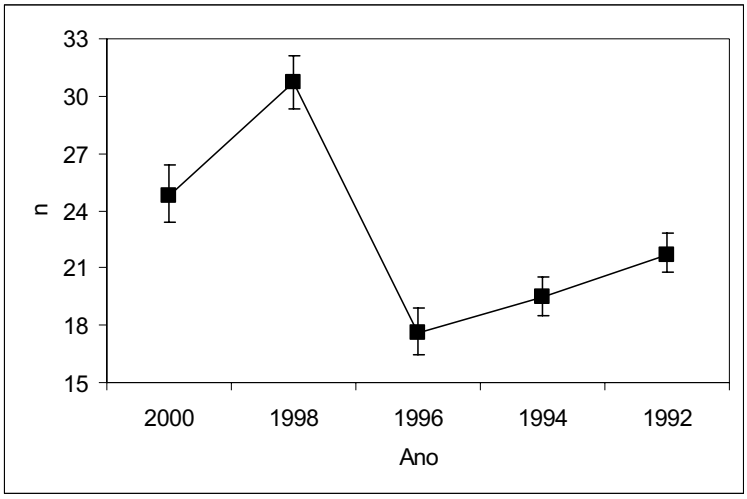


Figura 4.12. Gráfico da evolução dos valores de n durante o envelhecimento natural.

4.1.4 Comparação entre as diversas condições de envelhecimento

Devido às condições diversas de envelhecimento, não é possível fazer uma comparação direta e conclusiva entre os envelhecimentos acelerados e naturais. Além disso, deve-se também considerar que as fibras ópticas submetidas ao envelhecimento natural não foram todas do mesmo fabricante, conforme visto anteriormente. Especialmente a fibra com 4 anos de envelhecimento natural, de 1996, do FABRICANTE 2 (ver Tabela 3.1), apresentou resistência mecânica muito inferior comparada com a resistência das demais fibras investigadas. Isso foi observado na Figura 4.11, onde o gráfico da relação log(tensão) vs. log(taxa de carregamento) da Equação 2.32 ficou, para a fibra de 1996, em um nível bem inferior comparado com todas as outras fibras investigadas (Figura 4.3 e Figura 4.6).

Porém, levando em consideração que as fibras ópticas do envelhecimento natural fabricadas em 2000, 1998 e 1992 foram do mesmo fabricante, assume-se que seja válido a comparação entre essas fibras. O seguinte quadro evolutivo é possível então traçar a partir dos dados obtidos, descrito a seguir.

Ficou evidente do envelhecimento acelerado em água a 85°C e pH = 7 com curvatura, isto é, com uma tensão equivalente a 0,5 GPa, que a resistência mecânica, para um tempo de envelhecimento de até 14 dias, aumentou. No caso do envelhecimento em água a 85°C e pH = 7 sem curvatura, isto é, com tensão desprezível, observou-se diminuição até 7 dias, entre 7 e 14 dias, a resistência mecânica aumentou e voltou ao mesmo patamar da resistência mecânica inicial. Quanto ao valor de n, este aumentou para ambos os casos até 14 dias. Para tempos mais longos de 14 dias, observou-se queda na resistência mecânica, bem definida para o envelhecimento sem tensão, mais lenta para o envelhecimento com tensão. Neste último caso, a queda ficou mais evidente nas taxas de carregamento inferiores. O valor de n iniciou tendência de queda.

Também no caso do envelhecimento acelerado com potência óptica elevada sem curvatura observou-se aumento da resistência mecânica e do valor de n bem definido. No caso do envelhecimento com curvatura, o aumento na resistência mecânica e no valor de n foi menor do que no envelhecimento sem curvatura. Para as taxas superiores, nem foi observado aumento na resistência mecânica, mas também não foi observada diminuição.

Quanto ao envelhecimento natural, de 2000 a 1998, ou seja, com tempo de envelhecimento natural de até 2 anos, a resistência mecânica e o valor de n aumentaram. Somente para tempos mais longos (8 anos) é que se observou queda tanto na resistência mecânica como no valor de n.

Ou seja, tanto para envelhecimento acelerado, como para o envelhecimento natural, observaram-se inicialmente aumento do valor de n. O termo “inicialmente” deve ser obviamente relativizado conforme o envelhecimento seja natural ou acelerado. No caso do envelhecimento natural, este período inicial é em torno de 2 anos, enquanto que no envelhecimento acelerado, ate 14 dias. Somente para tempos mais longos – mais de 2 anos para o envelhecimento natural, mais de 14 dias para os envelhecimentos acelerados aqui estudados – é que se observaram ou quedas definidas ou tendências de quedas na resistência mecânica e no valor de n.

4.2 Variação do diâmetro da fibra óptica

A análise da variação do diâmetro da fibra óptica ao longo do seu comprimento foi feita com os corpos-de-prova do ensaio de flexão em dois pontos realizado em 1 GPa/s, com exceção das condições de sem envelhecimento e 14 dias com curvatura, feitos com o corpos-de-prova do ensaio realizado a 0,1 GPa/s. Os resultados estão na Tabela 4.9.

Nesta tabela, a incerteza da tensão é o desvio padrão da medida de tensão, enquanto que na Tabela 4.1, Tabela 4.4 e Tabela 4.7, a incerteza da tensão é o intervalo de 95% de confiança.

Pode ser visto que para a maioria das condições de envelhecimento, a variação dos valores de tensão de fratura foi em torno de 2, com exceção de duas condições de envelhecimento natural, 4 anos e 6 anos de envelhecimento. Isso mostra que a resistência mecânica analisada em 4.1 é determinada pela variação do diâmetro ao longo da fibra óptica, com exceção dos dois casos de envelhecimento natural. Nestes, a variação da resistência mecânica deve ter sua origem em outros fatores além da variação natural do diâmetro ao longo do comprimento da fibra óptica.

O fato da razão δ_σ/δ_d não ser exatamente 2 deve-se ao procedimento adotado de medição do diâmetro da fibra. A medição foi feita com microscópio metalográfico, observando-se o perfil lateral da superfície de fratura. O perfil da superfície de fratura e os detalhes nela interferiram muitas vezes na medição, razão pela qual se mediu na maioria das vezes o diâmetro em região próxima à superfície de fratura. O ideal é fazer a medição do diâmetro da fibra óptica na superfície de fratura observando-a de topo em um equipamento com boa profundidade de foco, por exemplo, microscópio eletrônico de varredura. Este procedimento, porém, tem a desvantagem de ser muito demorado.

Tabela 4.9. Variação relativa da tensão de fratura e do diâmetro da fibra óptica.

Condição	σ (GPa)	$\Delta\sigma/\sigma$	d (μm)	$\Delta d/d$	$(\Delta\sigma/\sigma)/(\Delta d/d)$
Sem envelhecimento	5,68±0,05	0,009	126,1±1,2	0,01	0,9
7 dias sem curvatura	6,1±0,1	0,016	125,9±1,0	0,008	2,0
14 dias sem curvatura	6,1±0,1	0,016	125,5±1,1	0,009	1,8
25 dias sem curvatura	6,0±0,1	0,017	126,0±1,1	0,009	1,9
50 dias sem curvatura	6,07±0,09	0,015	124,9±1,3	0,01	1,5
7 dias com curvatura	6,2±0,1	0,016	125,7±0,6	0,005	3,2
14 dias com curvatura	5,71±0,07	0,012	125,3±0,6	0,005	2,4
25 dias com curvatura	6,21±0,09	0,015	124,5±0,8	0,006	2,5
50 dias com curvatura	6,19±0,08	0,013	124,9±0,7	0,006	2,2
2,8 W sem curvatura	6,2±0,1	0,016	124,3±0,9	0,007	2,3
2,8 W com curvatura	6,14±0,07	0,011	124,7±0,6	0,005	2,2
2000 (sem envelhecimento)	6,1±0,1	0,016	124,9±1,6	0,013	1,2
1998 (2 anos)	6,14±0,09	0,015	125,2±0,9	0,007	2,1
1996 (4 anos)	5,3±0,3	0,057	124,8±0,8	0,006	9,5
1994 (6 anos)	5,9±0,2	0,034	124,8±0,9	0,007	4,9
1992 (8 anos)	5,8±0,1	0,017	124,8±1,7	0,014	1,2

4.3 Caracterização estrutural da superfície vítrea

A caracterização estrutural da superfície vítrea foi feita quando os corpos-de-prova apresentavam curvatura permanente (ver Figura 4.1), tanto na superfície convexa, sob tensão, como na superfície côncava, sob compressão.

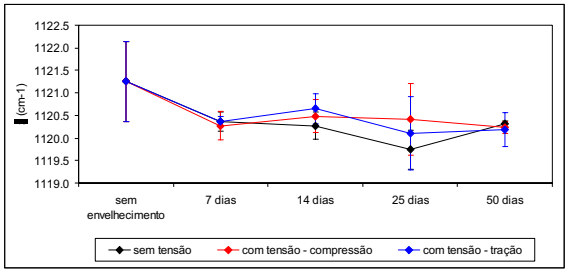
4.3.1 Fibras ópticas após envelhecimento em água a 85°C e pH = 7

A Tabela 4.10 mostra os valores dos principais parâmetros de caracterização estrutural para cada condição de envelhecimento, enquanto a Figura 4.13 mostra a evolução dos valores com o tempo de envelhecimento. O valor do número de onda ν foi medido por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), enquanto que a temperatura fictícia foi calculada a partir da equação indicada na Tabela 3.2 e o ângulo Si-O-Si através da Equação 2.11. Os principais resultados são:

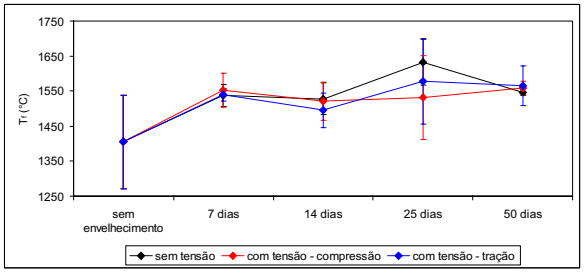
- Ainda que a dispersão dos valores seja elevada (veja discussão abaixo), é fato que com o envelhecimento em água a 85°C e pH = 7, com e sem curvatura, a posição do pico de 1120 cm^{-1} deslocou para posições menores. Conseqüentemente, o ângulo Si-O-Si também diminuiu e a sílica na superfície da fibra óptica ficou mais densa. O valor do ângulo Si-O-Si em torno de 145° vai de encontro com os valores médios de ângulo achados na literatura (80).
- Os valores de temperatura fictícia encontrados estão próximos aos encontrados por outros autores para fibras ópticas (15,36,81).

Tabela 4.10. Parâmetros da caracterização estrutural.

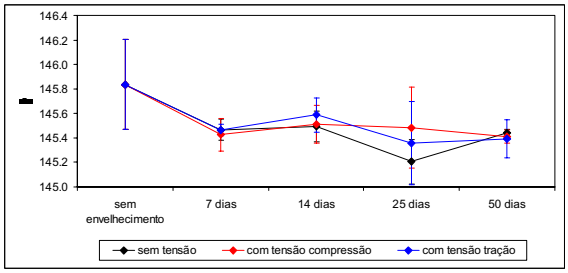
Envelhecimento / Curvatura	Tempo	ν (cm^{-1})	T_f (°C)	θ (°)
sem envelhecimento		1121,3 ± 0,9	1405 ± 133	145,8 ± 0,4
sem curvatura	7 dias	1120,4 ± 0,2	1538 ± 32	145,5 ± 0,1
	14 dias	1120,4 ± 0,3	1528 ± 45	145,5 ± 0,1
	25 dias	1119,7 ± 0,4	1632 ± 65	145,2 ± 0,2
	50 dias	1120,31 ± 0,07	1547 ± 10	145,44 ± 0,03
com curvatura – lado compressão	7 dias	1120,3 ± 0,3	1553 ± 48	145,4 ± 0,1
	14 dias	1120,5 ± 0,4	1521 ± 55	145,5 ± 0,2
	25 dias	1120,4 ± 0,8	1532 ± 120	145,5 ± 0,3
	50 dias	1120,2 ± 0,1	1559 ± 19	145,4 ± 0,1
com curvatura – lado tração	7 dias	1120,4 ± 0,1	1539 ± 17	145,46 ± 0,05
	14 dias	1120,7 ± 0,3	1495 ± 50	145,6 ± 0,1
	25 dias	1120,1 ± 0,8	1578 ± 122	145,4 ± 0,3
	50 dias	1120,2 ± 0,4	1565 ± 56	145,4 ± 0,2



Posição do pico de 1120 cm^{-1}



Temperatura fictícia



Ângulo Si-O-Si

Figura 4.13. Gráfico da evolução dos parâmetros de caracterização estrutural durante o envelhecimento em água 85°C.

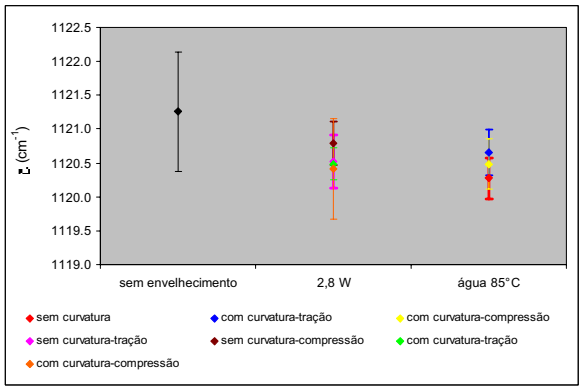
4.3.2 Fibras ópticas após envelhecimento por potência óptica elevada

A Tabela 4.11 mostra os valores dos principais parâmetros de caracterização estrutural após envelhecimento de 14 dias por potência óptica elevada (2,8W), incluindo, para fins comparativos, os resultados do envelhecimento em água a 85°C e pH = 7, de 14 dias. A Figura 4.14 mostra a evolução dos valores com o envelhecimento. O valor de do número de onda ν foi medido por FTIR, enquanto que a temperatura fictícia foi calculada a partir da equação indicada na Tabela 3.2 e o ângulo Si-O-Si através da Equação 2.11. Os principais resultados são:

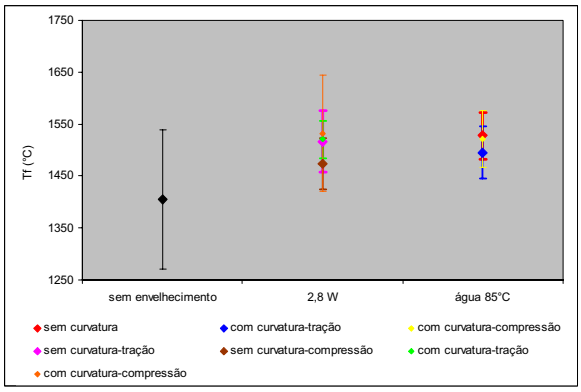
- Tal como no envelhecimento em água a 85°C e pH = 7, com o envelhecimento sob potência óptica elevada, com e sem curvatura, a posição do pico de 1120 cm^{-1} mostrou tendência de se deslocar para posições menores. Conseqüentemente, o ângulo Si-O-Si também diminuiu e a sílica na superfície da fibra óptica ficou mais densa. Novamente, o valor do ângulo Si-O-Si girou em torno de 145°. Também neste caso observou-se elevada dispersão dos valores.
- Os valores de temperatura fictícia encontrados também estão próximos aos encontrados por outros autores (15,36,81).

Tabela 4.11. Parâmetros da caracterização estrutural.

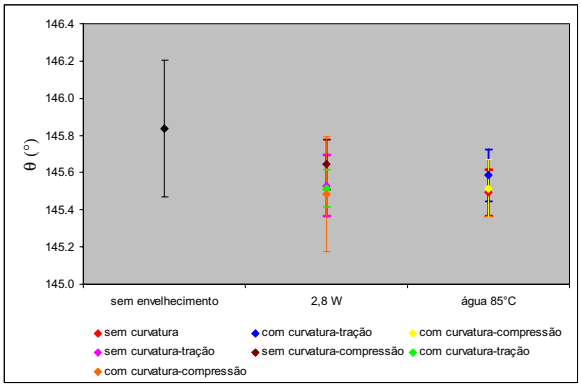
Envelhecimento		ν (cm^{-1})	T_f (°C)	θ (°)
sem envelhecimento		1121,3 ± 0,9	1405 ± 133	145,8 ± 0,4
2,8 W	sem curvatura – lado tração	1120,5 ± 0,4	1516 ± 59	145,5 ± 0,2
	sem curvatura – lado compressão	1120,8 ± 0,3	1474 ± 49	145,6 ± 0,1
	com curvatura – lado tração	1120,5 ± 0,2	1521 ± 36	145,5 ± 0,1
	com curvatura – lado compressão	1120,4 ± 0,7	1532 ± 112	145,5 ± 0,3
Água 85°C	sem curvatura	1120,4 ± 0,3	1528 ± 45	145,5 ± 0,1
	com curvatura – lado tração	1120,7 ± 0,3	1495 ± 50	145,6 ± 0,1
	com curvatura – lado compressão	1120,5 ± 0,4	1521 ± 55	145,5 ± 0,2



Posição do pico de 1120 cm^{-1}



Temperatura fictícia



Ângulo Si-O-Si

Figura 4.14. Gráficos da evolução comparativa dos parâmetros de caracterização estrutural durante o envelhecimento com potência óptica elevada e em água a 85°C e pH = 7.

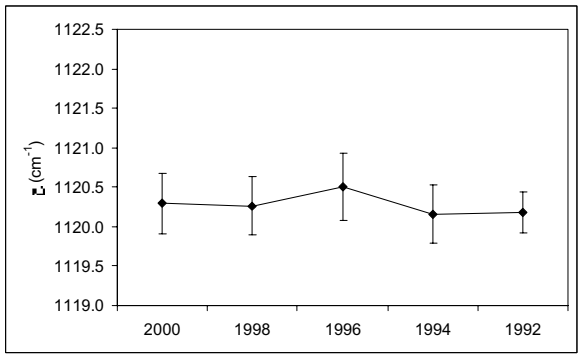
4.3.3 Fibras ópticas envelhecidas naturalmente

A Tabela 4.12 mostra os valores dos principais parâmetros de caracterização estrutural após envelhecimento de 14 dias por potência óptica elevada (2,8W), incluindo, para fins comparativos, os resultados do envelhecimento em água a 85°C e pH = 7, de 14 dias. A Figura 4.15 mostra a evolução dos valores com o envelhecimento. O valor de do número de onda ν foi medido por FTIR, enquanto que a temperatura fictícia foi calculada a partir da equação indicada na Tabela 3.2 e o ângulo Si-O-Si através da Equação 2.11. Os principais resultados são:

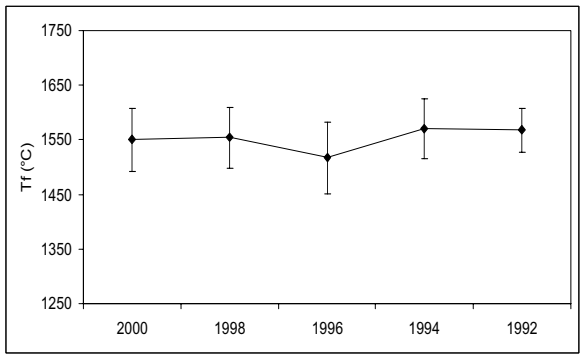
- No caso das fibras ópticas envelhecidas naturalmente, a posição do pico de 1120 cm^{-1} mostrou estabilidade ao longo do período de envelhecimento analisado (8 anos), tanto nos valores como na dispersão. Conseqüentemente, o ângulo Si-O-Si também não variou neste período de envelhecimento. As fibras ópticas com 4 anos de envelhecimento apresentaram um valor mais elevado de ν e θ que os demais; porém, devido à dispersão dos valores, não se pode afirmar que as diferenças sejam significativas. Novamente, o valor do ângulo Si-O-Si girou em torno de 145°.
- Os valores de temperatura fictícia encontrados também estão próximos aos encontrados por outros autores (15,36,81).

Tabela 4.12. Parâmetros da caracterização estrutural.

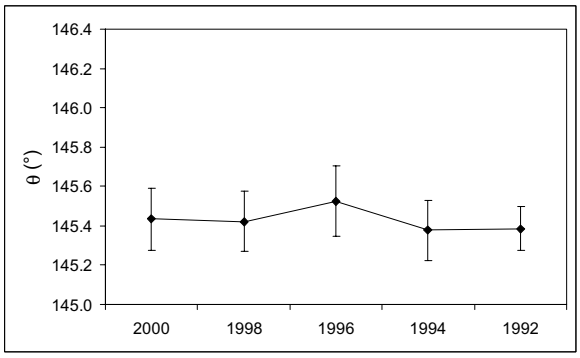
Envelhecimento	ν (cm^{-1})	T_f (°C)	θ (°)
2000: sem envelhecimento	1120,3 ± 0,4	1550 ± 57	145,4 ± 0,2
1998: 2 anos	1120,3 ± 0,4	1554 ± 55	145,4 ± 0,2
1996: 4 anos	1120,5 ± 0,4	1517 ± 65	145,6 ± 0,2
1994: 6 anos	1120,2 ± 0,4	1570 ± 55	145,4 ± 0,2
1992: 8 anos	1120,2 ± 0,3	1568 ± 40	145,4 ± 0,1



Posição do pico de 1120 cm^{-1}



Temperatura fictícia



Ângulo Si-O-Si

Figura 4.15. Gráficos da evolução dos parâmetros de caracterização estrutural durante o envelhecimento natural.

4.3.4 Observação a respeito da dispersão dos valores

Observa-se que os valores medidos de ν, e conseqüentemente os de T_f e θ, apresentaram elevada dispersão quando comparados com os valores medidos na literatura (28,40,81). Entre as possíveis causas estão:

- Parâmetros operacionais diferentes, a saber tamanho do feixe, espaçamento entre pontos de dados e número de varreduras. O espaçamento entre pontos de dados utilizado neste trabalho, 2 cm^{-1}, dentro da faixa de número de pontos utilizados em outros trabalhos, de 0,1 cm^{-1} (28) a 4 cm^{-1} (81). Já o diâmetro do feixe utilizado neste trabalho foi de 65 μm, correspondendo a uma área de 3300 μm^2; na literatura, o tamanho das áreas foi de no máximo 2400 μm^2 (15). Também o número de varredura escolhido neste trabalho foi bem menor - 32 varreduras - quando comparado com o dos outros trabalhos, de no mínimo 256 varreduras (28) até 4000 varreduras (40).
- Não homogeneidade da superfície vítrea ao longo do comprimento da fibra óptica. O resfriamento rápido da fibra óptica após o puxamento geralmente resulta em temperaturas fictícias elevadas na superfície vítrea, em torno de 1600°C (15,36,81). Porém, na faixa de 1400°C a 1600°C, onde a relaxação estrutural da sílica é muito rápida (na ordem de grandeza de segundos), pequenas variações na velocidade de resfriamento ao longo do comprimento da fibra óptica pode resultar em alguns trechos permanecerem um tempo suficiente (de alguns segundos) em temperaturas mais baixas o suficiente para atingir um novo equilíbrio estrutural.
- Baixo número de espectros escolhidos por condição de envelhecimento. Foram coletados espectros individuais em cinco corpos-de-prova diferentes, número que pode ser baixo diante da variação da relaxação estrutural ao longo da fibra óptica. Logo, pode se esperar uma redução na dispersão, aumentando o número de corpos-de-prova e de espectros coletados.
- Outro fator a considerar é que os espectros foram coletados nos corpos-de-prova do ensaio de flexão em dois pontos, ou seja, após o envelhecimento, a superfície vítrea foi ainda submetida a tensões elevadas (~ 5 a 6 GPa com 1 GPa/s) diferentes para cada corpo-de-prova.

4.3.5 Comparação entre as diversas condições de envelhecimento

Comparando o valores de θ da Tabela 4.10, Tabela 4.11 e Tabela 4.12, observa-se que apenas a fibra óptica não envelhecida do envelhecimento acelerado apresentou um ângulo Si-O-Si mais elevado - 145,8° - que o das demais condições de envelhecimento, que girou em torno de 145,5°. Independentemente do tipo de

envelhecimento acelerado – em água a 85°C e pH = 7 ou sob potência óptica elevada – a superfície vítrea da fibra óptica sofreu aumento de densidade similar, ficando com uma densidade superficial final próxima das fibras do envelhecimento natural.

4.4 Caracterização da morfologia da superfície vítrea

A caracterização da morfologia da superfície vítrea foi feita, quando os corpos-de-prova apresentavam curvatura permanente (ver Figura 4.1), tanto na superfície convexa, sob tensão, como na superfície côncava, sob compressão.

Antes de analisar e medir a rugosidade da superfície vítrea, as imagens obtidas por microscopia de força atômica foram corrigidas com filtros especiais. Segundo as informações obtidas no menu “help” do software WSxM, a função dos filtros aplicados foram as seguintes: Ao abrir a imagem, esta era automaticamente corrigida com o filtro “plane”, que ajusta a imagem a um plano, subtraindo-o da imagem. Esse filtro corrige defeitos de planicidade, resultante do fato da ponta nunca estar perfeitamente perpendicular à superfície varrida; conseqüentemente, a imagem aparece com um declive ou inclinação, que é eliminada com esse filtro. A segunda correção foi feita com o filtro “flatten”, que elimina ruidos de baixa freqüência presente na imagem e que resulta em desvios verticais entre as linhas, isto é, ao longo do eixo y (Figura 4.16).

Sem “flatten” Com “flatten”

Figura 4.16. Correção de imagem de AFM com o filtro “flatten”. Projeção ortogonal.

A terceira e última correção foi feita com o filtro “smoothing”, que elimina ruídos de alta freqüência na imagem, substituindo cada ponto da imagem $d_{x,y}$ pela média dos pontos vizinhos $d'_{x,y}$, conforme representação matricial da Equação 4.3. O efeito do filtro “smoothing” está mostrado na Figura 4.17.

$$\begin{bmatrix} d_{x-1,y-1} & d_{x-1,y} & d_{x-1,y+1} \\ d_{x,y-1} & d_{x,y} & d_{x,y+1} \\ d_{x+1,y-1} & d_{x+1,y} & d_{x+1,y+1} \end{bmatrix} \quad d'_{x,y} = \frac{1}{9} \cdot \left(\sum_{n=x-1}^{n=x+1} \sum_{m=y-1}^{m=y+1} d_{n,m} \right)$$

Equação 4.3

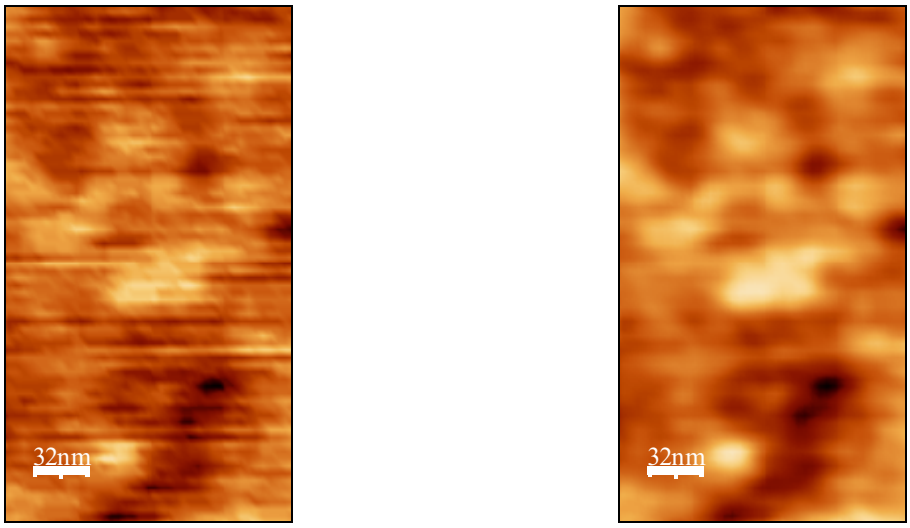
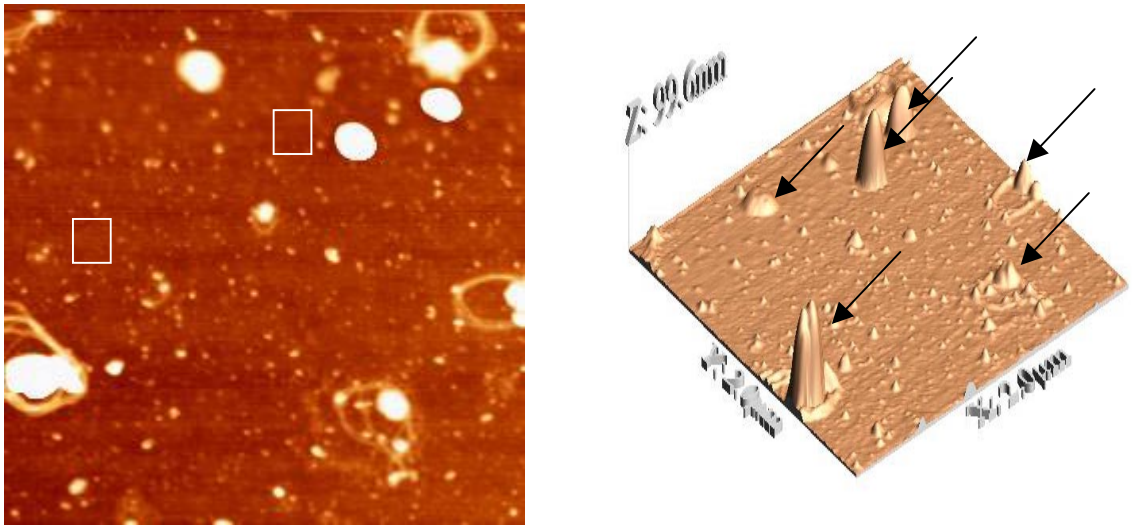


Figura 4.17. Correção de imagem de AFM com o filtro "smoothing". Vista de topo.

Para cada condição de envelhecimento, foram realizadas imagens de 3 a 5 áreas diferentes de 4 μm^2. Porém, a rugosidade da superfície vítrea foi caracterizada mediante um valor médio de RMS, obtido a partir de medições individuais de RMS em áreas menores, suficientemente livres de qualquer vestígio de revestimento. A razão disso estava no fato de que, mesmo após ataque com ácido sulfúrico a 190°C, sobraram porções das áreas de 4 μm^2 cobertas com restos do revestimento do tamanho de alguns nanômetros, interferindo nas medições da rugosidade da superfície vítrea (Figura 4.23).



Vista de topo Projeção ortogonal

Figura 4.18. Área de 2µm x 2µm da superfície vítrea. Pontos brancos na vista de topo e setas na projeção ortogonal = restos de revestimento; Quadrados brancos na vista de topo = local suficientemente livre de revestimento para medição da rugosidade.

O tamanho dessas áreas menores variou para cada imagem, sendo que foi escolhido o maior tamanho possível sem haver interferência de restos de revestimento na medição da rugosidade. O limite máximo passou a ser o tamanho a partir do qual havia aumento do valor de RMS com o aumento da área, indicando assim interferência de restos de revestimento na medição (Figura 4.24). A soma de todas essas áreas menores de medição de RMS variou de 0,07 μm^2 a 0,43 μm^2, conforme a condição de envelhecimento. Em alguns corpos-de-prova, foi extremamente difícil encontrar grande quantidade de áreas livres de qualquer resíduo de revestimento. A adesão do revestimento à superfície vítrea era tão elevada que o ataque com ácido dissolvia a maior parte do revestimento, com exceção da camada mais próxima do vidro, de alguns nanômetros de espessura. Essa mesma dificuldade foi enfrentada por outros pesquisadores que realizaram medidas de RMS na superfície vítrea de fibras ópticas (12,78).

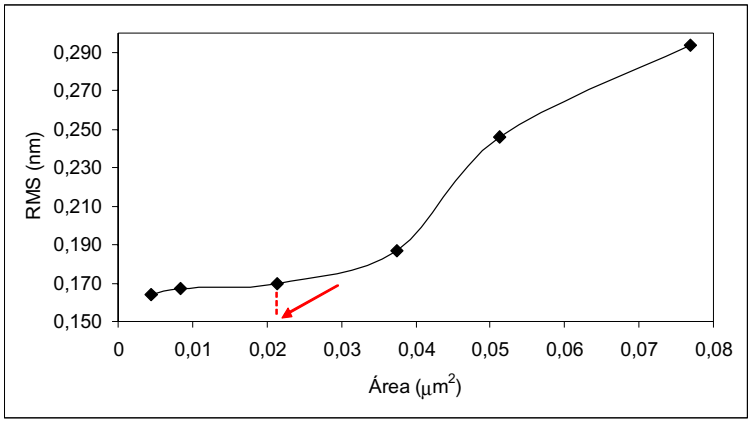
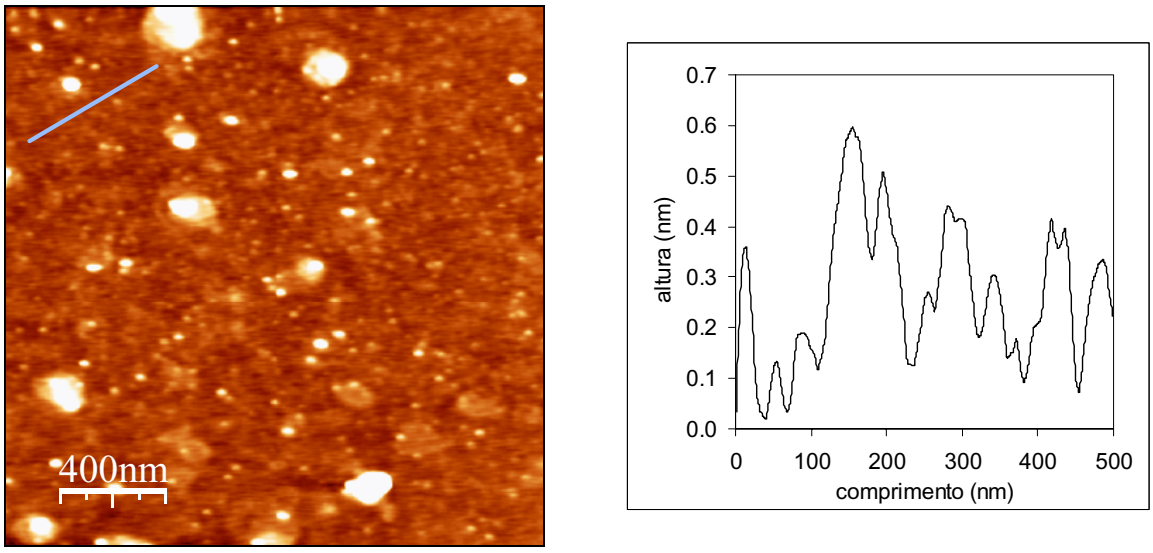


Figura 4.19. Efeito do aumento da área de análise sobre a medida de rugosidade. A seta indica o tamanho ideal de área para análise, sem interferência de restos de revestimento não dissolvido pelo ácido sulfúrico.

A análise da morfologia da superfície vítrea também inclui o levantamento do perfil da rugosidade superficial ao longo de linhas de 500 nm de comprimento, livre de resíduos de revestimento, permitindo assim medir a altura dos detalhes do relevo superficial (Figura 4.25).



(A) (B)

Figura 4.20. Perfil da rugosidade superficial (B) levantada ao longo da linha roxa em (A).

Os resultados da análise de rugosidade estão apresentados nas Figura 4.21, Figura 4.23 e Figura 4.25, nas quais o intervalo de 95% de confiança das medidas foi pequeno, sendo encoberto pelo tamanho dos pontos de dados.

4.4.1 Fibras ópticas após envelhecimento em água a 85°C e pH = 7

A Tabela 4.13 mostra os valores de RMS medidos, enquanto que a Figura 4.21 mostra esses mesmos valores em representação gráfica. Os valores em itálico na Tabela 4.13 correspondem aos valores com círculo rosa no gráfico da Figura 4.21. São valores que devem ser vistos com restrição, visto que nas imagens de AFM obtidas nas fibras envelhecidas com 7 dias sem curvatura (0,26 nm) e 25 dias sem curvatura (0,60 nm), não foi possível encontrar uma área, por menor que fosse, totalmente livre de algum resíduo de revestimento. Já nas imagens das fibras envelhecidas com 7 dias com curvatura, lado compressão (0,106 nm), as imagens corrigidas (filtradas) ainda apresentavam elevado ruído de elevada freqüência.

Desconsiderando os dados duvidosos, foi observada neste trabalho variação insignificante da rugosidade medida via RMS com o envelhecimento acelerado em água deionizada a 85°C por até 50 dias, com e sem curvatura. Resultado semelhante também foi observado por Frantz et al. (82) para duas de três amostras de fibras ópticas revestidas distintas e envelhecidas no mesmo meio por até 28 dias, sem tensão. Berguiga et al. (79,83) , também chegaram à conclusão semelhante após envelhecimento similar por até 1 ano; infelizmente, não foi mencionado se o envelhecimento foi feito com ou sem tensão aplicada. Porém, foram observados vários casos de envelhecimento em água deionizada a 85°C, por períodos de 14 dias a um mês, na qual a rugosidade aumentou consideravelmente (14,82,84). A variação da rugosidade, contudo, depende de cada fibra analisada (82), sendo que um fator que aparentemente tem grande influência é o tipo ou qualidade do revestimento (14,82), que é o meio que deve isolar a superfície vítrea do ambiente aquoso.

Tabela 4.13. Rugosidade superficial medida por RMS (R_q).

Tempo de envelhecimento	Sem curvatura		Com curvatura – lado sob compressão		Com curvatura – lado sob tração	
	RMS (nm)	Área (μm^2)	RMS (nm)	Área (μm^2)	RMS (nm)	Área (μm^2)
Sem envelhecimento	←		0,232 ± 0,004	0,35	→	
7 dias	*0,26 ± 0,01*	0,17	*0,106 ± 0,002*	0,13	0,158 ± 0,001	0,60
14 dias	0,196 ± 0,002	0,43	0,230 ± 0,002	0,13	0,144 ± 0,002	0,18
25 dias	*0,60 ± 0,01*	0,11	0,247 ± 0,003	0,15	0,214 ± 0,002	0,14
50 dias	0,207 ± 0,003	0,12	0,155 ± 0,001	0,16	0,217 ± 0,002	0,20

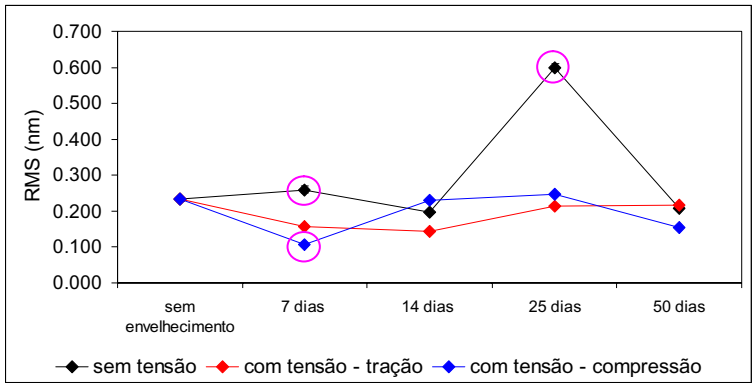


Figura 4.21. Representação gráfica da variação.

A Figura 4.22 compara o perfil de rugosidade típico para os casos de menor e maior valor de RMS considerados confiáveis – 14 dias com tensão, lado tração, e 25 com tensão, lado compressão, respectivamente. Observa-se que a altura máxima foi de 0,4 nm para o envelhecimento de 14 dias com curvatura, lado tração, o caso de menor RMS, enquanto foi de ~1nm para 25 dias com curvatura, lado compressão, o caso de maior RMS. Os valores encontrados na literatura são de 1,9 nm após 28 dias (82) e > 2 nm após 30 dias (14) em água deionizada a 85°C, sem

tensão; tratam-se porém das fibras ópticas que sofreram aumento de rugosidade com o envelhecimento.

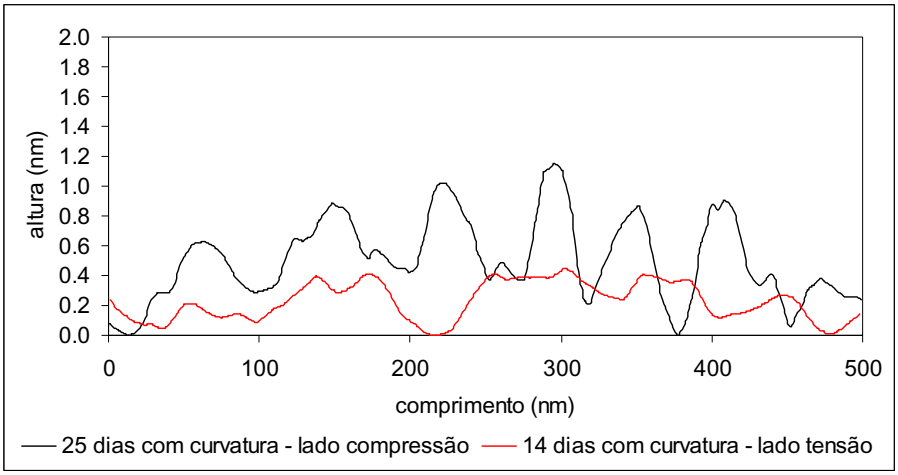


Figura 4.22. Análise do perfil da rugosidade.

4.4.2 Fibras ópticas após envelhecimento por potência óptica elevada

A Tabela 4.14 mostra os valores de RMS medidos, enquanto que a Figura 4.23 mostra esses mesmos valores em representação gráfica.

Novamente observou-se, para a maioria das condições de envelhecimento, estabilidade da rugosidade. Os valores de RMS, na faixa de 0,100 nm a 0,250 nm, estão abaixo dos valores da literatura, sendo que a discussão de 4.3.1 também se aplica a este caso. A exceção ficou com o envelhecimento com potência óptica elevada sem curvatura, quando o valor de RMS saltou para 0,367 nm. Este valor está mais próximo dos valores achados por Berguiga et al. (79), de 0,3 nm a 0,8 nm.

Tabela 4.14. Rugosidade superficial medida por RMS (R_q).

Tempo de envelhecimento	Sem curvatura		Com curvatura – lado sob compressão		Com curvatura – lado sob tração	
	RMS (nm)	Área (μm^2)	RMS (nm)	Área (μm^2)	RMS (nm)	Área (μm^2)
Sem envelhecimento	←		0,232 ± 0,004	0,35	→	
2,8 W 14 dias	0,367 ± 0,005	0,07	0,225 ± 0,002	0,23	0,183 ± 0,003	0,74
Água 85°C 14 dias	0,196 ± 0,002	0,43	0,230 ± 0,002	0,13	0,144 ± 0,002	0,18

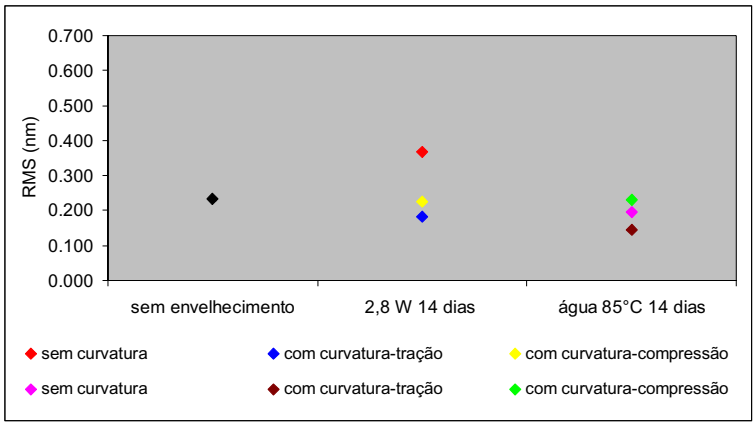


Figura 4.23. Representação gráfica da variação.

O perfil de rugosidade típico variou bastante entre a superfície de RMS menor - envelhecimento em água deionizada a 85°C por 14 dias, com curvatura, lado tração - e o de RMS maior - envelhecimento com potência óptica elevada por 14 dias sem curvatura, discutido acima (Figura 4.24). Com baixo RMS, a altura máxima foi de 0,4 nm, enquanto com RMS alto, foi de 1,6 nm, comparável ao valor de 1,9 nm achado por Frantz et al. (82) para uma fibra que apresentou aumento de rugosidade após envelhecimento em água deionizada a 85°C, por 28 dias, sem tensão.

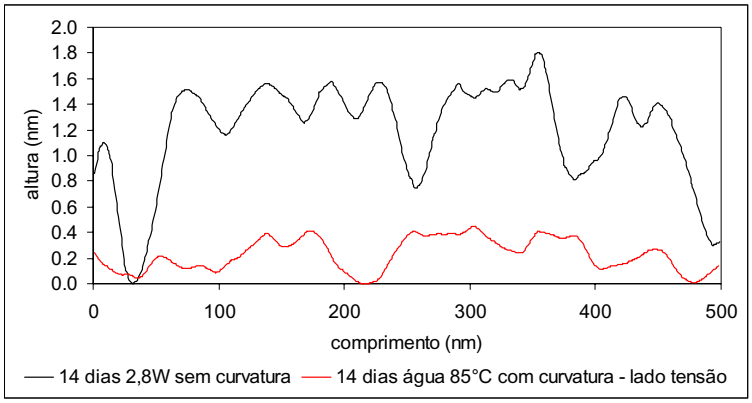


Figura 4.24. Análise do perfil da rugosidade.

4.4.3 Fibras ópticas envelhecidas naturalmente

A Tabela 4.15 mostra os valores de RMS medidos, enquanto que a Figura 4.25 mostra esses mesmos valores em representação gráfica.

Também neste caso a rugosidade variou na faixa de 0,100 nm a 0,250 nm, com o mínimo - 0,119 nm - para 2 anos de envelhecimento natural e o máximo – 0,224 nm - para 4 anos. O perfil da rugosidade típico para esses dois extremos está mostrado na Figura 4.26.

Na literatura consultada, não constam valores de RMS para fibras envelhecidas naturalmente, apenas de altura ou profundidade da rugosidade (13). Nesta referência, a variação da rugosidade dependeu menos do tempo e mais da condição de envelhecimento: fibras ópticas em cabos aéreos, em cabos enterrados, em caixas de emenda, expostas a ambientes agressivos etc. Para fibras ópticas envelhecidas em um cabo óptico estocado sem proteção em ambiente descoberto, envelhecimento similar ao sofrido pelas fibras ópticas do envelhecimento natural desse trabalho, a profundidade da rugosidade saltou de 1,4 nm, sem envelhecimento, para 59 nm após 5 anos de exposição. No presente trabalho, a profundidade máxima foi verificada após 4 anos, de apenas 0,8 nm, conforme pode ser visto na Figura 4.26. Uma das razões certamente é a diferença no ambiente de exposição, com temperatura e umidade distintas para as fibras desse estudo e da referência. Outra é a forma de tratamento das imagens das quais são retirados os dados de rugosidade, conforme explicado adiante.

Tabela 4.15. Rugosidade superficial medida por RMS (R_q).

Tempo de envelhecimento	Sem curvatura	
	RMS (nm)	Área (μm^2)
2000: sem envelhecimento	0,156 ± 0,001	0,17
1998: 2 anos	0,119 ± 0,004	0,05
1996: 4 anos	0,224 ± 0,002	0,21
1994: 6 anos	0,191 ± 0,002	0,30
1992: 8 anos	0,198 ± 0,002	0,23

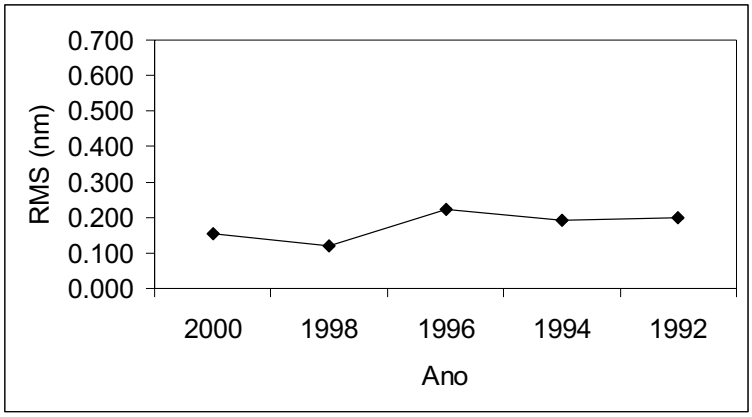


Figura 4.25. Representação gráfica da variação.

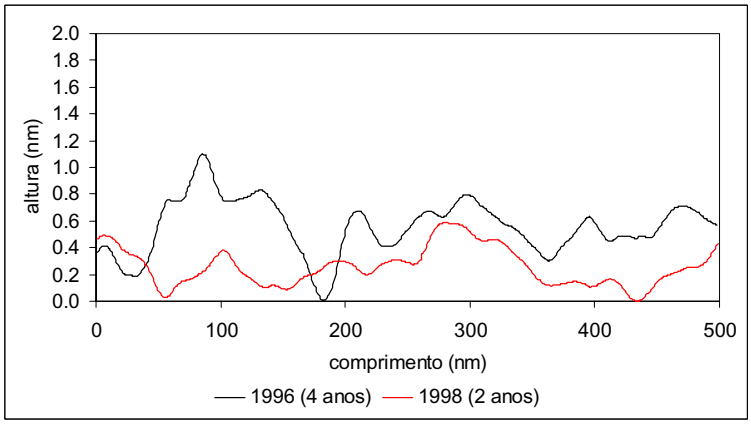


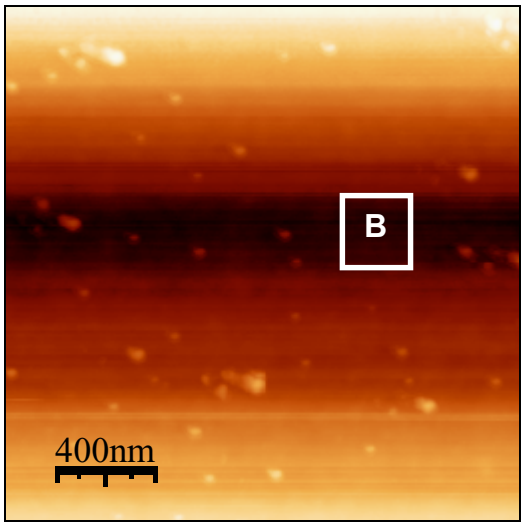
Figura 4.26. Análise do perfil da rugosidade.

4.4.4 Comentários a respeito dos valores de RMS

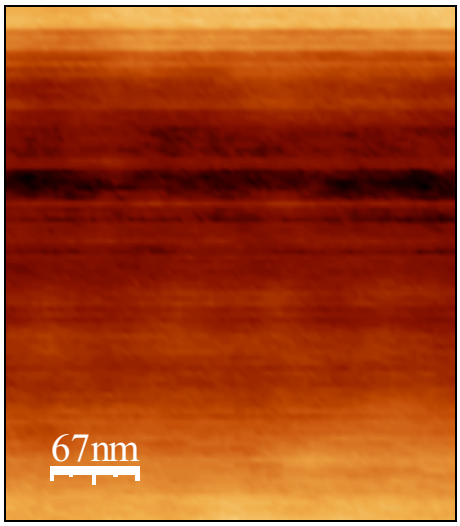
Os valores obtidos neste trabalho variaram em relação aos valores encontrados na literatura (12,13,82,84). O valor de RMS da superfície vítrea da fibra sem envelhecimento artificial após ataque com ácido sulfúrico a 190°C (0,232 nm; ver Tabela 4.13 e Tabela 4.14) ficou abaixo dos valores de uma superfície semelhante encontrados na literatura (0,3 nm a 0,6 nm em (12), ~0,5 nm em (79,84)). Para as fibras do envelhecimento acelerado em água deionizada a 85°C, a diferença no valor de RMS aumenta mais ainda: no presente trabalho, os valores variaram na faixa de 0,1 nm a 0,250 nm, com exceção de duas medidas, 0,260 nm e 0,60 nm do envelhecimento de 7 e 25 dias em água a 85°C e pH = 7 sem curvatura, respectivamente. Como dito anteriormente, esses valores devem ser vistos com reserva, pois sofrem da influência de resíduos de revestimento na superfície vítrea. Na literatura, os valores variaram de 0,3 nm a 0,8 nm para períodos de envelhecimento acelerado em água deionizada a 85°C de 3 a 12 meses (79), e em (84) ficaram acima de 1 nm para períodos de envelhecimento variando de 4 a 14 dias.

Quanto ao valor da altura das irregularidades, na faixa de 0,4 nm a 1,6 nm (Figura 4.22, Figura 4.24 e Figura 4.26), tanto para o envelhecimento acelerado como no envelhecimento natural, estes também ficaram abaixo dos valores da literatura. Para o envelhecimento acelerado em água deionizada a 85°C por 28 dias, a altura máxima foi de 1,9 nm (82). Para uma fibra envelhecida naturalmente em condições similares às fibras do envelhecimento natural deste trabalho (envelhecimento em cabos bobinados estocados em ambiente não protegido), a altura máxima da rugosidade saltou de 1,4 nm na condição não envelhecida para 59 nm após 5 anos (13).

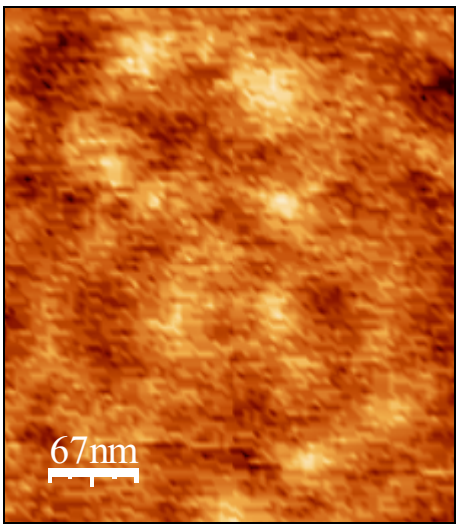
Fora a diferença que existe entre fibras ópticas revestidas de origem distintas, a razão para essa diferença está nas correções com filtros (“plane”, “flatten” e “smoothing”) das imagens feitas neste trabalho e que ou não foram feitas (13,14) ou não foram mencionadas pelos autores dos diversos trabalhos (79,82,84). Essas correções afetam o valor de RMS. A Figura 4.27 ilustra o efeito das correções na medida da rugosidade para uma das figuras de topo feitas neste trabalho.



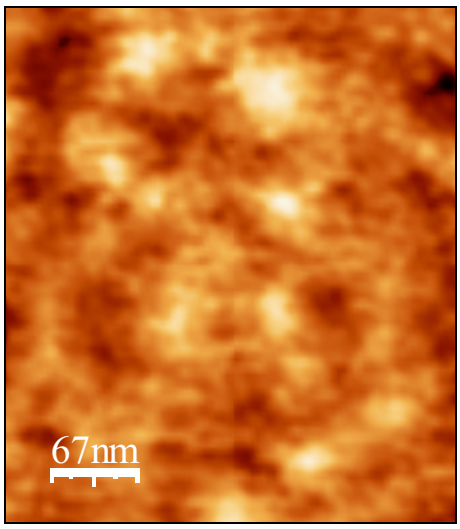
(A) imagem original, com correção "plane"



(B) Região B em (A), livre de resíduos de revestimento – RMS: 0,948 nm



(C) Imagem de (B) após "flatten" – RMS: 0,112 nm



(D) Imagem de (C) após "smoothing" – RMS: 0,091 nm

Figura 4.27. Efeito das correções na medida de RMS. Vista de topo.

Outro ponto relevante que pode explicar a diferença é a presença de resíduos de revestimento na superfície vítrea após o ataque com ácido sulfúrico a 190°C. Foi visto neste trabalho que é muito importante fazer as medidas de rugosidade em uma área limitada, livre de qualquer resíduo (Figura 4.19). Poucos autores mencionam a preocupação com o efeito dos resíduos na medição dos valores dos parâmetros de rugosidade (12,79). Sendo assim, não está claro se nos demais trabalhos (13,14,82,84) a medida de RMS foi afetada ou não por resíduos de revestimento, devendo por isso ser vista com cautela.

4.5 Caracterização da composição química da superfície vítrea

A caracterização da composição química da superfície vítrea foi feita, quando os corpos-de-prova apresentavam curvatura permanente (ver Figura 4.1), tanto na superfície convexa, sob tensão, como na superfície côncava, sob compressão.

Interessante notar que para a condição de envelhecimento com potência óptica elevada sem curvatura, os corpos-de-prova destinados para caracterização da composição química apresentaram leve curvatura (Figura 4.1 e Tabela 4.6), o que possibilitou coletar espectros de IV de absorção tanto no lado sob tração como sob compressão. Nos corpos-de-prova da mesma condição de envelhecimento destinados à análise de AFM, entretanto, a curvatura era difícil de se visualizar, tornando-se impossível distinguir entre o lado sob tração e o sob compressão, razão pela qual em 4.4.2 apresentou-se, para o envelhecimento com potência óptica elevada sem curvatura, os valores de RMS sem distinção entre com tensão e com compressão.

Os resultados da análise química da superfície vítrea por FTIR são apresentados em 4.5.1, 4.5.2 e 4.5.3 de forma qualitativa, através de tabelas de três colunas (Tabela 4.17, Tabela 4.18, Tabela 4.19, Tabela 4.20, Tabela 4.21, Tabela 4.22). Na primeira coluna está, para cada condição de envelhecimento, um gráfico com os cinco espectros de IV de absorção originais sobrepostos, cada um com uma cor diferente para melhor contraste. Note que a escala das ordenadas (eixo-y) está normalizada em relação ao pico de altura mais elevada, tomada igual a 1. Nas segunda e terceira colunas estão, para a mesma condição de envelhecimento, gráficos com espectros individuais selecionados, nos quais pode ser observado o resultado da deconvolução dos espectros. Para a melhor compreensão dos espectros dessas duas colunas, utilizou-se a convenção de símbolos e cores da Tabela 4.16 (A convenção só vale para a segunda e terceira coluna, não para a primeira!).

A posição da absorção máxima dos picos individuais revelados pela deconvolução estão mostrados no APÊNDICE IV.

Pode ser visto em Tabela 4.17, Tabela 4.18, Tabela 4.19, Tabela 4.20, Tabela 4.21 e Tabela 4.22 que em todos os espectros registrou-se a presença de picos associados à presença de água quimicamente absorvida (Pico de 3640 cm^{-1}), bem como picos de água fisicamente adsorvidos (os picos de 3450 cm^{-1}, 3400 cm^{-1} e

3250 cm^{-1}). O pico de 3640 cm^{-1} foi assim designado, pois é assim que ele se apresenta na maioria dos espectros. Porém, como pode ser visto na Tabela 2.3, nessa posição não existe um pico identificado. O pico revelado em 3640cm^{-1} pela deconvolução é na verdade um envoltório composto dos diversos picos da água quimicamente absorvida, na faixa de 3500 cm^{-1} a 3700 cm^{-1}, listados na Tabela 2.3. Em alguns espectros a deconvolução realizada logrou inclusive separar esses picos, em vez de apresentar um único pico em torno de 3640cm^{-1}.

O pico de 3400 cm^{-1} é interpretado como composto de dois componentes, em 3225 cm^{-1} e 3425 cm^{-1} (Tabela 2.2 e (23)), próximos aos picos de 3250 cm^{-1} e 3450 cm^{-1} observados neste trabalho, respectivamente. Em (22) os componentes estão em 3400 cm^{-1} e 3200 cm^{-1}. Fica então a dúvida se a presença de água fisicamente adsorvida na sílica deve ser analisada através de um único pico em 3400 cm^{-1} ou através dos dois picos em 3250 cm^{-1} e 3450 cm^{-1}. Resolveu-se analisar através dos três picos, pela seguinte razão: Embora tenha sido verificada a presença do par 3450cm^{-1}/3250cm^{-1} em vários espectros, também foi observada a presença do par de picos 3400cm^{-1}/3250cm^{-1}. Ou seja, o pico de 3250 cm^{-1} aparenta ser um pico independente e não um mero componente do pico de 3400 cm^{-1}. O par de picos 3450cm^{-1}/3250cm^{-1} predominou nos espectros de envelhecimento acelerado em água a 85°C e pH = 7 e de envelhecimento natural, enquanto que o par 3400cm^{-1}/3250cm^{-1} predominou nos espectros de envelhecimento acelerado com potência óptica elevada.

O pico de 3100 cm^{-1}, quando presente, apareceu na faixa indicada na Tabela 4.16. Este pico não é mencionado em trabalhos de espectroscopia de infravermelho de sílica pura (20,22,23). Porém, espectros de infravermelho de absorção de vidros com elevado teor de silício apresentaram um pico em 3143 cm^{-1} em (21), atribuído à água molecular no vidro. Logo, é provável esse pico ser devido à adsorção física de água molecular.

Em alguns espectros foi verificada a presença de um pico na faixa de 3300 cm^{-1} a 3350 cm^{-1}. No caso das fibras do envelhecimento natural, trata-se provavelmente de um pico que envolve dois componentes em 3450 cm^{-1} e 3250 cm^{-1}, pois em três de quatro espectros onde aquele pico aparece, esses dois não aparecem e vice-versa (ver Tabela IV.6 em APÊNDICE IV). No caso das fibras do envelhecimento acelerado com potência óptica elevada, o aparecimento do pico está

associado ao deslocamento do par de picos de 3400cm^{-1}/3250cm^{-1} para a 3450cm^{-1}/3305cm^{-1} ou 3450cm^{-1}/3311cm^{-1} (Tabela IV.4 e Tabela IV.5 em APÊNDICE IV). No caso do envelhecimento acelerado em água a 85°C e pH = 7, o pico tanto pode ser um pico envoltório de dois componentes em 3450 cm^{-1} e 3250 cm^{-1} (um espectro para a condição de 14 dias sem curvatura (Tabela IV.1 em APÊNDICE IV) e outro para a condição de 50 dias com curvatura, lado da tensão (Tabela IV.2 em APÊNDICE IV), como pode ser um deslocamento do pico de 3250 cm^{-1} para um número de onda maior devido à variação estrutural (ver discussão abaixo; um espectro de 14 dias sem curvatura (Tabela IV.1 em APÊNDICE IV) e outro para a condição de 7 dias com curvatura, lado da compressão (Tabela IV.3 em APÊNDICE IV). Para a condição sem envelhecimento do envelhecimento acelerado, o pico observado em um dos espectros também é um envoltório de dois componentes em 3450 cm^{-1} e 3250 cm^{-1} (Tabela IV.1 a Tabela IV.5 em APÊNDICE IV). Logo, o pico na faixa de 3300 cm^{-1} a 3350 cm^{-1} deve ser atribuído à adsorção física de água molecular.

O pico de 3850cm^{-1}, quando aparece, aparece muito fraco nos espectros das fibras ópticas do envelhecimento acelerado em água a 85°C e pH = 7 e do envelhecimento natural. Por isso, a deconvolução desses espectros foi feita na faixa de 3000 cm^{-1} a 3800 cm^{-1}, ignorando-se contribuição do pico de 3850cm^{-1}. Porém, este é bastante pronunciado nos espectros do envelhecimento com potência óptica elevada, aparecendo na faixa de 3860 cm^{-1} a 3880cm^{-1}. Interessante notar que nessa condição de envelhecimento, predomina a água quimicamente absorvida, como pode ser visto pela altura do pico de 3640 cm^{-1} em todos os espectros desse envelhecimento. Logo, o pico de 3850cm^{-1} deve estar associado à presença da água quimicamente absorvida, reforçando a interpretação de tratar-se de um pico de combinação vários modos de vibração de ≡Si-OH (20,22,23,25), conforme visto na Tabela 2.3.

Alguns picos ficaram em posição fora das faixas definidas na Tabela 4.16, em posição intermediária entre elas, ficando a dúvida a que tipo de pico atribuir, por exemplo, se à família de picos de água quimicamente absorvida ou fisicamente adsorvida. Quando isto ocorreu, o pico nos gráficos aparece tracejado na cor de um dos picos vizinhos (ver exemplos em Tabela 4.17 e Tabela 4.22); nas tabelas da

posição da absorção máxima (ver APÊNDICE IV), valor da posição do pico fica em posição intermediária entre as colunas vizinhas.

A razão para a elevada dispersão da posição dos picos observada na Tabela 4.16 quando comparado com os intervalos de dispersão encontrados na literatura, na faixa de ± 10 cm^{-1} (22,23), deve ser entendida como resultado dos diferentes arranjos dos grupos –OH, variando desde ligações lineares e fortes até curvas e fracas, além das distorções estruturais da matriz vítrea que resultaram em interações entre os diversos grupos –OH (20,25) já mencionado em 3.6. Além disso, neste trabalho, cada espectro foi coletado em um local diferente ao longo de uma mesma fibra óptica, ampliando assim essa variação estrutural. Espectros de locais diferentes apresentam não só dispersão da posição dos picos, mas também diferenças de intensidade de absorção, tal como observado neste trabalho, devido a pequenas diferenças no comprimento do caminho percorrido pela radiação IV (23).

Tabela 4.16. Convenção de cores e símbolos usados na segunda e terceira coluna das tabelas de 4.5.1, 4.5.2 e 4.5.3.

Símbolo/cor	Explicação
_____	Pico de 3850 cm^{-1} (presente de 3860 cm^{-1} a 3880 cm^{-1})
_____	Pico de 3640 cm^{-1} (Picos presentes entre 3500 cm^{-1} e 3700 cm^{-1})
_____	Pico de 3450 cm^{-1} (presente de 3425 cm^{-1} a 3480 cm^{-1})
_____	Pico de 3400 cm^{-1} (presente de 3370 cm^{-1} a 3425 cm^{-1})
_____	Pico entre 3300 cm^{-1} a 3350 cm^{-1}
_____	Pico de 3250 cm^{-1} (presente de 3200 cm^{-1} a 3300 cm^{-1})
_____	Pico de 3100 cm^{-1} (presente de 3050 cm^{-1} a 3150 cm^{-1})
_____	Espectro soma (soma dos espectros dos picos individuais)
●●●●●●	Espectro original, obtido a partir dos pontos de dados coletados

Para cada condição de envelhecimento, escolheram-se os dois espectros mais diferentes entre si para apresentação gráfica dos resultados da deconvolução. Houve porém casos onde a aparência de todos os cinco espectros era bem semelhante, com resultados idênticos de deconvolução, apresentando-se então para apenas um dos espectros.

4.5.1 Fibras ópticas após envelhecimento em água a 85°C e pH = 7

Na Tabela 4.17 pode ser visto que, partindo de uma condição onde a relação de concentração entre água absorvida (dissolvida) e água molecular foi tal que a superfície vítrea continha mais água absorvida do que água molecular livre ou ligada, esta relação não se alterou significativamente até 7 dias de envelhecimento sem curvatura. De 7 dias adiante, porém, a relação se inverteu, predominando, na superfície vítrea, a água molecular sobre a água absorvida até 50 dias de envelhecimento, sem curvatura.

No envelhecimento com curvatura, partindo da mesma condição inicial do envelhecimento sem curvatura, a relação de concentração entre água absorvida e molecular já mostrou tendência a se inverter com 7 dias de envelhecimento, no lado sob tensão (Tabela 4.18), e com 14 dias, no laço sob compressão (Tabela 4.19). Para ambos estados de tensão, a concentração de água molecular superficial atingiu um máximo em 25 dias de envelhecimento, quando então foi observada, com 50 dias de envelhecimento, uma nova tendência de reversão da relação de concentração entre água absorvida e molecular, desta vez em direção oposta, ou seja, a concentração de água absorvida voltou a crescer em relação á água molecular. Qualitativamente falando, não foi observada muita diferença entre o lado sob tração e sob compressão, com exceção do início do processo de aumento de concentração da água molecular – 7 dias no lado sob tração e 14 dias sob compressão, conforme visto anteriormente.

Tabela 4.17. Envelhecimento sem curvatura - evolução da composição química superficial.

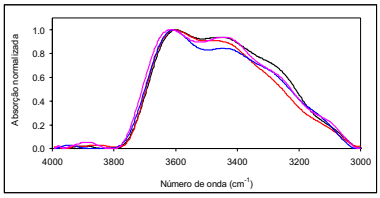
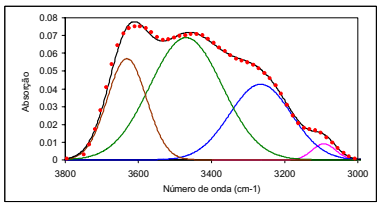
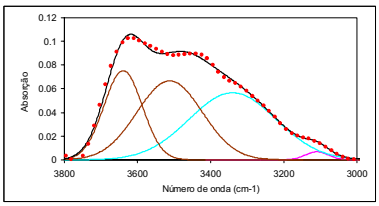
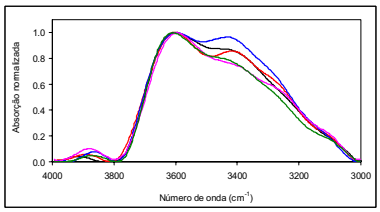
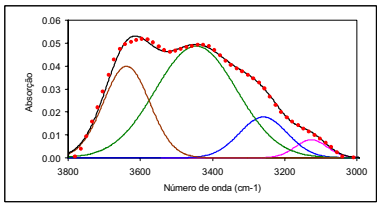
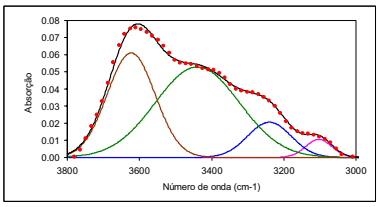
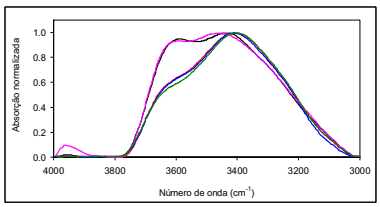
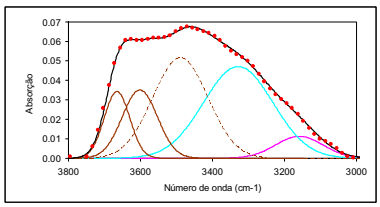
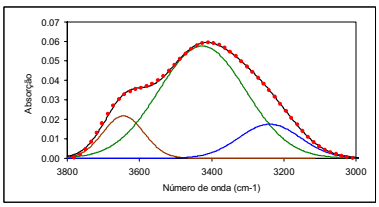
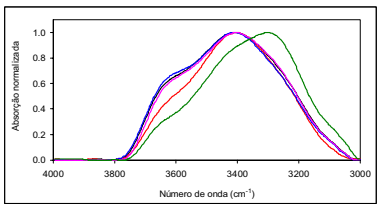
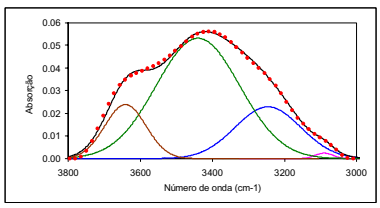
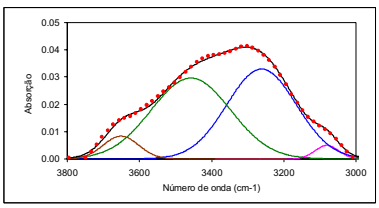
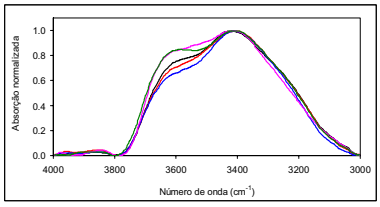
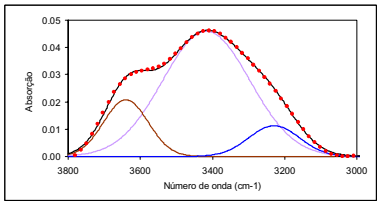
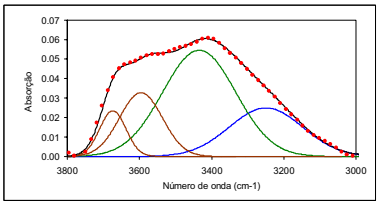
Espectros coletados	Resultado da deconvolução	
Sem envelhecimento		
		
7 dias		
		
14 dias		
		
25 dias		
		
50 dias		
		

Tabela 4.18. Envelhecimento com curvatura, lado tração - evolução da composição química superficial.

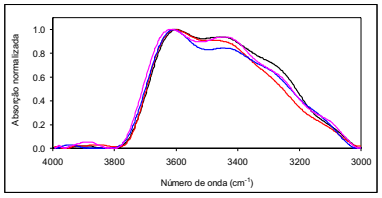
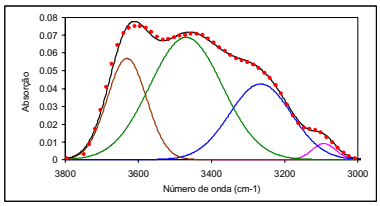
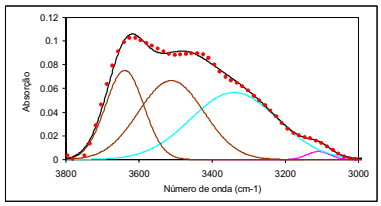
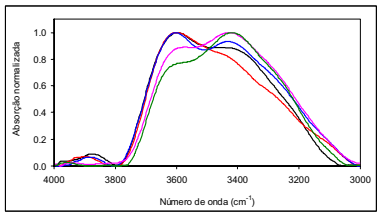
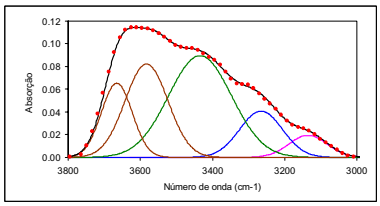
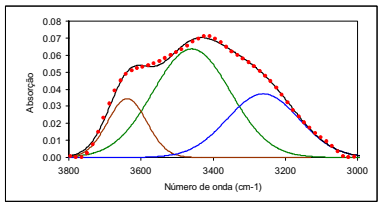
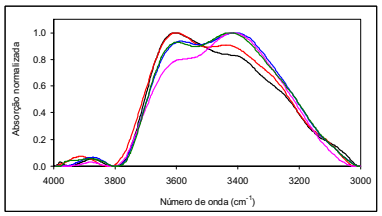
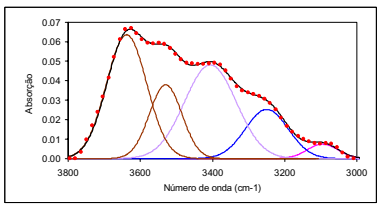
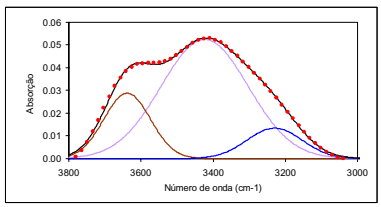
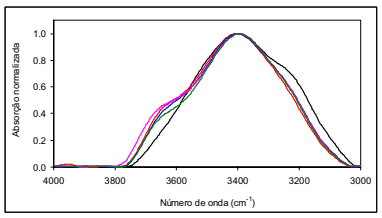
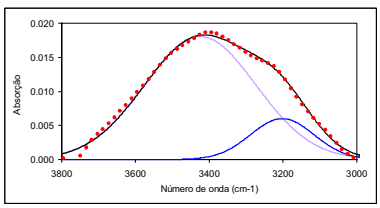
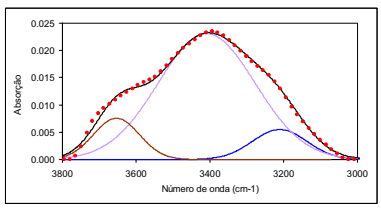
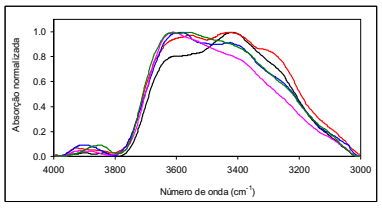
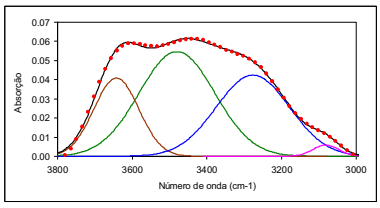
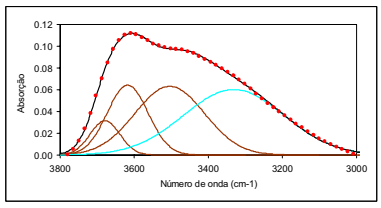
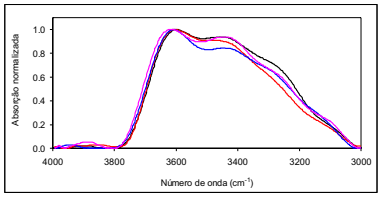
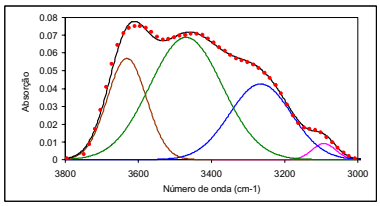
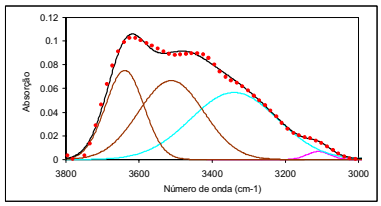
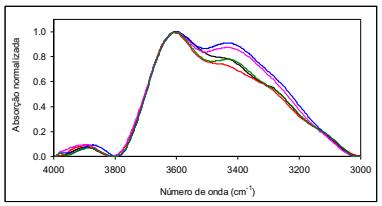
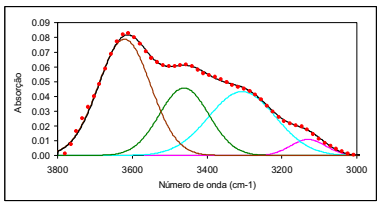
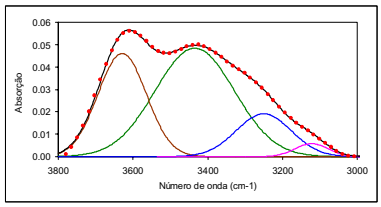
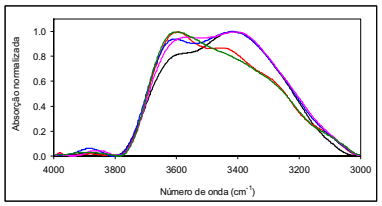
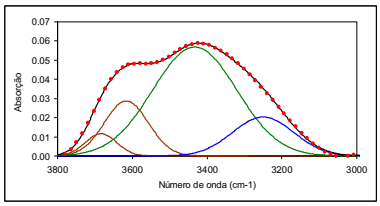
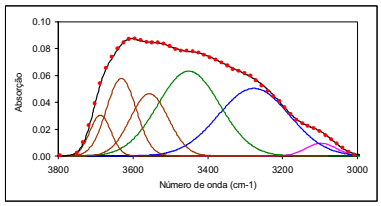
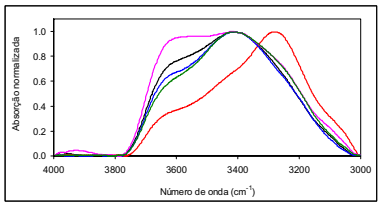
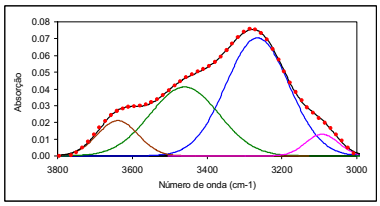
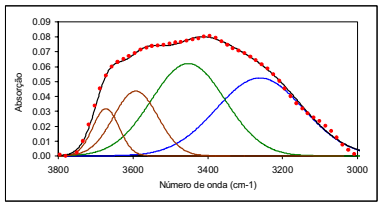
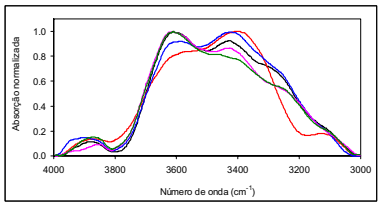
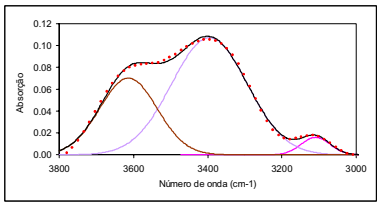
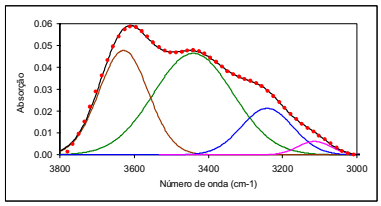
Espectros coletados	Resultado da deconvolução	
Sem envelhecimento		
		
7 dias		
		
14 dias		
		
25 dias		
		
50 dias		
		

Tabela 4.19. Envelhecimento com curvatura, lado compressão - evolução da composição química superficial.

Espectros coletados	Resultado da deconvolução	
Sem envelhecimento		
		
7 dias		
		
14 dias		
		
25 dias		
		
50 dias		
		

4.5.2 Fibras ópticas após envelhecimento por potência óptica elevada

Devido à quantidade de gráficos e para auxiliar na visualização dos mesmos, estes são apresentados em duas tabelas, uma para o envelhecimento sem curvatura (Tabela 4.20) e outro com curvatura (Tabela 4.21). Em ambos os casos, comparam-se os resultados obtidos com o envelhecimento por potência óptica elevada durante 14 dias com o envelhecimento de duração correspondente em água a 85°C e pH = 7.

Partindo da mesma relação de concentração entre água absorvida (dissolvida) e água molecular para a condição sem envelhecimento das fibras ópticas envelhecidas em água a 85°C e pH = 7, as fibras após 14 dias envelhecidas com potência óptica elevada apresentaram aumento de concentração de água dissolvida. Isso foi observado tanto pelo aumento da altura relativa do pico de 3640 cm^{-1}, bem como pelo aparecimento do pico de 3850 cm^{-1}.

Comparando o lado da tração sem curvatura e com curvatura, a relação de concentração entre água absorvida (dissolvida) e água molecular foi maior para o envelhecimento com curvatura do que sem curvatura. Sem curvatura, embora houvesse crescimento da altura relativa do pico de 3640 cm^{-1} e o aparecimento do pico de 3850 cm^{-1}, ainda se observou um pico saliente da água molecular. Já com o envelhecimento com curvatura, o pico da água molecular decresceu significativamente em relação ao envelhecimento sem curvatura e à condição sem envelhecimento.

Comparando o lado compressão sem e com curvatura, ambos são similares: elevada relação de concentração entre água absorvida (dissolvida) e água molecular, com um aumento considerável da altura do pico de 3850 cm^{-1}. Este, aliás, foi mais elevado no lado sob compressão do que no lado da tração, tanto sem e com curvatura.

Comparando o envelhecimento com potência óptica elevada sem curvatura com o envelhecimento em água a 85°C e pH = 7 sem curvatura, o primeiro resultou em aumento da concentração de água absorvida (Tabela 4.20), embora manteve ainda uma quantidade de água molecular apreciável. O envelhecimento em água a 85°C e pH = 7 apresentou elevada concentração de água molecular.

Comparando o envelhecimento com potência óptica elevada com curvatura com o envelhecimento em água a 85°C e pH = 7 com curvatura (Tabela 4.21), o

primeiro resultou em aumento da concentração de água absorvida, com redução drástica na concentração de água molecular. Já no envelhecimento com água, a tendência foi em sentido contrário, começando a aumentar a concentração superficial de água molecular.

Como foi visto em 3.1.3, no envelhecimento com potência óptica elevada, o sinal de elevada potência óptica ou trafega no núcleo ao longo de toda a fibra óptica, pouco afetando a superfície vítrea, como é o caso do envelhecimento sem curvatura, ou escapa quase todo na primeira volta, caindo de intensidade o sinal que trafega na fibra restante. Sendo assim, o sinal de elevada potência óptica pouco afeta a superfície vítrea e as características químicas, bem como as demais vistas anteriormente (mecânicas, estruturais e morfológicas). As diferenças observadas nestas características entre as fibras envelhecidas em água e com “potência óptica elevada” devem ser na verdade estudadas em função da presença e ausência do meio aquoso de envelhecimento e em função da presença e ausência de tensão devido à curvatura.

Tabela 4.20. Envelhecimento com potência óptica elevada vs. envelhecimento em água a 85°C e pH = 7, sem curvatura – evolução da composição química superficial.

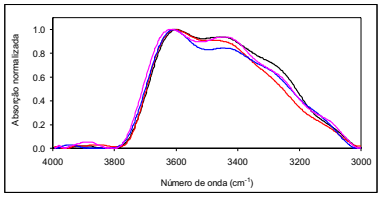
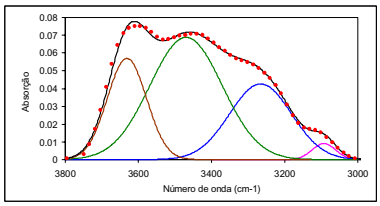
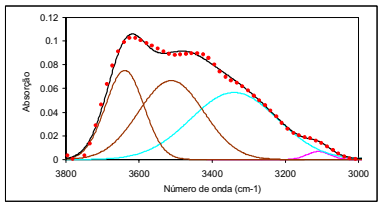
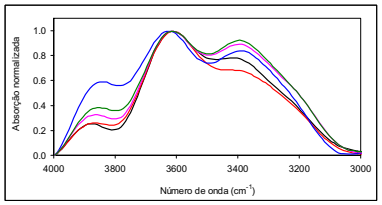
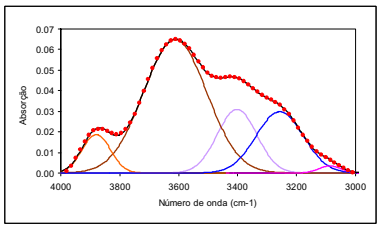
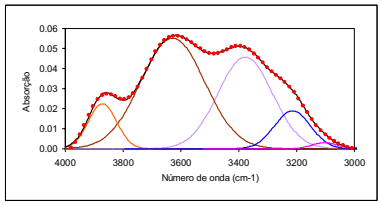
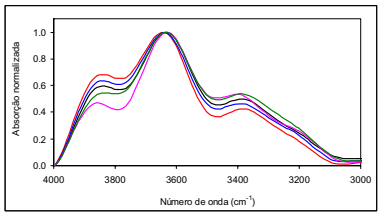
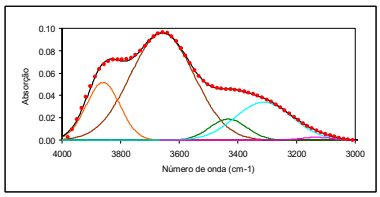
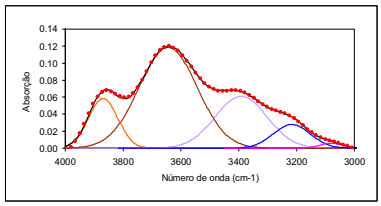
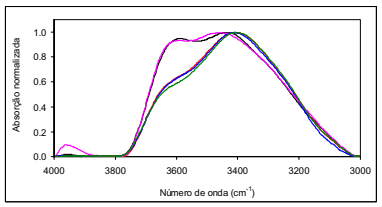
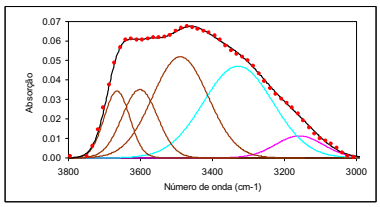
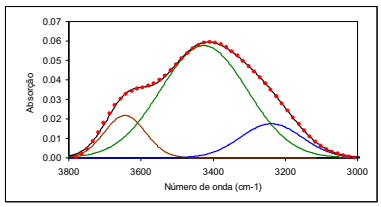
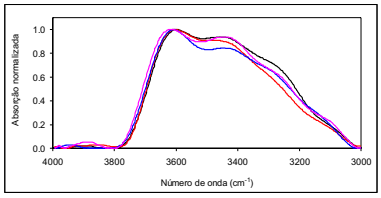
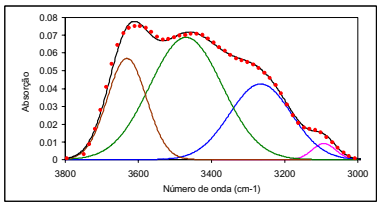
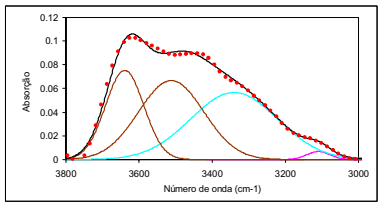
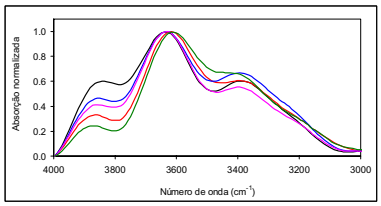
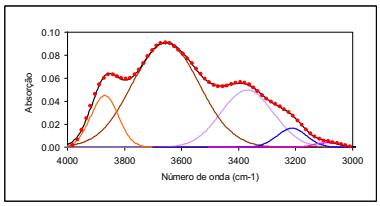
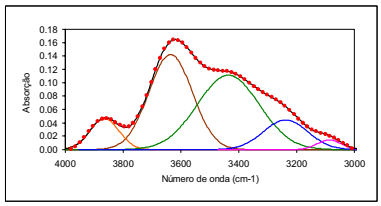
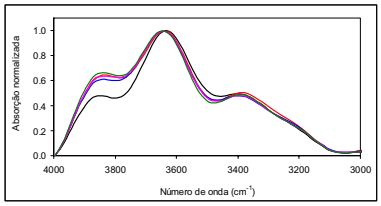
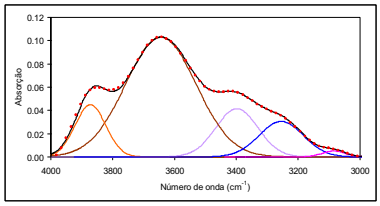
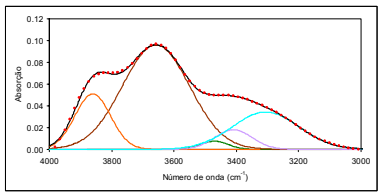
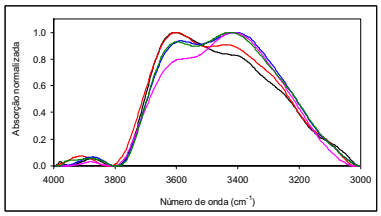
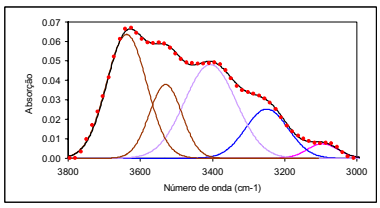
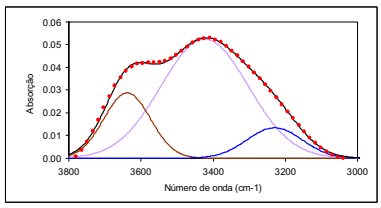
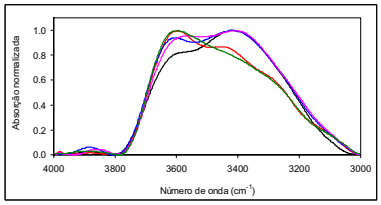
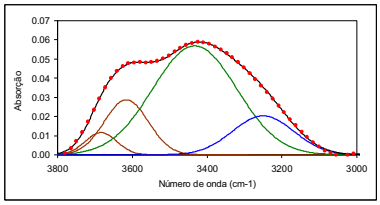
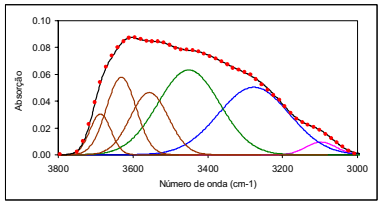
Espectros coletados	Resultado da deconvolução	
Sem envelhecimento		
		
2,8 W – lado tração		
		
2,8 W – lado compressão		
		
Água 85°C e pH = 7		
		

Tabela 4.21. Envelhecimento com potência óptica elevada vs. envelhecimento em água a 85°C e pH = 7, com curvatura – evolução da composição química superficial.

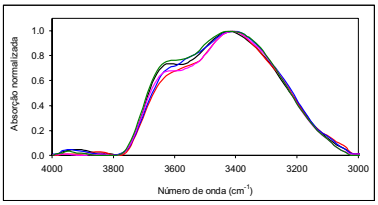
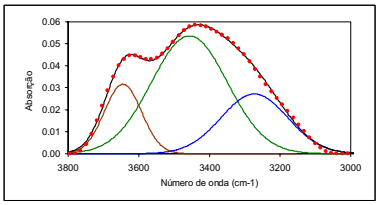
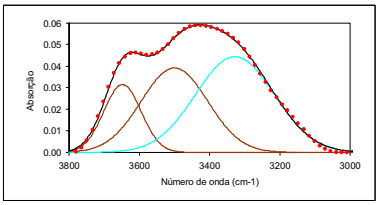
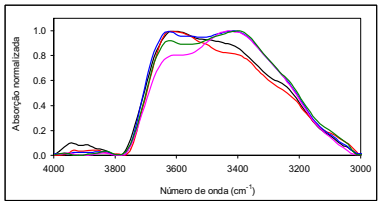
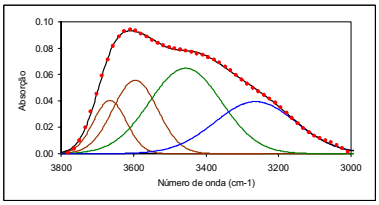
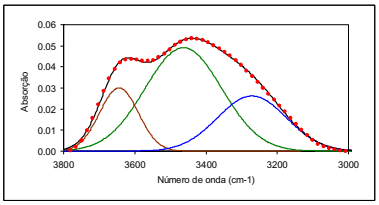
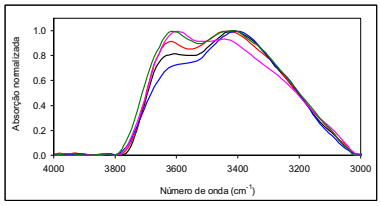
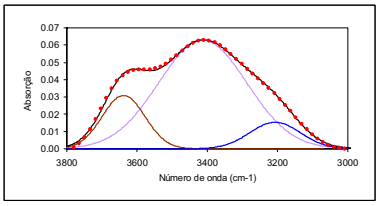
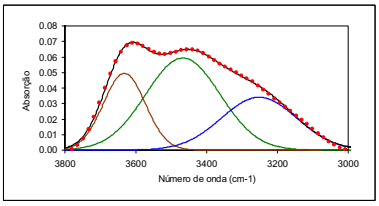
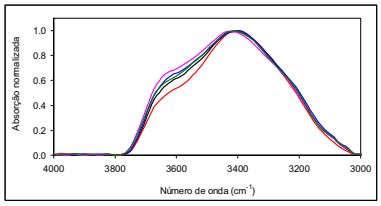
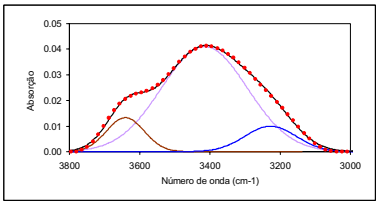
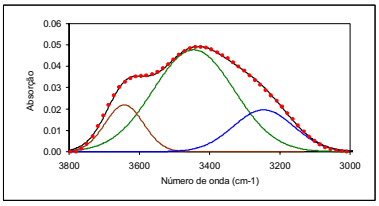
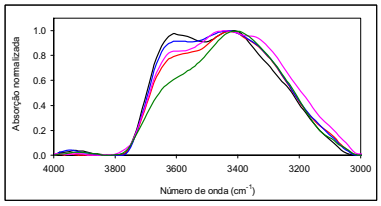
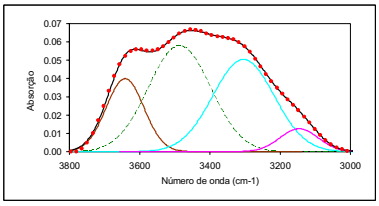
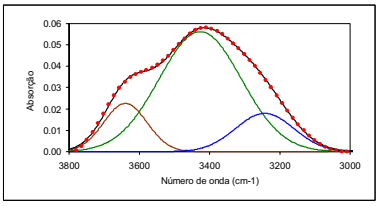
Espectros coletados	Resultado da deconvolução	
Sem envelhecimento		
		
2,8 W – lado tração		
		
2,8 W – lado compressão		
		
Água 85°C e pH = 7 – lado tração		
		
Água 85°C e pH = 7 – lado compressão		
		

4.5.3 Fibras ópticas envelhecidas naturalmente

Analisando apenas os espectros de 2000 (sem envelhecimento), 1998 (2 anos) e 1992 (8 anos), todos do mesmo fabricante, partiu-se de uma condição com elevada concentração de água molecular na superfície vítrea, que tende à diminuir em relação à concentração de água dissolvida com 2 anos de envelhecimento, mostrando então pouca variação até 8 anos de envelhecimento (Tabela 4.22).

As fibras ópticas com 4 anos apresentam uma composição química superficial intermediária, com pontos com elevada razão de água dissolvida para água livre e outros onde essa relação decresce. Já a fibra óptica com 6 anos de envelhecimento apresentou elevada concentração de água molecular em relação à água dissolvida.

Tabela 4.22. Envelhecimento natural - evolução da composição química superficial.

Espectros coletados	Resultado da deconvolução	
2000 (sem envelhecimento)		
		
1998 (2 anos)		
		
1996 (4 anos)		
		
1994 (6 anos)		
		
1992 (8 anos)		
		

5 DISCUSSÃO

Os resultados apresentados em 4.1 mostraram que o parâmetro de susceptibilidade à corrosão variou com o envelhecimento acelerado e com o envelhecimento natural. Porém, para todas as condições de envelhecimento, os resultados de 4.2 mostraram que a variação relativa dos valores de tensão de fratura medidos no ensaio de flexão em dois pontos foi o dobro da variação relativa dos valores do diâmetro da fibra óptica ensaiada, sem revestimento. Logo, da Equação 2.20 segue que, para todas as condições de envelhecimento, a resistência mecânica variou em função de um único fator físico, o diâmetro da fibra de sílica ao longo do seu comprimento, independentemente da variação dos outros fatores físicos, mecânicos e químicos, ficando na faixa de 6,1 GPa a 6,2 GPa, para a taxa de carregamento de 1 GPa/s, de de 5,5 GPa a 5,8 GPa, para a taxa de carregamento de 0,1 GPa/s, de 5,1 GPa a 5,3 GPa, para a taxa de carregamento de 0,01 GPa/s e de 4,5 GPa a 5,0 GPa, para a taxa de carregamento de 0,001 GPa/s. A exceção ficou por conta das fibras após 4 e 6 anos de envelhecimento natural, por razões expostas no decorrer deste capítulo. A fibra de 8 anos também apresentou resistência mecânica abaixo das faixas acima citadas, mas nesta a variação relativa dos valores de tensão de fratura continuou o dobro da variação relativa dos valores do diâmetro da fibra óptica.

Uma análise baseada na teoria de Griffith (Equação 1.1) ajuda a entender a razão porque a resistência mecânica não sofreu variação expressiva durante o envelhecimento acelerado, continuando a ser determinada pela variação do diâmetro ao longo do comprimento da fibra óptica. Tomando da Tabela 4.1 o valor médio da tensão de fratura da condição sem envelhecimento, por exemplo, para a 1 GPa/s, igual a 6,15 GPa, e lembrando que K_{IC} da sílica é 0,79 MPa$\sqrt{m}$ e Y para uma trinca elíptica é 1,24, o tamanho crítico de trinca, isto é, o tamanho de trinca necessário para a mesma se propagar e fraturar a fibra foi de:

$$K_{IC} = Y \cdot \sigma \sqrt{c} \therefore$$

$$c = \left(\frac{K_{IC}}{Y \cdot \sigma} \right)^2 = \left(\frac{0{,}79\,\text{MPa}\sqrt{\text{m}}}{1{,}24 \cdot 6{,}15 \cdot 10^3\,\text{MPa}} \right)^2 \approx 11\,\text{nm}$$

Como pode ser visto na Figura 4.22, este tamanho de trinca foi superior ao tamanho das irregularidades da rugosidade superficial; porém, também foi bem inferior à dispersão dos valores de diâmetro (Tabela 4.9). Logo, é provável que a

trinca que resultou na fratura da fibra com o valor de tensão de 6,15 GPa no ensaio de flexão em dois pontos com taxa de carregamento de 1 GPa/s foi uma redução local do diâmetro da fibra de 11 nm. No caso do envelhecimento em água a 85°C e pH = 7 e pH = 7 e com tensão de 0,5 GPa (mandril de 2 cm de diâmetro), este tamanho de trinca resultou em um valor de K_I, o fator de intensificação de tensões, de:

$$K_I = 500\,MPa \cdot 1{,}24 \cdot \sqrt{11 \cdot 10^{-9}\,m} = 0{,}065\,MPa\sqrt{m}$$

Ou seja, K_I está com um valor dez vezes inferior ao valor crítico K_{IC} de 0,79 MPa√m necessário para propagação rápida da trinca até a fratura. Porém, conforme explicado na página 23, pode ocorrer crescimento subcrítico de trinca com $K_I < K_{IC}$, com velocidade de propagação ou crescimento de trinca calculado pela Equação 2.23, Equação 2.24 ou Equação 2.25. A Equação 2.23 é uma relação empírica, obtida por observações experimentais (90), tal como mostrado na Figura 5.1 para um vidro de sílica-óxido de cálcio-óxido de sódia, a 90°C (90). Existem curvas semelhantes para sílica pura. Entretanto, optou-se aqui usar a curva do vidro de sílica-óxido de cálcio-óxido de sódia, para uma temperatura próxima daquela usada no envelhecimento acelerado em água.

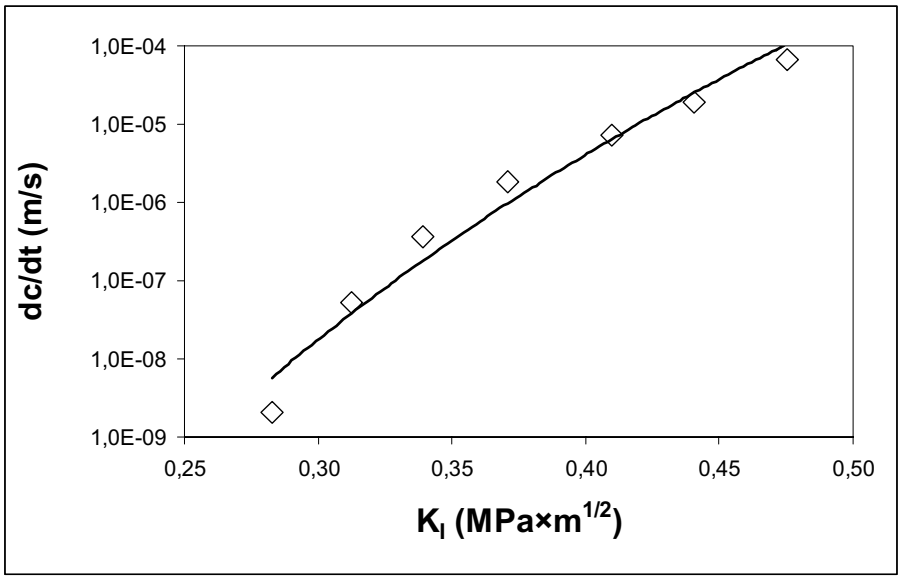


Figura 5.1. Relação entre velocidade de propagação de trinca e o fator de intensidade de tensões para um vidro de sílica-óxido de cálcio-óxido de sódia, a 90°C (90).

Extrapolando a curva para K_I igual a 0,065 MPa$\sqrt{m}$, obtém-se uma velocidade de propagação ou crescimento de trinca no vidro de $4{,}9 \cdot 10^{-21}$ m/s. Em 50 dias, equivalente a $4{,}32 \cdot 10^{6}$ s, obtém-se então um avanço de trinca equivalente a:

$$dc = v \cdot dt$$

$$\int_{c_0}^{c_f} dc = \int_{0}^{t_f} v \cdot dt$$

$$c_f - c_0 = \Delta c = v \cdot t_f$$

$$\Delta c = 4{,}9 \cdot 10^{-21} \frac{m}{s} \cdot 4{,}32 \cdot 10^{6}\, s$$

$$\Delta c = 2{,}1 \cdot 10^{-14}\, m = 2{,}1 \cdot 10^{-5}\, nm$$

Ou seja, a trinca praticamente não se propagou no período de 50 dias do envelhecimento em água a 85°C e pH = 7, com tensão de 0,5 GPa. Logo, a tensão de fratura não sofreu alterações significantes neste período, tal como observado. Em 8 anos, tempo máximo do envelhecimento em campo, o crescimento da trinca seria de $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ nm, crescimento ainda insignificante. Se o valor de K_I fosse, por exemplo, 0,3 MPa$\sqrt{m}$, então a velocidade de crescimento de trinca subiria para $1{,}8 \cdot 10^{-8}$ m/s. Em 50 dias, a trinca teria crescido então 7,8 cm. A fibra óptica de 125 μm de diâmetro já teria fraturado. Entretanto, para esse valor de K_I, seria necessário aplicar uma tensão equivalente a:

$$\sigma = \frac{K_I}{Y \cdot \sqrt{c}} = \frac{0{,}79\, MPa\sqrt{m}}{1{,}24 \cdot \sqrt{11 \cdot 10^{-9}\, m}} \approx 2{,}4\, GPa$$

Porém, foram observadas após as diversas condições de envelhecimento acelerado e natural alterações estruturais, morfológicas e químicas significativas que, se não afetaram significativamente a resistência mecânica no período de tempo estudado neste trabalho, o pode fazer no longo prazo, além do período de tempo estudado. A maioria das alterações ocorreu na superfície das fibras analisadas. O diâmetro da fibra de vidro e o valor de RMS que caracteriza a morfologia da superfície vítrea foram medidos diretamente na superfície das fibras. A posição do pico de 1120 cm^{-1} no espectro de reflexão de IV é uma medida da densidade superficial da sílica através de sua relação com o ângulo da ligação Si-O-Si (Equação 2.11) de uma região muito próxima da superfície vítrea, com 0,2 μm de profundidade (Figura 2.6). A tensão de fratura medida é aquela que iniciou a fratura conforme a Equação 1.1 na superfície vítrea, pois em flexão, a tensão não é

uniforme ao longo da seção transversal da fibra óptica e sim variável, passando continuamente de tensão máxima em tração na superfície externa convexa para tensão máxima em compressão, na superfície externa côncava (85). Entre os dois extremos, a tensão apresenta valores variáveis, conforme a sua distância do eixo neutro, localizado próximo ao centro da fibra, onde a tensão é zero (Figura 5.2). Como a resistência mecância da sílica em compressão é entre cinco a dez vezes maior do que em tração (86), a fratura se inicia no lado sob tração.

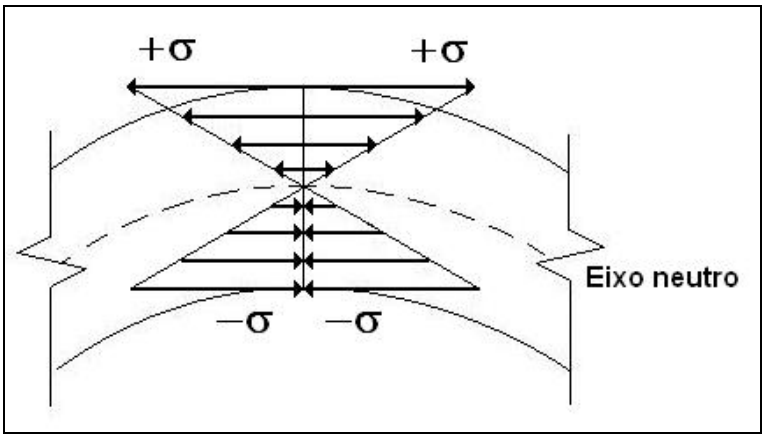


Figura 5.2. Tensões axiais durante a flexão.

Já as variações da composição química observadas neste trabalho, focado na presença de água, foram analisadas através de FTIR, usando espectros de absorção, que são característicos da estrutura no interior dos materiais. Logo, para cada condição de envelhecimento, deve-se investigar inicialmente se os resultados obtidos na análise química são representativos das alterações ocorridas na superfície vítrea das fibras ópticas ou em regiões próximas da superfície. No caso da fibra óptica não envelhecida de ambos os envelhecimentos acelerados, bem como das fibras ópticas envelhecidas naturalmente, as medidas são características tanto da superfície como do centro da fibra. Já no envelhecimento acelerado, é de se esperar que as medidas feitas reflitam largamente alterações ocorridas na superfície vítrea, pelas seguintes razões:

- A presença de curvatura, resultando na maximização da tensão aplicada na superfície (Figura 5.2) . Tensões de tração e de compressão aceleram e retardam os processos de difusão da água na sílica, respectivamente, sendo que o efeito é proporcional à tensão. No caso da solubilidade da água na sílica, a tendência é oposta: tensão de compressão aumenta e tensão de tração diminui

(64). Mesmo no envelhecimento designado sem curvatura, com a fibra óptica enrolada em torno de um mandril de 15 cm de diâmetro, a fibra esteve sob a ação de tensões na superfície, ainda que baixas (~ 50 MPa, ~ 1% da tensão de fratura). Já no envelhecimento designado com curvatura, com mandril de 2 cm de diâmetro, a tensão na superfície foi da ordem de 0,5 GPa.

- A concentração de sítios preferenciais para reação, tais como hidroxilas livres, hidroxilas ligadas por hidrogênio e hidroxilas internas (8), átomos de oxigênio parcialmente ligados (“non bridging oxygen”) e com ligação incompleta (“dangling bonds”) e anéis de dois e três tetraedros (63), com ângulo Si-O-Si baixo e deformado, por isso mais reativo (65), é mais elevada na superfície vítrea do que no centro da sílica.
- No caso do envelhecimento em água, a presença de água em volta da superfície. A penetração da água faz-se da superfície em direção ao centro das fibras no envelhecimento.
- O envelhecimento acelerado envolveu um corpo-de-prova de fibra óptica com 12 m de comprimento e com diâmetro de 125 μm, resultando em elevada razão entre área superficial e volume, o que torna a fibra sensível às transformações que ocorrem na superfície.
- Mesmo para as fibras do envelhecimento natural, ainda que nem todos os fatores se apliquem (presença de curvatura e meio aquoso de envelhecimento), as mudanças devem refletir alterações próximas à superfície devido à elevada razão entre área superficial e volume, à concentração de sítios preferenciais para reação na superfície e à interface entre sílica e meio externo representada pela superfície externa.

Na discussão a seguir, são analisadas as variações estruturais, morfológicas e químicas observadas durante os envelhecimentos realizados nas fibras ópticas no decorrer deste trabalho e suas conseqüências na confiabilidade mecânica de longo prazo dessas fibras.

5.1 Envelhecimento em água a 85°C e pH = 7

Pode-se traçar o quadro evolutivo durante o envelhecimento em água a 85°C e pH = 7 conforme descrito a seguir.

A fibra óptica não envelhecida já continha uma quantidade apreciável de água na sílica, seja na forma de silanol, seja na forma de água molecular, como pode ser visto no espectro de IV de absorção da fibra nesta condição (Tabela 4.17 a Tabela 4.22), onde se observou tanto picos de 3400 cm^{-1} e 3250 cm^{-1}, de água molcular como os picos em torno de 3640 cm^{-1}, de água dissolvida.

A invariância do diâmetro da fibra óptica com o envelhecimento, que ocasionou em variação não significativa da resistência mecânica com o envelhecimento, resultou, nesta série de envelhecimento em água a 85°C e pH = 7, da dissolução em escala muito reduzida da sílica pela água. A dissolução da sílica pela água, produzindo ácido silícico (H_2SiO_3 ou H_4SiO_4), embora termodinamicamente viável (ver Figura 2.46), provocou pouca alteração superficial. Em 85°C, em condições de equilíbrio, a redução de espessura esperada é de 5,6 nm, conforme calculado no APÊNDICE III. Em 90°C e pH=7, a taxa de dissolução foi estimada em v = 10^{-13} cm/s (87), o que, em 50 dias, corresponde a uma dissolução de uma camada superficial de ~4,4 nm de espessura. Esses valores são inferiores às flutuações do diâmetro das fibras ópticas ao longo do comprimento (Tabela 4.9), de 60 a 100 vezes maior. Logo, a dissolução química da sílica pela água e sua transformação em ácido silícico, no período de envelhecimento considerado, não provocou reduções localizadas significativas do diâmetro da fibra e a resistência mecânica da fibra continuou sendo determinada pela variação do diâmetro ao longo do comprimento da fibra. Para a dissolução afetar a resistência e o desempenho mecânico, ela deveria dissolver uma camada de sílica maior que 1 μm, que é a ordem de grandeza das flutuações do diâmetro. Mesmo a aceleração da reação da água com a sílica para formar ácido silícico, devido à tensão de curvatura na fibra enrolada em torno de mandril de 2 cm, não foi capaz de dissolver uma quantidade de sílica na superfície a ponto de afetar a resistência mecânica. Entretanto, a magnitude de dissolução deveria causar variação na rugosidade superficial; porém, as medidas de RMS por AFM não detectaram nenhuma variação deste parâmetro com magnitude semelhante. Uma possível explicação é que a magnitude tanto dos valores de RMS achados (0,2 a 0,3 nm) como da própria rugosidade superficial (Figura 4.22) estavam no limite de resolução do aparelho usado, tal como revelado pelo ruído presente nas imagens obtidas por AFM, necessitando a aplicação de filtros de correção.

A difusão de água molecular na estrutura da sílica foi vista pelo aumento gradual da altura relativa dos picos de água livre fisicamente adsorvida, especialmente aquele de 3400 cm^{-1}, comparado com os picos da água quimicamente dissolvida, de 3640 cm^{-1}. Para todas as condições – sem curvatura e com curvatura, lado tensão e compressão – o aumento foi observado com 7 e 14 dias de envelhecimento, atingindo um máximo para 25 dias. Após esse período, observou-se um início de regressão, onde a altura do pico de água quimicamente dissolvida voltou a crescer. A difusão foi provocada pela presença constante de água na superfície vítrea. Com a difusão, as moléculas de água polarizadas são adsorvidas na estrutura da sílica, também composta de ligações polarizadas, por exemplo, através de pontes de hidrogênio. A reação da sílica com a água é acelerada pelos seguintes fatores: 1) o aumento da concentração de água molecular, deslocando a reação de hidrólise da sílica (Equação 1.2) para o lado dos produtos e 2) a elevada concentração de defeitos estruturais reativos na sílica próximo à superfície. Por isso, no período de 25 dias a 50 dias, observou-se uma reversão na solubilidade da água na sílica. Entretanto, os dados obtidos neste trabalho não permitiram determinar se em 50 dias foi atingido o equilíbrio da reação de hidrólise.

A sobreposição dos picos nos espectros é resultante do alargamento dos picos individuais, tal como revelado pela deconvolução, e indicou que a presença de água molecular adsorvida provocou ampla distorção tanto da rede da sílica como das moléculas de água, além da interação entre os diversos grupos –OH. Em alguns casos, a deconvolução revelou a presença de picos não identificados, isto é, picos que não foi possível atribuir ou à água dissolvida ou à água molecular (Tabela 4.17 a Tabela 4.22; ver também APÊNDICE IV) Possivelmente esses picos indicam distorção elevada de moléculas de água que estejam na iminência de dissociação para reagir com a sílica. Mesmo a escolha de picos Gaussianos para a deconvolução dos espectros, que subestimam essa interação, não foi capaz de individualizar os picos satisfatoriamente, restando ainda superposição dos picos nas extremidades.

A intensidade de interação não dependeu do envelhecimento, pois tanto a fibra não envelhecida como envelhecida apresentaram sobreposição de picos, não havendo ainda alterações significativas com o tempo de envelhecimento. Isto é,

mesmo sem envelhecimento, já havia quantidade considerável das moléculas de água adsorvidas na estrutura da sílica. Entretanto, não se deve excluir que a penetração crescente de água molecular por difusão aumente a distorção da rede, intensificando também a distorção das ligações, curvando muitas delas e tornando-as assim mais reativas, acelerando a reação de dissolução da água (65).

Até 25 dias de envelhecimento, a presença de tensão não influiu significativamente na difusão de água molecular. A evolução da altura relativa dos picos de água livre em relação aos picos de água dissolvida foi praticamente igual para as três condições analisadas (sem curvatura e com curvatura, tensão e compressão). Era de se esperar uma aceleração da difusão (64) para a condição com curvatura, lado tração, seguido sem curvatura e com curvatura, lado compressão, nesta ordem, e da dissolução da água em sentido inverso (65). Porém, a reação de dissolução da água acelerou com a curvatura após 25 dias, como pode ser visto nos espectros do envelhecimento com 50 dias. Nesta condição, a inversão da altura relativa dos picos foi mais intensa para as fibras envelhecidas com curvatura do que para as fibras envelhecidas sem curvatura. Nestas, o pico da água molecular ainda foi maior do que o pico da água quimicamente absorvida em todos os espectros; naquelas, observou-se que a altura do pico da água quimicamente absorvida voltou a ser majoritariamente maior ou igual à altura do pico da água molecular. Isso indica que a aceleração da reação da Equação 1.2 de solubilização da água (ou hidrólise da sílica), através da tensão aplicada pela curvatura, precisa de um tempo para se manifestar. A hidrólise mais intensa no lado da compressão da fibra envelhecida com tensão não aparece nos espectros, pois a água molecular que é consumida na reação de hidrólise é compensada com a água do banho que continua a penetrar na sílica.

Além disso, é importante notar que no período de até 14 dias, o valor do parâmetro de susceptibilidade à corrosão (n), que mede a resistência à fadiga da sílica, apresentou tendência de aumento até 14 dias de envelhecimento, seguido de uma tendência de queda depois desse período (Figura 4.4), especialmento para a fibra envelhecida com curvatura. Importante também notar que até 25 dias, a curvatura permanente após o envelhecimento aumentou, seguido de uma redução (Tabela 4.3). Juntamente com essas observações cabe também observar que a resistência mecânica das fibras ópticas envelhecidas com curvatura sempre esteve,

para todas as taxas de carregamento, superior à resistência das fibras envelhecidas sem curvatura. As coincidências não são fortuitas. Curvatura permanente após envelhecimento em água também foi observado por outros pesquisadores, sendo atribuído a um processo de relaxação estrutural (41). Os resultados neste trabalho sugerem que o relaxamento estrutural esteja associado à diminuição de tensão residual (tensão esta proveniente provavelmente do puxamento da fibra óptica) na superfície da fibra óptica durante o envelhecimento. No lado da compressão, a tensão de compressão, agindo em sentido contrário à tensão residual, de tração (7), tende a anulá-la. Já no lado da tração, não ocorreu diminuição da tensão residual, já que a tensão aplicada foi no mesmo sentido. Por essa mesma razão, no envelhecimento sem curvatura, na ausência de tensão externa, não ocorreu relaxação de tensão e a fibra óptica não apresentou curvatura permanente. A diminuição de tensão residual implica em aumento da resistência mecânica, pois na Equação 1.1, o termo da tensão inclui, além da tensão externa aplicada, a tensão residual ($\sigma_{fratura} = \sigma_{aplicada} + \sigma_{residual}$). Logo, diminuindo a tensão residual, aumenta o valor da tensão externa que se pode aplicar para romper o material. A diminuição de tensões residuais também favorece o aumento de n, conforme já foi observado por outros autores, igualmente em ambiente aquoso (11). Entretanto, a medida que a água difunde para a sílica, a reação de hidrólise procede, acelerando o consumo de água molecular e aumentando o número de hidroxilas. O resultado é a queda da resistência à fadiga, tal como revelado pela queda do valor de $\underline{n}$. O fato do pico de $\underline{n}$ ser em 14 dias e não em 25 dias vem do fato de que a intensificação da reação de solubilização da água após 14 dias já ser suficiente para causar queda na resistência à fadiga, embora a difusão de água molecular para a sílica continue até atingir o pico em 25 dias. Com o consumo de água molecular, diminui a quantidade de água disponível para relaxação estrutural, por isso o raio da curvatura permanente diminui de 25 dias para 50 dias. Essa diminuição pode ser real ou uma tendência de estabilização, que só ensaios por tempos maiores de 50 dias podem revelar.

Uma explicação diferente foi dada para o surgimento de curvatura permanente (88). A sílica, sob compressão, tende a densificar, devido à deformação por deslizamento, ao mesmo tempo mantendo elevada recuperação elástica após remoção da tensão externa. Devido à densificação, a difusão de água na sílica é

baixa sob compressão e a solubilidade da água é maior na superfície (64). Já sob tração, a solubilidade é menor na superfície, mas a difusão tende a acelerar (64). As moléculas de água difundem para o interior da sílica, levando a frente de reação de solubilização da água para uma profundidade maior do que sob compressão, produzindo silanol em uma camada superficial maior, diminuindo na superfície a continuidade da rede da sílica, tornando-a mais aberta. Logo, a densidade da sílica na superfície tende a diminuir e a sílica expandir. Essa expansão envolve alteração na forma de deformação da sílica, que altera de deformação por deslizamento para deformação por cisalhamento, com menor recuperação elástica, conforme já observado (88). Essa diferença entre expansão e cisalhamento, de um lado, e densificação e deslizamento, do outro lado, estaria na origem da curvatura permanente. Os resultados obtidos neste trabalho, embora não contradizam diretamente esta teoria, contudo, também não a suportam diretamente, pelo menos no período de tempo de até 50 dias de envelhecimento. Embora tenha sido verificada a presença de curvatura permanente da fibra óptica envelhecida com tensão de curvatura, foi também visto nesta fibra que, durante todo o período de 50 dias, não houve diferenças notáveis entre o lado sob tração e o lado sob compressão. Em ambos os lados houve difusão de água e produção de silanol, no mesmo período de tempo. Isso também ficou evidente na Figura 4.13, onde se vê que ocorreu ligeira densificação da sílica na superfície em ambos os lados, conforme revelado pela tendência de redução do ângulo Si-O-Si. A redução do ângulo Si-O-Si resultou em um aumento da distância da ligação Si-O, tornando assim a ligação Si-O-Si mais reativa (65). Além disso, o crescente aumento da água na superfície em ambos os lados deslocou a reação de solubilização da água para o lado do produto. Por isso, entre 25 dias e 50 dias, aumentou a tendência em ambos os lados de formação de silanol, revelada pelo aumento da altura relativa do pico da hidroxila nos espectros de IV, ainda que a quantidade formada não tenha sido suficiente para reduzir a densidade superficial da sílica e aumentar o ângulo Si-O-Si, tal como revelado pela pouca variação do ângulo Si-O-Si na Figura 4.13 entre 25 dias e 50 dias. Ao contrário dos trabalhos que investigaram a difusão de água na sílica a partir de quantidades pequenas e controladas de água, normalmente usando vapor de água com pressão controlada (17,23,64,88), neste trabalho a difusão ocorreu com a fibra imersa em meio aquoso. Isso pode ter aumentando a solubilização de água na

sílica no lado da compressão, visto que nesse lado, a maior constante de equilíbrio do que no lado sob tração (64) resultou em maior quantidade de água dissolvida (ou sílica hidrolizada) conforme Equação 1.2. Já no lado sob tração, a reação ocorreu pela difusão mais intensa da água molecular na sílica, levando a frente de reação para camadas mais profundas na sílica. Há que se levar em consideração que o método de análise de IV realizado neste trabalho permitiu apenas verificar que a relação água molecular/hidroxila é a mesma para ambas as condições tração e compressão, não que no lado sob tração houvesse maior difusão que no lado sob compressão. Além disso, a sobreposição dos picos nos espectros de IV devido à adsorção da água molecular na rede da sílica e a deconvolução dos espectros impediu uma análise mais detalhada da atividade da água na sílica, mesmo utilizando picos Gaussianos. Sendo assim, embora não se exclua a ocorrência de ação simultânea de densificação e expansão superficial nas fibras ópticas após envelhecimento em água a 85°C e pH = 7 com curvatura, os resultados obtidos neste trabalho sugerem ser a curvatura permanente resultado da redução de tensão residual no lado da compressão.

5.2 Envelhecimento com potência óptica elevada

Diferentemente do envelhecimento com água a 85°C e pH = 7, o envelhecimento com potência óptica elevada foi realizado na ausência de água na superfície externa da fibra, em torno de 25°C na superfície externa sob tração (Figura 3.6). Assume-se que no lado sob compressão tenha prevalecido a mesma temperatura que no lado sob tração, visto que o ambiente externo era o mesmo. Além disso, a potência óptica elevada, quando escapou, o fez na primeira volta. Ou seja, se ocorreu alguma variação de temperatura entre o lado sob tração e sob compressão devido ao sinal óptico que escapou do núcleo e chegou até a superfície vítrea, essa variação foi localizada, na primeira volta, longe dos demais locais ao longo do comprimento da fibra óptica onde foram feitas as avaliações da fibra.

O efeito da temperatura menor, de 25°C, em relação à temperatura do envelhecimento em água, 85°C, foi apenas de diminuir a constante de equilíbrio da reação de solubilização da água (Equação 1.2) (89), diminuindo assim a tendência de solubilização. Entretanto, prevaleceram os mesmos níveis de tensões na superfície, tanto na condição sem tensão de curvatura e como com tensão de

curvatura, pois o envelhecimento foi realizado utilizando os mesmos diâmetros de mandril. Sendo assim, o envelhecimento que originalmente previu estudar efeitos de potência óptica elevada na superfície vítrea e sua relação com a confiabilidade mecânica, acabou se transformando em um envelhecimento sem e com curvatura, a temperatura ambiente, sem água, designado doravante de envelhecimento sem água, a 25°C.

Como no caso do envelhecimento em água a 85°C e pH = 7, a fibra óptica não envelhecida já continha uma quantidade apreciável de água na sílica, seja na forma de silanol, seja na forma de água molecular, como pode ser visto no espectro de IV de absorção da fibra nesta condição (Tabela 4.20 a Tabela 1.1), onde se observou tanto picos de 3400 cm^{-1} e 3250 cm^{-1}, de água molecular como os picos em torno de 3640 cm^{-1}, de água dissolvida.

Devido à ausência de água, não houve dissolução da sílica pela água para formação de ácido silícico. A razão $(\Delta\sigma/\sigma)/(\Delta d/d)$ na Tabela 4.9 continuou em torno de 2, indicando que a resistência mecânica ao longo da fibra óptica é ainda determinada pela variação do diâmetro ao longo do comprimento.

A rugosidade tão pouco variou durante o envelhecimento, não se distinguindo também do envelhecimento em água a 85°C e pH = 7 pelo mesmo intervalo de tempo, 14 dias, com exceção da condição envelhecimento sem curvatura (sem tensão), que apresentou um valor de RMS mais elevado (Tabela 4.14). Uma vez que não houve reação da superfície com água durante esse envelhecimento, não há explicação para o aumento da rugosidade para essa condição. A mesma deve provavelmente ser um aumento localizado da rugosidade, refletindo variação pequena da morfologia superficial ao longo do comprimento da fibra, sem conseqüência na resistência mecânica.

Porém, diferenças significativas ocorreram na composição química superficial das fibras ópticas envelhecidas sem água, quando comparada com o envelhecimento pelo mesmo período com água e também com a condição não envelhecida (Tabela 4.20 a Tabela 4.21). A primeira grande diferença que se observou foi que, para todas as condições de envelhecimento, diminuiu a sobreposição dos picos nos espectros de IV, indicando que, devido à menor quantidade de água presente na superfície vítrea e nas camadas próximas à superfície, diminuiu a intensidade de interação da água molecular com a rede da

sílica, melhorando a resolução dos picos. Ainda assim, a deconvolução com picos Gaussianos resultou em picos individuais largos.

Aumentou também a quantidade relativa de água dissolvida em relação à água molecular com o envelhecimento, sem e com tensão por curvatura, quando comparado com as condições sem envelhecimento e envelhecidas em água a 85°C e pH = 7, pelo mesmo período de tempo. Isso foi revelado pelo aumento relativo da altura do pico de 3640 cm^{-1}, bem como pelo aparecimento do pico de 3850 cm^{-1}, que é atribuído à uma combinação de vários modos de vibração da hidroxila (20,22,23,25). O surgimento desse pico mostra que, nesse envelhecimento, a diminuição da interação da água molecular com a rede da sílica também diminuiu a interação da água molecular com os grupos de hidroxila da rede, sendo essa interação substituída por uma maior interação ou formas diferentes de interação entre os grupos de hidroxila. A água dissolvida durante o envelhecimento foi a água molecular que já se encontrava na sílica antes do envelhecimento. Com a solubilização dessa água, a quantidade relativa de água molecular reduziu consideravelmente, já que, ao contrário do envelhecimento com água, neste envelhecimento não houve uma fonte externa e contínua de suprimento de água. Naquele envelhecimento, a presença permanente de água na superfície externa resultou na presença constante de picos altos de água molecular, alem da sobreposição dos picos.

Em relação ao envelhecimento em água a 85°C e pH = 7, a quantidade relativa de água dissolvida foi maior, tanto no lado sob tração como sob compressão, conforme mostrado na Tabela 4.21, devido à ausência da água durante o envelhecimento. Tal como no envelhecimento com água, sob compressão a solubilização ocorreu na superfície, devido à maior solubilização da água sob compressão. Sob tração, a solubilização ocorreu após a água molecular se difundir mais rapidamente através da rede da sílica para camadas mais profundas, até achar sítios propícios para reagir com a sílica, formando silanol. A solubilização no lado da compressão foi mais rápida do que no lado da tração, provavelmente em função do tempo necessário para a difusão ocorrer. Importante salientar que, mesmo que no espectro de IV tenha sido observado maior quantidade relativa de água dissolvida do que água molecular, devido à temperatura inferior (25°C), a solubilidade da água no envelhecimento sem água deve ter sido inferior ao envelhecimento com água a 85°C

e pH = 7, em termos absolutos. Neste envelhecimento, além da temperatura aumentar a constante de equilíbrio da reação da Equação 1.2, também a maior quantidade de água molecular desloca a reação para o lado do produto.

Também no envelhecimento com curvatura a 25°C, foi observada curvatura permanente com raio de 54 cm, superior ao raio da curvatura permanente do envelhecimento em água a 85°C e pH = 7, de 14 dias, que foi de 43 cm. Isso indica que a relaxação estrutural por redução da tensão residual foi, naquele envelhecimento, inferior à redução verificada neste envelhecimento, realçando assim o efeito da temperatura na aceleração da redução da tensão residual. A tensão residual menor, após o envelhecimento em água a 85°C e pH = 7, resultou em resistência mecânica (Figura 4.5) e valor de n (Figura 4.7) levemente maiores para este envelhecimento.

No caso do envelhecimento sem água a 25°C, sem curvatura (Tabela 4.20), observou-se, em relação ao envelhecimento com curvatura (Tabela 4.21), as seguintes diferenças:

- No lado da tração, a solubilização foi menos intensa sem tensão do que com tensão, conforme pode ser visto pela altura relativa mais elevada do pico de água molecular no espectro do envelhecimento sem tensão, quando comparado com o espectro equivalente com tensão (de curvatura). Isso é explicável, pois sem a tensão de tração, diminuiu a difusão de água na sílica, diminuindo a velocidade de avanço da frente de reação de solubilização de água.
- No lado da compressão, a quantidade relativa de água dissolvida em relação à água molecular é muito próxima para ambos os envelhecimentos, com uma leve tendência de uma maior quantidade relativa de água molecular após envelhecimento sem tensão, o que é explicável pela ausência de tensão.

Como no envelhecimento com tensão e pelas mesmas razões, também no envelhecimento sem tensão, observou-se altura relativa do pico de água dissolvida maior do que da água molecular, quando comparado com o envelhecimento com água. A principal diferença, contudo, entre o envelhecimento sem água e com água, ambos sem tensão, foi a ausência de curvatura permanente no envelhecimento com água e a indicação, ainda que não consistente, de curvatura permanente após envelhecimento sem água. A inconsistência ficou revelada no fato de que a curvatura era reconhecível nos corpos-de-prova separados para análise de FTIR,

razão pela qual nesta análise foram incluídos os resultados no lado sob tensão e compressão, porém não reconhecível nos corpos-de-prova para AFM, razão pela qual não foi possível determinar valores de RMS para o lado de tração e de compressão. O valor fornecido na Tabela 4.14 para a condição de 2,8 W sem curvatura foi levantado em uma superfície sem distinção de lado tração e compressão. A Tabela 4.6 mostra que o raio da curvatura permanente foi maior do que o obtido com envelhecimento a 25°C sem água e com tensão, além de apresentar uma elevada dispersão. Essa elevada dispersão explica porque a curvatura era ora distinguível, ora não. Se houve relaxação de tensão residual no envelhecimento a 25°C sem água e sem tensão, foi muito pouco e de forma não uniforme. O fato de não ter havido relaxação de tensão residual, contudo, torna difícil explicar o valor elevado de n obtido neste envelhecimento. É necessário mais investigação para determinar se esse resultado é repetitivo ou não.

5.3 Envelhecimento natural

Na discussão a seguir, serão desconsideradas as fibras de 4 e 6 anos de envelhecimento (1996 e 1994, respectivamente), visto que elas apresentaram uma variação relativa da tensão bem maior do que duas vezes a variação relativa do diâmetro (Tabela 4.9). Isso indica que a resistência mecânica dessas fibras ópticas foi afetada por um ou mais fatores físicos além da variação natural do diâmetro ao longo da fibra e que não foram identificados neste trabalho. Um ponto de partida para identificar esses fatores seria realizar nestas fibras uma análise detalhada da superfície de fratura e regiões próximas para investigar possíveis defeitos na superfície vítrea (5). A esse fato acrescenta-se outro, que são os fabricantes distintos dessas duas fibras em relação às demais, tanto as fibras de 2000, 1998 e 1992, como a fibra do envelhecimento acelerado, todas do mesmo fabricante.

O processo de fabricação da fibra óptica pode ser dividido basicamente em duas partes, a fabricação da préforma e o puxamento da fibra (34). Em ambos os processos há vários parâmetros operacionais que afetam tanto a confiabilidade óptica com mecânica final da fibra óptica. Por exemplo, a temperatura e velocidade de puxamento afetam a temperatura fictícia da sílica (35), o que afeta tanto o espalhamento Rayleigh (34), como o parâmetro de susceptibilidade à corrosão (15,16). Logo, não seria adequado comparar fibras ópticas de fabricantes distintos,

visto que a resistência mecânica e o parâmetro de susceptibilidade mecânica finais das fibras resultariam do processo fabril. No presente caso, isso poderia afetar a correlação da confiabilidade mecânica dessas fibras com a variação na quantidade relativa de água molecular e água dissolvida, bem como com o ângulo Si-O-Si. Entretanto, as fibras de 1994 e 1996 foram incluídas neste trabalho, visto que estavam disponíveis no início do mesmo e havia interesse em determinar a confiabilidade mecânica dessas fibras e compará-las com as demais. Porém, o fato adicional da variação relativa da tensão ser bem maior do que duas vezes a variação relativa do diâmetro forçou descartar definitivamente essas duas fibras ópticas da análise final. Já nas demais fibras ópticas analisadas, sendo do mesmo fabricante, com um mesmo processo fabril, partiu-se do princípio que o efeito do processo fabril na confiabilidade mecânica foi igual para todas as fibras. Chama a atenção apenas que a fibra de 4 anos, de pior desempenho mecânico entre as cinco analisadas (ver 4.1.3), apresentou a maior rugosidade superficial entre as cinco analisadas. Isso pode servir de indicação que efetivamente tenham ocorrido modificações físicas na superfície vítrea dessa fibra com o tempo de envelhecimento, afetando a confiabilidade mecânica da mesma.

Para analisar as alterações na superfície externa das fibras ópticas do envelhecimento natural e traçar paralelos com o envelhecimento artificical, são reapresentados abaixo os resultados de caracterização mecânica das fibras ópticas de 2000, 1998 e 1992, juntamente com os respectivos resultados da fibra óptica do envelhecimento acelerado, sem envelhecimento (Figura 5.3 a Figura 5.5 e Tabela 5.1), pois esta também foi produzida em 2000. Logo, ela representa o estágio inicial da fibra óptica, considerando que o ambiente do cabeamento e as tensões aplicadas durante o cabeamento já podem ser considerados envelhecimento natural da fibra óptica.

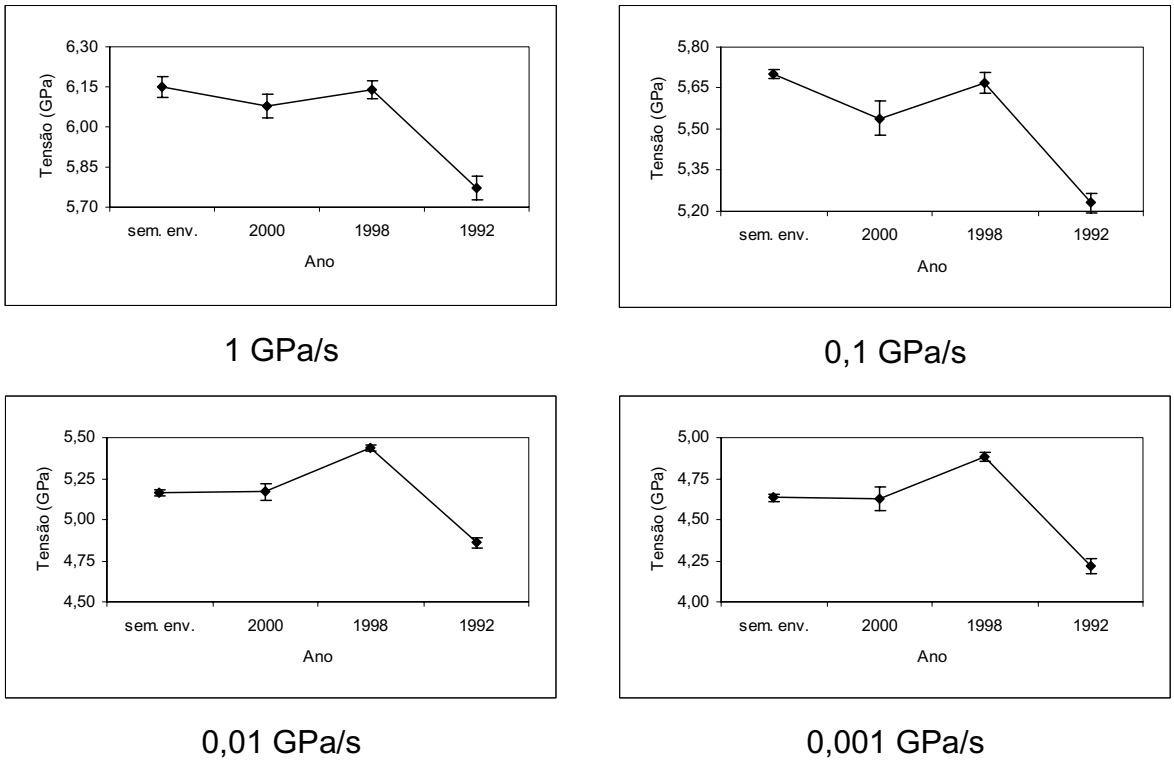


Figura 5.3. Gráfico da evolução dos valores de tensão de fratura média durante o envelhecimento natural (sem env. = fibra do envelhecimento acelerado, sem envelhecimento).

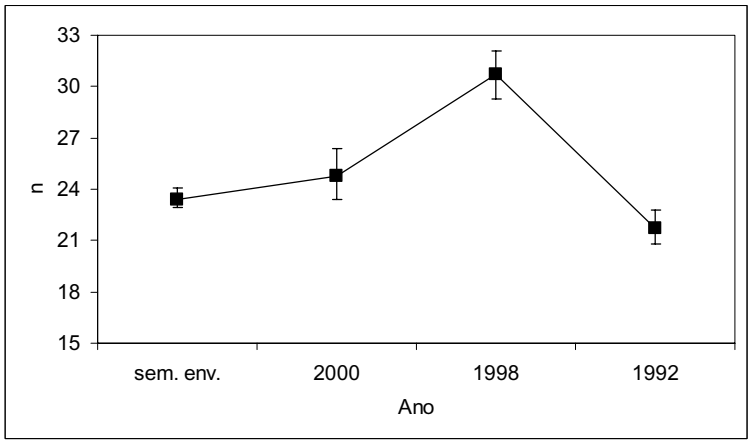


Figura 5.4. Gráfico da evolução do parâmetro de susceptibilidade à corrosão durante o envelhecimento natural (sem env. = fibra do envelhecimento acelerado, sem envelhecimento).

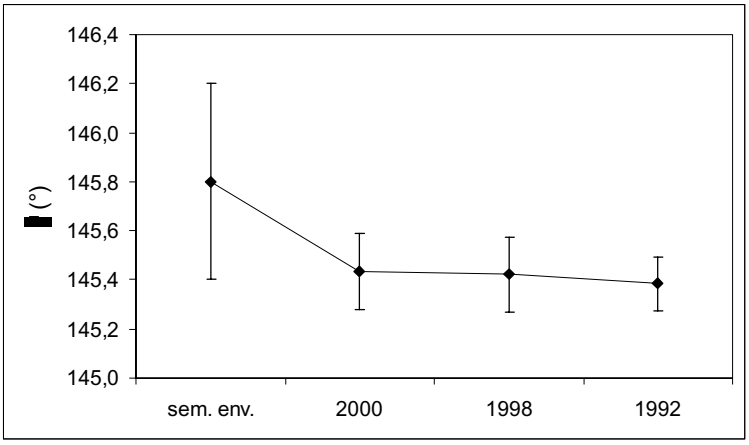
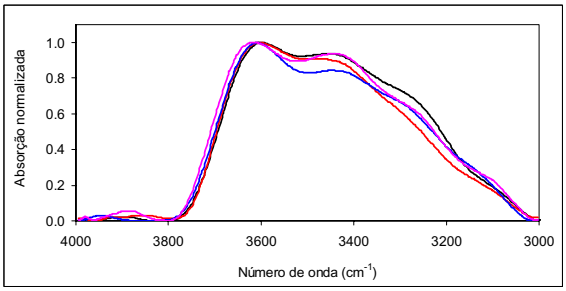
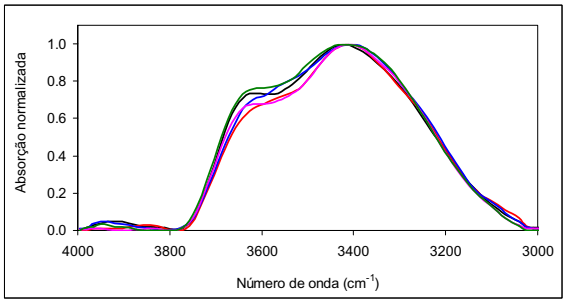
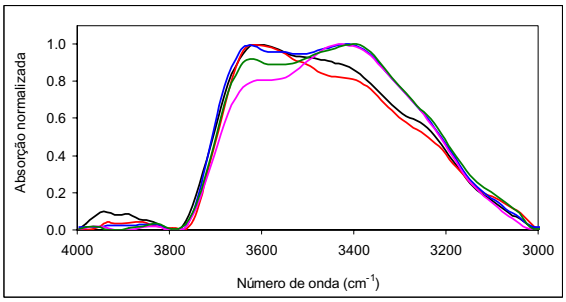
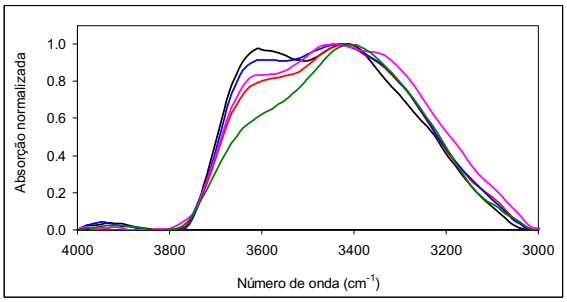


Figura 5.5. Gráfico da evolução do ângulo Si-O-Si durante o envelhecimento natural (sem env. = fibra do envelhecimento acelerado, sem envelhecimento).

Tabela 5.1. Envelhecimento natural - evolução da composição química superficial.

Envelhecimento acelerado, sem envelhecimento (antes do cabeamento)	2000 (envelhecimento natural, sem envelhecimento, após cabeamento)
	
1998	**1992**
	

As figuras acima mostram que existe similaridade entre o envelhecimento natural e artificial. A fibra óptica não cabeada, já continha uma quantidade apreciável de água na sílica, seja na forma de silanol, seja na forma de água molecular, como pode ser visto no espectro de IV de absorção da fibra nesta condição. De forma similar ao envelhecimento artificial em água a 85°C e pH = 7

com curvatura, com o envelhecimento natural houve tendência de aumento do parâmetro de susceptibilidade à corrosão (n), até 2 anos de envelhecimento (fibra 1998), seguido de queda deste parâmetro, no período de 2 a 8 anos de envelhecimento. O teor de água molecular em relação à água dissolvida na superfície vítrea também aumentou inicialmente, durante o processo de cabeamento, seguido de solubilização dessa água, durante o envelhecimento natural das fibras já cabeadas.

No envelhecimento natural, a resistência mecânica acompanhou a evolução de n. Foi observado especialmente que as fibras ópticas de 1992, com 8 anos de envelhecimento, apresentaram queda significativa de resistência mecânica em relação às demais fibras. Levando em consideração a) que não houve variação drástica da rugosidade superficial e b) que a relação entre variação relativa da tensão de fratura e variação relativa do diâmetro continua igual a dois (ou próximo de dois), significando que a variação do diâmetro da fibra continou a determinar a variação da resistência mecânica ao longo do comprimento da fibra, pode-se concluir que a resistência mecânica menor após 8 anos resultou de transformações estruturais na sílica, isto é, após 8 anos a formação de hidroxila resultou em uma diminuição geral da resistência mecânica da fibra óptica.

Sem entrar nos detalhes e méritos do processo fabril do FABRICANTE 1, fabricante das fibras e dos cabos ópticos desse trabalho, ficou evidente que o processo adotado produziu uma fibra óptica que incorporou água na sílica, tanto na forma molecular, como na forma dissolvida. O processo de cabeamento, por razões desconhecidas, incorporou mais água molecular na sílica. Com o passar do tempo, a água molecular reagiu com a sílica, diminuindo o teor de água molecular e aumentando a fração de água dissolvida.

O aumento do parâmetro de susceptibilidade à corrosão pode ser um indício de que nos primeiros anos após a fabricação das fibras, ocorreu relaxação lenta de tensão residual nas fibras ópticas. Aumento desse parâmetro com o envelhecimento acelerado e natural tem sido observado por outros autores (11,13). Tal como no envelhecimento acelerado em água a 85°C e pH = 7, o parâmetro diminuiu com o passar do tempo, à medida que a água molecular reagiu com a sílica formando silanol. Entretanto, foi visto no envelhecimento acelerado em água a 85°C e pH = 7 que a queda do parâmetro foi rápida, após 14 dias, antes de atingir o máximo de

quantidade relativa de água molecualar, o que ocorreu em 25 dias. Já no envelhecimento natural, o máximo de quantidade relativa de água molecualar ocorreu após o cabeamento e após 2 anos o teor de água molecular já diminuiu (Tabela 5.1). Entretanto, o parâmetro continuou a subir. Uma provável explicação para esse resultado pode ser que, no caso da fibra do envelhecimento natural, a quantidade absoluta de água dissolvida após 2 anos não tenha sido suficiente para promover queda no desempenho mecânico, enquanto continuava o processo lento de relaxação de tensão. Como não foi aplicada tensão externa nas fibras durante o envelhecimento natural, não foi observado curvatura permanente das fibras.

Interessante notar que o espectro de IV não alterou significativamente após 2 anos de envelhecimento natural, como pode ser visto comparando-se os espectros de 1998 e 1992 (Tabela 5.1). Isso indica que a reação de hidrólise da sílica conforme Equação 1.2 pode ter atingido o equilíbrio neste período.

Tal como no envelhecimento acelerado, ocorreu leve densificação da sílica com o envelhecimento, visto através da redução do ângulo Si-O-Si (Figura 5.5). As ligações tornaram-se assim mais reativas, favorecendo a reação de hidrólise da água (65).

6 CONCLUSÕES

O trabalho realizado analisou a evolução de características físicas e químicas na superfície vítrea de fibras ópticas com o envelhecimento acelerado e natural e seu impacto na confiabilidade mecânica das fibras. As fibras escolhidas para análise final foram de um mesmo fabricante.

A resistência mecânica da fibra óptica, antes e após o envelhecimento, era determinada pela variação do diâmetro da fibra de vidro ao longo do seu comprimento, observando-se variações menores em função das alterações químicas e físicas na superfície vítrea. As alterações mais significativas na resistência mecânica foram verificadas no envelhecimento natural após 8 anos, mostrando que o efeito fragilizador da hidroxila demorou para se manifestar.

A fibra óptica antes do envelhecimento já apresentava elevado teor de água, tanto molecular como dissolvida na estrutura da sílica. Com o envelhecimento, a água molecular reagiu com a sílica, aumentando a quantidade relativa de água dissolvida em relação à água molecular. Quando o envelhecimento ocorreu em

meio aquoso, a redução da quantidade relativa de água molecular foi menos intensa, pois a água continuou difundindo para a sílica. As moléculas polarizadas de água interagiram intensamente com a estrutura da sílica, também formadas por ligações atômicas polarizadas, provocando distorções na rede estrutural da sílica, tal como revelado pelo alargamento dos picos nos espectros de IV de absorção, na faixa de 3000 cm^{-1} a 4000 cm^{-1}. Na ausência do meio aquoso, o consumo da água molecular para formação de silanol foi mais rápido que no meio aquoso. A diminuição da água molecular resultou em menor quantidade de átomos de água na rede estrutural da sílica, sendo a interação entre a sílica e os átomos de água substituída por uma maior interação entre os grupos hidroxila da sílica.

No início do envelhecimento, observou-se aumento da confiabilidade mecânica da fibra óptica, medido através do parâmetro de susceptibilidade à corrosão (n) da sílica. No caso do envelhecimento natural, observou-se também aumento da resistência mecânica. Esse aumento foi atribuído à relaxação de tensões residuais nas fibras. À medida que progrediu a reação de hidrólise da sílica com o tempo de envelhecimento, diminuiu a confiabilidade mecânica, isto é, diminuiu o valor de n. No caso do envelhecimento natural, diminuiu também a resistência mecânica. Conclui-se então que, no curto prazo do envelhecimento acelerado, já foi possível detectar queda na confiabilidade mecânica da fibra através da redução do valor de n. Porém, os efeitos práticos da queda de n, que é a redução da resistência mecânica, só foram observados para prazo bem longo, no caso após 8 anos de envelhecimento natural.

Tanto no envelhecimento acelerado como natural, para os períodos de tempo de envelhecimento escolhidos, a dissolução da sílica pela água, com formação de ácido silícico, ocorreu muito lentamente, tal como revelado pela variação insignificante da rugosidade superficial, não afetando a confiabilidade mecânica.

As similaridades vistas acima entre o envelhecimento acelerado e natural de fibras ópticas devem ser vistas com cautela, pois não necessariamente podem ser estendidas para todas as fibras. Neste trabalho foi possível fazer com as fibras ópticas de um mesmo fabricante, partindo-se do princípio de que o processo fabril foi igual para todas as fibras analisadas desse fabricante (FABRICANTE 1). As fibras desse fabricante apresentaram concentração de defeitos na superfície vítrea desprezível e a variação da resistência mecânica ao longo do comprimento das

fibras foi em função da variação do diâmetro ao longo do comprimento. Ou seja, não houve durante o envelhecimento a influência de fatores sem controle nos resultados das análises realizadas. Por essa razão não se pôde extender a análise de envelhecimento natural às fibras de 1996 e 1994, pois a razão entre a variação relativa da tensão e do diâmetro para essas fibras, maior que 2, indicou a presença de pelo menos um fator fora de controle, por exemplo, defeitos microscópicos superficiais.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Como continuidade deste trabalho, sugerem-se vários outros, a saber:

- Estender as análises de infravermelho, tanto as de reflexão como as de absorção, para o centro da sílica, levantando-se perfis de difusão da água, tanto molecular como dissolvida, da superfície da fibra para o centro (“depth profile”).. O mesmo deve ser realizado para as medidas do pico de 1120 cm^{-1} do espectro de reflexão. Essa análise permitirá estender o estudo da interação da água molecular com a rede estrutural da sílica, da difusão dessa água através da sílica, bem como da reação de hidrólise para as camadas próximas da superfície. Desse estudo poderá ser calculado, para as fibras ópticas e o meio aquoso em estudo, parâmetros tais com coeficiente de difusão da água na sílica e a solubilidade da água na sílica.
- Estendendo a análise acima para outras temperaturas, por exemplo, desde a temperatura ambiente de 25°C até 85°C, passando por 40°C e 60°C, por exemplo, será possível também determinar a energia de ativação da difusão da água e a solubilidade da água na sílica com a temperatura.
- Além da temperatura, sugere-se aumentar também o número de níveis de tensão, de preferência usando valores de tensão mais elevados. Esse estudo permitira ampliar o estudo do efeito das tensões de tração e compressão na adsorção, difusão e reação da água molecular com a sílica. Poderão ser quantificados os efeitos da natureza e da grandeza de tensão na difusão e solubilização da água em fibras ópticas. Sugere-se ensaiar com tensões acima de 2 GPa, conforme estimado na introdução do item 5.
- Realizar os envelhecimentos acelerados dos estudos acima sugeridos para tempos maiores, superando um ano, para investigar a extensão das alterações

químicas e físicas superficiais com o tempo e o seu impacto na confiabilidade mecânica de longo prazo. É de se esperar que, com um tempo longo de envelhecimento, a dissolução da sílica pela água começa a fazer efeito, interferindo nos processos de adsorção, difusão e solubilização da água na sílica.

- Os estudos acima deverão ser realizados tanto em meio aquoso, como fora dele, pois a comparação entre ambos permitirá determinar o efeito da água molecular que se difunde do meio aquoso para a sílica da fibra óptica, especialmente o efeito na redução das tensões residuais de fabricação e na relaxação estrutural da sílica (79,88,89).
- Fundamental também estender as análises aqui realizadas para um número maior de amostras ao longo do comprimento da fibra óptica analisada. Fibras ópticas de sílica para telecomunicações, tipicamente 125 μm de diâmetro e vários quilômetros de comprimento, possuem uma elevada razão entre área superficial e volume. Logo, as características mecânicas, químicas e físicas da superfície afetam consideravelmente o desempenho mecânico das fibras ópticas. Além disso, em virtude do grande comprimento da fibra óptica, pode-se, esperar variações dessas características ao longo do comprimento. Isso ficou evidente em alguns espectros de IV de absorção da superfície vítrea obtidos neste trabalho, onde, para uma mesma condição, obteve-se espectros onde a altura relativa dos picos de água molecular e água dissolvida variou largamente (Ver, por exemplo, na Tabela 4.17 os espectros obtidos após 14 dias sem curvatura em água a 85°C e pH=7).
- Sugere-se retomar estudo sobre o efeito da potência óptica elevada, que acabou não sendo estudado neste trabalho como originalmente desejado, para verificar se o sinal de potência óptica elevada que escapa do núcleo e atinge a superfície interfere na adsorção, difusão e hidrolização da sílica. Esse assunto é de elevado interesse com a introdução de sistemas ópticos de elevadas taxas de transmissão (10 Gb/s e 40 Gb/s). Porém, esse estudo vai requerer uma atenção especial na elaboração do procedimento experimental, tanto para determinar o local de incidência do sinal de potência óptica elevada na superfície, como para coletar um número elevado desses pontos.
- Estudar o efeito da variação do meio ambiente nas características superficiais, incluindo o efeito do revestimento na interação da água com a sílica e da

composição da água. O tempo de difusão da água através do revestimento depende do tipo de revestimento (77). Além disso, existem fatores na interface sílica-revestimento que devem ser considerados, entre eles força de adesão do revestimento à superfície vítrea e tipo de tensão (tração ou compressão) exercida pelo revestimento sobre a superfície vítrea. Em relação à composição da água, seria interessante estudar o efeito de íons em solução no meio aquoso sobre a dissolução da sílica pela água, bem como a adsorção, difusão e solubilização da água molecular na sílica. Íons Na^+ e K^+ são conhecidos por acelerar a dissolução da sílica, enquanto que Ca^+ e Mg^+ a retardam (90).

8 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

1 EXFO. **Basic fiber-optic theory**: introduction to fiber optics. Toronto, 2001. 1 CD-ROM.

2 OPTICOMM OPTICAL FIBER NETWORK SYSTEMS. **Introduction to fiber optics & basic system design appliations**. San Diego. Disponível em: <http://www.opticomm.com>. Acesso em: 03 out. 2004.

3 JUDY, A. F. et al. Fiber PMD – Room for improvement. In: NATIONAL FIBER OPTICS ENGINEERS CONFERENCE, 2003, Orlando. **Technical Proceedings**. Piscataway: Telcordia, 2003. p. 1208-1217.

4 LUNA TECHNOLOGIES. **Introduction to polarization mode dispersion**. Blacksburg, 2006. Disponível em: <http://www.lunatechnologies.com/files/22pmdweb.pdf>. Acesso em: 26 maio 2006.

5 ARAGÃO, B. J. G. Análise de falhas mecânicas de fibras ópticas. **RTI Redes, Telecom e Instalações**, v. 1, n. 5, p. 54 - 63, Out. 2000.

6 DIETER, G. E. **Mechanical metallurgy**. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 1986. p. 353.

7 GRIFFIOEN, W. **Optical fiber mechanical reliability**. Leidschendam: Royal PTT Nederland NV, 1994. p. 1-13.

8 DOREMUS, R. H. **Glass science**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1994. 339 p.

9 SEO, K. et al. Investigation of high-power problems in optical fiber links. In: NATIONAL FIBER OPTICS ENGINEERS CONFERENCE, 2003, Orlando. **Technical proceedings**. Piscataway, NJ: Telcordia, 2003. p. 22-30.

10 MOORE, W.; KIKTYEVA, T. Optical damage in fiber optic components. In: OPTICAL FIBER COMUNICATION CONFERENCE, 2003, Altanta. **Proceedings**. Washington: Optical Society of America, 2003. p. 525-527.

11 MATTHEWSON, M. J. Optical fiber reliability models. In: PAUL, D. K. (Ed.). **Fiber optics reliability and testing**. Piscataway: SPIE, 1994. p. 3-31. Critical Reviews, 50.

12 MANN, J.; GEBIZLIOGLU, O. S.; KURKJIAN, C. R. The effect of preparation conditions on the strength of fusion splices I: use of AFM imaging. In: INTERNATIONAL WIRE & CABLE SYMPOSIUM, 47th, 1998, Philadelphia. **Proceedings…** Eatontown, 1998. p. 589-596.

13 YUCE, H. H. et al. Fiber reliability study of field aged optical cables. In: INTERNATIONAL WIRE & CABLE SYMPOSIUM, 41st, 1992, Reno. **Proceedings…** Eatontown, 1992. p. 705-712.

14 YUCE, H. H. Aging behavior of optical fibers. In: INTERNATIONAL WIRE & CABLE SYMPOSIUM, 41st, 1992, Reno. **Proceedings…** Eatontown, 1992. p. 605-611.

15 KIM, D.-L. et al. Relation between the fictive temperature and mechanical strength of optical fibers vs. their drawing conditions. In: INTERNATIONAL WIRE & CABLE SYMPOSIUM, 48th, 1999, Atlantic City. **Proceedings…** Eatontown, 1999. p. 650-655.

16 LI, H.; AGARWAL, A.; TOMOZAWA, M. Effect of fictive temperature on dynamic fatigue behavior of silica and soda-lime glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 78, n. 5, p. 1393-1396, 1995.

17 TOMOZAWA, M.; PENG, Y.-L. Surface relaxation as a mechanism of static fatigue of pristine silica glass fibers. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 240, p. 104-109, 1998.

18 INFRARED spectroscopy: theory. Disponível em: <http://orgchem.colorado.edu/hndbksupport/irtutor/IRtheory.pdf> Acesso em: 27 maio 2006.

19 HEPBURN, R. **Characterization of the surface structural relaxation behavior of vitrous silica**. 2003. 228 f. Tese (Doctor) - RPI Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, NY, 2002.

20 STONE, J.; WALRAFEN, G. E. Overtone vibrations of OH groups in fused silca optical fibers. **Journal of Chemical Physics**, v. 76, n. 4, p. 1712-1722, Feb. 1982.

21 NAVARRA, G. et al. OH-related infrared absorption bands in oxide glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, p. 1796-1800, 2005.

22 EFIMOV, A. M.; POGAREVA, V. G.; SHASHKIN, A. V. Water-related bands in the IR absorption spectra of silicate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 332, p. 93-114, 2003.

23 DAVIS, K. M.; TOMOZAWA, M. An infrared spectroscopic study of water-related species in silica glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 201, p. 177-178, 1996.

24 YANAGISAWA, N. et al. Micro FT-IR study of the hydration-layer during dissolution of silica glass. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 61, n. 6, p. 1165-1170, 1997.

25 BREDOL, M. et al. Improved model for OH absorption in optical fibers. **Journal of Lightwave Technology**, v. 8, n. 10, p. 1536-1540, Out. 1990.

26 HOFFMANN, P.; KNÖZINGER, E. Novel aspects of mid and far IR fourier spectroscopy applied to surface and adsorption studies on SiO_2. **Surface Science**, v. 188, p. 181-198, 1987.

27 MORROW, B. A.; McFARLAN, A. J. Chemical reactions at silica surfaces. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 120, p. 61-71, 1990.

28 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, p. 191-198, 1995.

29 HSU, C.-P. S. Infrared spectroscopy. In: SETTLE, F. (Ed.). **Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry**. Prentice Hall. Chap. 15. Disponível em: <www.prenhall.com/settle/chapters/ch15.pdf>. Acesso em: 28 maio 2006.

30 INTRODUCTION to Fourier transform infrared spectrometry. Madison, WI: ThermoNicolet. Disponível em: <www.thermonicolet.com>. Acesso em: 16 Aug. 2004.

31 BRERETON, R. G. Signal processing. In: _____. **Chemometrics- data analysis for the laboratory and chemical plant**. Chichester: John Wiley & Sons, 2004. Cap. 3, p. 119-181.

32 MARTINEZ, V. et al. Structural studies of germanium doped silica glasses: the role of the fictive temperature. **Optical Materials**, v. 24, p. 59-62, 2003.

33 AGARWAL, A.; TOMOZAWA, M. Correlation of silica glass properties with the infrared spectra. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 209, p. 264-272, 1997.

34 GUENOT, P. Materials aspects of standard transmission optical fibers. **MRS Bulletin**, p. 360-364, May 2003.

35 TAJIMA, K. Low-loss optical fibers. **NTT Review**, v. 10, n. 6, p. 109-113, 1998.

36 KIM, D.-L.; TOMOZAWA, M. Fictive temperature of silica glass optical fibers – re-examination. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 286, p. 132-138, 2001.

37 WISSUCHEK, D. J.; PONADER, C. W.; PRICE, J. J. Analysis of residual stress in optical fiber. In: **Optical Fiber Reliability and Testing**. Piscataway: SPIE, 1999. p. 34-43. Proceedings of SPIE, v. 3848.

38 PENG, Y.-L.; TOMOZAWA, M.; BLANCHET, T. A. Tensile stress-acceleration of the surface structural relaxation of SiO_2 optical fibers. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 222, p. 376-382, 1997.

39 TOMOZAWA, M.; HEPBURN, R. W. Surface structural relaxation of silica glass: a possible mechanism of mechanical fatigue. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 345-346, p. 449-460, 2004.

40 PENG, Y.-L. et al. Radial distribution of fictive temperatures in silica optical fibers. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 217, p. 272-277, 1997.

41 GOUGEON, N.; EL ABDI, R.; POULAIN, M. Mechanical reliability of silica optical fibers. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 316, p. 125-130, 2003.

42 DABBS, T. P.; LAWN, B. R. Strength and fatigue properties of optical glass fibers containing microindentation flaws. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 68, n. 11, p. 563-569, 1985.

43 ENGLAND, G. **Vickers hardness testing**. Disponível em: <http://www.gordonengland.co.uk/xhardness/xvickers.htm>. Acesso em: 5 jun. 2006.

44 LIN, B.; STANZESKI, A. P.; MATTHEWSON, M. J. Modeling of extrinsic defects in silica fibers using Vickers identification. In: YUCE, H. H.; PAUL, D. K.; GREENWELL, R. A. (Ed.). **Optical network engineering and integrity**. Piscataway: SPIE, 1996. p. 122-128. Proceedings of SPIE, v. 2611.

45 MASCHIO, R. D.; SGLAVO, V. M.; SORARÙ, G. D. Fracture mechanics determination of stress profiles in Na-K ion-exchanged glass optical waveguides. **Materials Science and Engineering**, A119, p. L9-L12, 1989.

46 HAN, W.-T.; TOMOZAWA, M. Fractographic analysis of hydrothermally treated silica glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 163, p. 309-314, 1993.

47 CAMILO, G. M. Two-point bending and tensile tests in commercial fiber optics. In: MATTHEWSON, M. J. (Ed.). **Optical fiber reliability and testing**. Piscataway: SPIE, 1999, p. 11-17. Proceedings of SPIE, v. 3848.

48 GENERAL Tutorial – Atomic Force Microscopy. Disponível em: <http://www.lotoriel.co.uk>. Acesso em: 3 ago. 2004.

49 BURNHAM, N. A. et al. **An introduction to atomic force microscopy**. Disponível em: <http://www.wpi.edu/Academics/Depts/Physics/AFM/Pdfs/PosterIntro.pdf>. Acesso em: 5 ago. 2004.

50 HARTMANN, U. **An elementary introduction to atomic force microscopy and related methods**. Disponível em: <http://www.uni-saarland.de/fak7/hartmann/files/docs/pdf/download/IntroductionAfm.pdf>. Acesso em: 11 jun. 2006.

51 DIGITAL INSTRUMENTS. **Training notebook:** Digital Instruments NanoScopeTM Scanning Probe Microscopes. Rev. 3.0. 1998. p. 39-40.

52 SURFACE measurement parameters for Wyko Optical Profilers. Disponível em: <http://www.veeco.com/appnotes/AN505-Surface_05083.pdf>. Acesso em: 11 jun. 2006.

53 MATTHEWSON, M. J. et al. Temperature dependence of strength and fatigue of fused silica fiber in the range 77 to 473 K. In: LIMBERGER, H. G.; MATTHEWSON,

M. J. (Ed.). **Reliability of optical fiber components, devices, systems, and networks**. Piscataway: SPIE, 2003. p. 74-79. Proceedings of SPIE, v. 4940.

54 ARMSTRONG, J. L.; MATTHEWSON, M. J.; KURKJIAN, C. R. Humidity dependence of the fatigue of high-strength fused silica optical fibers. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 12, p. 3100-3108, 2000.

55 TAYLOR, A. T.; MATTHEWSON, M. J. Effect of pH on the strength and fatigue of fused silica optical fiber. In: INTERNATIONAL WIRE & CABLE SYMPOSIUM, 47th, 1998 , Philadelphia. **Proceedings…** Eatontown, 1998. p. 874-880.

56 KURKJIAN, R.; PAEK, U. C. Single-valued strength of “perfect” silica fibers. **Applied Physics Letters**, v. 42, n. 3, p. 251-253, 1983.

57 MATTHEWSON, M. J. Optical fiber mechanical testing techniques. In: PAUL, D. K. (Ed.). **Fiber optics reliability and testing**. Piscataway: SPIE, 1994. p. 32-59. Critical Reviews, 50.

58 INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION. **IEC 60793-1-3**: optical fibres – Part 1-3: Generic specification – Measuring methods for mechanicalcharacteristics. Genebra, 2000. 117 p.

59 KAPRON, F. P.; YUCE, H. H. Theory and measurement for predicting stressed fiber lifetime. **Optical Engineering**, v. 30, n. 6, p. 700-708, 1991.

60 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICA. **Projeto NBR 03:086.02-089-2**: fibras ópticas – determinação dos parâmetros de resistência dinâmica de ruptura e de susceptibilidade à fadiga dinâmica- Parte 2: Por flexão em dois pontos - método de ensaio. Rio de Janeiro, 2004. 18 p.

61 FUNDAMENTALS of Photoelasticity. Disponível em: http://www.strainoptic.com/files/Fundamentals%20of%20Photoelasticity.pps. Acesso em: 11 jun. 2006.

62 NISHIOKA, G. M. Adsorption/desorption of water on glass fiber surfaces. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 120, p. 34-39, 1990.

63 GAROFALINI, S. H. Molecular dynamics computer simulations of silica surface structure and adsorption of water molecules. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 120, p. 1-12, 1990.

64 NOGAMI, M.; TOMOZAWA, M. Effect of stress on water diffusion in silica glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 67, n. 2, p. 151-154, 1984.

65 MICHALSKE, T. A.; BUNKER, B. C. A chemical kinetics model for glass fracture. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 76, n. 10, p. 2613-2617, 1993.

66 PAUL, A. Chemical durability of glasses. In: _____. **Chemistry of glasses**. London: Chapmann and Hall, 1982. Cap. 4, p. 108-147.

67 DOREMUS, R. H. Chemical durability of glass. In: TOMOZAWA, M.; DOREMUS, R. H. (Ed.). **Treatise on materials science and technology**. San Diego: Academic Press, 1979, v. 17, p. 41-69.

68 BURNEAU, A.; LEPAGE, J.; MAURICE, G. Porous-silica-water interactions. I. Structural and dimensional changes induced by water adsorption. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 217, p. 1-10, 1997.

69 LIDE, D. (Ed.). Thermodynamics, electrochemistry and kinetics. In: _____. **Handbook of chemistry and physics**. 71st ed. Boca Raton: CRC Press, 1990. Section 5. p. 49.

70 BLYLER JR., L. L. Polymer coatings for optical fibers. In: INTERNATIONAL WIRE & CABLE SYMPOSIUM, 48th, 1999, Atlantic City. **Proceedings…** Atlantic City, 1999. Educational Short Course.

71 STADNIK, D. **Optical fiber technology**. Disponível em: <http://csrg.ch.pw.edu.pl/prepapers/dstadnik/fiber_technology.html>. Acesso em: 15 ago. 2004.

72 KURKJIAN, C. R.; GEBIZLIOGLU, O. S.; CAMLIBEL, I. Strength variations in silica fibers. In: MATTHEWSON, M. J. (Ed.). **Optical fiber reliability and testing**. Piscataway: SPIE, 1999. p. 77-86. Proceedings of SPIE, v. 3848.

73 RUPERTUS, V.; BANGE, K. Sophisticated techniques for studying glass surfaces. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON GLASS, 2001, Edinburgh. **Proceedings …** Edinburgh: 2001. v. 1, p. 1-10. Invited papers.

74 BACH, H. Advanced surface analysis of silicate glasses, oxides and other insulating materials: a review. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 209, p. 1-18, 1997.

75 GOLDSTEIN, J. I. et al. **Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis**. New York: Plenum, 1981. 673 p.

76 OXFORD INSTRUMENTS. Wavelength dispersive X-ray microanalysis explained. Disponível em: <http://www.matsceng.ohio-state.edu/~colijn/WDS_Explained.pdf>. Acesso em: 18 jul. 2004.

77 ARMSTRONG, J. L.; MATTHEWSON, M. J.; KURKJIAN, C. R. Moisture penetration through optical fiber coatings. In: INTERNATIONAL WIRE & CABLE SYMPOSIUM, 47th, 1998, Philadelphia. **Proceedings…** Eatontown, 1998. p. 732-739.

78 ETHRIDGE, E. C.; Clark, D. E.; Hench, L. L. Effects of glass-surface-area-to-solution-volume ratio on glass corrosion. **Physics and Chemistry of Glasses**, v. 20, n. 2, p. 35-40, 1979.

79 BERGUIGA, L. et al. Accelerated aging and life tests of optical fibers. In: MATTHEWSON, M. J. (Ed.). **Optical fiber and fiber component mechanical reliability and testing**. Piscataway: SPIE, 2001. p. 60-71. Proceedings of SPIE, v. 4215.

80 DU, M.-H.; KOLCHIN, A.; CHENG, H.-P. Water-silica surface interactions: a combined quantum-classical molecular dynamic study of energetics and reaction pathways. **Journal of Chemical Physics**, v. 119, n. 13, p. 6418-6422, 2003.

81 HELANDER, P. Measurement of fictive temperature of silica glass optical fibers. **Journal of Materials Science**, v. 39, p. 3799-3800, 2004.

82 FRANTZ, R. A. et al. The effects of optical fiber coating and ink materials on the corrosion of the glass surface. In: INTERNATIONAL WIRE & CABLE SYMPOSIUM, 43rd, 1994, Atlanta. **Proceedings…** Eatontown, 1994. p. 742-748.

83 BERGUIGA, L. et al. Observation of optical fiber by near field microsopies: effects of aging. In: MATTHEWSON, M. J. (Ed.). **Optical fiber reliability and testing**. Piscataway: SPIE, 1999. p. 167-175. Proceedings of SPIE, v. 3848.

84 RONDINELLA, V. V.; MATTHEWSON, M. J. Effect of chemical stripping on the strength and surface morphology of fused silica optical fiber. In: PAUL, D. K.; YUCE, H. H. (Ed.). **Fiber optics reliability and testing:** benign and adverse environments. Piscataway: SPIE, 1994, p. 52-58. Proceedings of SPIE, v. 2074.

85 MUVDI, B. B., McNABB, J. W. **Engineering mechanics of materials**. 3rd ed. New York: Springer Verlag, 1991. p. 213.

86 SILICA – silicon dioxide. In: The A to Z of Materials. Disponível em: <http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=1114>. Acesso em: 26 maio 2006.

87 GUNARATHNA, P.; DOREMUS, R. H. Dissolution rates of silicate glasses in water at pH 7. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 6, p. 1269-1274, 1991.

88 GOUGEON, N. et al. Indentation behavior os silica optical fibers aged in hot water. **Fiber and Integrated Optics**, v. 24, p. 491-500, 2005.

89 DAVIS, K. M.; TOMOZAWA, M. Water diffusion into silica glass: structural changes in silica glass and their effect on water solubility and diffusivity. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 185, p. 203-220, 1995.

90 WIEDERHORN, S. M.; BOLZ, L. H. Stress corrosion and static fatigue of glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 53, n. 10, p. 543-548, 1970.

91 TOMOZAWA, M. Discussion on silica dissolution reactions. In: VOLONTINEN, T. et al. (Ed.). **Reliability of optical fibres and components**. London: Springer Verlag, 1998. p. 112-113. Final report of COST 246.

92 BIWAS, D. R. Optical fiber coatings. In: PAUL, D. K. (Ed.). **Fiber optics reliability and testing**. Piscataway: SPIE, 1994. p. 63-79. Critical Reviews, 50.

APÊNDICE I

A equação geral de cálculo da tensão em fibra óptica é:

$$\sigma = \frac{\frac{F}{A_g}}{1 + \frac{\sum E_c A_c}{E_g A_g}}$$

Equação I.1

onde E_c e A_c são o módulo de elasticidade e a área transversal dos revestimentos, respectivamente, E_g e A_g são o módulo de elasticidade e a área transversal da fibra de vidro, respectivamente, e F é a força de ruptura medida. Para avaliar se o(s) revestimento(s) afeta(m) a tensão, precisamos investigar se o valor do denominador na equação acima é significativo em relação à tensão calculada (numerador). Isso será visto com base em dois exemplos práticos.

Exemplo 1: Fibra óptica monomodo, de 0,125 mm de diâmetro (ϕ), revestimento primário de acrilato desde ϕ = 0,125 mm a ϕ = 0,200 mm, com E_c = 2,6 MPa, e revestimento secundário de acrilato desde ϕ = 0,200 mm a ϕ = 0,250 mm, com E_c = 800 MPa (92). Substituindo esses dados no denominador da equação acima, obtém-se o valor de 1,0182. Ou seja, o valor da tensão final (σ) para esse tipo de fibra não é afetado pelo revestimento de acrilato (só é afetado $\approx$ 2%) e pode-se tomar como valor de tensão de ruptura a força de ruptura medida dividida apenas pela área transversal da fibra óptica.

Exemplo 2: Fibra óptica multimodo, de ϕ = 0, 125 mm, revestimento primário de silicone, desde ϕ = 0,125 mm a ϕ = 0,400 mm, com E_c = 2,5 MPa, e revestimento secundário de nylon desde ϕ = 0,400 mm a ϕ = 0,900 mm, com E_c = 750 MPa (92). Substituindo esses dados no denominador da equação acima, obtém-se o valor de 1,47. Ou seja, o valor da tensão final (σ) para esse tipo de fibra é significativamente afetado pelo revestimento de nylon ($\approx$ 47%) e deve-se tomar como valor de tensão de ruptura a força de ruptura medida dividida por 1,47 vezes a área transversal da fibra óptica.

APÊNDICE II

Cálculo do diagrama de estabilidade do ácido silícico

A relação entre a constante de equilíbrio K e a variação da energia livre padrão $\Delta G°$ de uma reação química $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$ é:

$$\Delta G° = - R \cdot T \cdot \ln K = - R \cdot T \cdot \ln[(a_C^c \cdot a_D^d)/(a_A^a \cdot a_B^b)]$$

Equação II.1

onde a_X é a atividade do componente considerado. $\Delta G°$ é também a soma das energias livres de formação dos produtos no seu estado padrão (pressão de 1 atm e temperatura de 25°C), dado por:

$$\Delta G° = \sum G°_{Produtos} - = \sum G°_{Reagentes}$$

Equação II.2

R é a constante do gás (= 1,987 $cal \cdot deg^{-1} \cdot mol^{-1}$), T a temperatura absoluta (em K). Logo, para 25°C (298 K), a Equação II.1 pode ser reescrita na forma:

$$\Delta G° = - 1{,}987 \cdot 298 \cdot 2{,}303 \cdot \log K \quad \therefore \quad \log K = - \Delta G°/1364$$

Equação II.3

Na literatura (66,67,69) encontram-se valores ora de $\Delta G°$, ora de K. No caso da formação e ionização do ácido metasilícico, tem-se as seguintes equações para 25°C (66):

- $SiO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2SiO_3 \Rightarrow \dfrac{a_{H_2SiO_3}}{a_{SiO_2} \cdot a_{H_2O}} \Rightarrow \log K = \log a_{H_2SiO_3} \quad a_{SiO_2} = a_{H_2O} \approx 1 \Rightarrow$ Da Tabela 2.7 $\Rightarrow \log a_{H_2SiO_3} = - 4{,}098$

- $H_2SiO_3 \leftrightarrow H^+ + HSiO_3^- \Rightarrow \frac{a_{HSiO_3^-} \cdot a_{H^+}}{a_{H_2SiO_3}} \Rightarrow \log K = \log a_{HSiO_3^-} - \log a_{H_2SiO_3} + \log a_{H^+} \Rightarrow$

  Substituindo $\log a_{H_2SiO_3}$ pelo valor da reação anterior e K pelo valor da Tabela 2.7, além de lembrar que $\log a_{H+} = - pH \Rightarrow \log a_{HSiO_3^-} = pH - 14{,}098$

- $HSiO_3^- \leftrightarrow H^+ + SiO_3^{2} \Rightarrow \frac{a_{SiO_3^{2-}} \cdot a_{H^+}}{a_{HSiO_3^-}} \Rightarrow \log K = \log a_{SiO_3^{2-}} - \log a_{HSiO_3^-} + \log a_{H^+} \Rightarrow$

  Substituindo $\log a_{HSiO_3^-}$ pelo valor da reação anterior e K pelo valor da Tabela 2.7,

  $\Rightarrow \log a_{SiO_3^{2-}} = 2 \cdot pH - 26{,}092$

Os cálculos para 85°C envolveram primeiro obter o valor da constante de equilíbrio para esta temperatura. Esta pode ser obtida da seguinte forma:

$$\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot \ln K$$

$$\ln K = \frac{-\Delta G^0}{R \cdot T}$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{1}{R} \cdot \frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta G^0}{T}\right)$$

$$\text{Mas} : \Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0$$

$$\frac{\Delta G^0}{T} = \frac{\Delta H^0}{T} - \Delta S^0$$

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\Delta G^0}{T}\right) = -\frac{\Delta H^0}{T^2} - 0$$

$$\Rightarrow \frac{d \ln K}{dT} = \frac{1}{R} \cdot \left(\frac{\Delta H^0}{T^2}\right)$$

$$d \ln K = \frac{1}{R} \cdot \left(\frac{\Delta H^0}{T^2}\right) dT$$

$$\ln K_T - \ln K_{298K} = -\frac{\Delta H^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298K}\right)$$

$$\therefore \log K_T = \log K_{298K} - \left(\frac{\Delta H^0}{2{,}305 \cdot R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298K}\right)$$

Equação II. 4

Nas referências consultadas (66,67,69) não se encontrou os valores de $\Delta H°$ e $\Delta S°$ para todas as reações da Tabela 2.7 e também da Tabela 2.8 e sim $\Delta G°$ e K.

Levando em consideração que o valor de $\Delta S°$ é bem menor que de $\Delta G°$ e $\Delta H°$ e que a diferença de temperatura entre 25°C (298K) e 85°C (358K) não é grande, fez-se a aproximação $\Delta H° \approx \Delta G°$, calculando então a constante de equilíbrio em 85°C conforme a Equação II. 4.

Após a obtenção das constantes de equilíbrio para 85°C, as equação para a formação e ionização do ácido metasilícico nesta temperatura ficam então:

- $SiO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2SiO_3 \Rightarrow \log a_{H_2SiO_3} = -0{,}472$
- $H_2SiO_3 \leftrightarrow H^+ + HSiO_3^- \Rightarrow \log a_{HSiO_3^-} = pH - 10{,}472$
- $HSiO_3^- \leftrightarrow H^+ + SiO_3^{2} \Rightarrow \log a_{SiO_3^{2-}} = 2 \cdot pH - 26{,}092$

Com base nas equações anteriores, pode-se montar as tabelas de atividade de equilíbrio abaixo, que servirão para montar os diagramas da Figura 2.46.

Tabela II.1. Ácido metasilícico - Atividades de equilíbrio calculadas para 25°C.

pH	log[aH_2SiO_3]	log[$aHSiO_3^-$]	log[$aSiO_3^{2-}$]	log total
4	-4,098	-10,098	-18,092	-4,098
5	-4,098	-9,098	-16,092	-4,098
6	-4,098	-8,098	-14,092	-4,098
7	-4,098	-7,098	-12,092	-4,098
8	-4,098	-6,098	-10,092	-4,098
9	-4,098	-5,098	-8,092	-4,098
10	-4,098	-4,098	-6,092	-4,098
11	-4,098	-3,098	-4,092	-3,098
12	-4,098	-2,098	-2,092	-2,092
13	-4,098	-1,098	-0,092	-0,092
14	-4,098	-0,098	1,908	1,908

Tabela II.2. Ácido metasilícico - Atividades de equilíbrio calculadas para 85°C.

pH	log[aH_2SiO_3]	log[a$HSiO_3^-$]	log[aSiO_3^{2-}]	log total
4	-0,472	-6,472	-14,466	-0,472
5	-0,472	-5,472	-12,466	-0,472
6	-0,472	-4,472	-10,466	-0,472
7	-0,472	-3,472	-8,466	-0,472
8	-0,472	-2,472	-6,466	-0,472
9	-0,472	-1,472	-4,466	-0,472
10	-0,472	-0,472	-2,466	-0,472
11	-0,472	0,528	-0,466	0,528
12	-0,472	1,528	1,534	1,534
13	-0,472	2,528	3,534	3,534
14	-0,472	3,528	5,534	5,534

Para a reação de formação e ionização do ácido ortosilícico, aplica-se a mesma metodologia acima, obtendo-se os seguintes conjuntos de equações para 25° e 85°C:

- $SiO_2 + 2\ H_2O \leftrightarrow H_4SiO_4 \Rightarrow$ 25°C: $\log a_{H_4SiO_4} = -2{,}74$; 85°C: $\log a_{H_4SiO_4} = -2{,}28$
- $H_4SiO_4 \leftrightarrow H^+ + H_3SiO_4^- \Rightarrow$ 25°C: $\log a_{H_3SiO_4^-} = pH - 12{,}45$; 85°C: $\log a_{H_3SiO_4^-} = pH - 10{,}36$
- $H_3SiO_4^- \leftrightarrow H^+ + H_2SiO_4^{2-} \Rightarrow$ 25°C: $\log a_{H_2SiO_4^{2-}} = 2 \cdot pH - 25{,}73$; 85°C: $\log a_{H_2SiO_4^{2-}} = 2 \cdot pH - 21{,}41$
- $H_2SiO_4^{2-} \leftrightarrow H^+ + HSiO_4^{3-} \Rightarrow$ 25°C: $\log a_{HSiO_4^{3-}} = 3 \cdot pH - 35{,}59$; 85°C: $\log a_{HSiO_4^{3-}} = 3 \cdot pH - 29{,}62$
- $HSiO_4^{3-} \leftrightarrow H^+ + SiO_4^{4-} \Rightarrow$ 25°C: $\log a_{SiO_4^{4-}} = 4 \cdot pH - 48{,}69$; 85°C: $\log a_{SiO_4^{4-}} = 4 \cdot pH - 40{,}52$

Seguem abaixo as tabelas de atividade de equilíbrio.

Tabela II.3. Ácido ortosilícico - Atividades de equilíbrio calculadas para 25°C.

pH	log[aH_4SiO_4]	log[$aH3SiO_4^-$]	log[$aH2SiO_4^{2-}$]	log[$aHSiO_4^{3-}$]	log[$aSiO_4^{4-}$]	log total
4	-2,74	-8,45	-17,73	-23,59	-32,69	-2,74
5	-2,74	-7,45	-15,73	-20,59	-28,69	-2,74
6	-2,74	-6,45	-13,73	-17,59	-24,69	-2,74
7	-2,74	-5,45	-11,73	-14,59	-20,69	-2,74
8	-2,74	-4,45	-9,73	-11,59	-16,69	-2,74
9	-2,74	-3,45	-7,73	-8,59	-12,69	-2,74
10	-2,74	-2,45	-5,73	-5,59	-8,69	-2,45
11	-2,74	-1,45	-3,73	-2,59	-4,69	-1,45
12	-2,74	-0,45	-1,73	0,41	-0,69	0,41
13	-2,74	0,55	0,27	3,41	3,31	3,41
14	-2,74	1,55	2,27	6,41	7,31	7,31

Tabela II.4. Ácido ortosilícico - Atividades de equilíbrio calculadas para 85°C.

pH	log[aH_4SiO_4]	log[$aH3SiO_4^-$]	log[$aH2SiO_4^{2-}$]	log[$aHSiO_4^{3-}$]	log[$aSiO_4^{4-}$]	log total
4	-2,28	-6,36	-13,45	-17,62	-24,52	-2,28
5	-2,28	-5,36	-11,45	-14,62	-20,52	-2,28
6	-2,28	-4,36	-9,45	-11,62	-16,52	-2,28
7	-2,28	-3,36	-7,45	-8,62	-12,52	-2,28
8	-2,28	-2,36	-5,45	-5,62	-8,52	-2,28
9	-2,28	-1,36	-3,45	-2,62	-4,52	-1,36
10	-2,28	-0,36	-1,45	0,38	-0,52	0,38
11	-2,28	0,64	0,55	3,38	3,48	3,48
12	-2,28	1,64	2,55	6,38	7,48	7,48
13	-2,28	2,64	4,55	9,38	11,48	11,48
14	-2,28	3,64	6,55	12,38	15,48	15,48

APÊNDICE III

Estimativa da quantidade de camada superficial da sílica dissolvida pela água

A solubilidade de equilíbrio da sílica na água é de 0,012% em peso a 25°C, aumentando linearmente com a temperatura para 0,083% em peso a 200°C (8). Para 85°C, a solubilidade é então de 0,036%.

Supondo um corpo-de-prova de uma fibra óptica formando um cilindro de comprimento l, diâmetro inicial ϕ_i igual a 125 μm (típico de fibras ópticas de telecomunicações) e volume inicial V_i. A massa inicial m_i do corpo-de-prova é então:

$$V_i = \frac{\pi}{4} \cdot \phi_i^2 \cdot l$$
$$m_i = \rho \cdot V_i$$

Equação III.1

O diâmetro final do corpo-de-prova, após atingido as condições de equilíbrio é então:

$$m_f = m_i - 0.00036 \cdot m_i$$
$$V_f = \frac{m_f}{\rho} = \frac{\pi}{4} \cdot \phi_f^2 \cdot l$$
$$\phi_f = \sqrt{\frac{m_f \cdot 4}{\pi \cdot l \cdot \rho}}$$

Equação III.2

Adotando os seguintes valores: ρ = 2,2 g/cm^3 e l = 6000 μm, obtém-se ϕ_f ~ 126,978 μm, o que corresponde a uma perda de camada superficial de 5,6 nm.

APÊNDICE IV

Tabela IV.1. Envelhecimento em água a 85°C e pH = 7, sem curvatura - posição dos picos separados por deconvolução.

Tempo de envelhecimento	Número de onda (cm^{-1})									
	3850	Família de picos de 3640				3450	3400	3300	3250	3100
		3660-3690	3640	3615	3510-3551					
Sem envelhecimento			3631,2			3469,6			3266,0	3093,1
			3639,3		3512,0			3340,1		3109,6
			3631,6			3445,6			3262,8	3134,3
			3644,0			3447,9			3251,3	3121,3
7 dias		3667,0			3598,9	3445,7			3248,1	3084,0
			3622,1				3415,2		3248,1	3107,4
			3638,1			3445,2			3258,8	3126,2
			3622,9			3439,3			3239,7	3103,0
		3659,8			*3583,5*		3404,4			3104,6
14 dias			3646,1		3535,0		3422,6	3326,7		3137,5
			3642,5			3438,8			3250,8	
			3638,2			3426,0			3237,8	
		3665,1		3601,6	*3489,0*			3328,4		3158,7
			3644,4			3425,7			3238,8	
25 dias			3643,0			3450,5			3263,0	
			3640,1			3427,7			3237,5	
			3641,2			3440,0			3245,7	3090,0
			3636,3			3451,3			3269,8	
			3651,1			3457,3			3261,3	3080,2
50 dias			3634,3			3440,2			3243,4	
			3636,6				3422,1		3220,6	
			3639,9				3417,0		3228,9	
		3673,7		3595,6		3434,2			3249,2	
			3636,7			3425,8			3228,7	

Tabela IV.2. Envelhecimento em água, com curvatura, lado tensão - posição dos picos separados por deconvolução.

Tempo de envelhecimento	Número de onda (cm^{-1})									
	3850	Família de picos de 3640				3450	3400	3300	3250	3100
		3660-3690	3640	3615	3510-3551					
Sem envelhecimento			3631,2			3469,6			3266,0	3093,1
			3639,3		3512,0			3340,1		3109,6
			3631,6			3445,6			3262,8	3134,3
			3644,0			3447,9			3251,3	3121,3
7 dias			3635,3			3441,5			3247,4	
		3665,1			3582,6	3434,3			3265,2	3135,0
			3630,0			3435,6			3248,1	3114,7
			3632,2			3472,2			3273,7	
			3638,2			3459,2			3261,2	
14 dias			3637,9		3529,6		3405,7		3249,6	3094,6
			3633,9			3446,0			3257,7	3110,0
			3632,8			3454,7			3273,0	
			3638,2				3423,5		3229,7	
			3637,0			3447,8			3245,6	
25 dias							3424,6		3201,9	
			3644,1				3415,5		3231,1	
			3638,6				3408,8		3220,1	
			3653,3				3408,7		3210,8	
			3645,8				3404,0		3220,8	
50 dias			3636,2			3450,6			3262,6	3113,5
			3642,3			3480,0			3276,6	3081,5
			3628,0			3439,4			3233,3	3082,6
		3678,9		3617,7	3504,2			3331,3		
		3663,7			3577,7	3431,9			3237,5	

Tabela IV.3. Envelhecimento em água, com curvatura, lado compressão - posição dos picos separados por deconvolução.

Tempo de envelhe-cimento	Número de onda (cm^{-1})								
	3850	Família de picos de 3640				3450	3400	3300	3250	3100
		3660-3690	3640	3615	3510-3551					
Sem envelhe-cimento			3631,2			3469,6			3266,0	3093,1
			3639,3		3512,0			3340,1		3109,6
			3631,6			3445,6			3262,8	3134,3
			3644,0			3447,9			3251,3	3121,3
7 dias			3628,6			3445,8			3268,2	3155,9
			3620,8			3461,6		3306,4		3130,1
			3621,3			3437,7			3286,9	
			3629,2			3435,1			3250,6	3122,2
			3625,4			3425,5			3264,4	3158,4
14 dias		3683,6		3616,0		3433,0			3250,3	
			3625,8			3448,6			3262,0	3123,4
			3633,8				3411,7			
		3658,9		*3572,0*			3400,2		3217,4	3086,3
		3687,1	3631,2		3556,4	3450,7			3276,7	3097,5
25 dias		3675,4		3616,6		3460,4			3278,3	
			3638,8			3460,2			3265,4	3083,3
			3641,3			3429,4			3231,1	
		3672,3		3592,5		3452,1			3260,8	
		3685,5		3614,7		3453,9			3265,4	
50 dias			3624,8			3435,5			3257,1	3120,5
			3613,6				3395,4			3109,3
			3625,7			3430,0			3250,2	3128,4
			3630,1			3432,7			3225,7	3109,8
			3628,5			3440,5			3241,7	3114,4

Tabela IV.4. Envelhecimento com potência óptica elevada vs. envelhecimento em água a 85°C e pH = 7, sem curvatura – posição dos picos separados por deconvolução.

Tempo de envelhecimento	Número de onda (cm^{-1})									
	Família de picos de 3640									
	3850	3660-3690	3640	3615	3510-3551	3450	3400	3300	3250	3100
Sem envelhecimento			3631,2			3469,6			3266,0	3093,1
			3639,3		3512,0			3340,1		3109,6
			3631,6			3445,6			3262,8	3134,3
			3644,0			3447,9			3251,3	3121,3
2,8 W lado tração	3875,3		3642,6				3412,4		3217,4	3082,6
	3879,5		3612,0				3402,0		3257,0	3086,7
	3872,7		3647,7				3381,4		3228,1	
	3873,4		3633,0				3386,0		3212,8	3102,7
	3871,4		3628,5				3377,7		3214,1	3102,5
2,8 W lado compressão	3869,4		3649,8				3372,4		3224,9	3080,7
	3860,1		3658,2			3433,0		3311,9		3133,2
	3859,6		3652,7			3435,5		3311,3		3166,3
	3868,8		3644,1				3392,0		3216,8	3081,2
	3872,0		3649,1				3370,7		3220,8	3087,5
14 dias			3646,1		3535,0		3422,6	3326,7		3137,5
			3642,5			3438,8			3250,8	
			3638,2			3426,0			3237,8	
		3665,1		3601,6	*3489,0*			3328,4		3158,7
			3644,4			3425,7			3238,8	

Tabela IV.5. Envelhecimento com potência óptica elevada vs. envelhecimento em água a 85°C e pH = 7, com curvatura – posição dos picos separados por deconvolução.

Tempo de envelhecimento	Número de onda (cm^{-1})									
	3850	Família de picos de 3640				3450	3400	3300	3250	3100
		3660-3690	3640	3615	3510-3551					
Sem envelhecimento			3631,2			3469,6			3266,0	3093,1
			3639,3		3512,0			3340,1		3109,6
			3631,6			3445,6			3262,8	3134,3
			3644,0			3447,9			3251,3	3121,3
2,8 W lado tração	3869,6		3655,4				3369,9		3213,0	3090,5
	3876,2		3624,3				3380,1		3220,8	3082,4
	3873,7		3646,0				3385,9		3226,7	3089,0
	3871,7		3643,5				3390,5		3229,8	3083,6
	3864,3		3635,7			3436,1			3238,0	3086,8
2,8 W lado compressão	3871,6		3643,9				3398,0		3254,5	3084,6
	3869,8		3658,8				3367,1		3217,7	3089,5
	3861,2		3656,3			3437,6		3306,8		3097,5
	3871,4		3661,0				3370,9		3218,7	3087,7
	3860,5		3657,8			3470,7	3409,3	3306,0		
14 dias lado tração			3637,9		3529,6		3405,7		3249,6	3094,6
			3633,9			3446,0			3257,7	3110,0
			3632,8			3454,7			3273,0	
			3638,2				3423,5		3229,7	
			3637,0			3447,8			3245,6	
14 dias lado compressão		3683,6		3616,0		3433,0			3250,3	
			3625,8			3448,6			3262,0	3123,4
			3633,8				3411,7			
		3658,9			*3572,0*		3400,2		3217,4	3086,3
		3687,1	3631,2		3556,4	3450,7			3276,7	3097,5

Tabela IV.6. Envelhecimento natural - posição dos picos separados por deconvolução.

Tempo de envelhe-cimento	Número de onda (cm^{-1})									
	3850	Família de picos de 3640				3450	3400	3300	3250	3100
		3660-3690	3640	3615	3510-3551					
2000			3644,5			3456,5			3272,6	
			3634,2			3433,4			3251,4	
			3634,8			3444,0			3262,6	
			3643,0			3441,8			3266,6	
			3648,2		3500,1			3327,9		
1998			3641,6		3486,4				3275,2	
		3665,7		3595,6		3456,6			3263,7	
		3661,0		3581,6			3424,5		3239,6	
			3644,5			3463,7			3271,3	
		3670,8		3610,4		3449,8			3260,5	
1996			3642,6			3444,3			3241,6	
			3642,8			3473,6			3274,2	
			3638,4				3413,0		3206,9	
			3632,5			3467,2			3252,0	
			3640,8			3449,3			3241,3	
1994			3639,1			3431,3			3239,2	
			3641,0				3415,8		3227,5	
			3636,6				3422,1		3220,4	
			3643,0			3445,4			3246,5	
			3643,6			3429,4			3230,6	
1992			3631,6			3438,8			3234,9	
			3638,1			3476,0		3301,2		3134,6
			3638,6		*3488,0*			3310,4		3146,9
			3641,7		*3486,5*			3304,4		3146,2
			3640,0			3426,8			3243,1	