

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

**CARACTERIZAÇÃO DE GÉIS
TIXOTRÓPICOS UTILIZADOS EM
TELECOMUNICAÇÕES**

TESE DE MESTRADO

Sirney Silveira

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Inés Joeques †

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

50 419326

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por

SIRNEY SILVEIRA

Defesa em 18 de Setembro de 1991

e aprovada pela Comissão Julgadora composta por:

Prof^ª. Dr^ª. Inés Joeques

Prof. Dr. Miguel Jafelicci Jr.

Prof^ª. Dr^ª. Teresa Did Zambon Atvars

Prof. Dr. José Fernando Gregori Faigle

no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas

Campinas, 10 de Julho de 1992



Prof^ª Dr^ª Inés Joeques

Presidente da Comissão Julgadora

*“A aquisição da verdade é o mais
elevado dos ideais humanos”*

(HJS / HJS)

*“A verdade é como um diamante lapidado:
tem várias faces”*

(Autor desconhecido)

*À Célia, minha mãe,
pela dedicação e amor de sempre*

AGRADECIMENTOS

- à Inés, pela orientação, discussões técnicas e compreensão dos problemas enfrentados por um aluno externo à UNICAMP.
- Aos amigos da Telebrás: Azarite, Derval, Francisco, Miguel, Tuca, Volponi e Zézinho, pelo incentivo, discussões técnicas e amizade proporcionados por todo este tempo.
- Ao grupo do DST: Andrade, Fábio, Fátima, Joceli, Manuel, Merli pelo apoio técnico.
- Ao grupo da área de transmissão em rede: Curado e Valentim.
- Aos amigos Adelino, Adriano, Alexandre, Fátima(DRE), Lílían e Renata, pelo constante incentivo.
- À Clélia e ao Paulo, pela certeza e alegria de poder contar com sua amizade em qualquer situação.
- Aos amigos da UNICAMP: Adriana, Ana Marta, Flávio, Limeira, Maria Helena, Osvaldo, Paulinho, Rosemar, Sérgio, Zoega e Zuca, pelas discussões preciosas e apoio nas horas boas e também nas difíceis desta etapa.
- À Ercília, pela simpatia, amizade e constante participação nos trabalhos realizados.
- À Telebrás, nas pessoas de Fernando Miquelino e José Henrique de Oliveira, pela oportunidade e incentivo para o desenvolvimento deste trabalho.

Todas estas pessoas me fazem lembrar o seguinte pensamento:

“...A vontade é que as pessoas superem os preconceitos e reconheçam a diferença como qualidade de cada um. Que a amizade tome conta de tudo aquilo em que acreditamos, incorporando o sonho de descobrir em cada pessoa, que a gente respeita e gosta, uma outra metade da gente mesmo.” (Márcio Ferreira)

Gostaria de agradecer também as pessoas que, gentilmente, me auxiliaram na realização de análises das técnicas especializadas utilizadas neste trabalho:

- À Cássia, pelo treinamento no osmômetro de pressão de vapor.
- À Elizabeth, pela arte dos desenhos produzidos que constam neste texto.
- Ao Fábio, pela realização das análises elementares de enxofre.
- Ao Hiram, pelas fotos na microscopia eletrônica de varredura.
- À Joceli, pelas determinações dos pontos de gota dos géis.
- Ao Manuel, pelos espectros de fluorescência de raios-X.
- Ao Morelli, pelo auxílio na impressão final.
- À Paula, pelos espectros de ressonância magnética nuclear de prótons.

CARACTERIZAÇÃO DE GÉIS TIXOTRÓPICOS UTILIZADOS EM TELECOMUNICAÇÕES

POR: SIRNEY SILVEIRA

ORIENTADORA: PROF. DRA. INÉS JOEKES

RESUMO

Este trabalho insere-se no projeto de desenvolvimento de tecnologia nacional em telecomunicações, com a participação conjunta da UNICAMP e do CPqD-TELEBRÁS. Existem alguns materiais do cabo óptico que ainda necessitam ser importados, representando um elevado custo para o sistema nacional de telecomunicações. Os géis utilizados como enchimento representam uma parcela destes materiais.

O objetivo deste trabalho é a caracterização destes géis com o propósito de adequação à condições de uso no Brasil e à sua fabricação no país.

Foram estudados dois tipos de géis com faixas de temperatura de aplicação diferentes: -46 a 90 °C (gel Gf) e -90 a 100 °C (Gel Gq). Os mesmos não diferem em densidade, ponto de fulgor e análise elementar significativamente, sugerindo que eles têm composição muito similar. A espectroscopia no infra-vermelho apresenta pequenas diferenças nos espectros de ambos os géis. Por outro lado, os géis diferem significativamente em propriedades tais como: ponto de gota (Gf = 244°C e Gq > 300°C), teor de carga (Gf = $10,0\%$ e Gq = $8,5\%$ P/P), teor de voláteis (Gf = $26,7$ e Gq = $23,5\%$ P/P).

A separação quantitativa dos géis, por extração com xilol e posterior extração em Soxhlet com tolueno, revelou que os mesmos são constituídos de um óleo (hidrocarboneto) e sílica (funcionalizada com composto orgânico) como agente gelificante. O procedimento foi quantitativo. A caracterização dos componentes foi feita através de espectroscopia IV, ^1H RMN, fluorescência de raios-X e microscopia eletrônica de varredura.

Ambos os hidrocarbonetos diferem com respeito à viscosidade (Gf = 52 cps e Gq = 7060 cps) e à massa molar média (Gf = $0,54$ e Gq = $0,44$ Kg.mol $^{-1}$). O óleo do gel Gq é uma mistura de óleos sintético (poliolefina dissubstituída) e mineral; enquanto que óleo do gel Gf é contituído somente por óleo mineral ou contém pequena quantidade de óleo sintético, que está abaixo do limite de detecção das técnicas utilizadas. Quanto maior a proporção de óleo sintético na mistura de óleos, maior a faixa de temperatura de utilização do gel.

Com respeito ao gelificante, são utilizados tipos similares de sílica em ambos os géis, mas em proporções diferentes. A sílica apresenta-se funcionalizada com composto orgânico, tendo área superficial de 56 m 2 /g no gel Gf e 40 m 2 /g no gel Gq, sendo utilizada na proporção de 10% P/P no gel Gf e na proporção de $8,5\%$ P/P para o gel Gq.

Os dados de índice de perda de cisalhamento ($G_f = 4,4$ e $G_q = 6,5$) e grau de tixotropia ($G_f = 1,3$ e $G_q = 1,0$) indicam que quanto maior a viscosidade do gel, maior a pressão necessária para sua extrusão, o que concorda com o esperado para fluidos não newtonianos. Sugere-se que quanto maior o índice de perda de cisalhamento, maior a facilidade de aplicação do gel ao cabo e quanto menor o valor de grau de tixotropia mais rápida a restauração da rede após o cisalhamento.

CHARACTERIZATION OF THIXOTROPIC GELS USED IN TELECOMMUNICATIONS

ABSTRACT

This work is enclosed in a project of development of national technology in Telecommunications with participation of UNICAMP and TELEBRÁS Research and Development Center. Today, a number of the materials used in optical cables are imported, without a specific knowledge of their behavior in the Brazilian climate conditions. The gels used for cable filling are included in these materials.

The aim of this work is the characterization of these gels, in respect to the above consideration, which can provide relevant data to their applicability in the Brazilian telecommunication system and lead to their eventual production in Brazil.

Two types of gels, with different working temperature range were studied: one is used between -46 to 90 °C (Gel Gf) and the other is used between -90 to 100 °C (Gel Gq). The gels do not differ in density, fulgor point and elemental analysis significantly, suggesting that they have similar composition. Infra-red spectra show small differences for both gels. The gels are significantly different in properties as: drop point (Gel Gf = 244 °C and Gel Gq > 300 °C), solid content (Gel Gf = 10.0 % and Gel Gq = 8.5 % w/w) and volatiles content (Gel Gf = 26.7 % and Gel Gq = 23.5 % w/w).

Quantitative separation was achieved after extraction with xilol followed by extraction in soxhlet with toluene. Results show that the gels are composed of an oil (hydrocarbon) and a silica gellant (funcionalized with organic compound). The characterization of the gel-components was made by infra-red spectroscopy, proton nuclear magnetic resonance spectroscopy, X-ray fluorescence and scanning electronic microscopy.

Both hydrocarbons are different in viscosity (Gel Gf = 52 cps and Gel Gq = 7060 cps) and average molecular weight (Gel Gf = 0.54 kg.mol⁻¹ and Gel Gq = 0.44 kg.mol⁻¹). We suggest that the oil of the Gel Gq is a mixture of synthetic and mineral oils; while the oil mixture of the Gel Gf has less synthetic oil than Gel Gq or is composed only by mineral oil. This fact justifies the different working temperature ranges of these gels.

Results show that both silica gellants are funcionalized with an organic compound. The surface area of the silica is 56 m².g⁻¹ in the gel Gf and 40 m².g⁻¹ in the gel Gq, quantities used are 10.0 % w/w in the Gel Gf and 8.5 % w/w in the gel Gq.

The results of shear thinning index (Gel Gf = 4.4 and Gel Gq = 6.5) and degree of thixotropy (Gel Gf = 1.3 and Gel Gq = 1.0) show that the higher the viscosity of the gel, the higher the pressure needed for its extrusion, as predicted by Non-Newtonians fluids theories.

Índice

Capítulo 1 INTRODUÇÃO	1
1.1 HISTÓRICO DAS COMUNICAÇÕES ÓPTICAS	1
1.2 FIBRAS E CABOS ÓPTICOS	2
1.2.1 Características das fibras ópticas	2
1.2.2 Aplicações das fibras ópticas	3
1.2.3 Tipos de fibras ópticas	3
1.2.4 Caminho óptico	6
1.2.5 Processo de fabricação da fibra óptica	7
1.2.5.1 Fabricação da preforma	7
1.2.5.2 Puxamento da fibra óptica	10
1.2.6 Fabricação do cabo óptico	12
1.3 GÉIS	16
1.3.1 Propriedades reológicas	21
1.3.1.1 Fluido Newtoniano:	22
1.3.1.2 Fluido não Newtoniano:	23
1.3.1.3 Tixotropia e reopexia:	24
1.4 SUSPENSÕES E GÉIS DE SILICA	26
1.5 OBJETIVOS	27
Capítulo 2 PARTE EXPERIMENTAL	28
2.1 MATERIAIS E REAGENTES	28
2.2 EQUIPAMENTOS	28
2.3 DESCRIÇÃO DA PARTE EXPERIMENTAL	29
2.3.1 Separação quantitativa dos géis	29
2.3.2 Métodos experimentais	31
2.3.2.1 Determinação da densidade	31
2.3.2.2 Determinação do ponto de fulgor	31
2.3.2.3 Determinação do ponto de gota	31
2.3.2.4 Determinação do teor de carga	31
2.3.2.5 Determinação do teor de voláteis	31

2.3.2.6	Determinação da massa molar média numérica	31
2.3.2.7	Espectroscopia no Infra-Vermelho	32
2.3.2.8	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	32
2.3.2.9	Espectrofotometria de fluorescência de Raios – X	32
2.3.2.10	Espectroscopia no Ultra – Violeta	33
2.3.2.11	Microscopia eletrônica de varredura	33
2.3.2.12	Determinação da área superficial	33
2.3.2.13	Cromatografia de camada delgada	33
2.3.2.14	Análise elementar	34
2.3.2.15	Determinação das propriedades reológicas	34
Capítulo 3	RESULTADOS	36
3.1	SEPARAÇÃO QUANTITATIVA DOS GÉIS	36
3.2	CARACTERIZAÇÃO DOS GÉIS	39
3.2.1	Inércia química	39
3.2.2	Propriedades reológicas	39
3.2.2.1	Viscosidade aparente em função da temperatura	39
3.2.2.2	Viscosidade aparente em função da velocidade de rotação da haste (cisalhamento)	42
3.2.2.3	Índice de perda de cisalhamento	44
3.2.2.4	Grau de tixotropia	45
3.2.3	Análise química	45
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS EXTRAÍDOS	51
3.4	CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS EXTRAÍDOS	57
Capítulo 4	DISCUSSÃO	65
4.1	CONSIDERAÇÕES SOBRE A APLICAÇÃO DO GEL AO CABO ÓPTICO	65
4.1.1	Mecânica de fluidos	65
4.1.2	Índice de perda de cisalhamento e grau de tixotropia	67
4.1.3	Curva de histerese	68
4.2	ANÁLISE QUÍMICA	68
4.3	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA	71
Capítulo 5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	74
5.1	CARACTERIZAÇÃO E COMPORTAMENTO REOLÓGICO DOS GÉIS	74
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS EXTRAÍDOS DOS GÉIS	74

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS EXTRAÍDOS DOS GÉIS ... 75

Figuras

Figura 1.1: Principais tipos de fibras ópticas	4
Figura 1.2: Índice de refração da sílica dopada em função do teor de dopantes. . .	5
Figura 1.3: Mecanismo de guiamento da luz na fibra óptica	6
Figura 1.4: Método de fabricação da preforma – Método MCVD	9
Figura 1.5: Colapsamento do tubo de sílica	10
Figura 1.6: Equipamento para puxamento da fibra óptica	11
Figura 1.7: Aplicação do revestimento secundário na fibra óptica	12
Figura 1.8: Revestimento secundário – tipo tight	13
Figura 1.9: Revestimento secundário – tipo loose	13
Figura 1.10: Cordagem das fibras – fabricação do cabo óptico.	15
Figura 1.11: Estrutura tipo não aderente tubular – fibras multimodo no cabo óptico geleado.	16
Figura 1.12: Redes inorgânicas e orgânicas originadas do processo Sol-Gel ...	18
Figura 1.13: Influência do tipo de hidrólise na síntese de géis	20
Figura 1.14: Comportamento reológico típico de um material newtoniano ...	22
Figura 1.15: Esquemas de curvas de escoamento para materiais: a) Newtoniano b) Plástico c) Pseudoplástico e d) Dilatante	24
Figura 1.16: Estrutura aglomerada em uma solução concentrada – processos de tixotropia e reopexia.	25
Figura 1.17: Comportamento de escoamento de materiais tixotrópicos a) velocidade constante de cisalhamento b) aumentando a velocidade de cisalhamento	26
Figura 2.1: Fluxograma de separação dos componentes dos géis estudados ...	30
Figura 3.1: Fluxograma dos valores médios das extrações quantitativas	38
Figura 3.2: Viscosidade aparente dos géis Gf e Gq em função da temperatura. .	40
Figura 3.3: Logaritmo da viscosidade aparente dos géis em função do inverso da temperatura.	41
Figura 3.4: Viscosidade aparente média do Gel Gf em função da velocidade da haste (22 ± 1 °C) média da triplicata realizada.	43

Figura 3.5: Viscosidade aparente média do Gel Gq em função da velocidade da haste (22 ± 1 °C) média da triplicata realizada.	44
Figura 3.6: Espectro IV do Gel Gf.	46
Figura 3.7: Espectro IV do Gel Gq.	46
Figura 3.8: Espectro IV – óleo sintético com agente gelificante à base de sílica.	47
Figura 3.9: Espectro de ^1H RMN – Gel Gf	48
Figura 3.10: Espectro de ^1H RMN – Gel Gq	49
Figura 3.11: Exemplo dos espectros de fluorescência de raios X dos géis Gf e Gq – faixa de energia de 1,8 a 1,0 ev.	50
Figura 3.12: Espectro IV do líquido I extraído – Gf.	51
Figura 3.13: Espectro IV do líquido I extraído – Gq.	52
Figura 3.14: Espectro IV óleo parafínico lubrificante.	52
Figura 3.15: Exemplo de espectro de UV dos óleos extraídos dos géis Gf e Gq.	53
Figura 3.16: Espectro ^1H RMN do líquido I extraído – Gf.	54
Figura 3.17: Análise do Espectro ^1H RMN do líquido I extraído – Gq.	55
Figura 3.18: Espectro FTIR do sólido I Gf.	57
Figura 3.19: Espectro FTIR do sólido I Gq.	58
Figura 3.20: Espectro FTIR do sólido II Gf.	59
Figura 3.21: Espectro FTIR do sólido II Gq.	60
Figura 3.22: Microscopia eletrônica de varredura dos sólidos Gf e Gq. a) sólido I – Gf (aumento de 4.000 X) b) sólido I – Gq (aumento de 4.000 X) c) sólido II – Gf (aumento de 4.000 X) d) sólido II – Gq (aumento de 4.000 X).	61
Figura 4.1: Fator de atrito versus número de Reynolds – não Newtonianos.	66

Tabelas

Tabela 3.1: Composição percentual em massa das frações isoladas do Gel Gf após adição de xilol, centrifugação e secagem- vide figura 3.1.	36
Tabela 3.2: Composição percentual em massa das frações isoladas do Gel Gq após adição de xilol, centrifugação e secagem- vide figura 3.1.	37
Tabela 3.3: Extração quantitativa dos géis Gf e Gq com xilol – valores médios de 8 ensaios e seus desvios.	37
Tabela 3.4: Composição das frações extraídas do sólido contido no Gel Gf.	37
Tabela 3.5: Composição das frações extraídas do sólido contido no Gel Gq.	38
Tabela 3.6: Extração quantitativa dos sólidos em soxhlet – valores médios da duplicata realizada e desvios.	38
Tabela 3.7: Dados de viscosidade aparente do Gel Gf em função da velocidade de rotação da haste – média da triplicata realizada.	42
Tabela 3.8: Dados de viscosidade aparente do Gel Gq em função da velocidade de rotação da haste – média da triplicata realizada.	42
Tabela 3.9: Propriedades reológicas dos géis estudados	45
Tabela 3.10: Propriedades físico-químicas dos géis	50
Tabela 3.11: Análise elementar dos géis	51
Tabela 3.12: Análise do espectro de ^1H RMN do líquido I extraído Gf	54
Tabela 3.13: Dados do espectro de ^1H RMN do líquido I extraído Gq	55
Tabela 3.14: Características físico-químicas dos líquidos I extraídos	56
Tabela 3.15: Análise elementar dos óleos extraídos	56
Tabela 3.16: Análise de área superficial e análise elementar dos sólidos extraídos dos géis Gf e Gq.	62
Tabela 3.17: Resultados das análises físico-químicas obtidas para os géis Gf e Gq – I	62
Tabela 3.18: Resultados das análises físico-químicas obtidas para os géis Gf e Gq – II	63
Tabela 3.19: Separação quantitativa dos géis Gf e Gq	63
Tabela 3.20: Resultados das análises físico-químicas obtidas para os líquidos Gf e Gq	63

Tabela 3.21: Resultados da análises físico-químicas obtidas para os sólidos Gf e Gq	64
Tabela 4.1: Comparação do índice de viscosidade e viscosidade cinemática para óleo mineral e sintético	73

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 HISTÓRICO DAS COMUNICAÇÕES ÓPTICAS

Alexander Graham Bell inventou em 1876, quatro anos após a invenção do telefone, um novo sistema de transmissão – o fotofone. Este equipamento possibilitava a comunicação óptica por mais de 200 metros, com auxílio de refletores, lentes e um diafragma que modulava a luz de acordo com a voz incidente⁽¹⁾.

Em 1966, KAO e HOCKHAM sugeriram que o vidro de sílica poderia ser utilizado como material para transmissão da luz, desde que fossem eliminadas as impurezas, principalmente os metais de transição, tais como Cu, Fe e Co ^(2,3).

A atenuação ou perda de transmissão pode ser definida como a diminuição da intensidade de energia de um sinal ao se propagar através de um meio de transmissão (fibra óptica). A unidade de medida de atenuação é o deciBel, simbolizado por dB e é definido como:

$$\alpha = 10 \log P_s/P_e \text{ [dB]} \quad (1.1)$$

Onde P_e = Potência do sinal na entrada do circuito.

P_s = Potência do sinal de saída do circuito.

Os resultados são, usualmente, expressos em deciBéis por quilometro de fibra (dB.km^{-1}) e as medidas de atenuação são feitas na faixa de comprimento de onda de 0,8 a 1,6 μm , onde se encontram as principais zonas de transmissão usadas em telecomunicações.

Já em 1970 a Corning Glass Works (USA) conseguiu desenvolver fibras com perdas de 20 dB.km^{-1} ⁽⁴⁾. Estas perdas foram reduzidas drasticamente em 10 anos, sendo que em 1986 já chegavam aos patamares de 0,154 dB.km^{-1} .

No Brasil, as pesquisas neste ramo foram iniciadas por um projeto existente entre a Telebrás e o Instituto de Física da Universidade Estadual de Campinas em 1975. O primeiro cabo de fibras ópticas foi desenvolvido em 1981. A tecnologia de fabricação das fibras ópticas foi transferida para a ABC-XTal em 1983 e estão sendo fabricadas em escala comercial desde então. Em 1984 esta fábrica entregou 2.000 km de fibras com atenuação de 3 dB.km^{-1} , no comprimento de onda 0,85 μm e largura de banda maior que 2550 MHz.km. A largura de banda denota o

alargamento que sofre um pulso de luz ao se propagar pela fibra (capacidade de transmissão). Em 1990 esta fábrica produziu 18.000 km de fibras, com atenuação de $0,55 \text{ dB.km}^{-1}$, no comprimento de onda de $1,3 \mu\text{m}$; sendo que a perspectiva de produção de 1991 é de 30.000 km de fibra⁽⁵⁾.

1.2 FIBRAS E CABOS ÓPTICOS

1.2.1 Características das fibras ópticas

A fibra óptica apresenta certas características particulares, que podemos tratar como vantagens, quando é comparada com os meios de transmissão formados de condutores metálicos, tais como:

1. *Tamanho reduzido*: O diâmetro externo da fibra óptica geralmente é pequeno ($125 \mu\text{m}$). Quando a mesma é revestida, o diâmetro passa a ser de 1 mm. Já o diâmetro externo de um par de fios de cabos convencionais é 10 mm.

2. *Baixo peso*: Além das dimensões da fibra serem menores, a gravidade específica da sílica é 2,2 e do cobre 8,9, o que origina menor peso do cabo telefônico e implica em economia no transporte e instalação do mesmo.

3. *Boa flexibilidade*: Podem ser utilizadas técnicas de instalação de cabos convencionais já conhecidas.

4. *Ausência de ferrugem*: A ferrugem, que é comum nos cabos convencionais, não é observada nos cabos de fibras. Portanto o mesmo suporta condições ambientais diversas, e isto suprime o problema de baixa de isolamento dos cabos convencionais devido à umidade.

5. *Baixa perda*: Hoje em dia é fácil obter fibra óptica com perdas menores que $0,5 \text{ dB.km}^{-1}$ enquanto que os cabos coaxiais de cobre apresentam uma perda de 20 dB.km^{-1} . A baixa atenuação implica em grandes distâncias entre pontos de regeneração de sinal.

6. *Transmissão*: A capacidade de transmitir informações por unidade de área seccional é por volta de 100 vezes maior que os cabos de pares e por volta de 10 vezes maior dos cabos coaxiais.

7. *Bom dielétrico*: O vidro é um material que se comporta como um bom dielétrico e é imune à indução eletromagnética, apresentando ausência de terra e curto-circuito.

8. *Resistência à temperatura*: O vidro é resistente à altas temperaturas.

9. *Utilização em ambientes inflamáveis ou explosivos*: As fibras ópticas não geram faíscas e podem ser utilizadas em ambientes potencialmente perigosos.

10. **Abundância de matéria-prima:** As reservas de cobre são limitadas enquanto que as de sílica são abundantes, portanto a matéria-prima da fibra óptica é muito mais acessível que dos cabos de cobre ⁽³⁾.

11. **Imunidade a ruídos externos e interferência eletromagnética:** Estes fatos são causados por descargas e instalações elétricas de alta tensão.

1.2.2 Aplicações das fibras ópticas

As fibras Ópticas podem ser aplicadas como meio de transmissão (em sistemas de telecomunicações) nos seguintes casos:

- a) Redes de telecomunicações
 - Circuitos interurbanos
 - Conexões entre estações locais
 - Conexões de assinantes
- b) Redes de comunicações em ferrovias
- c) Redes de distribuição de energia elétrica (monitoração, controle e proteção)
- d) Redes de transmissão de dados e fac-símile
- e) Redes de distribuição de sinais de radiodifusão e televisão
- f) Redes de estúdios, cabos de câmaras
- g) Redes industriais (conexões entre estações de medição)
- h) Transmissão de sinais de processamento de dados
 - Computador para computador
 - Computador para terminal
- i) Sistemas militares

1.2.3 Tipos de fibras ópticas

Podemos definir as fibras ópticas para comunicações como guias cilíndricos de dielétrico transparente, cuja função é a de confinar e transmitir luz visível e infra-vermelha a longas distâncias⁽⁶⁾.

A figura 1.1 mostra os três principais tipos de fibras usadas para comunicações Ópticas⁽⁷⁾.

O primeiro tipo, a fibra multimodo índice degrau, consiste de um composto que pode ter índice de refração uniforme η_1 , recoberto por um dielétrico de índice de refração $\eta_2 < \eta_1$. Este dielétrico faz o papel de casca da fibra. Os compostos podem ter vários milímetros de diâmetro e vários metros de comprimento. Estes podem ser produzidos por depósitos de sílica pura, dopada com graus variados, como por exemplo GeO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 ou P_2O_5 para produzir

índices de refração maiores ou B_2O_3 para reduzir o índice de refração. A figura 1.2. mostra a variação do índice de refração com a adição de dopantes na sílica⁽⁸⁾. A sílica e os dopantes podem ser depositados na fase vapor ao produzir o material vítreo-matéria prima para a fibra óptica.

As fibras multimodo de índice degrau são de baixa capacidade de transmissão (largura de banda de apenas 30 MHz . km), atenuação relativamente elevada (maior que 5 dB.km^{-1}) e são utilizadas em transmissão de dados de curta distâncias(dezenas e centenas de metros). As dimensões do núcleo são de 50 a 400 μm e as dimensões da casca são de 125 a 600 μm . A fibra normalmente é fabricada com núcleo e casca de sílica e algumas variantes podem ser utilizadas com o núcleo de sílica e casca de silicone.

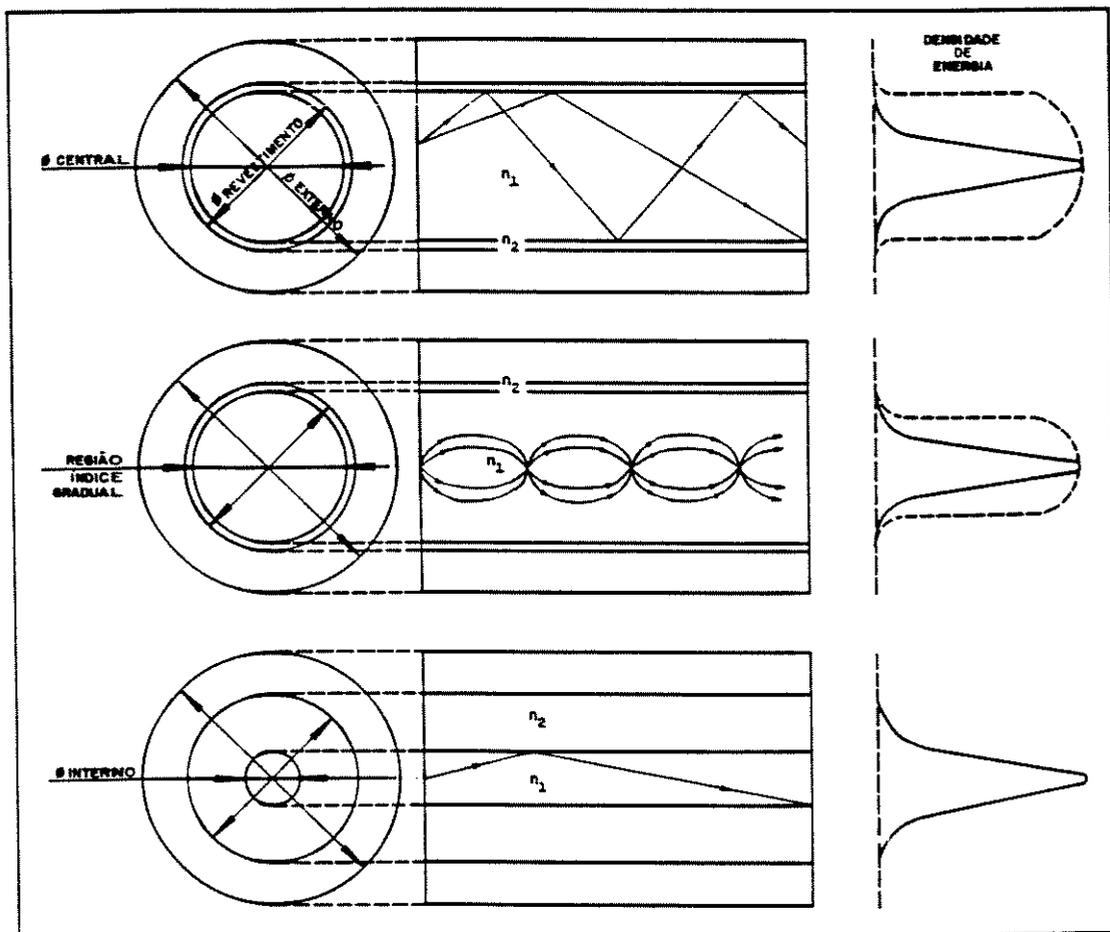


Figura 1.1: Principais tipos de fibras ópticas⁽⁷⁾

- A) Multimodo (Tipo índice degrau)
- B) Multimodo (Tipo índice gradual)
- C) Monomodo (Tipo índice degrau)

No segundo tipo (fibra multimodo de índice gradual), o índice de refração do núcleo diminui gradualmente do eixo da fibra à interface entre núcleo e a casca. As dimensões típicas do núcleo são de $50\mu\text{m}$ e da casca de $125\mu\text{m}$, sendo o núcleo fabricado de sílica dopada e a casca de sílica pura.

Estas fibras são normalmente empregadas em telecomunicações, apresentando atenuação típica de 3 dB.km^{-1} no comprimento de onda de $0,85\mu\text{m}$, com capacidade de transmissão de até 1.000 MHz.km .

No terceiro tipo (fibra monomodo) o vidro e o composto consistem de um material homogêneo formando a fibra e sobre este é então aplicado um revestimento, tal como uma fina camada de silicone que tem um índice de refração menor que o material composto, evitando assim a saída da luz. O núcleo desta fibra é da ordem de $5\mu\text{m}$ de diâmetro.

Estas fibras são empregadas em telecomunicações, apresentando atenuação típica de $0,47\text{ dB.km}^{-1}$ no comprimento de onda $1,3\mu\text{m}$ e $0,2\text{ dB.km}^{-1}$ no comprimento de onda $1,55\mu\text{m}$, bem como elevada capacidade de transmissão de até 100.000 MHz.km , o que caracteriza sua vantagem com relação aos tipos apresentados anteriormente.

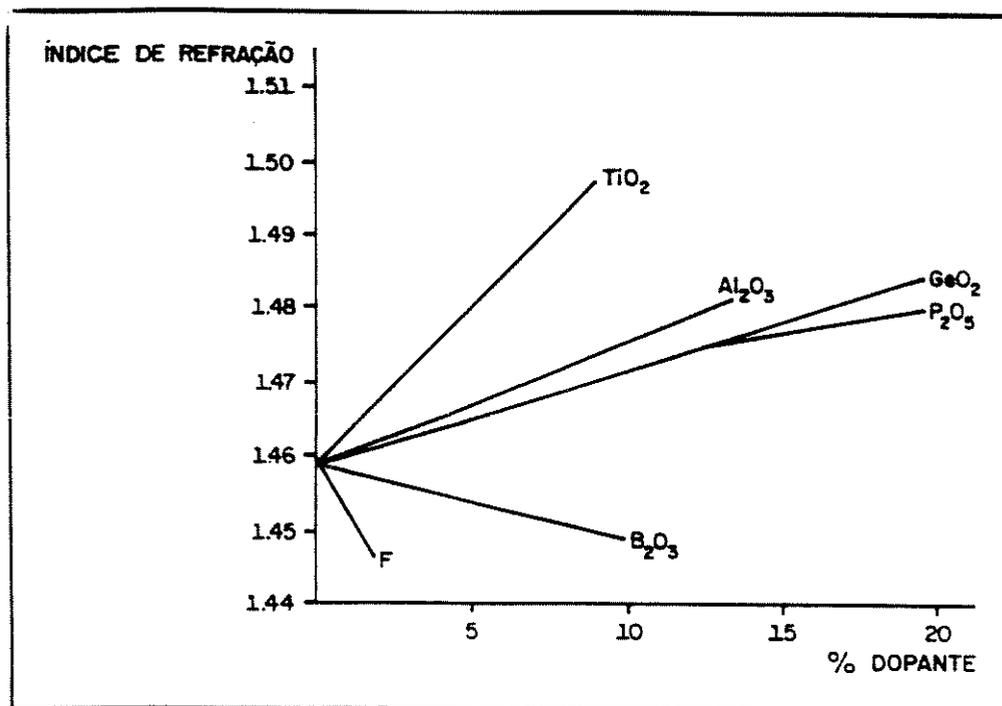


Figura 1.2: Índice de refração da sílica dopada em função do teor de dopantes.

1.2.4 Caminho óptico

Para demonstração do mecanismo de guiamento da luz em fibras ópticas, considerou-se por simplicidade didática a fibra multimodo – tipo de índice degrau.

Um raio de luz, ao ser refratado de um meio mais refringente (η_1) para outro menos refringente (η_2), sofre um desvio, afastando-se da reta normal. Este fenômeno é verificado em fibras ópticas, quando um raio de luz que se propaga no núcleo, incide na interface núcleo-casca com ângulo de incidência α muito pequeno com relação à normal e se refrata na casca, formando um ângulo de emergência β com relação à normal, maior que α . Este fenômeno é mostrado na figura 1.3.a.

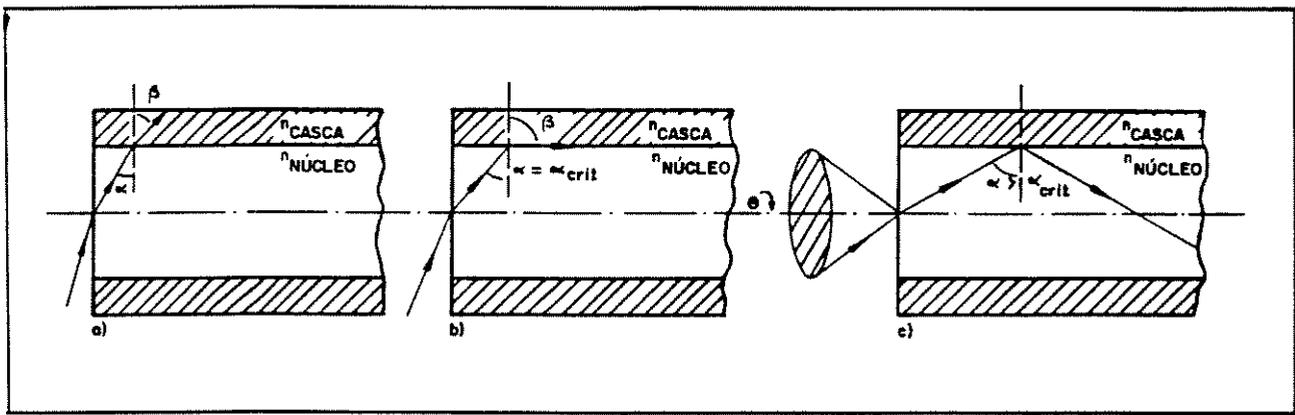


Figura 1.3: Mecanismo de guiamento da luz na fibra óptica

- a) $\alpha < \alpha_{\text{crítico}}$
- b) $\alpha = \alpha_{\text{crítico}}$
- c) $\alpha > \alpha_{\text{crítico}}$

A relação entre os ângulos de incidência α e de emergência β é dada pela conhecida lei de Snell-Descartes:

$$\eta_1 \cdot \text{sen } \alpha = \eta_2 \cdot \text{sen } \beta \quad (1.2)$$

Com aumento do ângulo α existirá uma condição em que β será um ângulo reto, assim:

$$\text{sen } \alpha = \frac{\eta_2}{\eta_1} \quad (1.3)$$

Portanto:

$$\alpha = \alpha_c = \text{arc sen } \frac{\eta_2}{\eta_1} \quad (1.4)$$

Onde α_c é o ângulo crítico. Vide figura 1.3.b.

No caso de um raio de luz que estiver propagando no núcleo, incidir na interface núcleo-casca com ângulo de incidência α maior que o ângulo crítico α_c , o mesmo não emergirá

na casca, mas retornará ao próprio meio incidente (núcleo), caracterizando a reflexão total. Assim o raio de luz se propagará ao longo do núcleo através de reflexões sucessivas (figura 1.3.c.).

Observa-se que somente parte dos raios de luz que chegam à extremidade da fibra se propagam pela mesma com sucesso. Estes raios definem um cone de luz com ângulo igual a 2θ , denominado de cone de aceitação (mostrado na figura 1.3.c.).

1.2.5 Processo de fabricação da fibra óptica

Os materiais mais utilizados para obtenção da fibra óptica podem ser divididos em duas categorias principais: sílica pura e vidro composto. Em ambos a matéria-prima é a sílica (SiO_2) natural ou obtida sinteticamente e a diferença entre elas fica por conta de outros componentes vítreos presentes no material.

A escolha de um ou outro material, depende da fibra que se pretende obter. O vidro composto pode produzir fibras de baixa e média qualidade para operação com atenuação em torno de 5dB.km^{-1} , utilizando técnicas de produção de baixo custo. Já a sílica pura pode fornecer fibras de alta qualidade ($\sim 0,5\text{dB.km}^{-1}$) especialmente indicadas para comunicações a longas distâncias nos comprimentos de onda de 0,85, 1,3 e 1,5 μm , e os processos de fabricação são mais complexos.

O processo de fabricação de fibra óptica de sílica pura divide-se em duas fases:

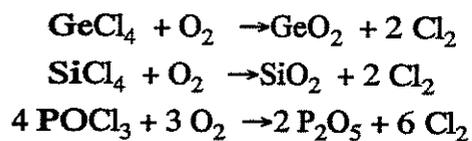
- Fabricação da preforma
- Puxamento da fibra óptica

1.2.5.1 Fabricação da preforma

Muitos processos de fabricação são apresentados pela literatura ^(2,3,7,9,10). Dentre eles os de maior importância são:

- **Chemical Vapor Deposition (CVD):** O material é feito reagir na fase vapor e então depositado no tubo de vidro. A pressão de vapor difere para diferentes substâncias, quando um material líquido é vaporizado a uma temperatura fixa, assim a pureza deste material é maior na fase vapor que na fase líquida proporcionando uma fibra com material de alta pureza. Por este método são fabricadas preformas de sílica pura ou de sílica dopada com GeO_2 , P_2O_5 e F.

- **Outside Vapour Phase Oxidation (OVPO):** Este método foi desenvolvido pela Corning Glass Works e é baseado no seguinte processo: O SiCl_4 ou GeCl_4 é transportado pela mistura de gás de arraste O_2 e H_2 como combustível fora do bastão iniciador de vidro; uma camada cilíndrica de fuligem produzida pela hidrólise dos gases forma então o vidro composto.
- **Modified Chemical Vapour Deposition (MCVD):** É o mais usado entre todos devido às variedades de perfis de índice de refração e as baixas perdas obtidas. Este processo é utilizado pela indústria brasileira e pode ser explicado da seguinte maneira: Como mostrado na figura 1.4, vapores de SiCl_4 , GeCl_4 ou POCl_3 são carregados por oxigênio para dentro de um tubo de sílica que fica girando à velocidade constante e é aquecido por uma chama externa de oxigênio-hidrogênio a $1400\text{ }^\circ\text{C}$. O movimento transversal da chama ao longo do tubo vai formando várias camadas vítreas que são depositadas na parede interna do tubo. As reações seguem abaixo:



Este depósito de vidro se torna parte do núcleo da fibra. A variação da proporção entre os materiais possibilita a fabricação de vários tipos de preforma originando uma alta variedade de perfis de índice de refração. Após a deposição do material o furo central é eliminado pelo colapsamento do tubo com aquecimento ($1800 - 2000\text{ }^\circ\text{C}$), este processo origina um bastão chamado preforma (vide figura 1.5). Com este método é possível a obtenção de fibras multimodo (índice degrau e gradual) ou monomodo.

A atenuação típica para fibras multimodo de índice gradual está em torno de $3,0\text{ dB.km}^{-1}$ a $0,85\mu\text{m}$ e $1,5\text{ dB.km}^{-1}$ a $1,3\mu\text{m}$ para a fibra multimodo, já para a fibra monomodo a atenuação conseguida está na faixa de $0,40\text{ dB.km}^{-1}$ a $1,3\mu\text{m}$.

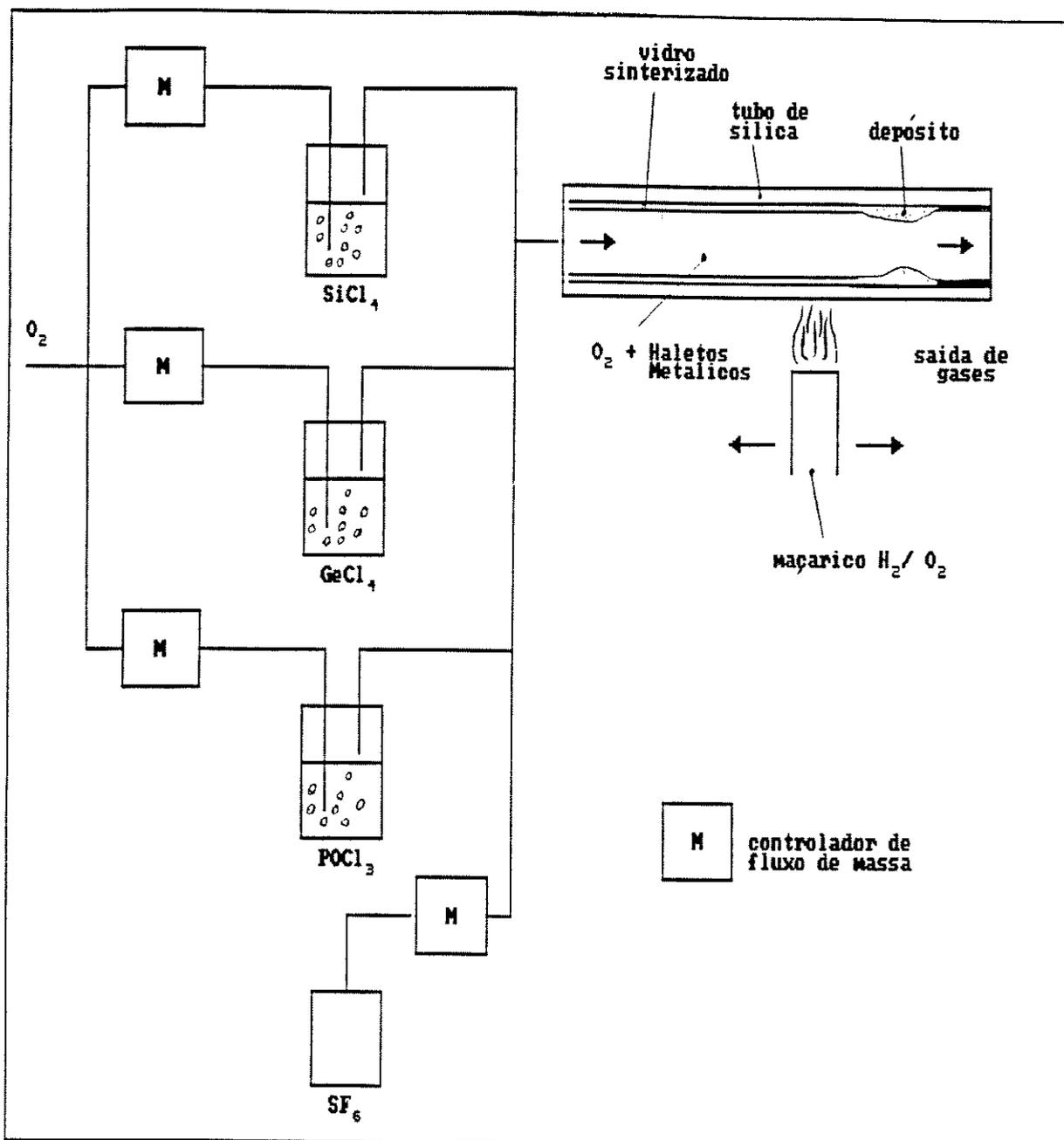


Figura 1.4: Método de fabricação da preforma - Método MCVD

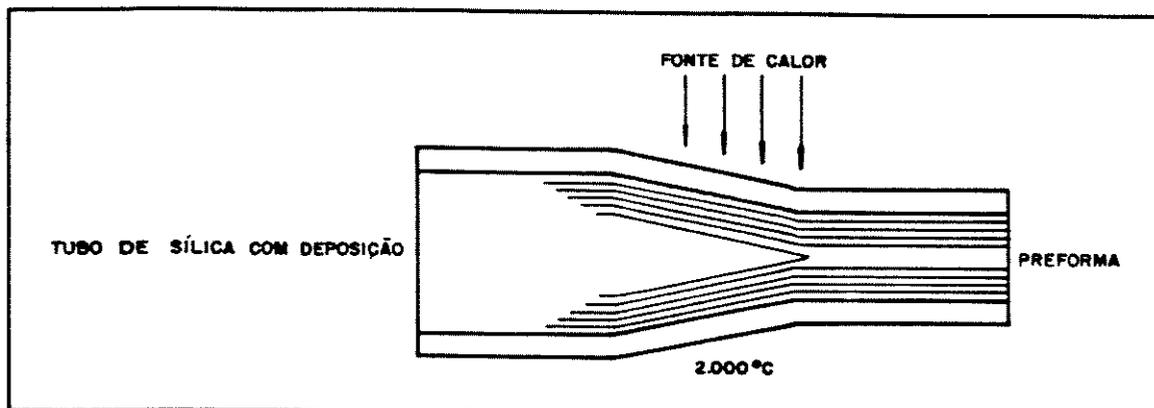


Figura 1.5: Colapsamento do tubo de sílica

1.2.5.2 Puxamento da fibra óptica

Neste processo uma preforma de 10 a 50 mm de diâmetro e 40 cm de comprimento produz a fibra óptica com cerca de 125 μm de diâmetro e 4 km de comprimento.

O equipamento para o puxamento está esquematizado na figura 1.6. A preforma é colocada em um alimentador(1), que se desloca verticalmente, introduzindo a mesma em um forno de grafite, maçaricos especiais ou laser de alta potência(2) que fornecem uma temperatura de aproximadamente 2.000 $^{\circ}\text{C}$. Nesta fase ocorre o escoamento do material, formando a fibra com o mesmo perfil de índice de refração da preforma.

O diâmetro da fibra depende da velocidade com que a preforma é alimentada (1) e da velocidade do puxamento dada pelo volante de puxamento da fibra. O desvio deste processo é de 1%.

Os controles destes parâmetros são realizados através da realimentação (6) dada por um medidor óptico de diâmetro (5).

Simultaneamente ao processo de puxamento é feita a aplicação de um revestimento polimérico primário (7) sobre a fibra. A função deste revestimento é dar proteção contra ataques químicos, difusão de água para seu interior e também proteção contra efeitos abrasivos sobre a superfície externa, o que causa micro-fissuras (redução da resistência mecânica das fibras).

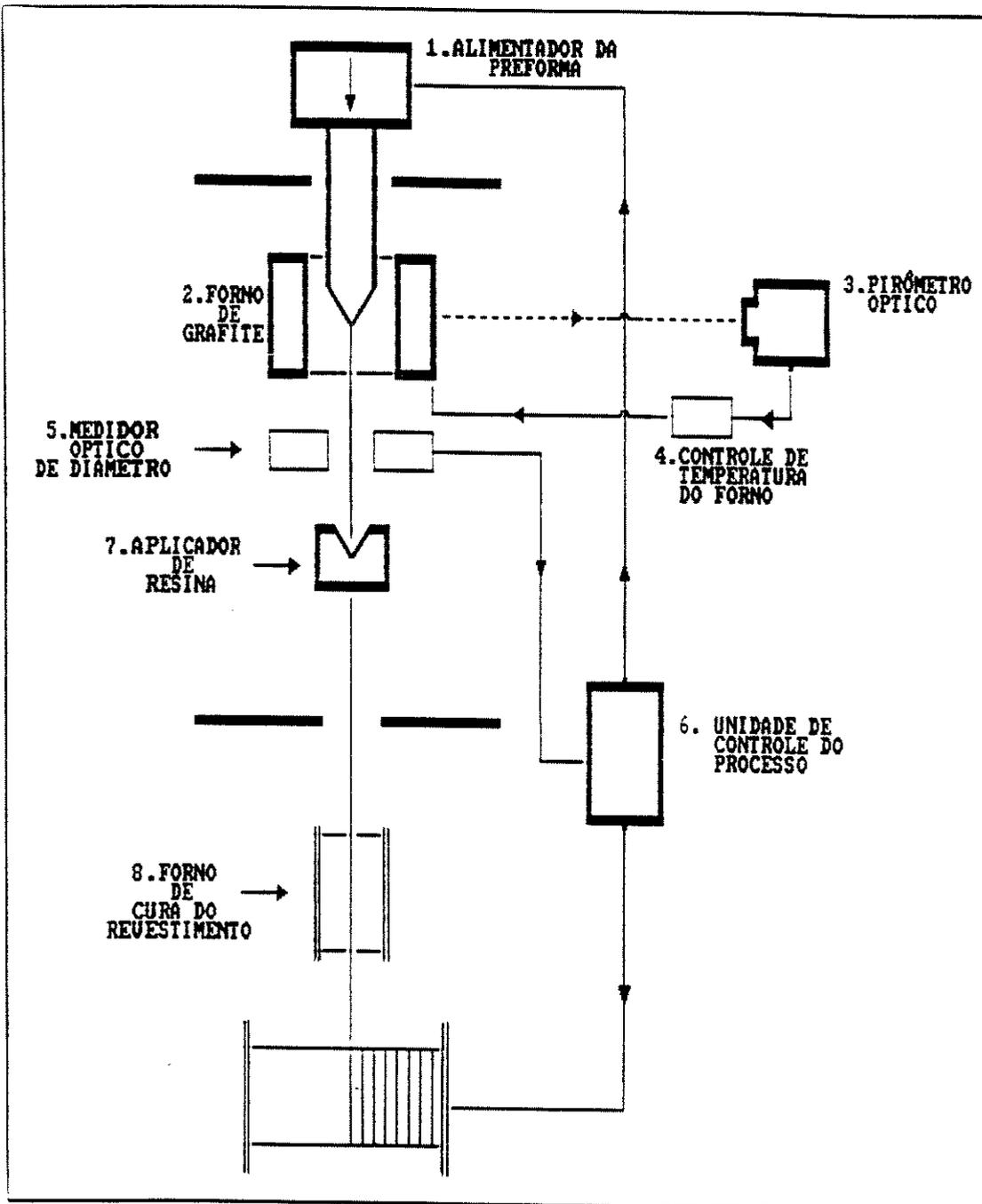


Figura 1.6: Equipamento para puxamento da fibra óptica

1.2.6 Fabricação do cabo óptico

O desenvolvimento do cabo teve como principal objetivo melhorar a resistência à tensão e proteger as fibras contra influências externas, tal como penetração de umidade e hidrogênio, o que provocam a degradação da fibra. Um revestimento polimérico com alto módulo de elasticidade é aplicado diretamente na fibra (revestimento primário). Este revestimento normalmente é de silicone ou acrilato.⁽¹¹⁾

Embora a fibra óptica seja protegida inicialmente por um revestimento primário, este não possui normalmente as características mecânicas necessárias para a aplicação direta desta fibra na reunião do cabo. Portanto, é necessário um segundo revestimento e a aplicação deste está esquematizada na figura 1.7.

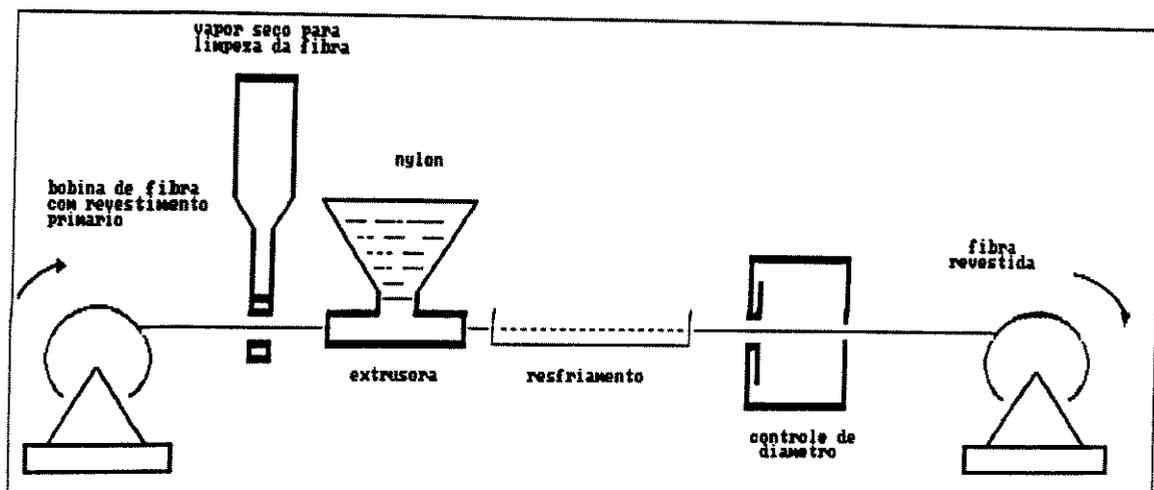


Figura 1.7: Aplicação do revestimento secundário na fibra óptica

Os revestimentos secundários são divididos em duas categorias, sendo:

1) REVESTIMENTO ADERENTE (TIGHT):

A fibra é envolvida por uma camada plástica aderente (geralmente nylon), formando um conjunto compacto. Uma configuração deste tipo de fibra é mostrado na figura 1.8.

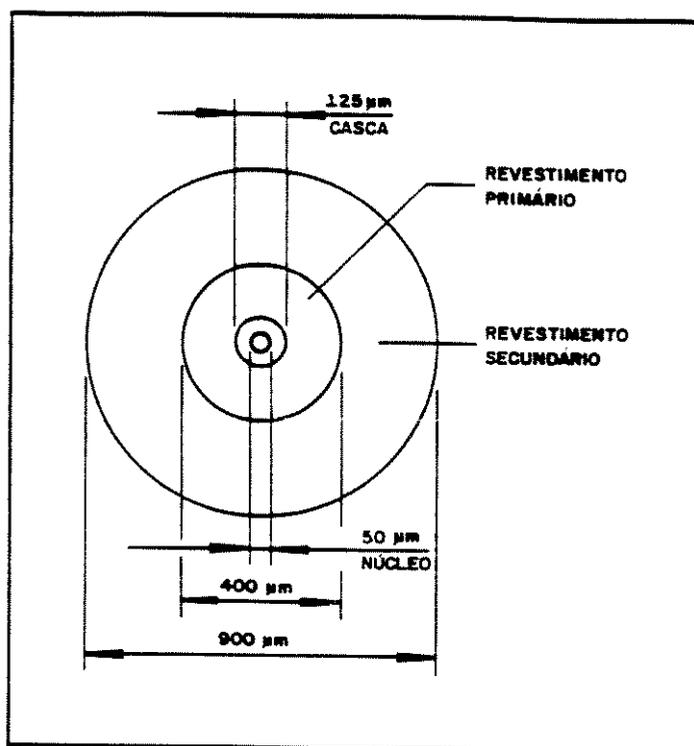


Figura 1.8: Revestimento secundário - tipo tight

2) REVESTIMENTO NÃO ADERENTE (LOOSE):

O revestimento é um tubo plástico (PBT, PP ou PE), com um diâmetro interno maior que o diâmetro externo da casca da fibra, e é aplicado, através de extrusão, diretamente sobre a fibra. Para fibras de telecomunicações com diâmetro núcleo/casca iguais a 50/125 µm, os tubos de revestimento têm diâmetro interno de 0,4 a 1 mm e externo de 0,6 a 2 mm. A figura 1.9 esquematiza o REVESTIMENTO LOOSE.

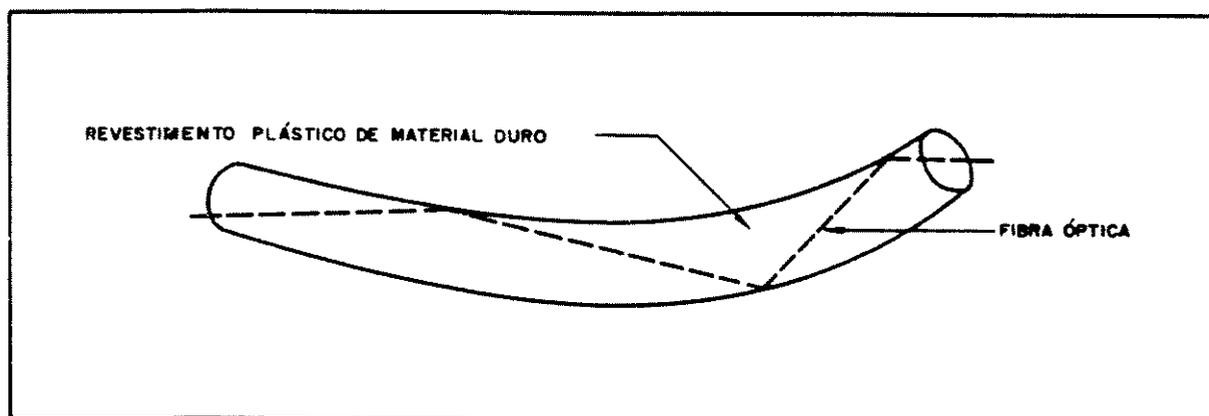


Figura 1.9: Revestimento secundário - tipo loose

Este revestimento permite o agrupamento e identificação das fibras. Também as suas propriedades de transmissão, e atenuação permanecem inalteradas. Para isto é necessário:

- **Determinação de um diâmetro interno conveniente para o tubo.**
- **Que o tubo mantenha um excesso de fibra dentro dos limites do projeto (aproximadamente 0,1 – 0,2%).**
- **Manutenção de baixo coeficiente de atrito entre a fibra e o tubo.**

As fibras apresentam problemas de aumento drástico de atenuação quando entram em contato com água. Os cabos devem portanto apresentar um bom bloqueio à penetração de umidade, tanto a adsorvida do ambiente pela capa do cabo propriamente dito quanto nos momentos de manutenção na rede em sentido longitudinal no cabo. Para conseguir um bom bloqueio à penetração de água em sentido longitudinal no cabo, é utilizado um gel tixotrópico como enchimento. Este produto consegue ter um bom desempenho e proporcionar um mínimo de atrito entre a fibra e o tubo. Com estes objetivos, o gel deve apresentar as seguintes características⁽¹²⁾:

- Ser macio e flexível a baixas temperaturas.
- Não escoar a elevadas temperaturas, em qualquer posição que o cabo esteja instalado.
- Ter viscosidade controlada para fácil manuseio.
- Ser de fácil remoção.
- Ser compatível com outros materiais do cabo.
- Ser inerte quimicamente.
- Ser atóxico.
- Ser translúcido.

A impregnação do tubo com gel é feita na linha de extrusão do revestimento secundário (tipo loose). O processo é realizado através da aplicação do gel junto com as fibras na cabeça da extrusora⁽¹³⁾.

A próxima etapa do processo de fabricação do cabo é a montagem propriamente dita, onde várias tecnologias são utilizadas. Porém, a mais comum deriva da técnica de construção de cabos convencionais, onde diversas fibras são cordadas em torno de um elemento central (de tração ou não). A figura 1.10. esquematiza uma cordeira, que faz o trabalho de união concêntrica das fibras. Se o cabo é geleado, ocorre uma nova extrusão de geléia durante a união concêntrica dos tubos.

Após a reunião de todos os elementos, o cabo é enfaixado com fitas plásticas, de papel ou outros materiais, para manter o conjunto formado anteriormente. Este enfaixamento também protege as fibras do aquecimento durante a aplicação da capa plástica externa, que é o próximo passo para concluir a construção do cabo.

Duas famílias de capas podem ser identificadas inicialmente: uma para cabos totalmente dielétricos e outra para cabos que permitem proteções metálicas. As soluções mais comuns são a capa APL (capa de alumínio extrudada com proteção plástica – para proteção dielétrica), fitas de aço e capa plástica.

Existem várias estruturas de cabo que são utilizadas em redes de telecomunicações. Apresentamos na figura 1.11. a estrutura tipo não aderente tubular para cabo óptico subterrâneo, que é o tipo de cabo que está sendo utilizado no Brasil. Este cabo é geleado e as fibras utilizadas são do tipo multimodo.

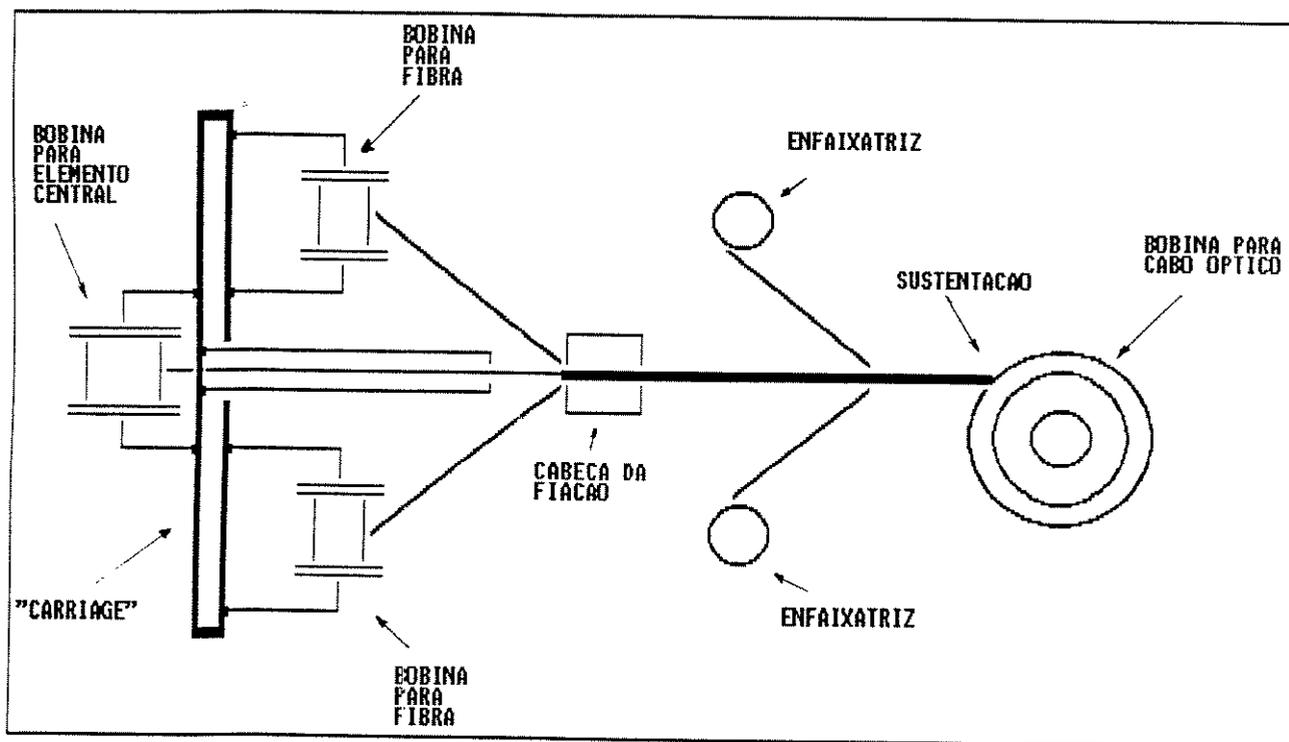


Figura 1.10: Cordagem das fibras - fabricação do cabo óptico.

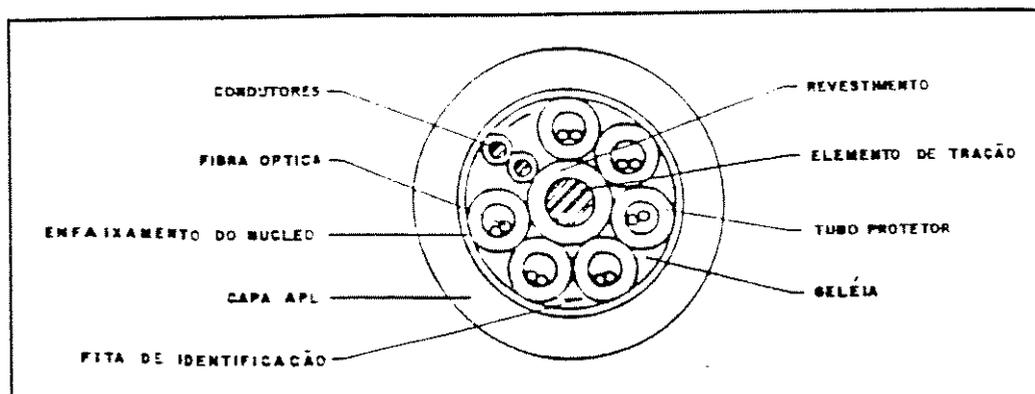


Figura 1.11: Estrutura tipo não aderente tubular - fibras multimodo no cabo óptico geleado.

Desde que o objetivo deste trabalho é o estudo dos géis para enchimento dos cabos ópticos, apresentamos a seguir uma introdução às classes e sistemas físico-químicos a que estes produtos pertencem.

1.3 GÉIS

Os géis são classificados dentro do sistema coloidal⁽¹⁴⁾.

As partículas coloidais podem se apresentar na forma corpuscular, laminar ou linear. Como as dispersões podem ser tratadas pela Química de Superfície, o modelo molecular que se adapta melhor à realidade das partículas é o da esfera ^(14,15,16,17).

Gel é um sistema líquido que apresenta alta viscosidade devido as redes tridimensionais formadas pelas estruturas coloidais macromoleculares contidas no sistema ^(18,19). Quanto maior o grau de reticulação destas redes, menor será o movimento interno do sistema⁽²⁰⁾.

São conhecidos atualmente vários tipos de géis sintéticos diferentes, sendo que os de sílica são utilizados desde 1844. Recentemente tem sido estudado o controle dos parâmetros do processo de síntese dos mesmos (razão molar H_2O/Si , natureza e concentração de catalisador) e um número infindável de novos sistemas têm sido descobertos⁽²¹⁾. A demanda crescente dos materiais cerâmicos e vítreos na última década originou o desenvolvimento de três métodos de processamento⁽²²⁾:

- Preparo de pós ultrafinos de tamanhos controlados
- Cerâmicas a partir de polímeros organometálicos
- Processo sol-gel

O principal dentre os citados é o Processo Sol-Gel, pois apresenta algumas vantagens tais como⁽²³⁾:

- Melhor homogeneidade nos produtos
- Menor temperatura de reação
- Possibilidade de novos materiais/compósitos
- Facilidade de síntese de pós ultra finos

Basicamente, o processo Sol-Gel significa a síntese de uma rede inorgânica por uma reação química em solução a baixa temperatura. Este processo significa, também, a formação de uma rede amorfa que concorre com os processos de cristalização a partir da solução. As vezes o controle da formação de uma rede amorfa ou cristalização é difícil⁽²⁴⁾.

As redes orgânicas formadas ou modificadas precedem os materiais híbridos inorgânicos-orgânicos com suportes inorgânicos. Uma grande variedade de reações é possível para introduzir diferentes modificadores, tais como grupos amino-, carboxi-, ciano-, aldeído-, olefina-, epoxi- ou grupamentos olefínicos. Ligantes polimerizáveis junto com monômeros polimerizáveis podem originar materiais com redes inorgânicas e orgânicas de acordo com a figura 1.12. Estes processos são caracterizados por:

- Razões estéricas
- Reatividade dos esteres de silício
- Reatividade dos grupos orgânicos
- Reduzido grau de ligação da rede
- Diferente comportamento na densificação

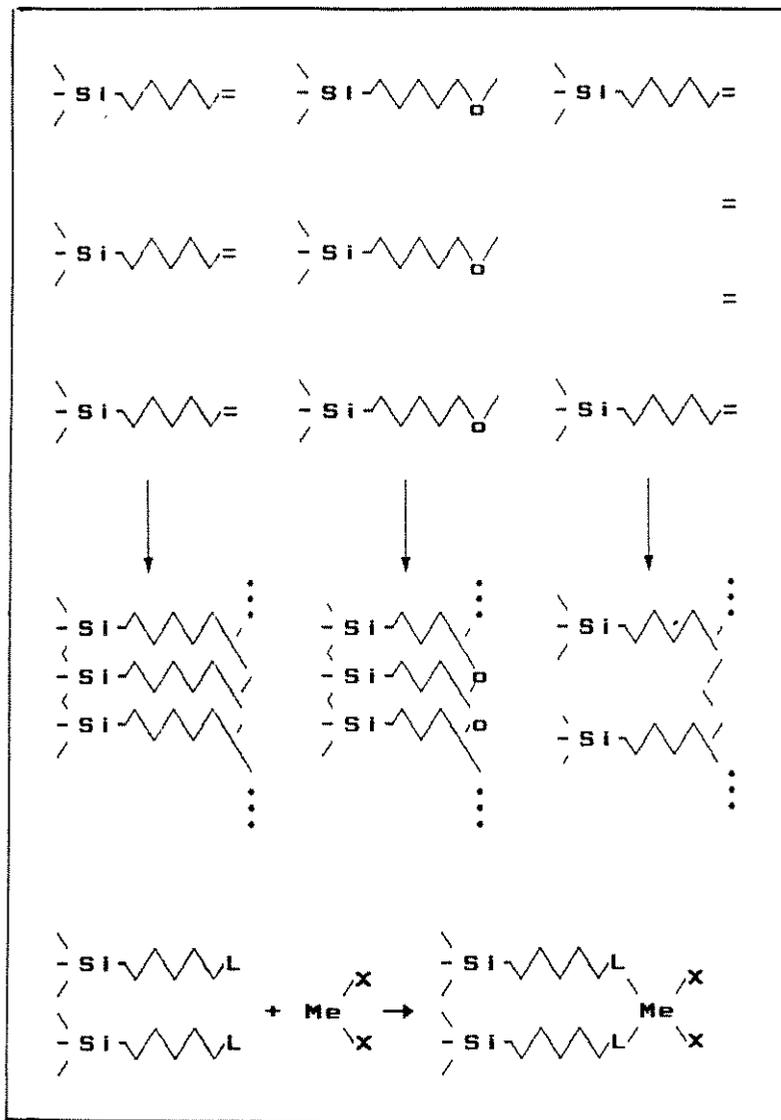
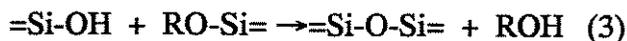
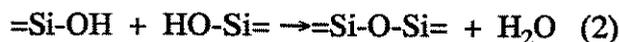
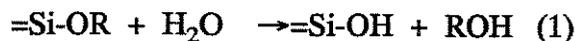


Figura 1.12: Redes inorgânicas e orgânicas originadas do processo Sol-Gel

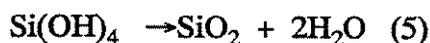
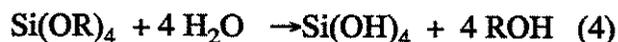
A síntese baseada no processo Sol-Gel pode ser realizada por dois métodos:

1. **MÉTODO COLOIDAL:** Envolve a desestabilização de um sol que contenha um ou mais íons metálicos adicionados como soluções aquosas dos respectivos sais⁽²⁵⁾.
2. **MÉTODO POLIMÉRICO:** Envolve a hidrólise e policondensação de compostos organometálicos (tais como alcóxidos) que são dissolvidos em alcoóis na presença de uma quantidade limitada de água.

Como exemplo do método alcóxido, as equações seguintes representam o mecanismo de gelificação do alcóxido tal como tetraetoxissilano $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$:



Onde R é um radical alquil (CH_3 , C_2H_5 , etc). Na realidade as reações 1 e 2 ocorrem simultaneamente e não são completas. Geralmente são acompanhadas das seguintes reações:



Quando vários alcóxidos da forma $\text{M}(\text{OR})_n$ (onde $\text{M} = \text{Si}, \text{Al}, \text{B}$, etc) reagem, eventualmente ocorre a formação de complexas redes envolvendo os vários cátions na forma $-\text{M-O-M}'-\text{O-M}$.

Com respeito às propriedades físico-químicas dos produtos, foi feito um estudo da influência do tipo de hidrólise nas propriedades do gel resultante⁽²⁶⁾. O mecanismo de reação foi analisado por infravermelho com transformada de Fourier, espectroscopia de ressonância magnética nuclear, cromatografia gasosa, e outros. Os resultados obtidos são mostrados na figura 1.13.

A facilidade do controle da síntese por meios químicos de processo (tais como pH) é considerada uma vantagem do sistema alcóxido sobre o sistema coloidal que se utiliza de carga superficial ou espécies adsorvidas nas superfícies das partículas⁽²⁶⁾.

Além do fator pH existem outros que afetam a velocidade da reação de hidrólise, tais como temperatura, tempo de gelificação, tempo e temperatura de envelhecimento, concentração, razão molar de água para o alcóxido metálico⁽²⁶⁾, catalisadores, solventes⁽²²⁾. Os aspectos físicos do gel sólido são influenciados pelo estágio de secagem.

Foi feita uma comparação no comportamento de densificação de géis poliméricos (derivados de metal alcóxidos) e de géis coloidais (compostos de partículas de óxidos anidros). As diferenças no comportamento de densificação entre géis poliméricos e coloidais foram explicadas em termos de estrutura do gel como determinada em análises das conversões do sistema Sol-Gel⁽²⁷⁾.

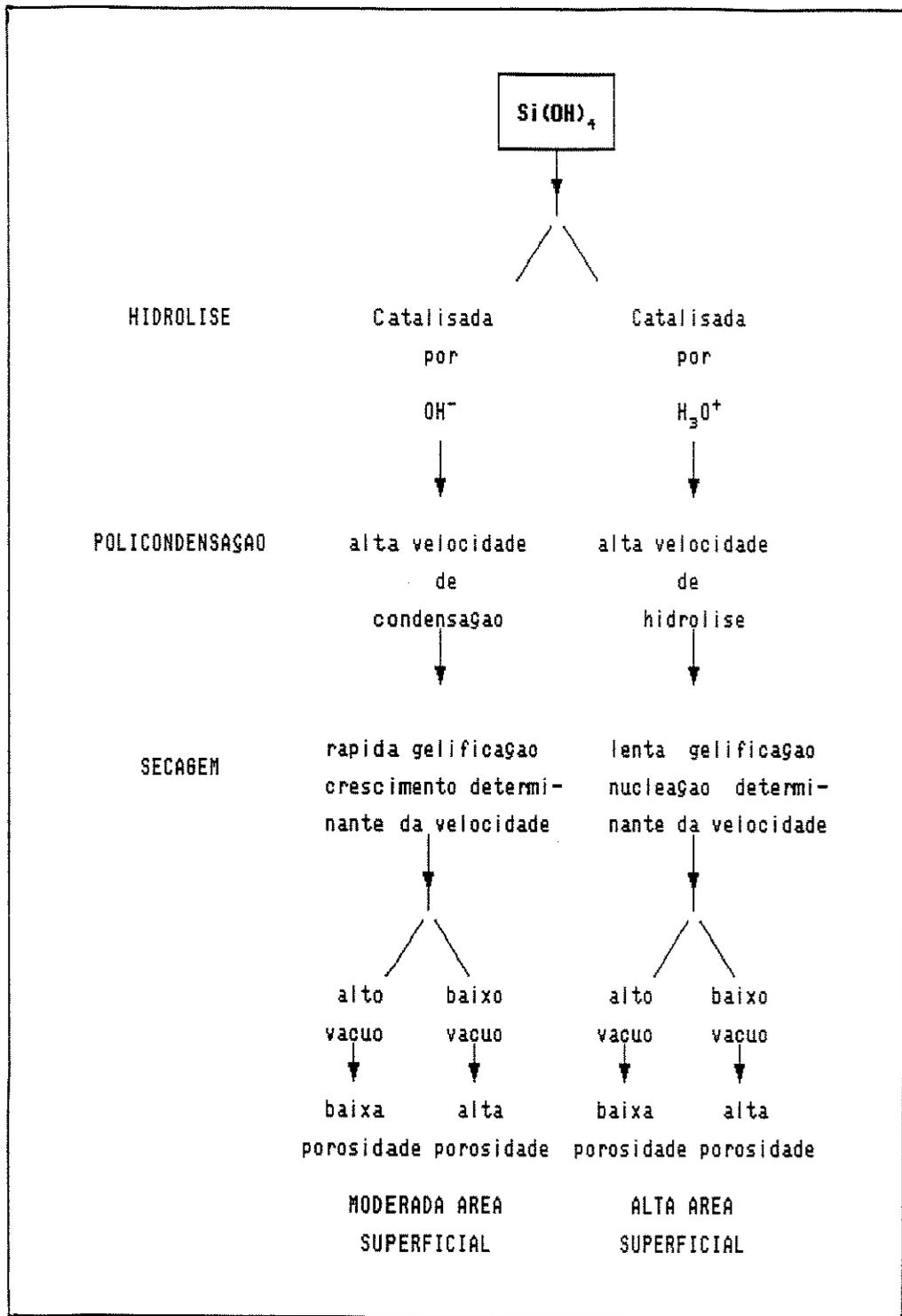


Figura 1.13: Influência do tipo de hidrólise na síntese de géis

Algumas propriedades físico-químicas são de especial interesse para o sistema de cabos ópticos utilizado neste trabalho. Elas são:

Sinerese: É a liberação espontânea de líquido do gel, e pode ser considerada como inverso do inchamento. A sinerese ocorre em géis instáveis.

O processo é característico de géis ricos e líquido, onde alguns elementos estruturais não são fixos, mas se movem pelo espaço preenchido com líquido imobilizado. Eventualmente estes elementos podem entrar em contato com outras partes da estrutura rígida. Novas ligações podem ser formadas como resultado dessas colisões e a estrutura torna-se mais rígida. O líquido é então expelido para fora da estrutura. Este processo é proporcional ao aumento da temperatura⁽¹⁸⁾.

A sinerese é uma característica indesejada para os géis de cabos, pois se esta separação de fase ocorrer no cabo, poderá ocorrer a penetração de água pelo líquido por difusão, o que acarretaria em prejuízo ou até mesmo inutilização das fibras ópticas.

Rigidez e tixotropia: A rigidez dos géis aumenta com a concentração e peso molecular médio da amostra e diminui com o aumento da temperatura.

Existe uma diferença entre os géis rígidos e concentrados e aqueles diluídos de baixa rigidez. Os últimos são frequentemente instáveis e podem ser tixotrópicos, isto é, podem se liquefazer com o cisalhamento, e retornar à rigidez inicial após cessado o movimento. Os géis estáveis são compostos de misturas de ligações fortes de valências primárias e grande quantidade de ligações secundárias⁽¹⁸⁾, portanto não apresentam comportamento tixotrópico.

A tixotropia é necessária na hora da extrusão dos géis no cabo óptico, sendo reduzida a sua viscosidade mediante aplicação de temperatura e pressão. Após a solicitação, o material volta a ter a viscosidade inicial, protegendo as fibras do cabo dos fatores já citados anteriormente.

Propriedades Ópticas: O aspecto turvo de muitas dispersões coloidais é consequência do grande espalhamento de luz. A transparência de alguns géis é obtida devido ao tamanho médio de poros das substâncias gelificantes. Para um tamanho médio de poro de 10 nm, obtém-se um gel transparente à luz visível⁽²⁸⁾.

A transparência nos géis dos cabos é imprescindível devido à necessidade de identificação das cores dos recobrimentos das fibras ópticas, que pertencem a um sistema para maior facilidade da manutenção dos cabos quando esta é necessária.

1.3.1 Propriedades reológicas

A reologia é definida como “o estudo da mudança na forma e escoamento da matéria, admitindo elasticidade, viscosidade e plasticidade”⁽²⁹⁾.

As propriedades reológicas são fatores determinantes da adequação de alguns géis como produtos de recobrimento (tintas)⁽³⁰⁾, biológicos⁽³¹⁾, cerâmicos⁽³²⁾, alimentos^(33,34), engenharia⁽³⁵⁾ ou na gelificação de sóis ⁽³⁶⁾ e outros.

A viscosidade é característica da resistência à deformação⁽³⁷⁾ e a medida da fricção interna do fluido. Esta fricção se torna aparente quando uma camada de fluido é movida em relação à outra. Quanto maior a fricção, maior a quantidade de força requerida para provocar o movimento, que é chamado cisalhamento⁽²⁹⁾.

Os fluidos são divididos em dois tipos: newtonianos e não newtonianos.

1.3.1.1 Fluido Newtoniano:

Usamos um modelo simples para visualização do escoamento newtoniano.

Suponha um líquido entre dois planos paralelos de Área A separados por distância x. Enquanto um plano fica estacionário, o outro se move com velocidade constante v pela aplicação de força F (significa que o escoamento no líquido é laminar). A relação da força por unidade de área F/A é chamada tensão de cisalhamento (S) e a mudança na velocidade v na distância x (taxa de cisalhamento), define o coeficiente de viscosidade μ ⁽³⁸⁾:

$$F/A = S = \mu(dv/dx) \quad (1.5)$$

A unidade de viscosidade é poise enquanto que a de tensão de cisalhamento é dinas/cm² e a taxa de cisalhamento é dada em seg⁻¹.

A figura 1.14 é ilustrativa do processo descrito acima.

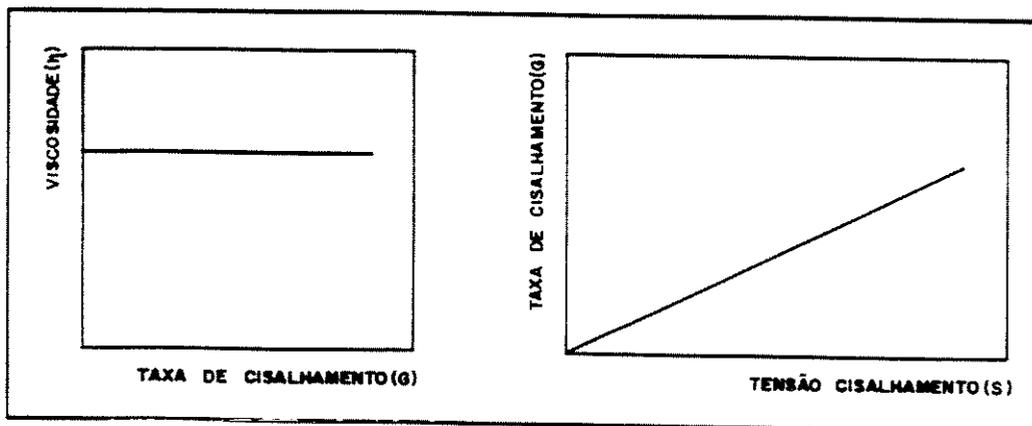


Figura 1.14: Comportamento reológico típico de um material newtoniano

Na figura 1.14 a reta do gráfico taxa de cisalhamento em função da tensão de cisalhamento passa pela origem e a equação anterior define então um material newtoniano. Muitas matérias-primas para tintas e pastas tais como solventes, água, alguns óleos e resinas mostram este comportamento. Entretanto, a maioria dos materiais que são compostos por uma ou mais matérias-primas exibem um comportamento não-newtoniano.

1.3.1.2 Fluido não Newtoniano:

O termo viscosidade aparente η é definido pela razão da tensão de cisalhamento pela taxa de cisalhamento.

$$S = \eta(dv/dx) \quad (1.6)$$

A viscosidade aparente é usada na leitura de muitos aparelhos. Embora tenha pouco significado físico, o comportamento de fluidos não newtonianos pode ser especificado pelas condições de força e taxa de cisalhamento.

Existem muitos tipos de comportamento de escoamento não newtonianos, caracterizado pela mudança na resposta para a variação na taxa de cisalhamento ⁽²⁹⁾. Os tipos mais comuns são:

- Plásticos
- Pseudoplásticos
- Dilatantes

Os materiais plásticos não escoam até a tensão de cisalhamento aplicada atingir um valor mínimo (ponto de escoamento). Este mínimo é o valor indicado na curva de escoamento pela intersecção no eixo de tensão de cisalhamento⁽³⁸⁾ (vide figura 1.15). Este tipo de fluido comporta-se como um sólido sob condições estáticas⁽²⁹⁾. Acredita-se que este valor do ponto de escoamento é a medida da força de floculação por unidade de área que existe entre as partículas suspensas. Os materiais que apresentam uma suspensão de partículas altamente floculadas mostram um valor de ponto de escoamento pronunciado. Exemplos são encontrados em suspensões de negro de fumo, quartzo e esfera de vidro.

No fluido pseudoplástico as curvas são côncavas (vide figura 1.15). A diminuição da viscosidade aparente é acompanhada de crescente velocidade de cisalhamento⁽³⁸⁾, de acordo com a equação de fluidos não Newtonianos. A diminuição da viscosidade aparente com aumento da tensão de cisalhamento S é atribuída à força de alinhamento e desenrolamento de moléculas ou a mudanças na forma das partículas elásticas suspensas, devido à ação do cisalhamento direcional. Exemplos deste tipo de fluido são numerosos e incluem tintas, emulsões e dispersões de muitos tipos⁽²⁹⁾.

Os fluidos dilatantes, por outro lado, mostram aumento na resistência do escoamento quando agitados, desde que sua viscosidade aumenta com o crescimento da velocidade de cisalhamento. A curva pode ser vista na figura 1.15. A dilatância é frequentemente observada em fluidos que contêm alto teor de sólidos defloculados, tais como argilas, grãos de amido em água, areia em água e algumas suspensões de negro de fumo.

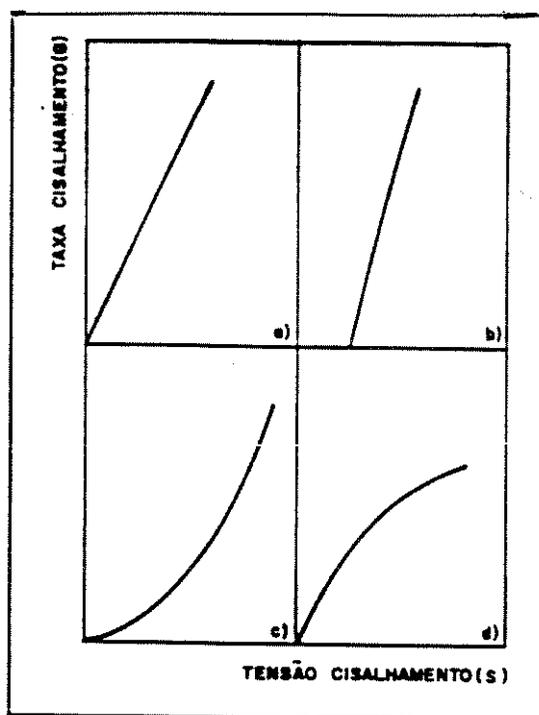


Figura 1.15: Esquemas de curvas de escoamento para materiais: a) Newtoniano b) Plástico c) Pseudoplástico e d) Dilatante

A relação direta entre a viscosidade e a forma das partículas faz com que a primeira se apresente como um dos dados mais importantes da química coloidal. A influência da concentração, temperatura, tensão de cisalhamento e diferentes aditivos são fatores importantes na viscosidade resultante dos colóides^(37,38,39)

1.3.1.3 Tixotropia e reopexia:

No tratamento de fluidos apresentado anteriormente não foi considerado o tempo e; quando este fator é considerado temos a inclusão de dois termos que são tixotropia e reopexia⁽²⁹⁾. O modelo que pode ser usado considera as propriedades estruturais das suspensões⁽⁴⁰⁾.

A primeira definição de tixotropia foi dada como uma transformação reversível sol-gel-sol. Depois disso FREUNDLICH e GREEN acrescentaram o termo processo isotérmico com a diminuição da viscosidade⁽³⁸⁾. Esta redução de viscosidade é causada pela degradação da estrutura interna do fluido. O termo reopexia caracteriza a construção da estrutura interna à velocidade de cisalhamento constante.

Na figura 1.16 é mostrado um exemplo de estrutura aglomerada em uma solução concentrada⁽⁴⁰⁾ e os processos de tixotropia e reopexia.

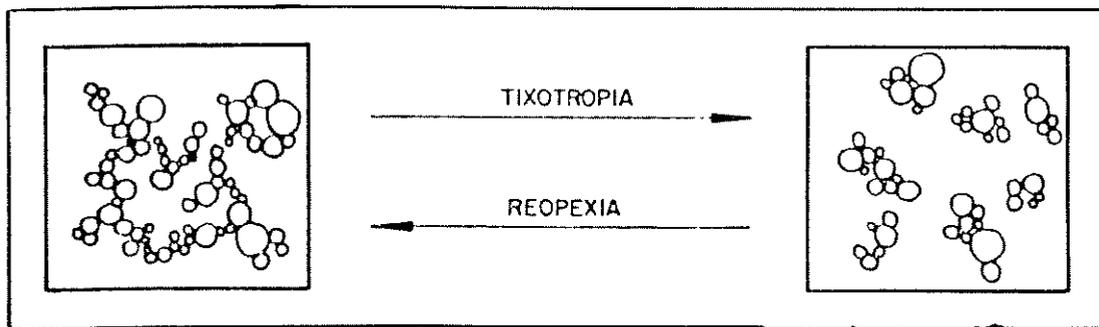


Figura 1.16: Estrutura aglomerada em uma solução concentrada - processos de tixotropia e reopexia.

O comportamento tixotrópico foi estudado por vários autores considerando uma grande quantidade de sistemas diferentes^(31,35,40 e 41).

Um material plástico quando agitado apresenta um comportamento similar à curva AB. Se a restauração da estrutura é imediata, o material pode ser considerado pseudoplástico ao invés de tixotrópico, visto que a curva de histerese é considerada característica do comportamento tixotrópico⁽³⁸⁾. Esta curva pode ser verificada na figura 1.17.a. no comportamento ACD, a volta ao estado original dependerá do tipo de fluido que está sendo tratado.

Se após a redução da viscosidade com aumento da tensão de cisalhamento (representado pela curva ALC na figura 1.17.b.) ocorrer a interrupção do cisalhamento o material pode retornar ao estado original, dependendo do tempo necessário para reorganização da estrutura. Este tempo gera uma curva de histerese similar à curva ACH ou ACI^(38,41).

Existe uma grande controvérsia entre os termos que caracterizam o comportamento anti-tixotrópico; alguns autores consideram a dilatância^(42,43) como o oposto da tixotropia e outros a reopexia^(29,44,45). Ambos os sistemas exibem um aumento de viscosidade com aumento da velocidade de cisalhamento. No fluido reopéxico a viscosidade aumenta com o tempo de cisalhamento se a velocidade for constante⁽⁴⁶⁾.

Depois de realizado cisalhamento num sistema dilatante, o mesmo solidifica quase instantaneamente e, após um tempo finito o mesmo retorna ao estado líquido. Um sistema

dilatante, diferente de um sistema reopéxico, pode ser acompanhado por uma mudança de volume. O termo dilatância tem sido utilizado para descrever a dilatação volumétrica e o aumento na viscosidade sob o cisalhamento⁽⁴⁶⁾.

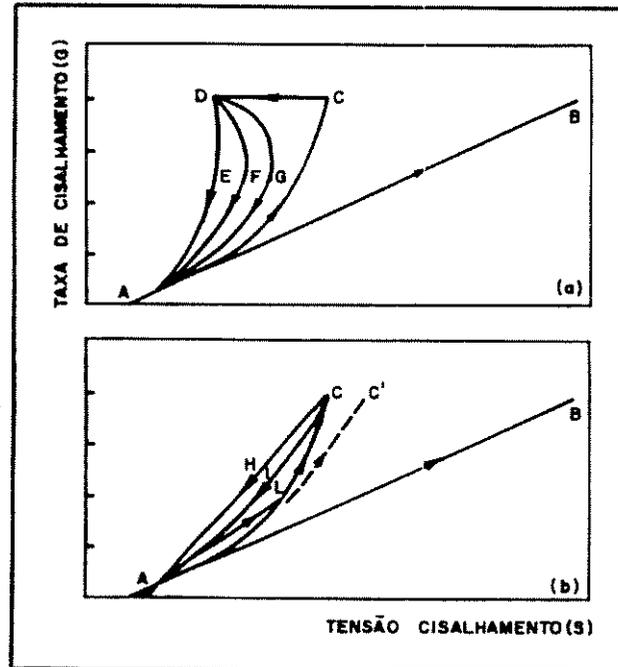


Figura 1.17: Comportamento de escoamento de materiais tixotrópicos a) velocidade constante de cisalhamento b) aumentando a velocidade de cisalhamento

1.4 SUSPENSÕES E GÉIS DE SILICA

KOSINSKI ⁽⁴⁷⁾ estudou o efeito do peso molecular nas propriedades reológicas do polidimetilsiloxano com espessante de sílica sintética e propôs um modelo molecular, onde algumas partículas interagem com a fase contínua e outras via molécula de polímero adsorvido sobre a superfície da sílica sintética. A altas velocidades de cisalhamento, a quantidade de sílica aglomerada será relativamente pequena; entretanto quando a dispersão repousar, maiores aglomerados se formarão via difusão browniana, eventualmente produzindo redes tridimensionais (apresentando portanto comportamento tixotrópico). O mecanismo propõe uma interação entre partículas coloidais dispersas na fase polimérica contínua, onde as partículas de sílica não interagem diretamente mas através de emaranhamento do polímero adsorvido na superfície. Esta ligação é denominada ligação flocc-flocc por OTSUBO⁽⁴⁸⁾.

As forças interpartículas existentes no sistema são aquelas estudadas pela teoria de estabilidade de soluções coloidais^(49,50,51). Estas forças podem ser exemplificadas pelas de atração de Van der Waals – London e repulsão devido às duplas camadas elétricas(repulsão eletrostática), e são acrescidas ainda daquela referente aos polímeros adsorvidos(que funcionam

como agentes de proteção). Esta última força é originada pela interação destas moléculas de cadeia longa adsorvidas nas partículas. A aparência de elasticidade é relacionada com a formação da rede tridimensional das partículas de sílica⁽⁴⁸⁾.

Estas moléculas poliméricas podem já estar ancoradas na superfície da sílica no processo de gelificação. Isto pode ocorrer quando a superfície da sílica é previamente funcionalizada para ter moléculas orgânicas suportadas em sua estrutura, originando assim a sílica hidrofóbica.

A superfície da sílica contém grupos siloxanos e silanóis, sendo os primeiros predominantes e responsáveis pela inércia química^(52,53). Existem vários grupos estudando o processo de suporte químico em sílica^(54,55) e alguns produtos comerciais deste tipo já podem ser encontrados⁽⁵²⁾.

SIMPSON e coautores citam em sua patente⁽⁵⁶⁾ um composto hidrofóbico tixotrópico utilizado em cabos ópticos que é composto de uma mistura de óleos sintéticos e minerais gelificados por adição de sílica hidrofóbica e/ou bentonita. A base fluida deste gel é, portanto, hidrofóbica e, segundo os autores é essencial o uso de sílica também hidrofóbica para o processo de gelificação. O grupo siloxano proporciona uma ligação estável para o óleo contido na base fluida. Assim o grupo siloxano atua como agente de acoplamento (ou agente de proteção⁽¹⁴⁾). Por outro lado, existem composições com sílica não hidrofóbica que se apresentam instáveis. SIMPSON afirma ainda que a função do óleo sintético no composto é aumentar a faixa de temperatura (em particular a temperatura mínima) de utilização do material. Aumentando a proporção de óleo sintético na base fluida menor será o mínimo na temperatura de trabalho do gel.

1.5 OBJETIVOS

Este trabalho objetiva a caracterização físico-química de géis tixotrópicos utilizados em telecomunicações como enchimento de cabos ópticos.

Para tanto é necessário:

1. Um estudo reológico para verificação da faixa de temperatura de utilização ideal dos géis e das propriedades de extrusão ao cabo óptico.
2. O desenvolvimento de metodologia para separação dos constituintes dos géis.
3. A caracterização das bases fluidas e dos gelificantes utilizados para a formulação dos géis.

Capítulo 2

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 MATERIAIS E REAGENTES

- Géis para cabo óptico:
 - Syncofox 280 – Synco Chemical Corporation (denominado Gel Gf no texto)
 - Syncofox 280 DPL – Synco Chemical Corporation (denominado Gel Gq no texto)
- Xilol Merck, P.A.
- Tolueno Merck, P.A.

2.2 EQUIPAMENTOS

- Balança semi-analítica digital – Marte AM 5500
- Balança analítica – Micronal B3600
- Espectrofotômetro de Infra-Vermelho:
 - M 80
 - Transformada de Fourier – FTIR – 4300 – Shimadzu
- Espectrofotômetro de Ressonância Magnética Nuclear – Bruker – AW 80
- Espectrofotômetro de Ultra-Violeta/Visível – Perkin Elmer 552A
- Espectrofotômetro de Fluorescência de Raio X – EG&Ortec
- Analisador de Carbono e Enxofre – Strohlein (Labortechnik)
- Analisador Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio – Perkin Elmer 240C
- Osmômetro de Pressão de Vapor – Knauer
- Aparelho para determinação de Ponto de Fulgor – Químis
- Microscópio Eletrônico de Varredura – Jeol 35 CS
- Analisador de Área Superficial – CG 2000 B

- Espectrômetro de Absorção Atômica – Intralab AA12/1475
- FP5 eFP53 – Ponto de gota – METTLER
- Viscosímetro Brookfield – RVT – DVII

Acessórios:

- 1-Pequenas amostras
- 2-Helipath
- Banho termostático com agitação mecânica, precisão 1,0 °C – Fanen
- Centrífuga – Heraeus – Mod 4120
- Estufa de secagem e esterilização – Fanen – Mod.315 SE
- Mufla – Quimis
- Picnômetro de latão – 100 ml
- Aparelho de vidro Soxhlet

2.3 DESCRIÇÃO DA PARTE EXPERIMENTAL

2.3.1 Separação quantitativa dos géis

A sequência experimental descrita abaixo foi utilizada na separação dos componentes dos géis estudados (Gq e Gf):

Extração com xilol P.A. (1:5 P:P) seguida de centrifugação por uma hora (Repete-se a extração por outras duas vezes). Separação dos sobrenadantes (líquidos transparentes) com auxílio de uma pipeta e evaporação dos voláteis dos mesmos. As soluções obtidas foram denominadas líquidos I. Dos precipitados evaporou-se os voláteis e aos sólidos obtidos denominou-se de sólidos I. Realizou-se uma extração em soxhlet com tolueno P.A. dos sólidos I por 24 horas. Evaporou-se os voláteis dos sólidos extraídos e denominou-se os produtos de sólidos II. O solvente da extração em soxhlet foi evaporado e obteve-se os líquidos II.

Assim foram obtidas as seguintes frações:

- a. Líquido I Gf e Líquido I Gq.
- b. Sólido I Gf e Sólido I Gq.
- c. Sólido II Gf e Sólido II Gq.
- d. Líquido II Gf e Líquido II Gq.

Um fluxograma da separação é mostrado na figura 2.1.

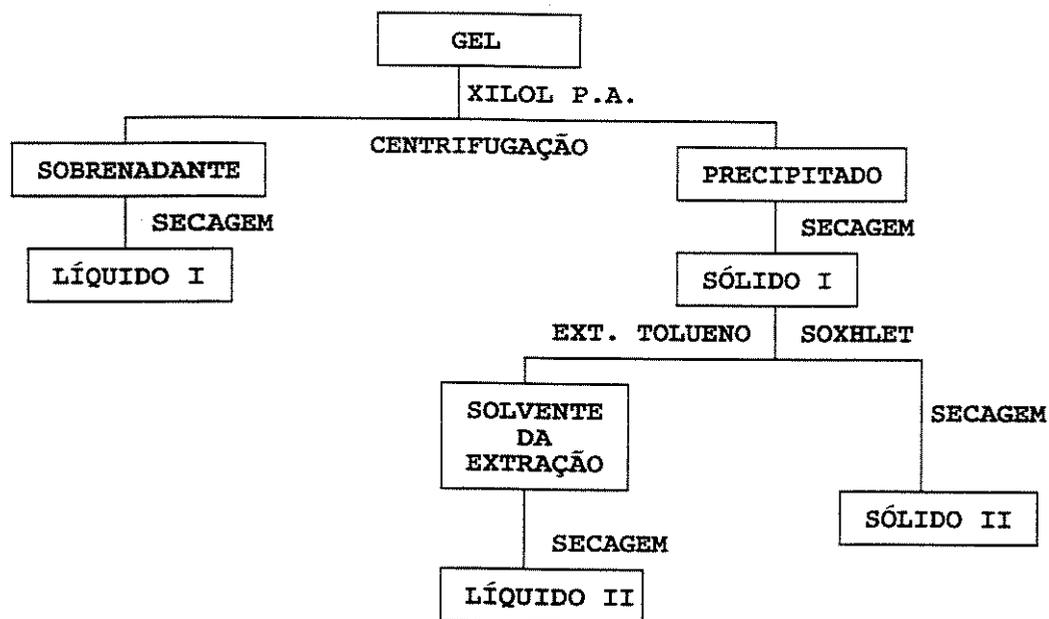


Figura 2.1: Fluxograma de separação dos componentes dos géis estudados

2.3.2 Métodos experimentais

2.3.2.1 Determinação da densidade

A densidade dos géis foi determinada através da técnica de picnometria , utilizando-se um picnômetro de latão e uma balança semianalítica, conforme Norma ABNT MB 990. Realizou-se a calibração do picnômetro com água destilada a 25,0 °C.

Utilizou-se um picnômetro de vidro de 5 ml e uma balança analítica para determinar a densidade dos líquidos ⁽⁵⁷⁾ . Calibrou-se o picnômetro com água destilada a 25,0 °C.

2.3.2.2 Determinação do ponto de fulgor

O ensaio de ponto de fulgor dos géis foi baseado na Norma ASTM D 92-78 e realizado em recipiente aberto.

2.3.2.3 Determinação do ponto de gota

O ensaio de ponto de gota foi realizado nos géis com equipamento FP5 e FP53 da METTLER segundo ASTM D3104, com velocidade de aquecimento de 10°C/min e temperatura inicial de 35,0°C.

2.3.2.4 Determinação do teor de carga

Os valores de teor de carga dos géis foram obtidos pelas porcentagens de massas residuais após calcinação em mufla por uma hora a 600 °C, utilizando recipiente aberto.

2.3.2.5 Determinação do teor de voláteis

A porcentagem de substâncias voláteis nas amostras de géis foi obtida após aquecimento das amostras a 150 °C por 22 horas em recipiente aberto, conforme ensaio sugerido pela Norma ASTM D 3539-87.

2.3.2.6 Determinação da massa molar média numérica

Este ensaio foi realizado através de um osmômetro de pressão de vapor para as amostras dos géis e também dos líquidos I extraídos. As condições de análise no aparelho foram:

- Solvente utilizado: Tolueno P.A.
- Padrão: Difenil α - β Dicetona (Benzil)
- Temperatura da cela: 50 °C.
- Tempo de gota: 2 minutos.

2.3.2.7 Espectroscopia no Infra-Vermelho

Os espectros de IV das amostras dos géis e dos líquidos I e II foram obtidos depositando-se um filme sobre janelas de KBr.

Para os sólidos I e II os espectros de IV foram obtidos na região de 4.000 a 1300 cm^{-1} utilizando a técnica do disco prensado⁽⁵⁸⁾. Os sólidos foram utilizados puros, sendo que as pastilhas continham de 12 a 15 mg de amostra e foram prensadas por 5 segundos a uma pressão de 3.000 kgf.

A espectroscopia IV foi também utilizada para a verificação da inércia química de determinados materiais presentes nos cabos ópticos em relação às amostras dos géis. Procurou-se acompanhar o início da degradação dos géis através dos espectros IV. Os materiais testados são aqueles presentes no cabo, tais como fibras de vidro, revestimento das fibras (poliuretano acrilato e nylon) capa e fitas do cabo (polipropileno e polietileno) e os elementos de sustentação do mesmo (cobre). Os ensaios consistiram em manter os materiais imersos nos géis contidos em um béquer por 60 horas, sendo realizados em duas temperaturas diferentes : 25 e 99 °C.

2.3.2.8 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de ^1H RMN das amostras dos géis e dos líquidos extraídos foram obtidos a partir de suas soluções em CCl_4 , utilizando TMS como referência interna.

2.3.2.9 Espectrofotometria de fluorescência de Raios - X

Com o intuito de se conhecer os elementos presentes nas amostras dos géis, obteve-se espectros de fluorescência de raios X das mesmas. As amostras dos géis foram utilizadas de maneira tal qual para as análises.

Foram obtidos também espectros das frações separadas, onde os líquidos foram utilizados como amostras sem nenhum tratamento prévio e os espectros dos sólidos foram obtidos de duas maneiras: uma delas utilizou os sólidos como obtidos nas separações e para a outra os sólidos foram calcinados previamente em mufla à temperatura de 600 °C por uma hora.

2.3.2.10 Espectroscopia no Ultra – Violeta

Este ensaio foi realizado nas amostras líquidas I, retirando-se um espectro na faixa de 400 a 190 nm. As soluções foram preparadas na faixa de 0,2 a 0,6% com n-hexano como solvente.

2.3.2.11 Microscopia eletrônica de varredura

Este ensaio foi realizado nos sólidos I e II obtidos das separações.

A seguinte metodologia foi utilizada para a preparação da amostra:

Foi utilizado suporte de latão, onde dois furos circulares foram confeccionados para a deposição das amostras.

As amostras foram prensadas suavemente nos orifícios e foi feito então um depósito por sputter de uma camada de ouro de aproximadamente 40 nm, utilizando os seguintes parâmetros:

- Tensão 350 Volts.
- Corrente 50 mA.
- Tempo 10 segundos.
- Temperatura da mesa 20°C.
- Gás Argônio.

As observações das amostras pelo MEV foram então realizadas utilizando baixa corrente e 25 kV. Os aumentos variaram de 4.000 a 10.000 vezes.

2.3.2.12 Determinação da área superficial

A determinação da área superficial os sólidos I e II foi realizada utilizando-se o método BET/N₂.

As amostras foram submetidas a vácuo por várias horas para possível retirada de voláteis.

2.3.2.13 Cromatografia de camada delgada

Com intuito de observar se os líquidos I apresentavam mais de um componente, foi utilizada a técnica de cromatografia de camada delgada, sendo a fase móvel de heptano/éter 5% e heptano/éter 4%. O revelador utilizado foi uma solução H₂SO₄/MeOH (15:85) e $\lambda = 366\text{nm}$.

2.3.2.14 Análise elementar

Os ensaios para a determinação da porcentagem de cada elemento presente foram realizados segundo as metodologias abaixo descritas:

Elementos Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio: O teor destes elementos foi determinado utilizando-se um Analisador Elementar – Perkin Elmer.

Elemento Silício: O teor de silício foi determinado gravimetricamente através do seguinte método⁽⁵⁹⁾:

Pesa-se 1g de amostra (precisão de 0,1 mg) em um cadinho de porcelana. Realiza-se a fusão com carbonato de sódio sob aquecimento em bico de bunsen. Adiciona-se ácido clorídrico 1:1 até a dissolução do resíduo. Adiciona-se 5 ml de ácido sulfúrico concentrado e aquece-se o sistema até a presença de fumos brancos. Deixa-se esfriar e adiciona-se água destilada para a filtração (papel faixa azul). O precipitado é transportado para um cadinho de platina. Aquece-se em bico de bunsen e logo após em mufla (1.000°C) por uma hora. Pesa-se o precipitado com precisão de 0,1 mg. Adiciona-se de 15 a 20 ml de ácido fluorídrico e evapora-se em bico de bunsen. Eleva-se a 1.000°C em mufla por 30 minutos. Pesa-se novamente com precisão de 0,1 mg. A diferença de massa é dada pelo teor de SiO₂.

Elemento Enxofre: Realizou-se a determinação do teor de enxofre através do método gravimétrico de combustão segundo Norma ASTM E 350-79:

Pesa-se 1g de amostra com precisão de 0,1 mg. Calcina-se o material no forno de indução (analisador de carbono e enxofre) em atmosfera de oxigênio. O gás liberado do sistema é borbulhado e adsorvido em uma solução de 1% de ácido clorídrico. Titula-se a solução utilizando amido como indicador e uma solução de iodato de potássio como titulante (1,340x10⁻³ N).

2.3.2.15 Determinação das propriedades reológicas

a. VISCOSIDADE:⁶⁰

Os ensaios de viscosidade para as amostras dos géis e dos líquidos I obtidos foram realizados utilizando-se um viscosímetro Brookfield RVT DV II com alguns acessórios, tais como:

- **Pequenas amostras:** Utilizado para análises dos líquidos. Este acessório contém uma manta para termostatização com água (utilizado à 25,0 °C). A haste utilizada foi a de número 21 e o volume de amostra 8,0 ml. A velocidade de rotação da haste variou de acordo com a amostra e a faixa de viscosidade da mesma.

- **Helipath:** É um acessório motorizado que, lentamente abaixa e levanta o viscosímetro (a uma velocidade de 7/8 polegadas por minuto) e uma haste especial (T-Bar) penetra no material analisado. Assim a haste sempre penetra numa parte nova da amostra descrevendo um movimento helicoidal. O efeito de formação de um “canal” que as hastes convencionais proporcionam na amostra é eliminado, permitindo a medida da viscosidade/consistência de amostras tais como géis, pastas e cremes⁽⁶¹⁾.

Para a termostatização dos géis utilizou-se um banho termostático de precisão 1,0°C. A haste utilizada foi o T-BarC a uma velocidade de rotação de 0,5rpm. Obteve-se leituras na faixa de 20 a 60°C.

b. ÍNDICE DE PERDA DE CISALHAMENTO E GRAU DE TIXOTROPIA^(60,62,63):

Utilizou-se o aparelho Brookfield RVT DV II com a haste Nº 7.

Um banho termostático de precisão 1°C foi utilizado para temperatura de 22°C.

Cada dado foi obtido após 10 revoluções da haste. Iniciou-se o ensaio com uma velocidade de 0.5 rpm. Assim foram necessários 20 minutos para a leitura da viscosidade a esta velocidade de rotação.

A velocidade de rotação da haste foi aumentada gradativamente (1 ; 2,5 e 5,0 rpm), sendo que o tempo necessário para efetuar a leitura foi reduzido proporcionalmente (10 ; 4 e 2 minutos).

A seguir foi realizado o caminho inverso, isto é, a velocidade de rotação da haste foi diminuída gradativamente (utilizando as mesmas velocidades anteriormente citadas), respeitando ainda o tempo necessário para cada velocidade intermediária aplicada.

Capítulo 3

RESULTADOS

3.1 SEPARAÇÃO QUANTITATIVA DOS GÉIS

As tabelas 3.1 e 3.2 apresentam a composição percentual em massa das frações isoladas dos géis (Gf e Gq respectivamente) por centrifugação, após a adição de xilol (conforme figura 2.1).

Tabela 3.1: Composição percentual em massa das frações isoladas do Gel Gf após adição de xilol, centrifugação e secagem- vide figura 3.1.

MASSA DE GEL (g)	MASSA DE LÍQUIDO (g)	% LÍQUIDO (P/P)	MASSA DE SÓLIDO (g)	% SÓLIDO (P/P)
5,613	4,855	86,5	0,739	13,2
6,246	5,178	82,9	0,780	12,5
6,788	6,098	89,8	0,888	13,1
6,308	5,251	83,2	0,838	13,3
6,407	5,266	82,2	0,918	14,3
6,369	5,345	82,1	0,799	12,6
6,760	5,839	86,4	0,925	13,7
6,544	5,174	79,1	0,746	11,4

Tabela 3.2: Composição percentual em massa das frações isoladas do Gel Gq após adição de xilol, centrifugação e secagem-vide figura 3.1.

MASSA DE GEL (g)	MASSA DE LÍQUIDO (g)	% LÍQUIDO (P/P)	MASSA DE SÓLIDO (g)	% SÓLIDO (P/P)
4,840	4,306	89,0	0,454	9,38
4,642	4,059	87,4	0,433	9,33
4,486	4,106	91,5	0,411	9,16
4,777	4,267	89,3	0,345	9,13
4,702	4,295	91,3	0,432	9,19
4,751	4,210	88,6	0,436	9,18
4,855	4,429	91,2	0,441	9,08
5,415	4,606	85,1	0,494	9,12

A tabela 3.3 apresenta os valores médios e seus desvios da extração quantitativa da tabelas 3.1 e 3.2.

Tabela 3.3: Extração quantitativa dos géis Gf e Gq com xilol - valores médios de 8 ensaios e seus desvios.

	% LÍQUIDO I	% SÓLIDO I
GEL Gf	84,3 ± 3,3	13,0 ± 0,9
GEL Gq	89,2 ± 2,2	9,2 ± 0,1

Mediante os resultados da tabela 3.3 pode-se afirmar que a extração foi quantitativa, visto que o desvio padrão dos resultados é menor que 5,0%.

Os sólidos extraídos dos géis são pós brancos. Os líquidos têm aspecto oleoso, sendo ambos de coloração amarelada; uma grande diferença na viscosidade dos mesmos é observável a olho nú.

Os sólidos I foram extraídos com tolueno em soxhlet (conforme figura 2.1); os dados das composições percentuais em massa das frações obtidas após esta extração são apresentadas nas tabelas abaixo:

Tabela 3.4: Composição das frações extraídas do sólido contido no Gel Gf. Vide figura 3.1

MASSA SÓLIDO I ANTES EXTRAÇÃO (g)	MASSA SÓLIDO II APÓS EXTRAÇÃO (g)	% SÓLIDO PURIFICADO (P/P)	% RESÍDUO EXTRAÍDO (P/P)
4,184	3,194	76,34	23,66
3,494	2,729	78,11	21,89

Tabela 3.5: Composição das frações extraídas do sólido contido no Gel Gq.
Vide figura 3.1.

MASSA SÓLIDO I ANTES EXTRAÇÃO (g)	MASSA SÓLIDO II APÓS EXTRAÇÃO (g)	% SÓLIDO PURIFICADO (P/P)	% RESÍDUO EXTRAÍDO (P/P)
3,523	2,736	77,66	22,34
4,278	3,475	81,22	18,78

A tabela abaixo apresenta um resumo dos dados das extrações em soxhlet:

Tabela 3.6: Extração quantitativa dos sólidos em soxhlet - valores médios da duplicata realizada e desvios.

	% SÓLIDO PURIFICADO (P/P)	% RESÍDUO EXTRAÍDO (P/P)
GEL Gf	77,2 ± 0,9	22,8 ± 0,9
GEL Gq	79,4 ± 1,8	20,6 ± 1,8

O seguinte fluxograma mostra uma relação percentual de todos os componentes obtidos na separação dos géis.

Os cálculos dos desvios foram realizados por propagação de erros^(64,65).

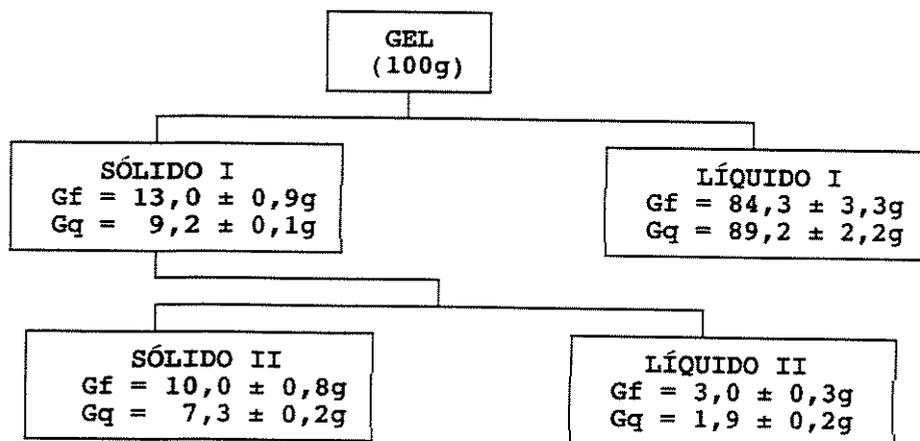


Figura 3.1: Fluxograma dos valores médios das extrações quantitativas

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS GÉIS

3.2.1 Inércia química

Teve como objetivo conhecer o comportamento dos géis na presença dos outros materiais do cabo óptico, tendo em vista a possível degradação dos mesmos frente as condições extremas de temperatura.

Estes ensaios foram realizados com auxílio de espectros Infra-Vermelho. Nenhum dos materiais testados apresentou alteração observável através desta técnica, mantendo espectros idênticos às temperaturas de 25 e 99°C após contato tanto com Gq quanto com Gf.

3.2.2 Propriedades reológicas

Os ensaios das propriedades reológicas dos géis foram realizados devido à necessidade de se conhecer o comportamento dos mesmos frente aos microclimas brasileiros, e em sua aplicação em cabos ópticos.

3.2.2.1 Viscosidade aparente em função da temperatura

Os dados obtidos foram plotados e são mostrados na figura 3.2.

As barras de erros do Gel Gq são bem menores do que do Gel Gf. As curvas para o comportamento dos géis frente à temperatura se mostraram exponenciais.

A equação de Andrade representa o comportamento da viscosidade de um líquido (à baixa pressão) com respeito à variação de temperatura⁽⁶⁶⁾:

$$\eta = A e^{\Delta E_{\text{visc}}/RT} \quad (3.1)$$

Através do estudo de Eyring para fluxos viscosos temos⁽⁶⁷⁾:

$$\Delta E_{\text{visc}} = \Delta H^* \quad (3.2)$$

Onde ΔH^* é a energia de ativação do fluxo viscoso.

De (1) e (2) após integração obtém-se:

$$\ln \eta_{T2} - \ln \eta_{T1} = - \Delta H^*/R (1/T2 - 1/T1) \quad (3.3)$$

Portanto, espera-se um comportamento linear no gráfico $\ln \eta \times 1/T$ para os géis. Vide figura 3.3.

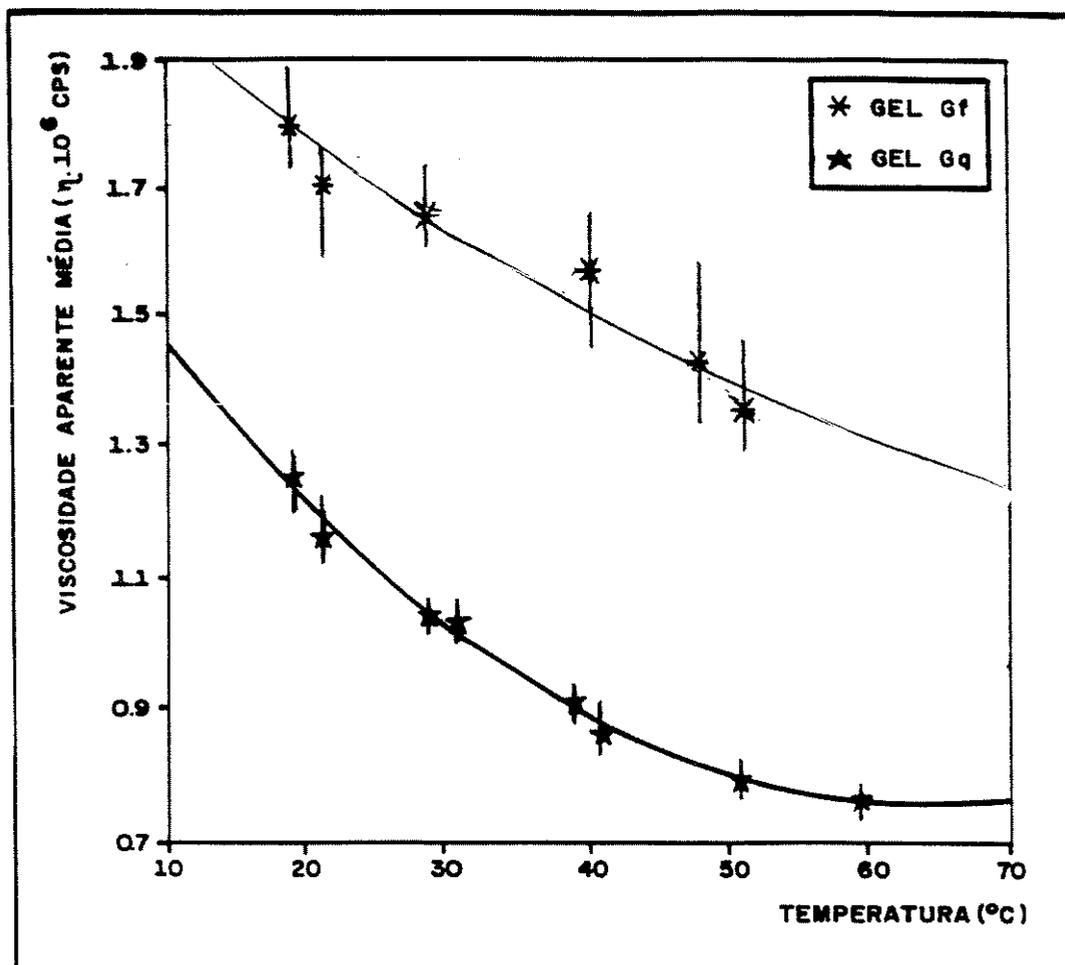


Figura 3.2: Viscosidade aparente dos géis Gf e Gq em função da temperatura.

Portanto, espera-se um comportamento linear no gráfico $\ln \eta \times 1/T$ para os géis. Vide fig 3.3.

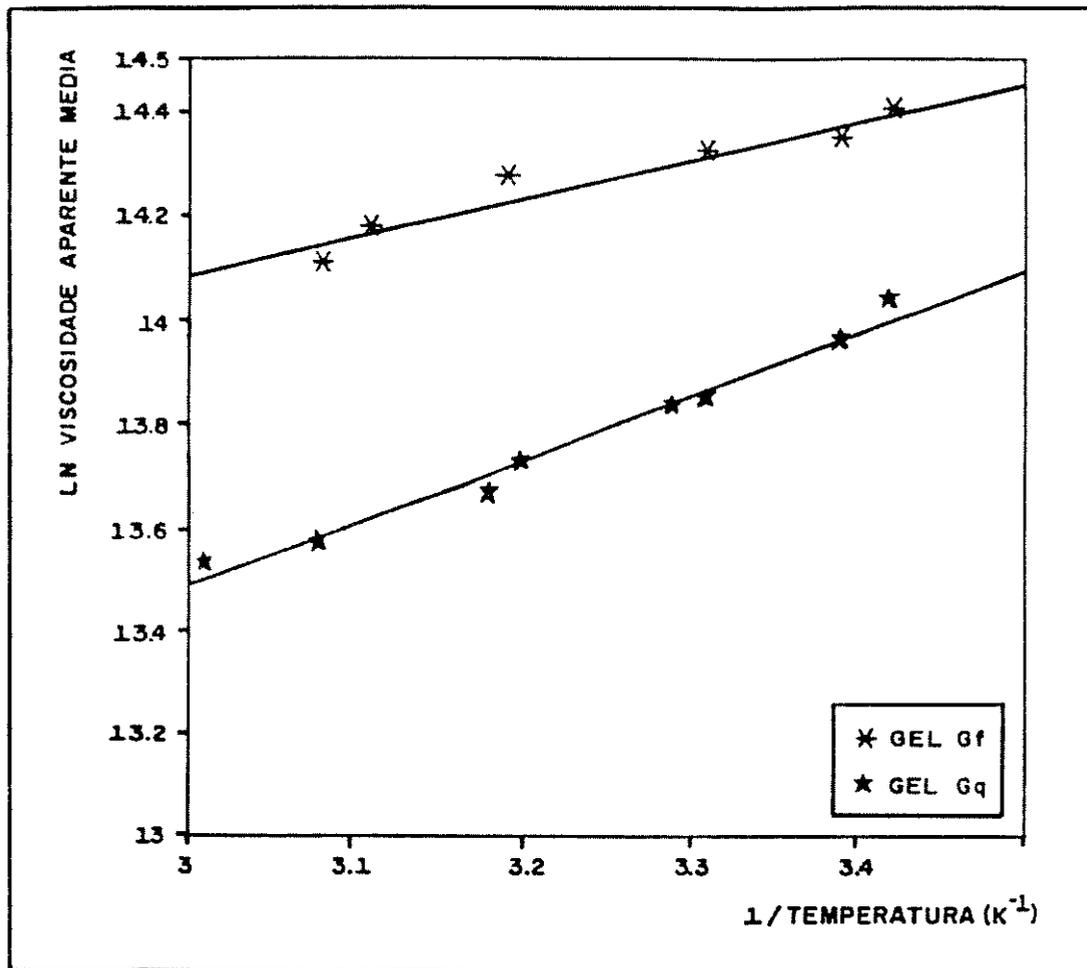


Figura 3.3: Logarítmo da viscosidade aparente dos géis em função do inverso da temperatura.

Para os gráficos obtidos temos que os valores de

$-\Delta H^*/R = \alpha$ são:

$$\alpha_{Gf} = 0,73$$

$$\alpha_{Gq} = 1,22$$

Para o sistema SI $R = 8,31431 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, assim:

$$\Delta H^*_{Gf} = -6,07 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \quad \text{e}$$

$$\Delta H^*_{Gq} = -10,13 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Estima-se portanto que a energia de ativação para o processo primário de fluxo do Gel Gq é maior que do Gel Gf; isto é, a mudança de uma pequena molécula ou de um segmento da cadeia polímero do Gel Gf a partir de um estado de equilíbrio no líquido para o próximo estado semelhante exige menor energia que a necessária no Gel Gq para o mesmo movimento.

3.2.2.2 Viscosidade aparente em função da velocidade de rotação da haste (cisalhamento)

O objetivo da realização destes ensaios foi para o cálculo posterior dos dados de índice de perda de cisalhamento e grau de tixotropia.

Os resultados são apresentados nas tabelas 3.7 e 3.8 e nas figuras 3.4 e 3.5.

Tabela 3.7: Dados de viscosidade aparente do Gel Gf em função da velocidade de rotação da haste - média da triplicata realizada.

VELOCIDADE DA HASTE (rpm)	TEMPO DE MEDIDA (MIN.)	VISCOSIDADE APARENTE ($\eta \times 10^3$ CPS)
0,5	20	2120
1,0	10	1180
2,5	4	500
5,0	2	484
2,5	4	488
1,0	10	936
0,5	20	1700

Tabela 3.8: Dados de viscosidade aparente do Gel Gq em função da velocidade de rotação da haste - média da triplicata realizada.

VELOCIDADE DA HASTE (rpm)	TEMPO DE MEDIDA (MIN.)	VISCOSIDADE APARENTE ($\eta \times 10^3$ CPS)
0,5	20	2760
1,0	10	1580
2,5	4	724
5,0	2	422
2,5	4	724
1,0	10	1520
0,5	20	2700

Nas tabelas acima as variáveis de velocidade da haste e tempo de medida foram calculadas de modo a se obter as leituras após 10 revoluções da haste para cada ponto lido.

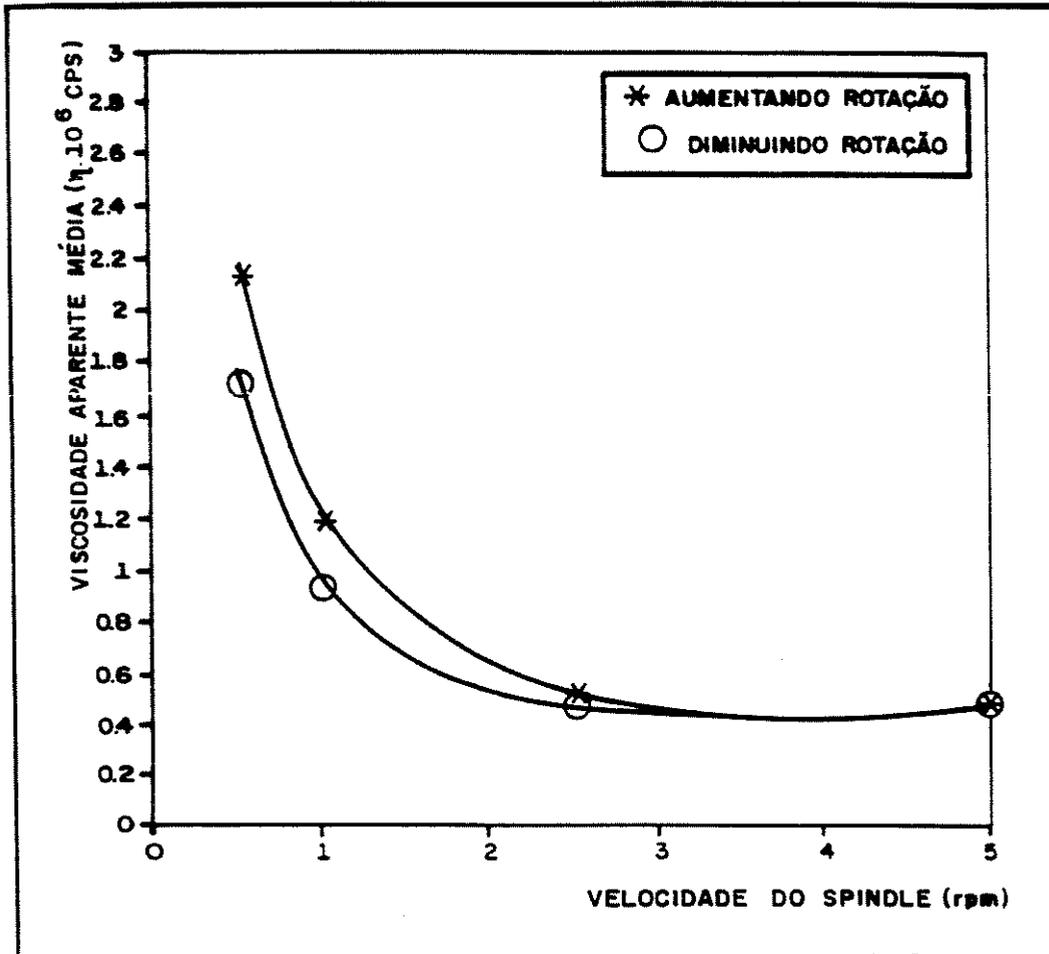


Figura 3.4: Viscosidade aparente média do Gel Gf em função da velocidade da haste (22 ± 1 °C) média da triplicata realizada.

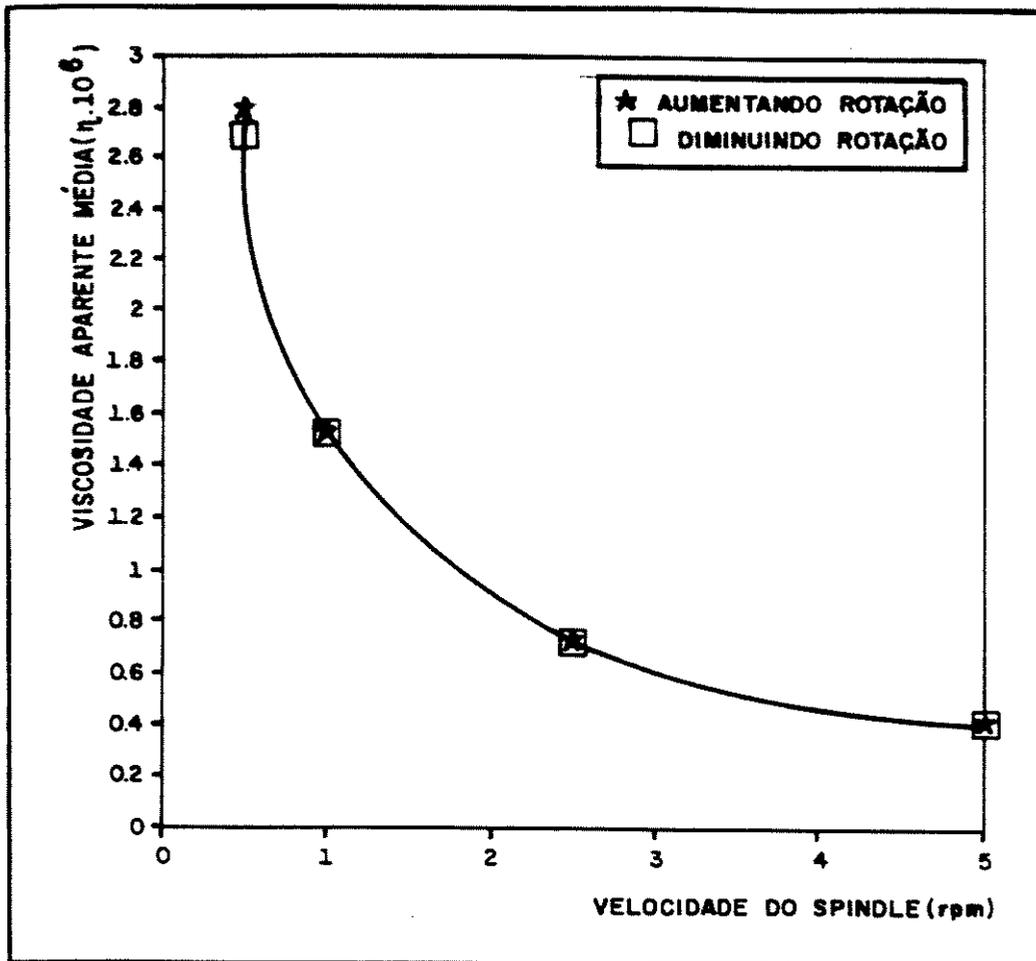


Figura 3.5: Viscosidade aparente média do Gel Gq em função da velocidade da haste ($22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) média da triplicata realizada.

3.2.2.3 Índice de perda de cisalhamento

Os ensaios de viscosidade aparente em função da velocidade de rotação da haste (cisalhamento) foram utilizados para a determinação do índice de perda de cisalhamento (IPC), o qual representa a perda de cisalhamento através da razão entre as viscosidades na menor e na maior velocidade de rotação da haste.

$$\text{IPC} = \frac{\eta_{0,5 \text{ rpm}}}{\eta_{5,0 \text{ rpm}}} \quad (3.4)$$

Estes dados são apresentados na tabela 3.9.

3.2.2.4 Grau de tixotropia

Para a determinação do grau de tixotropia (GT) também foram utilizados os ensaios de viscosidade aparente em função da velocidade de rotação da haste (cisalhamento).

O grau de tixotropia representa o quanto a amostra é afetada perante o cisalhamento na razão da viscosidade dos dois extremos do teste.

$$G_T = \frac{\eta_{0,5} \text{ aumentando a veloc. Haste}}{\eta_{0,5} \text{ diminuindo a veloc. Haste}} \quad (3.5)$$

Estes resultados são listados na tabela 3.9.

Tabela 3.9: Propriedades reológicas dos géis estudados

	IPC	GRAU DE TIXOTROPIA
Gf	4,4	1,3
Gq	6,5	1,0

3.2.3 Análise química

Através da espectroscopia Infra-Vermelha verificou-se uma diminuta diferença estrutural dos géis Gf e Gq (vide figura 3.6. e 3.7). Estes espectros apresentaram bandas em 2960, 2920, 2860, 1465, 1375, 720 e 700 cm^{-1} , que são características de grupos metila (CH_3) e metileno (CH_2); e ainda bandas largas centradas em 1120 cm^{-1} características das ligações Si-O enquanto que às de 800 cm^{-1} caracterizam o estiramento Si-C.^(68,69,70) A semelhança entre estes espectros e o de um óleo sintético com agente gelificante à base de sílica é grande. Vide figura 3.8.

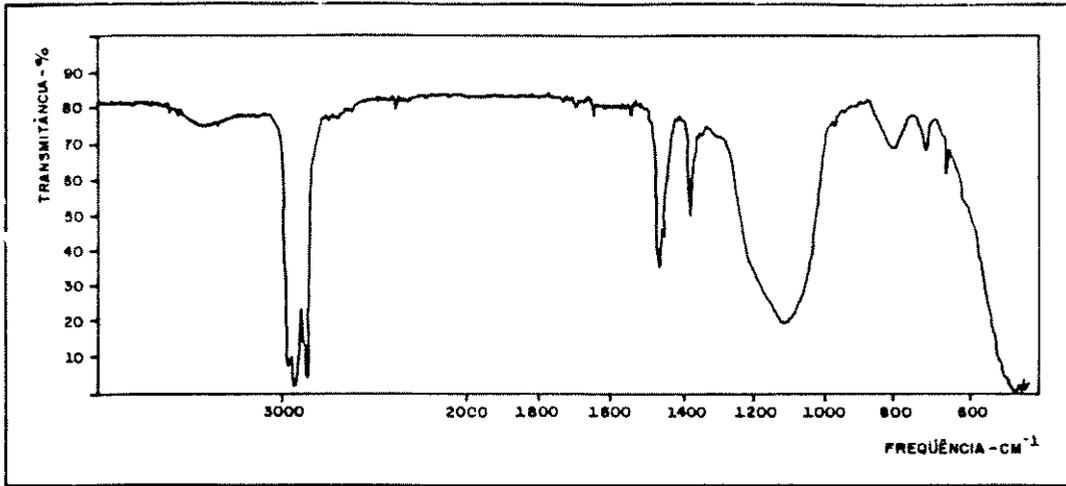


Figura 3.6: Espectro IV do Gel Gf.

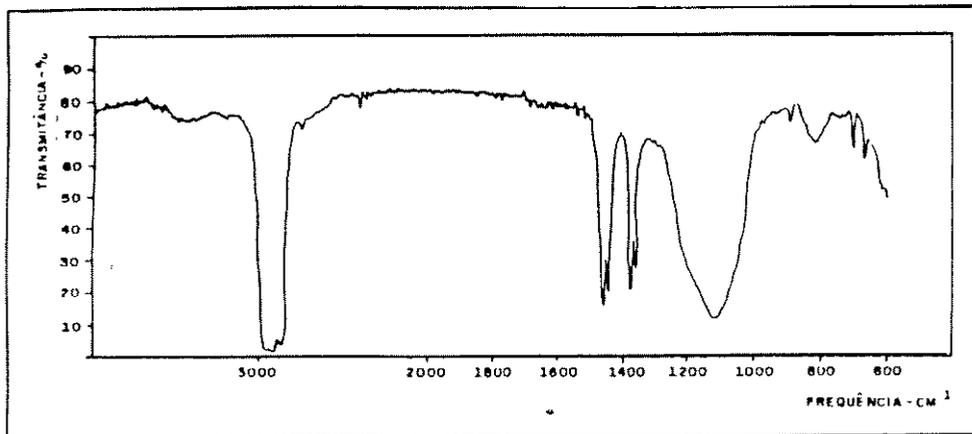


Figura 3.7: Espectro IV do Gel Gq.

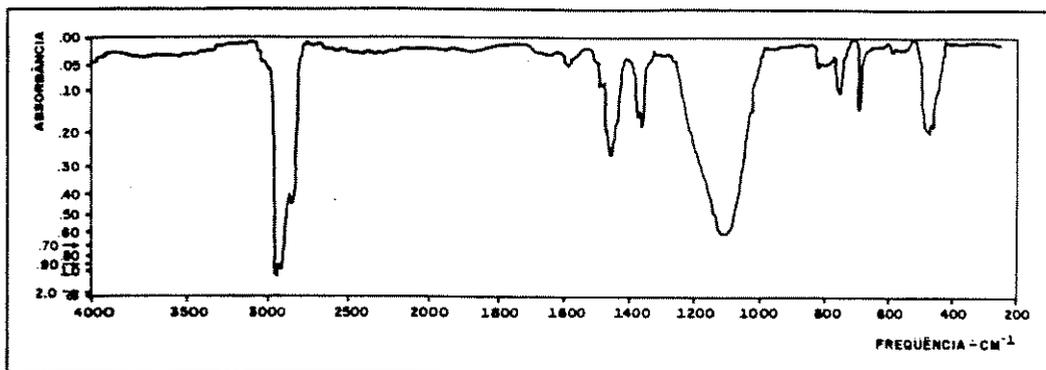


Figura 3.8: Espectro IV - óleo sintético com agente gelificante à base de sílica.

A presença de grupos metila e metileno é confirmada pelos espectros ^1H RMN (figuras 3.9 e 3.10.). Estes grupos apresentam deslocamento de (0,7 – 0,8) e 1,2 ppm nos espectros, respectivamente.

Verifica-se que os grupos metila e metileno estão presentes em proporções diferentes nos géis, significando diferenças a nível de estrutura molecular dos mesmos. Os sinais de baixa intensidade em (6,8), (6,3), (4,9) e (4,6) ppm podem ser indicativos de ligações duplas no Gel Gq.

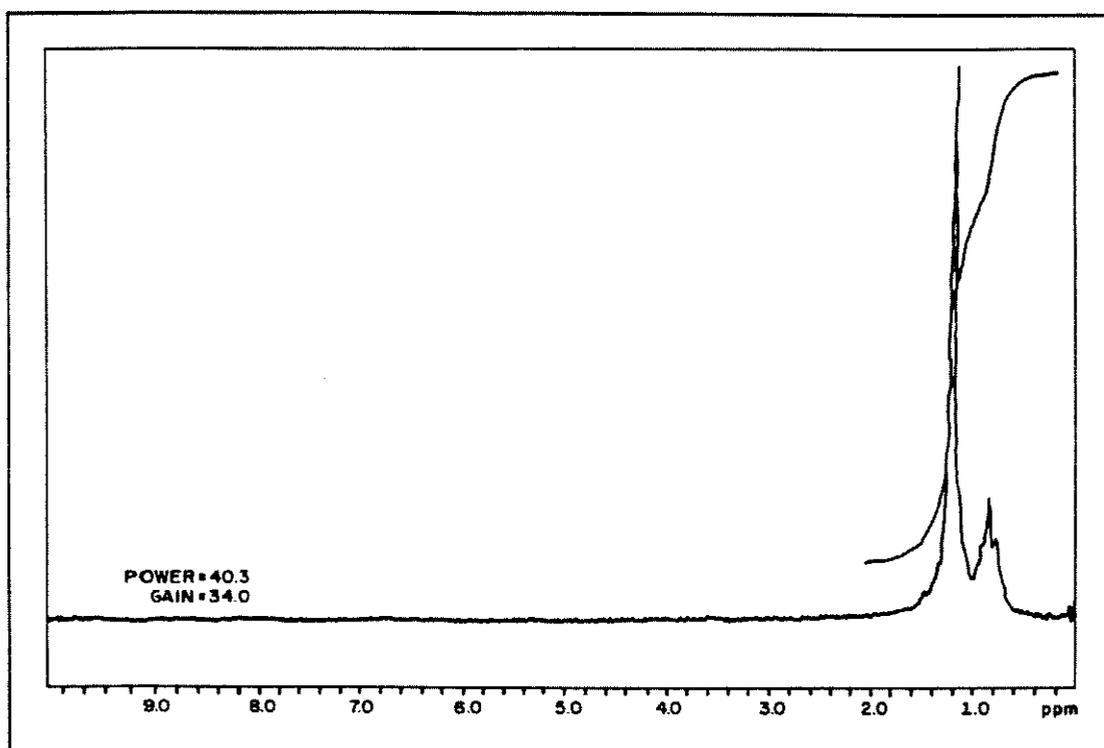


Figura 3.9: Espectro de ^1H RMN - Gel Gf

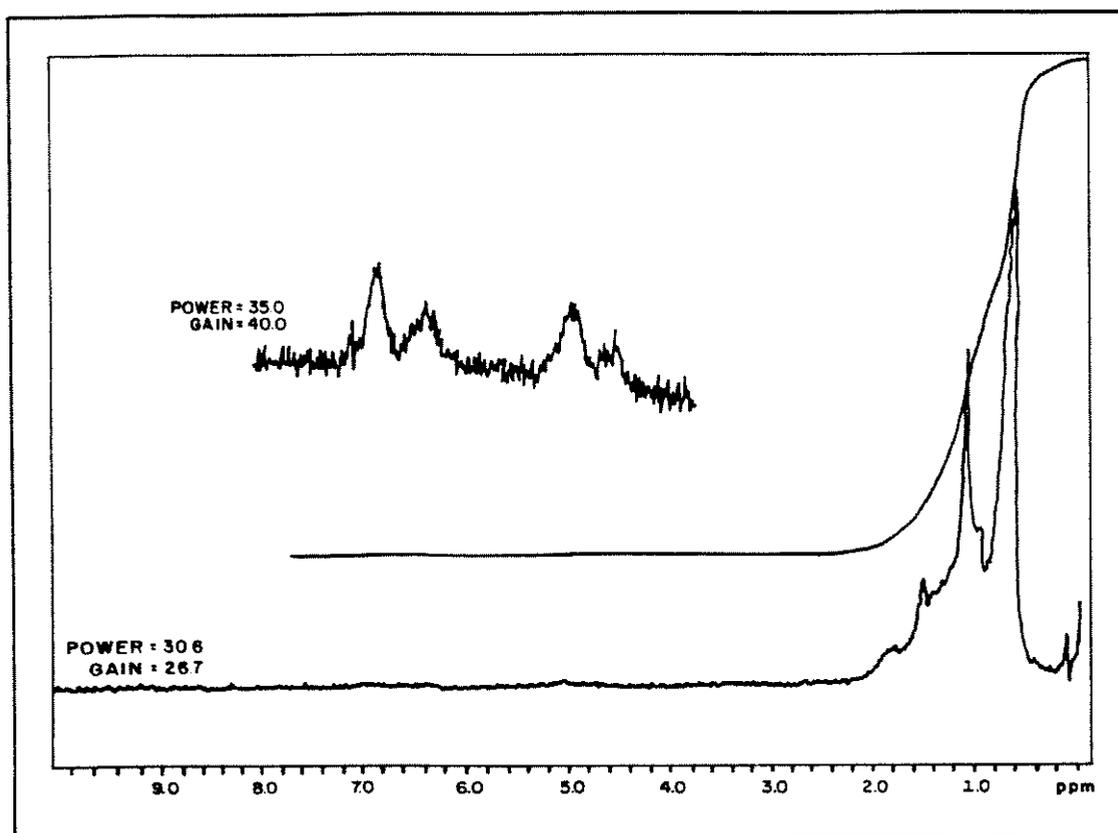


Figura 3.10: Espectro de ^1H RMN - Gel Gq

A presença do silício foi confirmada através da varredura por fluorescência de raios X realizada nos dois géis. A energia característica do silício é de 1,74 eV. Este foi o único elemento detectado por esta técnica (vide figura 3.11).

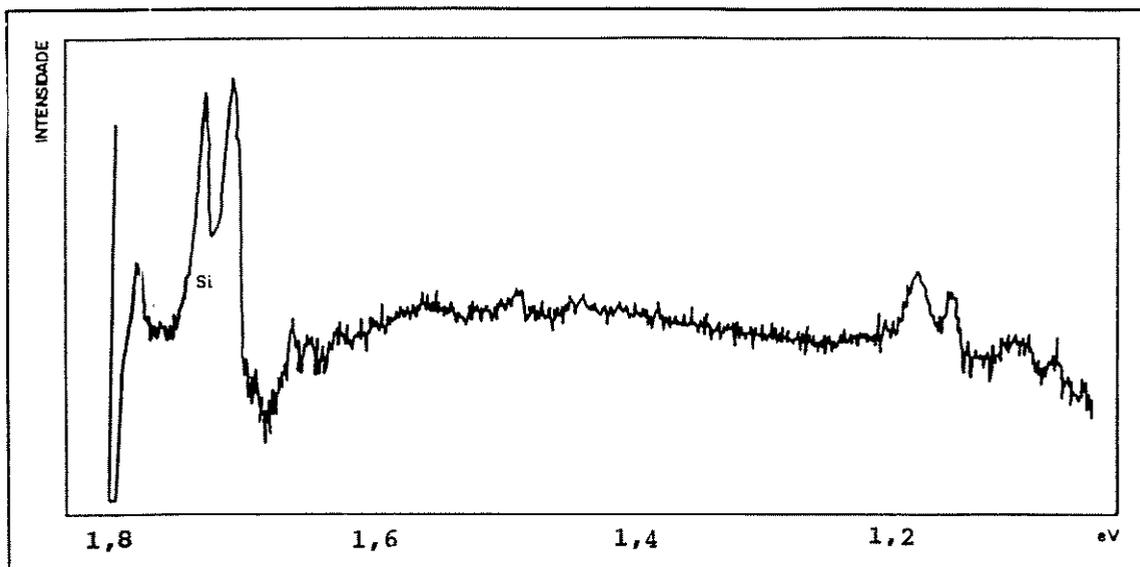


Figura 3.11: Exemplo dos espectros de fluorescência de raios X dos géis Gf e Gq - faixa de energia de 1,8 a 1,0 ev.

Os dados referentes às propriedades físico-químicas dos géis não diferem muito quando dizem respeito a densidade e ponto de fulgor das amostras(vide tabela 3.10).

As diferenças entre os géis são evidenciadas quando realiza-se as determinações de massa molar média, teor de carga, teor de voláteis e ponto de gota. Os dados obtidos são apresentados abaixo e representam a média das triplicatas realizadas:

Tabela 3.10: Propriedades físico-químicas dos géis

	Gf	Gq
Massa Molar Média (kgmol ⁻¹)	0,580	0,460
Teor de Carga (% - P/P)	10,0 ± 0,1	8,5 ± 0,2
Teor de Voláteis (% - P/P)	26,7 ± 0,9	23,5 ± 0,8
Densidade (g/ml)	0,89	0,89
Ponto de Fulgor (°C)	239	235
Ponto de Gota (°C)	244	> 300

Na análise elementar encontramos uma pequena diferença nos teores de cada elemento, sugerindo portanto matérias-primas bastante similares para a formulação dos géis.

Tabela 3.11: Análise elementar dos géis

ELEMENTO	TEOR - Gf (% - P/P)	TEOR - Gq (% - P/P)
C	76,5	78,4
N	0,3	0,2
H	12,7	12,5
Si	4,6	4,0
S	0	0
O (por diferença)	5,9	4,9

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS EXTRAÍDOS

Através da espectroscopia no Infra-Vermelho dos líquidos extraídos dos géis observou-se que os espectros dos líquidos I são idênticos aos dos líquidos II. Assim podemos supor que, em essência temos dois componentes básicos que originam os géis propriamente dito: sólidos II e o líquido extraído.

Por outro lado, as bandas observadas nos espectros IV dos líquidos Gf e Gq (figuras 3.12 e 3.13) não diferem substancialmente e se assemelham aos espectros de óleos parafínicos lubrificantes (figura 3.14).

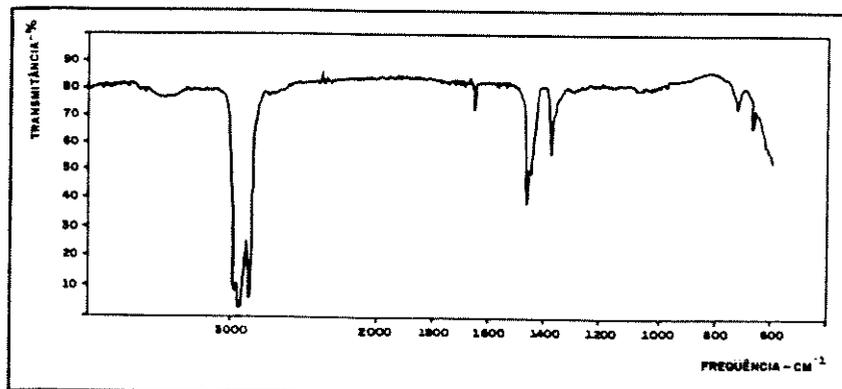


Figura 3.12: Espectro IV do líquido I extraído - Gf.

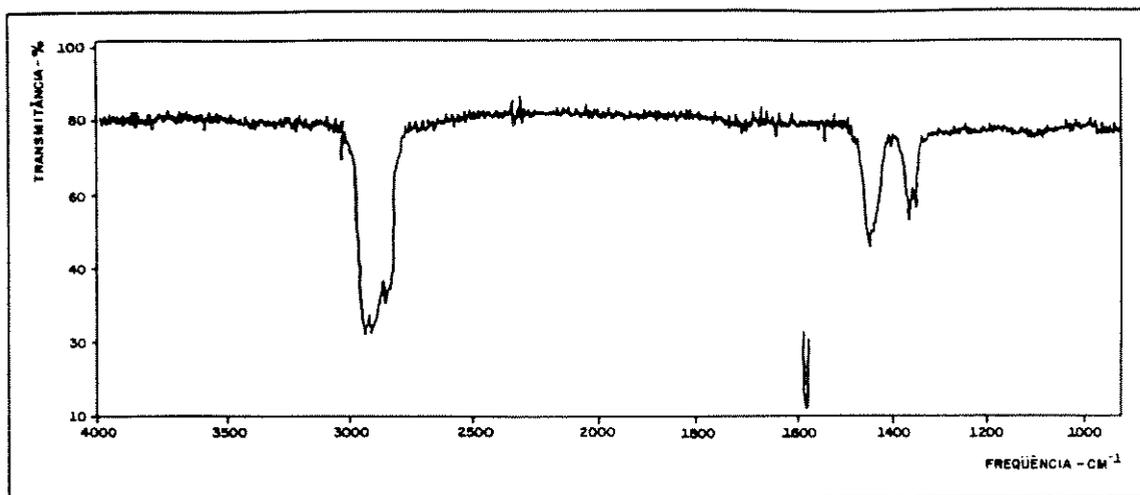


Figura 3.13: Espectro IV do líquido I extraído - Gq.

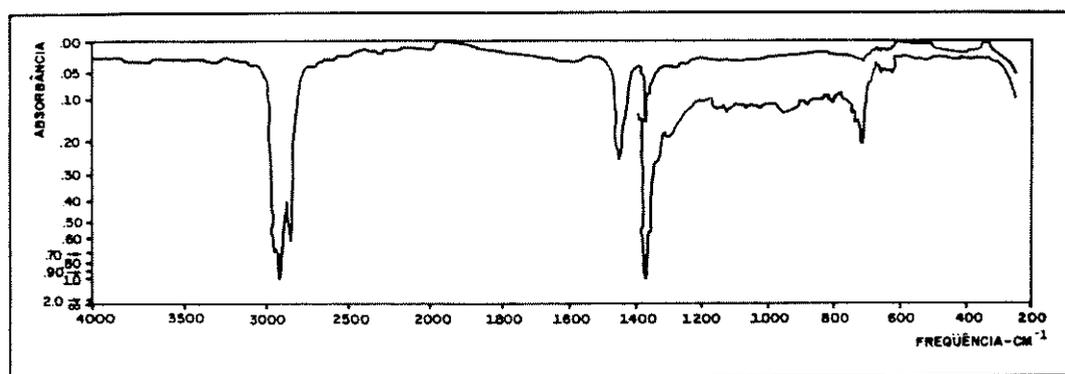


Figura 3.14: Espectro IV óleo parafínico lubrificante.

Para a confirmação dos dados obtidos através dos espectros IV foram realizadas análises por espectroscopia UV em ambos os líquidos (Gq e Gf). Os espectros são idênticos e apresentam máximos de absorção em 260 nm^{-1} que são característicos dos óleos lubrificantes (vide exemplo na figura 3.15). Ainda podemos afirmar a ausência do elemento silício nos líquidos devido às análises dos mesmos por espectrofotometria de fluorescência de raios X. Esta técnica conseguiu detectar traços de fósforo no Gel Gf e de prata no Gel Gq.

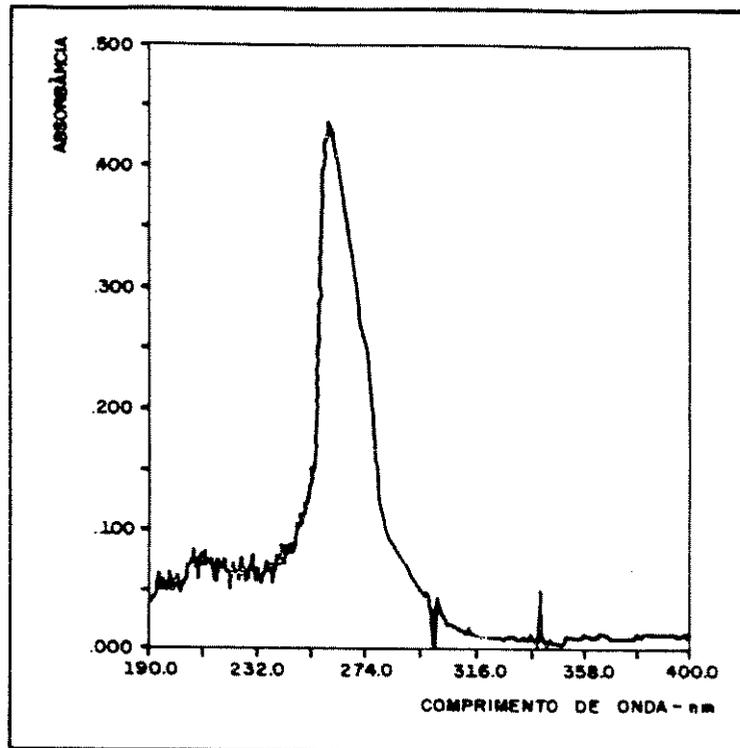


Figura 3.15: Exemplo de espectro de UV dos óleos extraídos dos géis Gf e Gq.

A presença de contaminantes acima de 1% nestes óleos foi descartada através das análises de cromatografia de camada delgada, onde houve a revelação de apenas um valor na razão da distância percorrida para o soluto de cada amostra e para o solvente, sendo que estes dados são para a fase móvel heptano/éter 5% = 0,76 e para a fase móvel heptano/éter 4% = 0,84.

Os espectros de ^1H RMN dos líquidos são apresentados nas figuras 3.16 e 3.17. Os mesmos se mostraram idênticos aos dos géis.

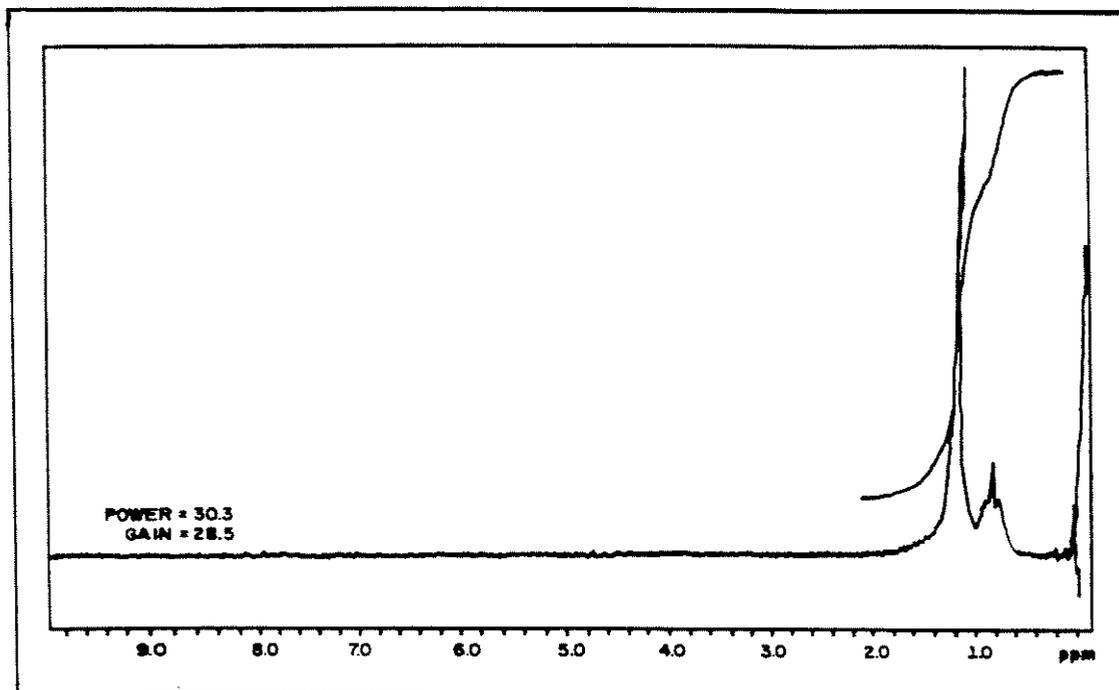


Figura 3.16: Espectro ^1H RMN do líquido I extraído - Gf.

Através da integração dos sinais do espectro de ^1H RMN do líquido I extraído do Gel Gf, obtém-se os seguintes dados:

Tabela 3.12: Análise do espectro de ^1H RMN do líquido I extraído Gf

DESLOCAMENTO (δ) (ppm)	0,8	1,2
ATRIBUIÇÃO	GRUPO METILA	GRUPO METILENO
INTENSIDADE DE SINAL (mm)	3	9
PROPORÇÃO	1 : 3	

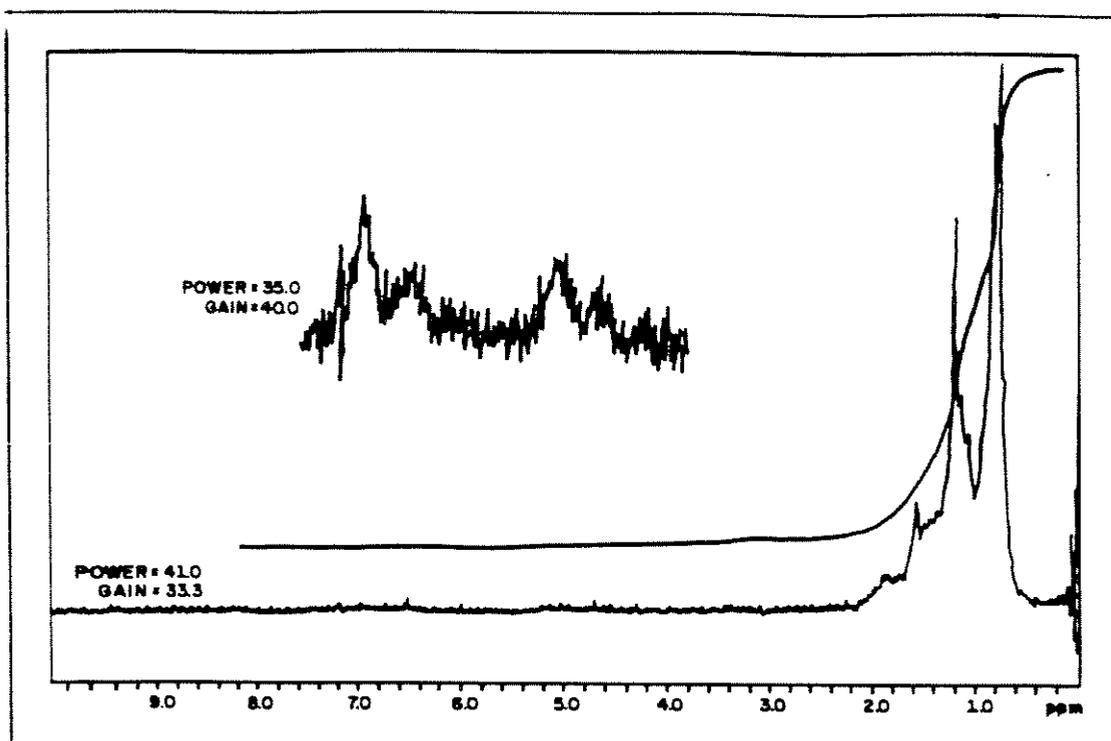


Figura 3.17: Análise do Espectro ^1H RMN do líquido I extraído - Gq.

Através da integração dos sinais do espectro de ^1H RMN do líquido I extraído do Gel Gq, obtém-se os seguintes dados:

Tabela 3.13: Dados do espectro de ^1H RMN do líquido I extraído Gq

DESLOCAMENTO (δ) (ppm)	0,7	1,2
ATRIBUIÇÃO	GRUPO METILA	GRUPO METILENO
INTENSIDADE DE SINAL (mm)	5	2
PROPORÇÃO	2,5 : 1	

Analisando os dados das tabelas 3.12 e 3.13 verifica-se que a quantidade de grupos metileno presente no líquido extraído Gf é igual à 3 vezes a quantidade de grupos metila, enquanto que no líquido extraído Gq esta proporção é invertida: A quantidade de grupos metila é igual à 2,5 vezes a quantidade de grupos metileno.

Outras propriedades físico-químicas foram determinadas, tais como densidade, viscosidade e massa molar média, e as mesmas são apresentadas na tabela 3.14:

Tabela 3.14: Características físico-químicas dos líquidos I extraídos

	Gf	Gq
DENSIDADE (g.cm ⁻³)	0,834	0,823
VISCOSIDADE SPL 21 ,BROOKFIELD (CPS)	52,0 (100rpm)	7,06x10 ³ (5rpm)
MASSA MOLAR MÉDIA (kg.Mol ⁻¹)	0,538	0,435

Em vista destes resultados verificamos que os óleos Gf e Gq não diferem muito na densidade, mas a variação é bem acentuada nos dados de viscosidade, com apresentação de alterações significativas nos pesos moleculares dos mesmos.

A caracterização elementar dos óleos extraídos é apresentada na tabela 3.15:

Tabela 3.15: Análise elementar dos óleos extraídos

ELEMENTO	ÓLEO - Gf (% - P/P)	ÓLEO - Gq (% P/P)
C	85,7	85,6
N	0,6	0,3
H	14,2	14,5
Si	0	0
S	0	0
O (diferença)	0	0

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS EXTRAÍDOS

Através dos espectros IV dos sólidos I dos géis Gf e Gq (figuras 3.18 e 3.19, respectivamente) observa-se grande intensidade nas bandas de 1870 cm^{-1} e de 1620 cm^{-1} , o que sugere que o composto seja um óxido de silício⁽⁷¹⁾. As bandas de 2970 , 1460 e 1370 cm^{-1} sugerem que esta sílica tenha sido funcionalizada com material orgânico (tenha moléculas orgânicas ancoradas em sua superfície), pois estas bandas de metil e metileno presentes no espectro têm uma intensidade razoável. As bandas largas em 3400 cm^{-1} são características de grupos OH devido à absorção de água pelo composto na confecção da pastilha.

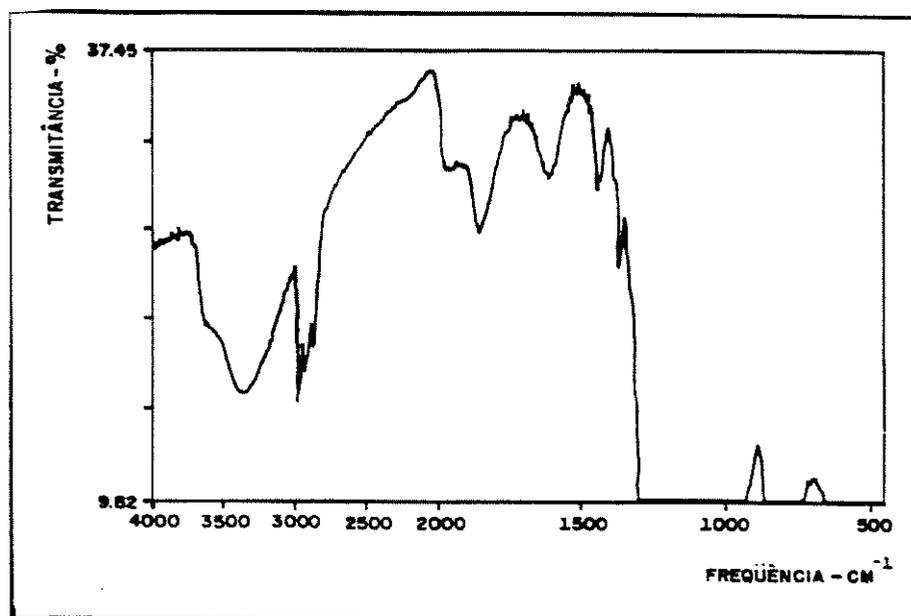


Figura 3.18: Espectro FTIR do sólido I Gf.

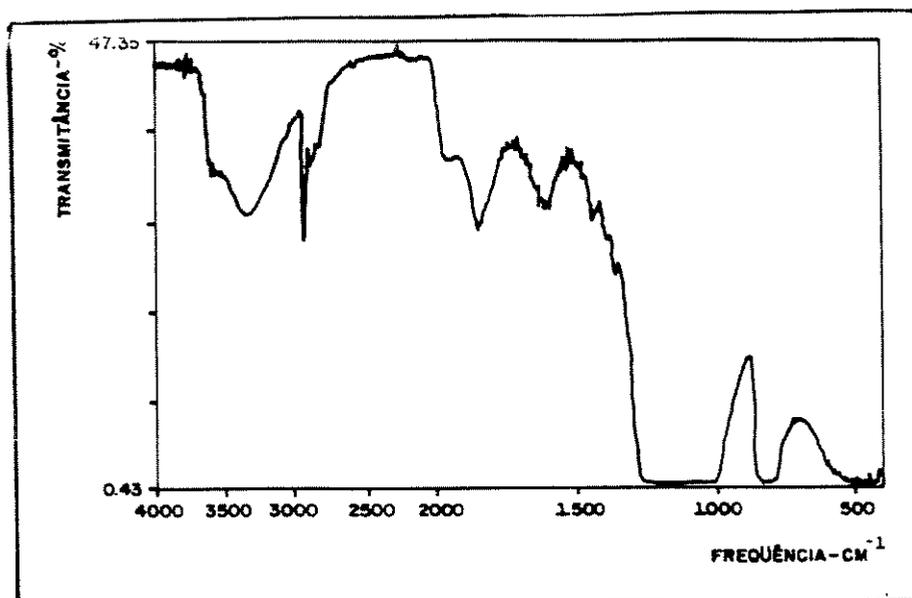


Figura 3.19: Espectro FTIR do sólido I Gq.

Para a confirmação da funcionalidade do composto, os sólidos I foram extraídos em soxhlet com tolueno obtendo-se os sólidos II. Os espectros IV dos mesmos são apresentados nas figuras 3.20 e 3.21 e apresentam bandas características de hidrocarbonetos, o que vem a confirmar a hipótese inicial de funcionalidade da sílica com um composto orgânico.

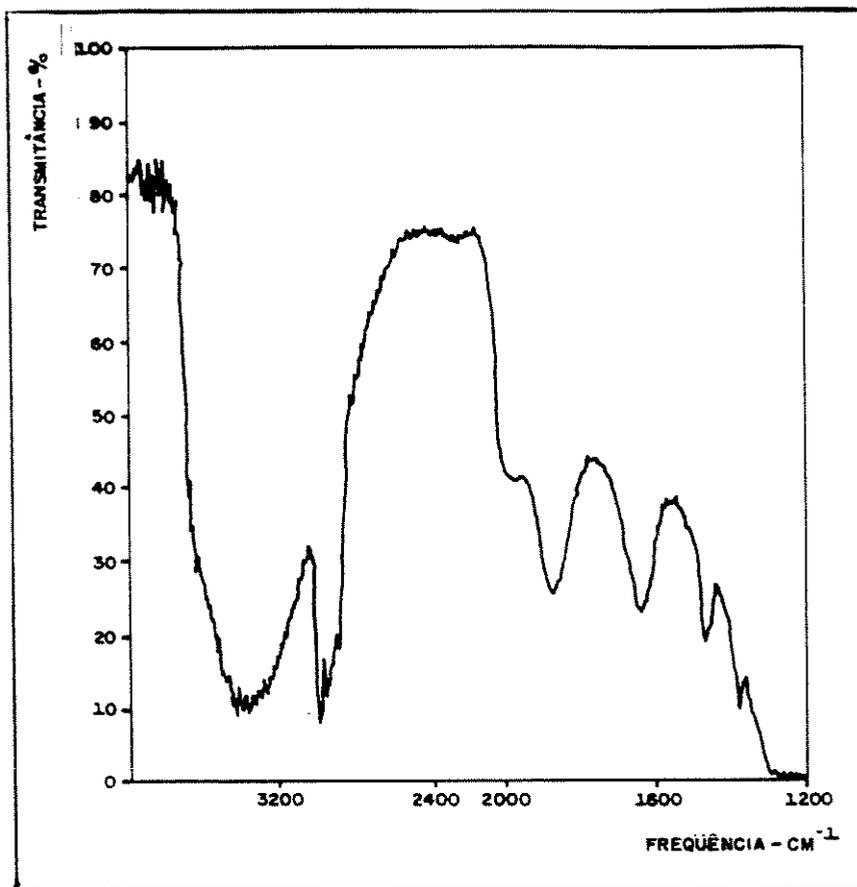


Figura 3.20: Espectro FTIR do sólido II Gf.

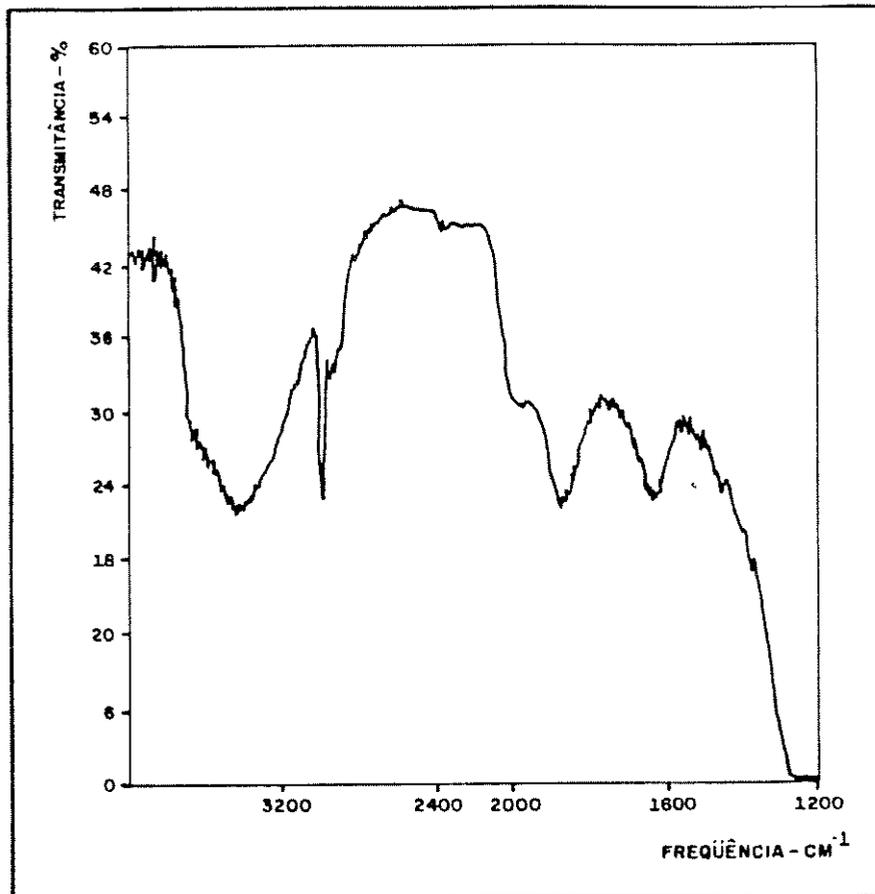


Figura 3.21: Espectro FTIR do sólido II Gq.

Foram realizadas paralelamente as análises de microscopia eletrônica de varredura dos sólidos I e II. As micrografias são apresentadas na figura 3.22. Percebe-se uma alteração no tamanho de partículas; os sólidos II têm partículas bem menores que as iniciais (sólidos I). Para uma estimativa de área superficial e da capacidade de gelificação do sólido, foram realizadas análises BET/N₂ e também foi verificada uma redução na área superficial dos mesmos. Os valores são apresentados na tabela 3.16. juntamente com os dados de análise elementar.

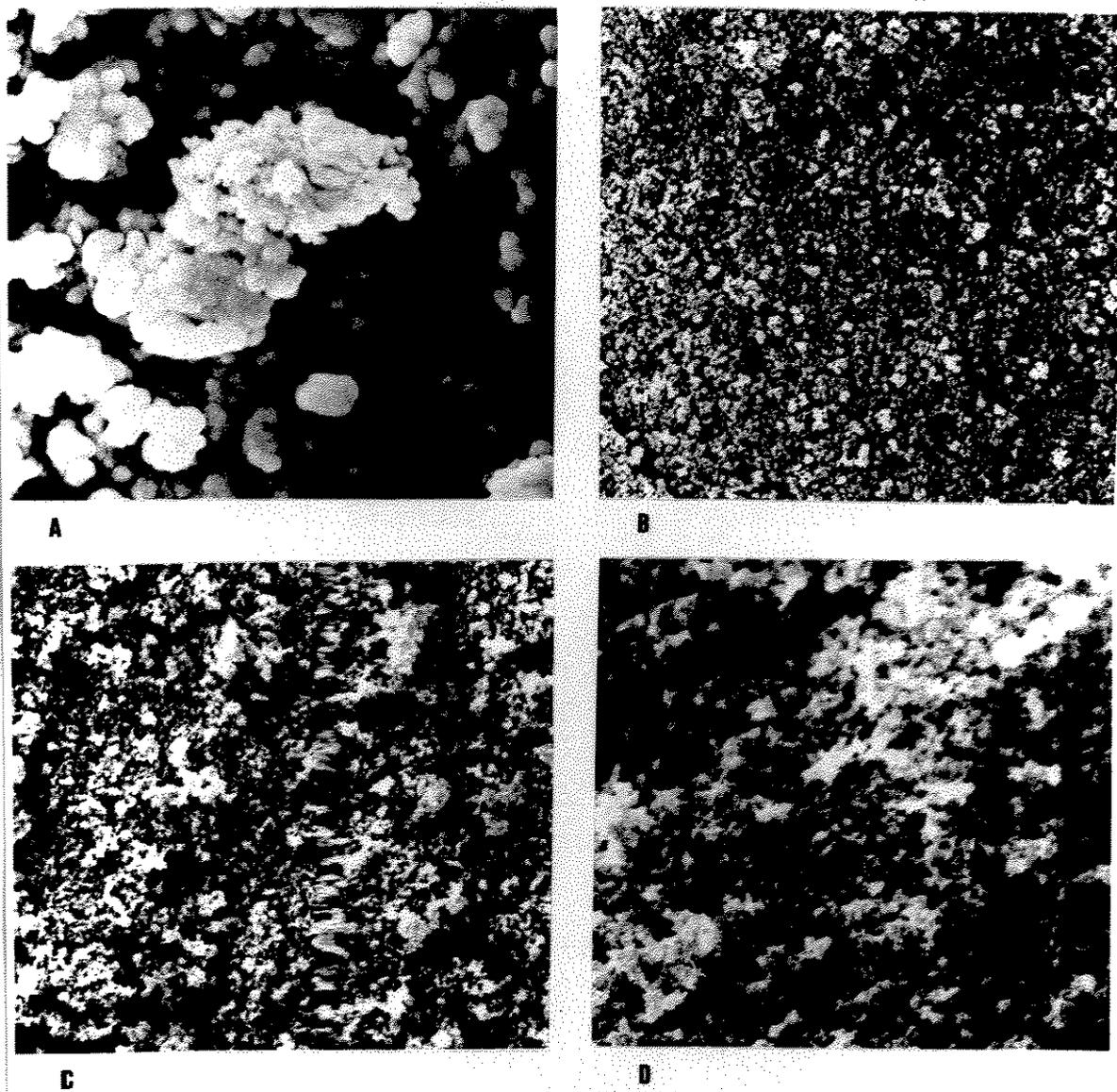


Figura 3.22: Microscopia eletrônica de varredura dos sólidos Gf e Gq. a) sólido I - Gf (aumento de 4.000 X) b) sólido I - Gq (aumento de 4.000 X) c) sólido II - Gf (aumento de 4.000 X) d) sólido II - Gq (aumento de 4.000 X).

Tabela 3.16: Análise de área superficial e análise elementar dos sólidos extraídos dos géis Gf e Gq.

	SÓLIDO I Gf	SÓLIDO II Gf	SÓLIDO I Gq	SÓLIDO II Gq
ÁREA SUPERFICIAL ($m^2 g^{-1}$)	108	56	132	40
ANÁLISE ELEMENTAR (% - P/P)				
C	22,3	3,4	4,8	1,9
H	4,1	0,6	0,9	0,4
N	0	0	0	0
Si	34,5	41,6	42,3	42,2
O	39,1	54,4	52,0	55,5

Para uma melhor visualização apresentam-se abaixo tabelas das análises e resultados obtidos durante o desenvolvimento experimental:

Tabela 3.17: Resultados das análises físico-químicas obtidas para os géis Gf e Gq - I

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS	GEL Gf	GEL Gq
INÉRCIA QUÍMICA	INERTE	INERTE
DENSIDADE (gcm^{-3})	0.89	0.89
PONTO DE FULGOR ($^{\circ}C$)	239	235
PONTO DE GOTA ($^{\circ}C$)	244	> 300
TEOR DE CARGA (%)	10,0 \pm 0,1	8,5 \pm 0,2
TEOR DE VOLÁTEIS (%)	26,7 \pm 0,9	23,5 \pm 0,8
MASSA MOLAR MÉDIA NUM. ($Kg.mol^{-1}$)	0,580	0,460
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	presença de Si	presença de Si
VISC. A 20 $^{\circ}C$ (cps)	1,9 $\times 10^6$	1,3 $\times 10^6$
IPC	4,4	6,5
GT	1,3	1,0
ΔH^* ($JK^{-1}mol^{-1}$)	- 6,07	- 10,13

Tabela 3.18: Resultados das análises físico-químicas obtidas para os géis Gf e Gq – II

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS	GEL Gf	GEL Gq
ANÁLISE ELEMENTAR (% - P/P)		
CARBONO	76,5	78,4
NITROGÊNIO	0,3	0,2
HIDROGÊNIO	12,7	12,5
SILÍCIO	4,6	4,0
OXIGÊNIO	5,9	4,9

Tabela 3.19: Separação quantitativa dos géis Gf e Gq

SEPARAÇÃO QUANTITATIVA	GEL Gf	GEL Gq
FRAÇÃO DE ÓLEO (%)	87,3 ± 3,6	91,1 ± 2,4
FRAÇÃO DE SÓLIDO (%)	10,0 ± 0,8	8,5 ± 0,2

Tabela 3.20: Resultados das análises físico-químicas obtidas para os líquidos Gf e Gq

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS	LÍQUIDO Gf	LÍQUIDO Gq
ANÁLISE NO IV	ÓLEO PARAFÍNICO	ÓLEO PARAFÍNICO
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	Si AUSENTE	Si AUSENTE
VARREDURA NO UV	PICO EM 260 NM	PICO EM 260 NM
DENSIDADE (g.cm⁻³)	0,834	0,823
VISC. SPL 21, BROOKFIELD (cps)	52 (100rpm)	7,06 x 10 ³ (5rpm)
MASSA MOLAR MÉDIA NUM. (Kg.mol⁻¹)	0,538	0,435
¹H RMN (PROPORÇÃO METILA/METILENO)	1:3	2,5:1
ANÁLISE ELEMENTAR (% - P/P)		
CARBONO	85,7	85,6
NITROGÊNIO	0,6	0,3
HIDROGÊNIO	14,2	14,5

Tabela 3.21: Resultados da análises físico-químicas obtidas para os sólidos Gf e Gq

PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS	SÓLIDO Gf	SÓLIDO Gq
ANÁLISE NO IV	ÓXIDO DE SILÍCIO	ÓXIDO DE SILÍCIO
ANÁLISE NO FTIR	ÓXIDO DE SILÍCIO FUNCIONALIZADO C/ HIDROCARBONETO	ÓXIDO DE SILÍCIO FUNCIONALIZADO C/ HIDROCARBONETO
FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	Si PRESENTE	Si PRESENTE
ÁREA SUPERFICIAL BET/N ₂ (m ² g ⁻¹)	56	40
ANÁLISE ELEMENTAR (% - P/P)		
CARBONO	3,4	1,9
HIDROGÊNIO	0,6	0,4
SILÍCIO	41,6	42,2
OXIGÊNIO	54,4	55,5

Capítulo 4

DISCUSSÃO

4.1 CONSIDERAÇÕES SOBRE A APLICAÇÃO DO GEL AO CABO ÓPTICO

4.1.1 Mecânica de fluidos

O gel reduz o movimento da fibra guiadora de luz no cabo. Isto permite o controle de atenuação menor que 4 dB.km^{-1} e proporciona um bloqueio à penetração de água no cabo óptico. Este gel é ainda hoje objeto de estudo quanto à variedade de formulações e/ou matérias-primas possíveis de utilização⁽⁷²⁾. Muitas patentes tratam do assunto de produtos utilizados em telecomunicações, mas pouquíssimas a respeito dos géis que são à base de sílica e/ou bentonita e óleo⁽⁵⁵⁾ e estas datam da década de 80.

Normalmente os materiais poliméricos utilizados no cabo óptico são extrudados a alta temperatura. A estrutura reticular do gel seria comprometida se fosse necessária a utilização de altas temperaturas para a aplicação do mesmo ao cabo, proporcionando aumento da sinerese no processo (aceleração da degradação do produto).

A tixotropia se torna uma propriedade importante para o produto, pois seu princípio é utilizado para a extrusão do gel ao cabo na temperatura ambiente. A redução da viscosidade do gel ocorre mediante cisalhamento. Após a aplicação, ocorre a restauração da estrutura reticulada do gel, proporcionando a proteção da fibra óptica.

Os géis são fluidos não newtonianos dependentes do tempo, pois sua tensão de cisalhamento varia com a duração da deformação. A correlação entre os dados reológicos e o escoamento em tubulações de dutos industriais para fluidos não newtonianos está sendo bastante estudada.

BARNES utiliza a correlação de Metzner-Reed para o cálculo do número de Reynolds de suspensões a partir da consistência do fluido⁽⁷³⁾:

$$NE = D^n \cdot V^{1-n} / \kappa \cdot 8^{n-1} \quad (4.1)$$

Onde NE = Número de Reynolds (adimensional)

D = Diâmetro do tubo (ft)

V = Velocidade média (ft/s)

κ = Consistência do fluido (ft)

n = Índice de potência

A equação acima pode ser transformada em unidades SI através da relação 1 ft = 0,305 metros.

O termo consistência do fluido é utilizado para graxas tixotrópicas e, de maneira geral, é diretamente proporcional à viscosidade das mesmas. Pelos dados de viscosidade obtidos para os géis (figura 3.2) pode-se dizer que a consistência do Gel Gf é maior que a do Gel Gq para qualquer temperatura na faixa de 20 a 70 °C.

Através da equação de Metzner-Reed, verifica-se que o número de Reynolds será maior para o Gel Gq.

O fator de atrito de Fanning, f, é função do número de Reynolds e da rugosidade da superfície interna do duto. Geralmente o fator de atrito do produto diminui com o aumento do número de Reynolds para o transporte de materiais não-Newtonianos (vide Figura 4.1)⁽⁷⁴⁾. Assim, o fator de atrito de Fanning do Gel Gf será maior do que do Gel Gq.

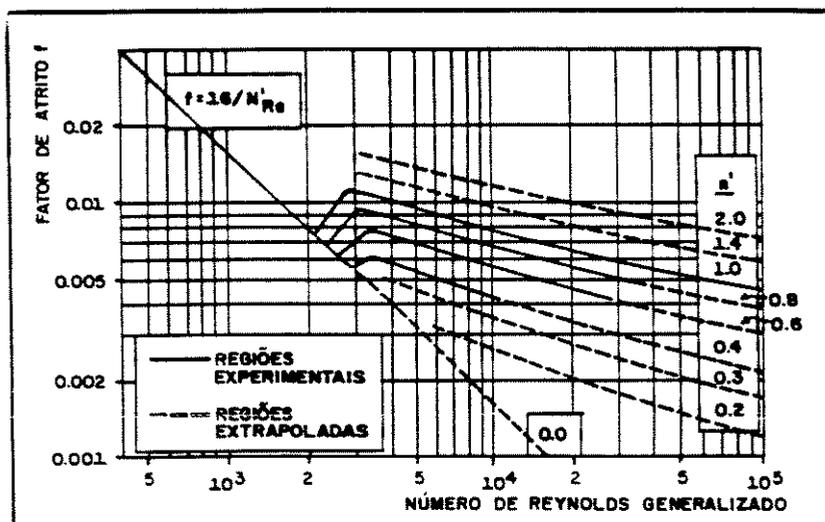


Figura 4.1: Fator de atrito versus número de Reynolds - não Newtonianos⁽⁷⁴⁾

Considera-se que a extrusão dos géis ao cabo é feita sob condições isotérmicas para escoamento em regime permanente. O cálculo relativo da Equação de Fanning ou Darcy deduz a perda por atrito do material através do fator de atrito já conhecido. A equação de Fanning ou Darcy é dada por:

$$F = \frac{4 f L V^2}{D 2g_c} \quad (4.2)$$

Onde F = Perda por atrito em ft.lb-força/lb de fluido

D = Diâmetro do duto, ft

L = Comprimento do duto, ft

V = Velocidade do fluido, ft/s

g_c = Constante dimensional 32,17 lb.ft/lb-força.s²

f = Fator de atrito de Fanning, adimensional.

Em unidades SI, temos os fatores de conversão:

1 ft = 0,305 metros

1 lb = 0,454 kg

O Gel Gf apresenta um fator de atrito de Fanning maior que o Gel Gq. Assim, a perda por atrito do Gel Gf será maior do que a do Gel Gq.

A queda de pressão de um determinado produto ao ser transportado por um duto é dada por Δp :

$$\Delta p = F \cdot \rho \quad (4.3)$$

Onde Δp = queda de pressão no duto

F = perda por atrito

ρ = densidade do fluido

Assim, para a extrusão do gel ao cabo, tem-se que a queda de pressão no duto é maior para o Gel Gf que para o Gel Gq. Portanto, é necessária maior pressão para extrudar o Gel Gf ao cabo do que para extrudar o Gel Gq.

4.1.2 Índice de perda de cisalhamento e grau de tixotropia

Geralmente o índice de perda de cisalhamento é chamado erroneamente de índice tixotrópico. Este fator é utilizado para comparação entre o comportamento de tintas ou outros materiais não newtonianos.⁽⁶²⁾

O índice de perda de cisalhamento do Gel Gq é 6,5, enquanto que do Gel Gf é 4,4. Isto significa que a perda de cisalhamento do Gel Gq é maior do que do Gel Gf. A redução de viscosidade perante um mesmo cisalhamento é mais pronunciada no Gel Gq. Assim, é mais rápida a redução da viscosidade deste gel.

Devido ao grau de tixotropia do Gel Gq ser menor do que o Gel Gf ($G_f = 1,3$ e $G_q = 1,0$), ocorre uma restauração mais rápida da rede de Gq depois de cessado o cisalhamento. Assim, a possibilidade de ter bolhas no enchimento do cabo com o Gel Gq é reduzida, em relação ao Gf.

4.1.3 Curva de histerese

Na curva de histerese a substância é submetida a um aumento na variação de tração (velocidade de cisalhamento) por um tempo e então sofre um posterior decréscimo, retornando esta variação a zero. Se não existe dependência do tempo, as duas curvas no gráfico de propriedades reológicas devem ser coincidentes. Se a viscosidade aparente muda com o tempo, serão traçadas duas curvas separadas.

A velocidade da haste nº7 do Brookfield RVT é proporcional à velocidade de cisalhamento aplicada ao material, por um fator de 0,209. Assim o gráfico viscosidade aparente em função da velocidade da haste é qualitativamente igual ao de viscosidade média em função da velocidade de cisalhamento, indicando que a curva de histerese do Gel Gq é bem menos pronunciada que a do Gel Gf.

Verifica-se que as duas curvas (aumentando e diminuindo o cisalhamento) são praticamente coincidentes no Gel Gq (figura 3.5.) e pode-se dizer que após a extrusão do gel no cabo óptico, existirá a rápida restauração da estrutura inicial quando a velocidade de cisalhamento cessar. Este comportamento é também explicado pelo valor do grau de tixotropia, que é unitário.

O valor de índice de perda de cisalhamento do Gel Gf (figura 3.6) é de 1,3 e portanto sua restauração é mais lenta que a do Gel Gq ($G_T = 1,0$). A extrusão do Gel Gf foi satisfatória na prática; portanto, o valor de grau de tixotropia de 1,3 ainda não é crucial para descartar uma aplicação neste sentido.

4.2 ANÁLISE QUÍMICA

O desvio padrão das etapas do processo de separação foi abaixo de 5,0 %, o que garante que os resultados e o procedimento foram quantitativos.

As análises de fluorescência de raios X e os espectros IV acusaram presença de silício. Os resultados da análise elementar foram estudados para que se possa certificar da estrutura molecular da carga utilizada. Se a mesma estivesse presente na forma de SiO_2 , a relação estequiométrica Si/SiO_2 seria dada por:

$$\frac{\text{Si}}{\text{SiO}_2} = \frac{28,08}{60,07} \quad (4.4)$$

O teor de Si encontrado no Gel Gq, através de análise elementar, foi de 4.0%. Utilizando-se a relação estequiométrica acima, verifica-se que o teor esperado para confirmar a presença de SiO₂ no composto é da ordem de 8,6%. O valor do teor de carga obtido experimentalmente foi de 8,5 ± 0,2%. Analogamente, pode-se fazer o estudo para o Gel Gf, pois o teor de Si encontrado gravimetricamente foi de 4,6%, originando um valor esperado pela estequiometria de 9,8% de SiO₂, e o valor obtido para o teor de carga foi de 10,0 ± 0,1%. Estes resultados são extremamente satisfatórios do ponto de vista analítico.

Na separação quantitativa dos géis verificou-se uma porcentagem de sólidos de 10,0 ± 0,8% para o Gel Gf e de 7,3 ± 0,2% para o Gel Gq (conforme mostrado na figura 3.1.). Comparando-se estes resultados com os dados de teor de carga, mostrados acima, verifica-se uma grande coerência nos resultados do Gel Gf, e uma razoável concordância nos dados do Gel Gq.

A diferença entre os dados obtidos do Gel Gq para a porcentagem de sólidos (pelo processo de separação) e o teor de carga (por calcinação) é da ordem de 1,2%, podendo então atribuir um erro de 0,6% para cada uma das análises. Este fator de erro parece razoável, frente as diferenças operacionais que foram utilizadas para as determinações.

Através dos espectros IV dos sólidos obteve-se que os mesmos eram de sílica funcionalizada com compostos orgânicos. Na realidade a carga identificada é o gelificante do gel.

A área superficial do sólido Gf é maior (56 m²/g) do que do Gel Gq (40 m²/g), significando que o primeiro apresenta maior capacidade de gelificação do óleo, pois tem uma proporção maior de moléculas orgânicas em sua superfície em relação a que é encontrada no sólido Gq. Isto explica os dados de índice de perda de cisalhamento (Gf=4,4 e Gq=6,5), pois o sólido Gf, apresentando maior número de moléculas na superfície, fará com que o gel apresente maior dificuldade para fluir perante o cisalhamento.

Embora o Gel Gq tenha menor teor de gelificante (teor de carga do Gq = 8,5 ± 0,2% e de Gf = 10,0 ± 0,1%), ele tem uma base fluida bem mais viscosa do que a do Gel Gf (óleo Gf = 52 cps e do óleo Gq = 7,06 x 10³ cps). Isto significa que o óleo Gq contém cadeias moleculares que apresentam velocidades de escoamento menores que o óleo Gf para uma dada tensão de cisalhamento. Portanto, a facilidade da formação e restauração das redes tridimensionais (gelificação) em sua cadeia é maior. Este fato é concordante com os dados de GT (do Gel Gf = 1,3 e do Gel Gq = 1,0), que indicam que o Gel Gq restaura sua rede mais rapidamente que o Gel Gf.

A análise elementar dos sólidos I e II extraídos do Gel Gq mostra pequenas diferenças nos teores dos elementos H e N, enquanto que o teor de carbono varia de 4,8 para 1,9%. Já para

os sólidos do Gel Gf, a diferença dos teores de carbono é de 22,3 para 3,4%. A partir destes dados verifica-se que a primeira extração (tolueno) é mais eficiente no Gel Gq. Quase todo o óleo do Gel Gq foi extraído da superfície da sílica com tolueno, o que não aconteceu com o Gel Gf. Pode-se portanto relacionar que o Gel Gf tem uma estrutura tridimensional mais difícil de ser quebrada, o que novamente concorda com os valores do índice de perda de cisalhamento.

Analisando os espectros IV dos líquidos I e II, verificou-se que eram do mesmo composto. Portanto os percentuais de líquidos nos géis são de $87,3 \pm 3,6\%$ para o Gel Gf e $91,1 \pm 2,4\%$ para Gq, o que corresponde à soma das porcentagens dos líquidos I e II extraídos.

Existe uma grande semelhança entre os espectros dos líquidos e o de óleos parafínicos lubrificantes. A espectroscopia UV corrobora esta suposição através da absorção em 260 nm.

A partir da análise elementar verifica-se que os óleos Gq e Gf devem ter estrutura química bem similares, à base de hidrocarbonetos, mas as diferenças existentes nos dados de massa molar média, viscosidade e nos espectros de ^1H RMN indicam que os géis Gf e Gq são misturas de óleos diferentes.

Baseado na patente de SIMPSON ⁽⁵⁶⁾ pode-se supor que os óleos dos géis são misturas de óleos mineral e sintético com aproximadamente a mesma estrutura, o que impede a separação dos mesmos mediante os procedimentos utilizados. As alfa-olefinas são óleos sintetizados a partir de etileno derivado do petróleo, enquanto que os óleos minerais são refinados diretamente do mesmo, a partir de destilação, extração e filtração ⁽⁷⁵⁾.

Como já foi visto, existe uma inversão na resposta dos sinais dos grupos metila e metileno para os géis e óleos Gf e Gq nos espectros de ^1H RMN. Nos espectros de compostos com cadeias parafínicas longas, os sinais de metil, metileno e metino podem coalescer e perder a sensibilidade para a identificação de multipletes, que podem auxiliar na descoberta da estrutura química da molécula em questão ⁽⁷⁶⁾.

Já nas olefinas, o sinal de derivados dos etilenos substituídos aparecem com deslocamento na faixa de 4,5 a 6,5 ppm. A faixa de deslocamento químico para prótons de olefinas 1,1 dissustituídas é de 4,5 a 6,3 ppm. Este intervalo vale também para os isômeros Z de olefinas 1,2 dissustituídas. Para os isômeros E, a faixa é de 5,2 a 8,0 ppm. O sinal olefínico de etilenos trissustituídos aparece entre 5,0 e 8,1 ppm ⁽⁷⁷⁾.

Perante estes dados, chega-se à conclusão de que a mistura de óleos do Gel Gq é, realmente uma mistura de óleo sintético e mineral; pois seu espectro ^1H RMN apresenta sinais de prótons de olefinas dissustituídas (6.8), (6.3), (4.9) e (4.6) ppm. Ainda pode-se dizer que o Gel Gf não apresenta óleo sintético em sua composição, dentro da faixa detectável pelas análises, mediante os dados apresentados.

4.3 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

Segundo catálogos da Synco Chemical Corporation ⁽⁷⁸⁾, o Gel Gq apresenta uma faixa maior de temperatura de trabalho:

	FAIXA DE TEMPERATURA (°C)
Gf	- 46 a 90
Gq	- 95 a 100

Verificou-se que a composição dos mesmos é baseada em sílica finamente dividida e funcionalizada que atua como gelificante de uma mistura de óleos. Assim a faixa de temperatura de trabalho do gel está intimamente ligada com a faixa de temperatura de trabalho do óleo utilizado na sua formulação.

Existem problemas quanto a escolha do óleo ideal e a faixa de temperatura de uso, tanto quando esta é mínima ou quando é máxima.

Se este produto é submetido a altas temperaturas, os problemas de aplicação se resumem na volatilidade e oxidação do material.

Na oxidação ocorre, essencialmente, uma pequena reação em cadeia que pode transformar um lubrificante em vários materiais não lubrificantes. Estima-se que, para cada 10°C de aumento na temperatura, a velocidade de oxidação pode chegar a duas vezes daquela inicial⁽⁷⁹⁾. A oxidação contínua no óleo pode produzir uma rede molecular tridimensional que é conhecida como verniz; no gel, esta rede produz uma separação de fase (óleo) que é conhecida como sinerese. Quanto maior a temperatura a que o produto está exposto, maior a velocidade de sinerese. O processo de oxidação do óleo constituinte do gel é um motivo para se evitar a aplicação de calor na cabeça da extrusora para formação do cabo óptico. Para prevenir esta oxidação são utilizados aditivos especiais que retardam o início do processo ou interferem na progressão normal da reação em cadeia.

Não foi possível detectar o tipo de antioxidante utilizado, que normalmente está presente na faixa de 0,15%. Métodos de alta sensibilidade e grandes quantidades de amostras são necessários para a detecção e caracterização do antioxidante para realização dos ensaios. Provavelmente deve ter sido usado um antioxidante da classe fenólica, que protege o substrato da degradação termo-oxidativa. Dentre eles podem ser citados os fenólicos estericamente bloqueados ou uma combinação destes com fosfitos orgânicos, tioésteres ou fosfonados. Os primeiros são indicados entre outros, para poliolefinas e são geralmente Octa decil 3-(3,5 di terc Butil-4hidroxifenil) propionato. Os últimos, além das poliolefinas, atuam em grande variedade de substratos, tais como adesivos, resinas naturais e sintéticas. A fórmula química de um tipo de fosfato utilizado é o Tri-(2,4 di-terc butilfenil)-fosfito. A combinação de um antioxidante

fenólico estericamente bloqueado e um fosfito orgânico confere uma proteção de longa duração contra a termo-oxidação, inclusive no processamento do material^(80,81).

Na análise de fluorescência de raios-X observou-se a presença de fósforo no óleo do gel Gq, o que pode ser um indicativo da utilização de antioxidante à base de fosfitos orgânicos. O antioxidante de fosfito orgânico não confere grandes períodos de proteção, sendo mais indicado no processamento, portanto é utilizado em conjunto com os fenólicos. Sugere-se que em Gq tenha sido utilizado uma mistura de antioxidantes e no Gel Gf somente o antioxidante fenólico.

O fator mais importante a ser considerado a altas temperaturas é a volatilidade. Se o teor de voláteis é alto, ocorre uma mudança na estrutura básica do produto quando o mesmo é aquecido.

SIMPSON em sua patente ⁽⁵⁶⁾, especifica um composto tixotrópico, que é uma mistura de óleos sintéticos e minerais espessos com sílica hidrofóbica e/ou bentonita; e afirma que o óleo sintético tem capacidade de aumentar a faixa de temperatura de uso do material.

Segundo BAILEY⁽⁸²⁾, os limites inferior e superior de temperatura de uso são alterados com a utilização de óleos sintéticos. As graxas testadas que utilizam óleo à base de hidrocarbonetos sintéticos têm maior ponto de gota e menor perda por evaporação que aquelas que apresentam a base fluida de óleos minerais, enquanto que as misturas de óleos minerais e sintéticos apresentam resultados intermediários.

Para o Gel Gq temos o menor teor de voláteis ($23,5 \pm 0,8$ %) e maior ponto de gota ($>300^{\circ}\text{C}$) comparados com os dados do Gel Gf (teor de voláteis $26,7 \pm 0,9$ % e ponto de gota de 244°C). Apresenta-se a hipótese que os óleos dos géis Gq e Gf sejam diferentes, sendo que Gq apresenta maior quantidade de óleo sintético que o Gel Gf.

Embora a afirmação acima seja bastante provável, não conseguiu-se a separação dos mesmos, talvez devido a utilização de óleos com propriedades muito semelhantes tais como densidade, peso e estrutura molecular (a base de hidrocarbonetos).

Outro indício de que Gq tem uma quantidade de óleo sintético maior que Gf é o índice de viscosidade. Segundo a ASTM D2270 – 86, que trata do cálculo do índice de viscosidade para produtos de petróleo, este índice apresenta-se como um número arbitrário usado para caracterizar a variação da viscosidade cinemática do produto com a temperatura. Para óleos com viscosidade cinemática similares, o maior índice de viscosidade representa o menor efeito da temperatura na variação da viscosidade. Temos dados de MOCK⁽⁷⁹⁾ que apresentam os índices de viscosidade para óleos de petróleo e sintético comparativos com suas viscosidades cinemáticas:

Tabela 4.1: Comparação do índice de viscosidade e viscosidade cinemática para óleo mineral e sintético
(79)

	ÍNDICE VISCOSI.	VISCOSIDADE (cSt)		
		-40°C	40°C	100°C
ÓLEO MINERAL	82	SÓLIDO	46	6,3
ÓLEO SINTÉTICO	138	7,48	30,5	5,85

Assim o óleo sintético, que tem viscosidade cinemática comparável com um determinado óleo mineral, apresentará maior índice de viscosidade, indicando que sofre menos o efeito da variação de temperatura em respeito à viscosidade. Não se pode relacionar este fato à redução de viscosidade dos géis com a variação de temperatura devido à grande diferença de viscosidade dos óleos obtidos.

Um outro fato que chama atenção na tabela de MOCK é que o óleo mineral tem uma temperatura de solidificação mais alta que do óleo sintético. Este fato é importante e pode-se relacioná-lo à temperatura mínima de utilização dos géis, sendo que a mínima de Gq é menor que a mínima de Gf, talvez ainda pelo fato da mistura de óleo mineral e sintético em sua composição.

Devido aos pontos relacionados acima pode-se dizer que o gel ideal para o Brasil seria aquele que apresentasse uma base fluida com maior teor de Óleo sintético, aumentando os limites inferior e superior de temperatura de aplicação. Este ponto deve ser considerado juntamente com o fato de que o óleo sintético ainda não é disponível no mercado nacional, devendo portanto ser feito um estudo de custo/eficiência de aplicação do produto final.

Capítulo 5

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 CARACTERIZAÇÃO E COMPORTAMENTO REOLÓGICO DOS GÉIS

- A separação quantitativa dos géis, por extração com xilol e em Soxhlet com tolueno, e posterior caracterização revelaram que os mesmos são compostos de um óleo hidrocarboneto (Gel Gf = $87,3 \pm 3,6\%$ e Gel Gq = $91,1 \pm 2,4\%$) e sílica funcionalizada com composto orgânico como agente gelificante (Gel Gf = $10,0 \pm 0,8\%$ e Gel Gq = $8,5 \pm 0,2\%$).
- Os géis apresentam viscosidade diferentes na faixa de temperatura de 10 a 70 °C, sendo sempre a viscosidade de Gel Gf maior que a de Gel Gq. Através do estudo da mecânica dos fluidos, estes dados indicam que a queda de pressão no transporte do Gel Gf por um duto é mais pronunciada que no Gel Gq. Conclui-se que é necessária maior pressão para extrudar o Gel Gf ao cabo do que para extrudar o Gel Gq.
- O índice de perda de cisalhamento do Gel Gq é 6,5 e o do Gel Gf é 4,4, isto é, a redução da viscosidade é mais rápida no Gel Gq. Conclui-se que quanto maior o índice de perda de cisalhamento, maior a facilidade de aplicação do gel ao cabo.
- O grau de tixotropia do Gel Gq é 1,0, enquanto que do Gel Gf é 1,3, indicando que, através do estudo reológico, o Gel Gf apresenta o fenômeno chamado histerese e o Gel Gq não. Conclui-se que a restauração da rede é mais rápida no Gel Gq, o que origina menor número de bolhas no enchimento do cabo óptico.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS EXTRAÍDOS DOS GÉIS

- Através dos espectros IV conclui-se que os líquidos extraídos são misturas de óleos hidrocarbonetos, com estruturas químicas similares.

- Através dos espectros de ^1H RMN, conclui-se que o óleo Gf é constituído de apenas óleo mineral (dentro da sensibilidade das análises realizadas) e o óleo Gq é constituído de uma mistura de óleo mineral e intético (olefinas dissubstituídas).

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS EXTRAÍDOS DOS GÉIS

- O teor de carga encontrado nos géis é de $8,5 \pm 0,2\%$ no Gel Gq e $10,0 \pm 0,1\%$ no Gel Gf. Através da análise estequiométrica conclui-se que estas proporções são correspondentes aos teores de gelificantes das amostras e são apresentados como compostos de sílica finamente dividida funcionalizada com composto orgânico, como foi verificado pelos espectros IV e fluorescência de raios-X.

Devido aos dados obtidos verifica-se que o gel ideal a ser utilizado no Brasil seria aquele que apresentasse uma mistura de óleos com maior teor de óleo sintético possível, aumentando a faixa de temperatura de trabalho de maneira que o produto conseguisse resistir as situações climáticas de norte a sul do País.

Do ponto de vista industrial é necessário um estudo mais detalhado para verificar a relação eficiência/custo do produto em relação à proporção de óleo sintético utilizada, pois o custo do óleo sintético é alto no país.

Desta forma, o trabalho realizado nesta Tese fornece dados para melhor exploração das propriedades dos géis utilizados em telecomunicações e também sua provável síntese por fabricantes nacionais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MIDWINTER, J. E.; "Introduction to Optical Communication": In: "Optical Fibers for Transmission"; John Wiley & Sons.; New York; (1978) Cap.1; 1-16.
2. NIIZEKE, N.; "Recent Progress in Glass Fibers for Optical Communication"; *Jpn. J. Appl. Phys.*(20) 8 (1981); 1347-1360.
3. MURATA, H.; "Handbook of Optical Fibers and Cables"; Marcel Dekker, Inc.; New York; (1988) Cap.1, 1-13.
4. KAPRON, F.P; KECK, D.B. e MAURER, R.D.; "Radiation Losses in Glass Optical Waveguides"; *Appl. Phys. Lett.* 17 (1970) 423-425.
5. BLATTNER, G (Empresa ABC-XTal); Seminário apresentado no OPTICOM 91 – 3º Seminário Internacional de Comunicações Ópticas, 12 Junho 1991, São Paulo.
6. SRIVASTAVA, R.; "Fibras Ópticas: Introdução e Conceitos Básicos " In: RIPPER, J.E.F e RIBEIRO, C.A.; "Comunicações Ópticas"; Campinas, Setor de publicações do Instituto de Física Gleb Wataghin – UNICAMP,(1981) 5-17.
7. SANDBANK, C.P. (editor); "Optical Fibre Communication Systems"; Harlow, Essex;(1980) Cap 1 e 2 ; 1-41.
8. NAKAHARA, M.; EDAHIRO, T.; e INAGAKI, N.; "Loss Reduction in Optical Fibers"; *Appl. Phys.* (50) 10 (1981) 1006-1020.
9. KAO, C.K.; "Optical Fibre and Cables" In: HOWES, M.J. e MORGAN, D.V.; "Optical Fibre Communications"; John Wiley & Sons; New York (1980) Cap. 5, 189 – 249.

10. SCHULTZ, P. C.; “*Vapor Deposition Process Capabilities for Optical Waveguide Fabrication*”; IN: BENDOW, B. e MITRA, S. S. (EDITORS), “*Physics of Fiber Optics – Advances in Ceramics*” – Vol. 2, The American Ceramic Society, INC., Ohio (1981) 3 – 7.

11. FOORD, S.G., SIMPSON, W. E. e COOK, A. “*Some Design Principles for Fibre Optical Cables*” Proceedings of the 23rd International Wire and Cable Symposium, Atlantic City (1974), 276 – 280.

12. Catálogo Técnico da Synthetic Technology Ltd; “*Thixotropic Filling Compounds for Optical Fibre Cables*”; England; Ano de publicação não disponível.

13. TENCER, C.; BIREPINTE, B.J. e COSTA, A.E. “*Técnicas de Preenchimento de Cabos ópticos*”; Relatório interno do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Pirelli Brasileira; Ano de publicação não disponível.

14. SHAW, D.J.; “*Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies*”; Edgard Blucher, (1975) 3-31

15. PARFITT, G.D.; “*Principles of the Colloidal State*”; Adlard and Son, ltd; England; (1967) 3-18

16. PAPADOPOULOS, K.D. e YATO, A.; “*Dissimilar Colloidal Double-Layer Interactions: A New Approach*”; *Chem. Eng. Commum*, (34) 1-6 (1985) 335-348.

17. CANNELL, D.S. e AUBERT, C.; “*Aggregation of Colloidal Silica*”; NATO ASI Ser., Ser E 1986; 100; 187-197.

18. JIRGENSONS, B. e STRAUMANIS, M. E.; “*A Short Textbook of Colloid Chemistry*”; 2^a ed. Revised; The MacMillan Comp.; New York; (1962) 377-392

19. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; Interscience Publishers; New York 4(1966)63-74

20. DAWES, K.; "Gel Technology and Its Potencial Application in the Outside Plant Network"; Raychem Telecom Division; Fuquay Varina; USA, 1-11. Ano de publicação não disponível.
21. BRINKER, C. J.; "Hydrolysis and Condensation of Silicates Effects on Structure"; *Journal of Non-Crystalline Solids*; 100 (1988) 31-50.
22. MACKENZIE, J. D.; "Applications of the Sol-Gel Process"; *Journal of Non-Crystalline Solids*; 100 (1988) 162-168.
23. ULRICH, D. R.; "Sol Gel Processing"; *Chemtech*; 18 (4) 242-9; 1988
24. SCHIMIDT, H.; "Chemistry of Material Preparation by the Sol-Gel Process"; *Journal of Non-Crystalline Solids*; 100 (1988) 51-64
25. JAMES, P. F.; "The Gel to Glass Transition: Chemical and Microstructural Evolution"; *Journal of Non Crystalline Solids*"; 100 (1988) 93-114.
26. PRASSAS, M and HENCH, L. L.; "Physical Chemical Factors in Sol-Gel Processing" IN: HENCH, L.L. AND ULRICH, D. R.; "Ultrastructure Processing of Ceramics Glasses and Composites"; John Wiley & Sons; Ney York; 1984; Chapter 9, 100-125.
27. BRINKER, C. J., DROTNING, W.D.; SCHERER, G. W.; "A Comparison Between the Densification Kinetics of Colloidal and Polymeric Silica Gels", IN: BRINKER, C. J.; CLARK, D. E. and ULRICH, D. R. (editors) "Better Ceramics Through Chemistry – Materials Research Society – Symposia Proceedings" Vol 32; Elsevier Science Publishing Co. Inc.; (1984) 25-32.
28. KLEIN, L. C.; GALLA, T. A. e GRAVEY, G. I.; "Transparent Microporous Silica by the Sol-Gel Process"; *Proc.SPIE – Int. Soc. Opt. Eng. (Adv. Opt. Mater.)*; 505 (1984) 70-4
29. Catálogo Técnico da Brookfield Engineering Laboratories – acompanha o aparelho Brookfield RVT DV II; "More Solutions to Sticky Problems" Massachusetts, USA; 1-25.

30. FADAT,G.; ENGSTROM,G. e RIGDAHL,M; “The effect of Dissolved Polymers on the Rheological Properties of Coating Colours”; *Rheol. Acta*; 27 (1988) 289-297.
31. REHER,E.O. e VOGEL,R.; “On Modelling the Thixotropic-Viscoelastic Behaviour of Human Blood”; IN: GIESEKUS,H. e HIBBERD,M.F (editors) “Progress and Trends in Rheology II”; Springer Verlag-New York; (1988) 481-483.
32. PRESECATAN,R.T.; HIRATSUKA,R.S.; SANTILLI,C.V. e PULCINELLI,S.H.; “Influência da Concentração de Cloreto nas Características Reológicas e na Obtenção de Corpos Monolíticos, a partir de Géis de Oxihidróxido de Estanho”; Anais do 9º CBECIMAT (1990) 698-701.
33. BEWERSDORF,H.W e SINGH, R.P. ;“Rheological and Drag Reduction Characteristics of Xanthan Gum Solutions”; *Rheol. Acta*; 27 (1988) 617-627.
34. BROWNSEY,G.J. e RIDOUT, M.J.; “The Interpenetrating Network Structure of Food Gels”; IN: GIESEKUS,H. e HIBBERD,M.F (editors) “Progress and Trends in Rheology II”; Springer Verlag-New York; (1988) 424-426.
35. SESTÁK, J. “Phenomenological Rheology of Thixotropic Líquids a Contribution to the Needs of Engineering Science”; IN: GIESEKUS,H. e HIBBERD,M.F (editors) “Progress and Trends in Rheology II”; Springer Verlag-New York; (1988) 18-24.
36. BOURRET,E.; RUEDA-RODRIGUEZ; FORTUNE R. e BARDET, L.“Comportement Rheologique de sols d’acide poly-silicique. II Etude de la Gélification; *Rheol. Acta* ; 28 (1989) 30-37.
37. Idem referência 18, p.156.
38. WELTMANN, R.N.; “Rheology of Pastes and Paints”; IN: EIRICH,F.R.; *Rheology – Theory and Applications*; Academic Press New York; 3 (1960) 189-248.
39. MARINOV,P. e KIRIAZOV.P.;“Theory of Waves, Cracks and Non – Newtonian Fluid Flow-On the Propagation of Temperature With Finite Wave Speed in Two Composite Linear

- Thermoelastic Materials”; IN: GIESEKUS,H. e HIBBERD,M.F (editors) “Progress and Trends in Rheology II”; Springer Verlag-New York; (1988) 114-117.
40. WINDHAB,E.;“Suspensions, Slurries and Pastes- A New Method for Describing the Time-Dependent Rheological Behaviour of Concentrated Suspensions; IN: GIESEKUS,H. e HIBBERD,M.F (editors) “Progress and Trends in Rheology II”; Springer Verlag-New York; (1988) 317-323.
41. CHEN.Z.Q.;XIN,Y,Ch. e LU,Ch. X.; “Negative Thixotropic Behaviour of Montmorillonite and Hydrolysed Polyacrilamide System”; IN: GIESEKUS,H. e HIBBERD,M.F (editors) “Progress and Trends in Rheology II”; Springer Verlag-New York; (1988) 328-329.
42. GREEN,H.;“Industrial Rheology and Rheological Structures”; Wiley, New York, (1949).
43. HAUSER,E.A.; “Colloidal Phenomena” Mc Graw-Hill; New York; (1939) 225.
44. SCOTT-BLAIR,G.W.“A Survey of General and Applied Rheology”; Pitman,New York, (1945) 58.
45. REINER,M.;“Deformation Strain and Flow”; Wiley (Interscience);New York, (1960).
46. BAUER,W.H. e COLLINS, E.A.“Thixotropy and Dilatancy” IN: EIRICH,F.R. “Rheology-Theory and Applications”; Academic Press-New York, 4 (1967) 423-459.
47. KOSINSKI,L.E. e CARUTHERS,J.M.; “The Effect of Molecular Weight on the Rheological Properties of Poly(dimethylsiloxane) Filled With Fumed Silica”; *Rheol. Acta*; 25 (1986) 153-160.
48. OTSUBO,Y. e WATANABE,K.;“Application of Percolation Theory to the Rheology of Silica Suspensions Flocculated by Bridging”; *J. Colloid Interface Sci.*; (127) 1 (1989) 214-221.
49. KUNIEDA,H.;YANO,N. e SOLANS,C.;“The Stability of Gel-Emulsions in Water/Non-Ionic Surfactant/Oil System”;*Colloids Surfaces*, 36 (1989) 313-322.

50. CZARNECKI, J.; "Comments on the Applicability of the DLVO Theory under Dynamic Conditions"; *Z. Phys. Chem.*; (266) 6 (1985) 1116-1120.
51. FORNES, J.A.; "Secondary Minimum Analysis in the DLVO – Theory; *Colloid. Polym. Sci.*; (263) 12 (1985) 1004-1007.
52. "Aerosil-Sílica Sintética(Processo Pirogênico)"; Catálogo técnico da Degussa S/A. Ano de publicação não disponível,1-32.
53. Publicação Técnica da Cabot Corporation – Cab-O-Sil Division; "Cab-O-Sil(Fumed Silica); *Modern Plastics Encyclopedia*, (1981-82) 228-229.
54. VOLLET,D.R., MOREIRA,J.C.; KUKOTA,L.T.; VARELA,J.A. e GUSHIKEM,Y.; "Small Angle X-Ray Scattering Study of Structural Changes in Silica Gel Modified With Organofunctional Groups"; *Colloids Surfaces*; 40 (1989) 1-8.
55. PHILIPSE,A.P.; SMITS,C. e VRIJ,A.; "A Light Scattering Contrast Variation Study on Nonaqueous Suspensions of Coated Silica Spheres";*J. Colloid Interface Sci.*; (129) 2 (1989) 335-352.
56. SIMPSON,W.E.; BURY,J.R.I. e JOINER,D.A.;UK Patent Application GB 2.167.084 – A; "Water Cooling Compound for Cables; (1986).
57. KOLTHOFF,J.M. e ELVING, P.J.;"Treatise on Analytical Chemistry "; John Wiley, vol 7 , part 1; (1976) 4595-4598.
58. GUSHIKEM, Y. e MOREIRA J.C. ; "Adsorption of MX_2 (M = Mn, Ni, Cu, Zn and Cd; X = Cl, Br and I) and $FeCl_3$ by Modified Silica Surface with Imidazolylpropyl Group"; *J. Colloid Interface Sci.*, 107 (1985) 70-74.
59. WELCHER, F. J. (editor); "Standard Methods of Chemical Analysis"; Part B, Vol II; 6th edition; Litton Educational Publishing, INC. ; New York; (1975)

60. "Standard Tests Methods for Rheological Properties of Non-Newtonian Materials by Rotacional (Brookfield) Viscometer" – NORMA ASTM D 2196 – 86
61. "When viscosity is measured..."; Catálogo da Brookfield Engineering Laboratories – acompanha o aparelho Brookfield RVT DV II, INC; Massachusetts, USA
62. RINSE, J.; "Thixotropic Properties of Paints"; *Paint Varn. Prod.*, Julho (1958), 25-27.
63. PIERCE, P.E.; "Measurement of Rheology of Thixotropic Organic Coatings and Resins with the Brookfield Viscometer"; *J. Paint Technol.*; (43) 557 (1971) 35-43.
64. SQUIRES, G.L. "Practical Physics"; Mc Graw – Hill Book Co., New York; (1968); 46-56.
65. PUGH, E.M. e WINSLOW, G.H.; "The Analysis of Physical Measurements"; Addison – Wesley, Massachusetts; (1966); 118-142.
66. BERRY, R. S.; RICE, S. A. AND ROSS, J.; "Physical Chemistry"; John Wiley & Sons; New York; 1093-1095.
67. FOX, T. G.; GRATCH, S. e LOSHAEK, S.; "Viscosity Relationships for Polymers in Bulk and in Concentrated Solution"; IN: EIRICH, F. R.; *Rheology – Theory and Applications*; Academic Press New York; 1(1956)431-493.
68. AGGARWAL, S.L. e SWEETING, O.J.; "Polyethylene; Preparation, Structure and Properties"; *Chem. Rev.* 57 (1957) 665-744.
69. MARTIN, J.M., JOHNSON, R.W.B. e O'NEAL, M.J.; "Infrared Absorption of Solid State n-paraffins – Relationship to Crystalline Type"; *Spectrochim. Acta*; 12 (1958) 12-16.
70. NAKANISHI, K. e SOLOMON, P.H. "Infrared Adsorption Spectroscopy"; Holden-Day Inc.; 2° Edição, Oakland (1977), 14 e 54.

71. KUBOTA, L.T. MOREIRA, J.C. e GUSHIKEM, Y; "Absorption of Metal Ions from Ethanol on an Iminosalicyl – Modified Silica-gel" *Analyst* 114 (1989) 1385-1388.
72. MITCHELL, D.M. "Filling Compounds for Multipair Cables"; *Outside Plant*; (9) 3 (1991) 54-57.
73. BARNES, H.A.; "Shear Thickening ("Dilatancy") in Suspensions of Nonaggregating Solid Particles Dispersed in Newtonian Liquids"; *J. Rheol.*; (33) 2 (1989) 329-366.:
74. PERRY, R.H. e CHILTON, C.H.; "Manual de Engenharia Química"; 5ª Ed.; Guanabara Dois; Rio de Janeiro; (1980) parte 5-20.
75. GUINEY, P.D. "Acute Toxicity Assessment of Polyalphaolefin (PAO) Synthetic Fluids"; Anais do Symposium on Synthetic and Petroleum Based Lubricants Presented Before the Division of Petroleum Chemistry – American Chemical Society, Las Vegas Meeting (1982) 381-391.
76. SOHÁR, P.; "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", Vol. II; CRC Press; Flórida (1983) 1-9.
77. Idem referência 76, p. 49-52.
78. "Synco Telecommunication Compounds" ; catálogo técnico da Synco Chemical Corporation Bohemia; New York. Ano de publicação não disponível.
79. MOCK, G.B.; "Getting the Most from Speciality Lubricants" *Machine Design*; April 24, 1986.
80. Catálogo técnico da Cyba-Geigy "Irganox Blends"; Ano de publicação não disponível.
81. Catálogo Técnico da Cyba-Geigy "Irganox 1076"; Ano de publicação não disponível.

82. BAILEY, W.W.; "Polyalphaolefins In Greases and Gear Oils"; *NLGI SPOKESMAN* ; (43) 4 (1979);116-120.