

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
ELÉTRICA E INFORMÁTICA INDUSTRIAL – CPGEI

FERNANDO ANTONIO MOURA SACCON

SENSOR ÓTICO HETEROGÊNEO APLICADO NA ANÁLISE DE POLÍMEROS

TESE DE DOUTORADO

CURITIBA

2014

FERNANDO ANTONIO MOURA SACCON

SENSOR ÓTICO HETEROGÊNEO APLICADO NA ANÁLISE DE POLÍMEROS

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial como requisito parcial para a obtenção do título de “Doutor em Ciências” – Área de Concentração: Fotônica em Engenharia.

Orientador: Prof. Dr. José Luís Fabris

Coorientadora: Profa. Dr. Marcia Muller

CURITIBA

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

S119s Saccon, Fernando Antonio Moura
2014 Sensor óptico heterogêneo aplicado na análise de polímeros
/ Fernando Antonio Moura Saccon.-- 2014.
106 p.: il.; 30 cm

Texto em português, com resumo em Inglês
Tese (Doutorado) - Universidade Tecnológica Federal
do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Elétrica e Informática Industrial, Curitiba, 2014
Bibliografia: p. 103-106

1. Polimerização. 2. Detectores de fibra óptica. 3.
Redes de Bragg. 4. Tomografia de coerência ótica.
5. Tintas. 6. Vernizes e envernizamento. 7. Resinas
dentárias. 8. Métodos de simulação. 9. Engenharia
elétrica - Teses. I. Fabris, José Luís, orient. II. Muller,
Márcia, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal
do Paraná - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica
e Informática Industrial. IV. Título.

CDD 22 -- 621.3

Biblioteca Central da UTFPR, Câmpus Curitiba

Título da Tese N°. _____

Sensor Ótico Heterogêneo Aplicado na Análise de Polímeros.

por

Fernando Antonio Moura Saccon

Orientador: Prof. Dr. José Luís Fabris.

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Márcia Muller.

Esta tese foi apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de DOUTOR EM CIÊNCIAS – Área de Concentração: Fotônica em Engenharia, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial – CPGEI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, às 14h do dia 25 de julho de 2014. O trabalho foi aprovado pela Banca Examinadora, composta pelos doutores:

Prof. Dr. José Luís Fabris
(Presidente – UTFPR)

Prof.^a Dr.^a Izabel Cristina Riegel Vidotti
Miyata
(UFPR)

Prof. Dr. Edilson Sérgio Silveira
(UFPR)

Prof. Dr. Pedro Zambianchi Junior
(UTFPR)

Prof.^a Dr.^a Rita Zanlorensi Visneck Costa
(UTFPR)

Visto da Coordenação:

Prof. Emilio Carlos Gomes Wille, Dr.
(Coordenador do CPGEI)

DEDICATÓRIA

À minha mãe,
por todo seu esforço em prover minha educação.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus familiares, que me sempre me apoiaram nas importantes decisões da minha vida.

Aos professores José Luís Fabris e Márcia Muller, pela orientação, paciência e conhecimento transmitido durante o mestrado e doutorado;

Ao CPGEI, que disponibilizou os recursos necessários para cobrir os custos de publicação em revista especializada e inscrição em congressos científicos.

À CAPES, CNPq e Fundação Araucária pela bolsa de estudos concedida e pelo financiamento do projeto.

“Science works on the frontier between knowledge and ignorance. We’re not afraid to admit what we don’t know – there’s no shame in that. The only shame is to pretend that we have all the answers.”

Neil deGrasse Tyson

RESUMO

SACCON, Fernando A. M. Sensor óptico heterogêneo aplicado na análise de polímeros. 2014. 106 f. Tese de doutorado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2014.

Esta tese de doutorado apresenta um sistema de monitoração heterogêneo para a caracterização do processo de secagem e cura de filmes poliméricos e resina odontológica. Essa caracterização é de suma importância para aperfeiçoar o processo de fabricação e a escolha das matérias-primas dos mesmos, uma vez que parâmetros como a variação da espessura e a deformação mecânica no material estão diretamente ligadas à sua qualidade e durabilidade. O sensor heterogêneo emprega técnicas complementares para a quantificação de múltiplos parâmetros físicos, visando a compreensão das etapas que acontecem durante o processo de secagem e cura. Os ensaios se deram em períodos de 24 horas analisando amostras de tinta e verniz acrílicos e resina dentária. Foram quantificadas deformações longitudinais, variação de massa, espessura e índice de refração médio. Nas amostras de tinta e verniz acrílicos, obteve-se redução entre 60% e 70% no valor inicial da espessura, enquanto o comportamento do índice de refração do verniz foi associado às diferentes etapas do processo de secagem. As amostras de resina odontológica apresentaram redução da espessura menor que 5% em todos os ensaios realizados, percentual semelhante à variação do índice de refração. Todavia, as redes de Bragg identificaram um aumento de temperatura da resina odontológica de aproximadamente 20°C durante a fotoativação. A flexibilidade do sistema sensor heterogêneo demonstrado permite a análise do processo de secagem ou cura de uma ampla gama de filmes poliméricos e resinas, sem a necessidade de adaptações significativas no arranjo experimental. Com uma caracterização correta das etapas envolvidas na secagem ou cura, todo o processo que vai desde a formulação do produto à aplicação final pode ser otimizado, levando à melhoria da relação custo-benefício para cada aplicação pretendida.

Palavras-chave: Sensoriamento de multi-parâmetros; Polimerização; Tintas; Vernizes; Resinas odontológicas.

ABSTRACT

SACCON, Fernando A. M. Heterogeneous optical sensor applied in the analysis of polymers, 2014. 106 f. Tese de doutorado – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2014.

This thesis presents a heterogeneous system to characterize the drying and curing process of polymer films and dental resin. This characterization is important to improve the manufacturing process and the choice of the raw materials, since parameters such as thickness variation and the mechanical deformation in the material are directly related to their quality and durability. The sensor employs heterogeneous complementary techniques for the quantification of multiple physical parameters, aimed to understand the steps that occur during drying and curing. The tests took place in periods of 24 hours analyzing samples of both acrylic paint and varnish, as well as dental resin. Longitudinal deformation, mass variation, thickness and mean refractive index were quantified. In samples of acrylic paint and varnish, a reduction between 60% and 70% in the initial value of the thickness was obtained, while the behavior of the refractive index of the varnish was associated with the different stages of the drying process. Samples of dental resin presented thickness decreasing less than 5% in all tests, percentage similar to the variation of the refractive index. However, fiber Bragg gratings have identified a temperature increase of the dental resin about 20 ° C during the polymerization. The flexibility of the heterogeneous sensor system demonstrated allows the analysis of drying or cure processes of a great variety of polymer films and resins, without the need for important changes in the experimental setup. With the correct characterization of the stages involved in the drying or cure, the whole process from the product formulation to the final application may result in an optimized and cost effective product for any intended application.

Keywords: Multi-parameters sensing; Polymerization; Paints; Varnish; Dental resin cement.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação da polimerização do etileno por poliadição, resultando na molécula polietileno (adaptado de Mano e Mendes, 1999).	37
Figura 2 - Desenho esquemático de uma fina camada de película polimérica logo após sua deposição sobre um substrato (WINNIK, 1997).	44
Figura 3 - Desenho esquemático de uma fina camada de tinta látex logo após a evaporação da água (WINNIK, 1997).	44
Figura 4 - Desenho esquemático de um filme polimérico contínuo e uniforme (WINNIK, 1997).	44
Figura 5 - Diagrama padrão de um sistema de tomografia por coerência ótica no domínio do tempo. A amostra multicamadas em prova produz no fotodetector o padrão de interferência resultante a partir da varredura do espelho de referência.	46
Figura 6 - Interferômetro de Michelson padrão. l_r e l_s denotam os comprimentos dos braços de referência e de amostra, respectivamente.	46
Figura 7 - Intensidade de luz na saída do interferômetro para uma fonte monocromática.	48
Figura 8 - Intensidade de luz na saída do interferômetro para uma fonte de baixa coerência.	51
Figura 9 - Profundidade de foco (b) em função da abertura numérica da lente objetiva.	53
Figura 10 - Protocolos de imageamento bidimensionais, com prioridade de aquisição em diferentes direções.	55
Figura 11 - a) Interferograma obtido a partir de uma varredura axial (<i>A-scan</i>) em uma amostra com múltiplas camadas; b) Tomograma obtido para o sinal anterior através da transformada de Hilbert; c) Conversão do tomograma em uma imagem unidimensional em escala de tons de cinza.	57
Figura 12 - Esquema do princípio de funcionamento de uma rede de Bragg, evidenciando a modulação do índice do núcleo e a faixa do espectro refletida pela rede, cujo comprimento de onda central é dado por λB	58
Figura 13 - Diagrama mostrando os componentes do sensor heterogêneo: (a) Sensor à rede de Bragg e sistema de interrogação, (b) tomógrafo por	

coerência ótica, (c) sensor eletrônico de umidade e temperatura e (d) balança analítica.....	62
Figura 14 - Imagem do sistema tomográfico montado no laboratório (SACCON, 2010).	63
Figura 15 - Aplicação da amostra na lâmina de vidro com espessura controlada.....	64
Figura 16 - Imagem do sistema de caracterização por sensores à rede de Bragg. ..	65
Figura 17 - Detalhe do braço de amostra do tomógrafo, onde pode ser visualizada uma amostra de verniz em teste.....	66
Figura 18 - Metodologia para obtenção da espessura e do índice de refração da amostra em teste: a) Aquisição antes da deposição do filme, identificando a primeira interface da lâmina; b) aquisição após a deposição.	66
Figura 19 - Tomogramas obtidos antes da deposição do filme e 5 minutos após a deposição da tinta acrílica.	71
Figura 20 - Espessura do filme de tinta acrílica durante o processo de secagem em relação à espessura inicial. As barras de erros são menores do que o tamanho dos símbolos.....	73
Figura 21 - Variação da temperatura ambiente durante o ensaio, medida pelo sensor eletrônico posicionado 2 cm acima da amostra. A exatidão é igual a $\pm 0,3$ °C.	74
Figura 22 - Umidade relativa externa medida 2 cm acima da amostra. A exatidão é igual a $\pm 1,8\%$	74
Figura 23 - Variação do comprimento de onda de Bragg para os transdutores de temperatura (FBG1) e temperatura e deformação (FBG2) durante os 120 minutos iniciais.	75
Figura 24 - Comportamento da massa do verniz durante as 24 horas do ensaio (1440 minutos). As barras de erro são menores que o tamanho do ponto utilizado.	77
Figura 25 - Tomogramas obtidos antes e 100 minutos depois da deposição do filme de verniz.	78
Figura 26 - Variação da espessura do filme de verniz no processo de secagem. As barras de erro são menores que o tamanho do ponto utilizado.....	79
Figura 27 - Comportamento do índice de refração médio do verniz no ensaio.	80
Figura 28 - Comportamento da espessura do filme durante 24 horas. As barras de erro são menores que o tamanho do ponto utilizado.....	81

Figura 29 - Comportamento do índice de refração do verniz durante 24 horas. São identificados diferentes comportamentos entre (a) 0 e 100 min, (b) 100 e 150 min, (c) 150 e 360 min e (d) após 360 min.	82
Figura 30 - Variação do comprimento de onda de Bragg, associada com a deformação mecânica ocorrida dentro do verniz durante o período de 24 horas.....	83
Figura 31 - Imagens de OCT obtidas após a) 100 min, b) 200 min e c) 1300 min. ...	84
Figura 32 - Tomograma exibindo as diferentes camadas dentro do verniz durante o processo de secagem.....	85
Figura 33 - Comportamento da espessura relativa do verniz e seu índice de refração, com diferentes taxas de variação em 150 e 550 minutos. As barras de erro na figura da esquerda são menores que o tamanho do ponto utilizado.	86
Figura 34 - Variação da espessura relativa e do índice de refração do verniz, em que são identificadas mudanças no comportamento 150 e 550 minutos, como no ensaio da Figura 33. As barras de erro na figura da esquerda são menores que o tamanho do ponto utilizado.....	87
Figura 35 - Comportamento do índice de refração do verniz durante o processo de secagem 5 meses após o ensaio inicial (03/02/2012).	88
Figura 36 - Variação da camada seca dentro do verniz durante o processo de secagem em 04/02/2012.	88
Figura 37 - Razão entre a massa da resina e sua massa inicial em função do tempo, evidenciando a pequena perda durante o ensaio. As barras de erro são menores que o tamanho do ponto.....	90
Figura 38 - Ensaio realizado durante 24 horas (à esquerda) e os primeiros 16 minutos (direita), evidenciando a redução da espessura durante a fotoativação, que ocorre nos dois primeiros minutos.....	91
Figura 39 - Medida do comportamento do índice de refração da resina odontológica em durante 24 horas e, à direita, o detalhe dos 16 primeiros minutos, em que ocorre um pequeno acréscimo do índice de refração.....	91
Figura 40 - Medida da espessura da resina odontológica em função do tempo durante 24 horas (à esquerda) e o detalhe dos 16 minutos iniciais, evidenciando a redução da espessura durante os 2 primeiros minutos.	92
Figura 41 - Medida do índice de refração da resina realizada em 01/11/2012.....	92

Figura 42 - Espessura relativa medida com OCT em três diferentes ensaios, para os primeiros 4 minutos.	93
Figura 43 - Comportamento da contração da resina durante 400 minutos sem pasta térmica.....	94
Figura 44 - Detalhe dos primeiros 4 minutos do comportamento apresentado na Figura 43, sem pasta térmica.	95
Figura 45 - Variação do comprimento de onda de Bragg durante a fotoativação da amostra para o transdutor recoberto com pasta térmica.	95

LISTA DE ABREVIações, ACRÔNIMOS E SIGLAS

A-scan	Varredura axial
B-scan	Varredura transversal
BisGMA	<i>Bisphenol A-glycidyl methacrylate</i>
BHT	<i>Butylated hydroxytoluene</i>
CCD	<i>Charge coupled device</i>
CMOS	<i>Complementary metal–oxide–semiconductor</i>
FBG	<i>Fiber Bragg grating</i>
FD-OCT	<i>Frequency domain optical coherence tomography</i>
FFSA	<i>Full field strain analysis</i>
LCI	<i>Low coherence interferometry</i>
LED	<i>Light emitting diode</i>
LVDT	<i>Linear variable differential transformer</i>
MFFT	<i>Minimum film forming temperature</i>
NBR	Norma brasileira
OCT	<i>Optical coherence tomography</i>
SD-OCT	<i>Spectral domain optical coherence tomography</i>
SLED	<i>Superluminescent light emitting diode</i>
SS-OCT	<i>Swept source optical coherence tomography</i>
TD-OCT	<i>Time domain optical coherence tomography</i>
TEGDMA	<i>Triethylene glycol dimethacrylate</i>
UIR	Unidade de índice de refração (adimensional)
u.a.	Unidades arbitrárias

LISTA DE SÍMBOLOS

$^{\circ}\text{C}$	Grau Celsius
cm	Centímetro
dB	Decibel
N	Newton
μm	Micrometro
nm	Nanometro
pm	Picometro
Pa	Pascal
u	Unidade de massa atômica
T_m	Temperatura de fusão cristalina
T_g	Temperatura de transição vítrea
κ	Vetor de onda
λ	Comprimento de onda
ω	Velocidade angular
θ	Ângulo
r	Refletividade
t	Transmissividade
i	unidade imaginária
I	Irradiância ou intensidade
Δl	Diferença de caminho ótico/ resolução axial
v	Velocidade
f	Frequência/ distância focal
e	Número de Euler ou função exponencial
σ_{ω}	Largura da distribuição gaussiana
$\Delta\tau_p$	Atraso de fase

$\Delta\tau_g$	Atraso de grupo
d	Diâmetro da cintura do feixe ótico focalizado/ espessura
b	Profundidade de foco
E	Campo elétrico
R	Refletância
λ_B	Comprimento de onda de Bragg
Λ	Período da modulação do índice de refração na rede de Bragg
n_{eff}	Índice de refração efetivo
$\mu\epsilon$	Deformação mecânica relativa ($\mu\text{m}/\text{m}$)
T	Temperatura

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	25
1.1.	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	25
1.2.	ESTADO DA ARTE	25
1.2.1.	Processo de secagem de polímeros.....	26
1.2.2.	Processo de cura de resinas dentárias.....	27
1.2.3.	Tomografia por coerência ótica	29
1.2.4.	Sensores em redes de Bragg	33
1.3.	JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS.....	34
1.4.	ESTRUTURA DA TESE	35
2.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	37
2.1.	POLÍMEROS	37
2.1.1.	Processos de polimerização.....	39
2.1.2.	Os polímeros na composição de tintas industriais	40
2.1.3.	Formação de filmes poliméricos	42
2.2.	TOMOGRAFIA POR COERÊNCIA ÓTICA.....	45
2.2.1.	Determinação das resoluções axial e transversal.....	51
2.2.2.	Construção das imagens.....	55
2.3.	REDES DE BRAGG EM FIBRA COMO ELEMENTOS SENSORES	57
3.	METODOLOGIA.....	61
3.1.	TINTA E VERNIZ ACRÍLICO.....	63
3.2.	RESINA ODONTOLÓGICA.....	68
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	71
4.1.	TINTA ACRÍLICA	71
4.2.	VERNIZ ACRÍLICO	76
4.3.	RESINA ODONTOLÓGICA.....	89
5.	CONCLUSÕES	97
6.	TRABALHOS FUTUROS.....	99
7.	PUBLICAÇÕES ASSOCIADAS À TESE	101
8.	REFERÊNCIAS.....	103

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O entendimento do processo de secagem e cura dos polímeros é um campo em pleno desenvolvimento, sobretudo nos últimos anos, em que avanços instrumentais e o desenvolvimento de novas técnicas permitiram a monitoração do processo a nível macroscópico e microscópico (STEWART et al., 2000; ISHIBASHI et al., 2011; YOKOTA et al., 2011). Esta pesquisa é fundamental para promover uma realimentação positiva à indústria, readequando suas formulações e permitindo o desenvolvimento de produtos com melhor qualidade. Para isto, quanto maior o número de parâmetros físicos conhecidos durante sua formação, tanto melhor será a compreensão das etapas envolvidas. Devido ao alto número de aplicações dos polímeros na indústria, que incluem as tintas, revestimentos de papel, adesivos, acabamentos têxteis, produtos médicos e farmacêuticos além de outras, um amplo conhecimento deste campo se faz essencial.

Este trabalho apresenta os resultados alcançados na análise do processo de secagem e cura de polímeros, primeiramente focado na secagem térmica das tintas e vernizes utilizadas na construção civil e, em seguida, buscando a compreensão do processo de cura de resinas odontológicas fotoativadas, resultados estes obtidos por meio de um sistema de caracterização e monitoração heterogêneo.

O sistema heterogêneo compreende distintas técnicas, dentre elas a parte ótica, composta pela tomografia por coerência ótica e sensoriamento com redes de Bragg em fibras óticas, além de sensores adicionais para determinação da massa e umidade ambiente. O objetivo do sistema é quantificar e comparar o comportamento de diferentes parâmetros físicos buscando a compreensão global do processo de secagem e cura.

1.2. ESTADO DA ARTE

As seguintes seções apresentam a revisão da literatura que fundamentam esta tese. São listados alguns trabalhos sobre o processo de secagem de filmes

poliméricos, destacando as diferenças de compreensão e etapas envolvidas, seguida pela seção acerca do processo de cura de resinas dentárias. Buscando fundamentar os componentes do sistema heterogêneo, é feita uma revisão da tomografia por coerência ótica e da aplicação de sensores em redes de Bragg.

1.2.1. Processo de secagem de polímeros

As etapas que ocorrem durante o processo de secagem são motivos de discussão na literatura. Kiil (2006) fez uma releitura sobre as diferentes teorias encontradas e apresentou um modelo matemático descrevendo secagem das tintas látex em dois estágios. Porém, segundo Steward et al. (2000), este processo é subdividido em três estágios: I) evaporação, concentração das partículas e ordenamento, II) deformação das partículas e III) difusão das cadeias poliméricas através dos limites das partículas.

Chen et al. (2011) estudaram a dependência da temperatura e da umidade no processo de formação de filmes látex utilizando a técnica de espalhamento de raios-X e a análise termogravimétrica. Utilizando uma célula com temperatura e umidade controladas, foram realizados ensaios entre 14 °C e 55 °C com umidade relativa variada entre 25% a 75%. Neste trabalho, além dos três estágios mais comumente descritos na literatura, foram identificados outros três subestágios (I*, I** e II*): o primeiro, presente entre os estágios convencionais I e II, foi descrito como o início do processo de cristalização das partículas látex. O número de partículas que passou por este estágio foi diretamente proporcional à temperatura do ensaio. O estágio I** caracterizou-se pelo contato das partículas do látex que antes se encontravam difusas em função da presença do solvente. Nos ensaios em que a temperatura era maior que a temperatura mínima de formação do filme (MFFT – *minimum film forming temperature*), as partículas do látex se deformavam antes de se unir, caracterizando o estado II*. Quando a temperatura estava abaixo da MFFT, ocorria primeiramente a união das partículas para sua posterior deformação, alcançando o estágio III.

Lourenço et al. (2010) utilizaram redes de Bragg em fibras óticas como sensores para medir a deformação de um filme de tinta látex comercial durante o processo de secagem. Nesta técnica, a rede de Bragg foi envolvida por uma mola com constante elástica de 1 N.m^{-1} , cuja função era produzir tensão mecânica inicial no sensor. O filme foi depositado sobre esta mola e as variações em sua tensão,

resultantes de deformação e/ou contração do filme, eram repassadas à rede de Bragg. A impossibilidade de reutilizar o transdutor após o teste mostrou ser a principal desvantagem desta construção. Todavia, os resultados mostraram de forma clara as transições entre as três etapas do processo, que ocorreram em aproximadamente 90 minutos da fase I para a fase II e em 210 minutos da fase II para a fase III, após a aplicação do filme.

Yokota et al. (2011) avaliaram o processo de secagem de tintas através de holografia digital, combinada com medidas gravimétricas e o monitoramento microscópico da amostra. Com isso, variações microscópicas tais como o movimento dos pigmentos e a mudança da superfície líquida do solvente devido à sua evaporação foram medidas. A técnica conseguiu obter imagens tridimensionais da amostra, permitindo observar o comportamento da superfície em função do tempo e determinar os primeiros estágios de secagem da tinta, onde ocorrem as principais mudanças na superfície. Além disso, foi possível determinar o tempo para o qual a superfície se tornou estacionária, isto é, quando a evaporação e as principais deformações cessaram, em que a tinta é dita seca ao toque. Este fato foi confirmado pelo toque sobre a superfície da tinta.

A norma brasileira NBR 9558 descreve um método de ensaio para a determinação do tempo de secagem de tintas. Nesta norma, os estágios de secagem são subjetivos ao operador, não definindo um processo com conclusões absolutas. Nesta norma, são definidas cinco etapas dentro do processo de secagem: seca ao toque, livre de pegajosidade, endurecida, endurecida ao manuseio e completamente endurecida. Como estas etapas são reconhecidas pelo operador a partir do contato de dedos e unhas, o resultado do processo variará de operador a operador, afetando a repetibilidade e reprodutibilidade experimental.

Por fim, podemos concluir que o monitoramento do processo de formação dos filmes, além de produzir dados úteis para a indústria, pode estabelecer uma técnica para a simples determinação do tempo de secagem do polímero.

1.2.2. Processo de cura de resinas dentárias

Diversos métodos foram empregados e descritos na literatura para analisar a cura de resinas odontológicas, buscando principalmente quantificar a contração do material e seu estresse mecânico residual. Esses parâmetros estão diretamente

ligados à geração de defeitos na interface resina-dente e a durabilidade da restauração e/ou ancoragem.

Braga e Ferracane (2002) relacionaram a contração da resina em função do grau de conversão e da cinética do processo em função de diferentes tempos de fotoativação e de concentração do inibidor di-terc-butil metil fenol (*butylated hydroxytoluene* ou BHT), em que maiores tempos de cura levaram a maiores graus de conversão, estresse e encolhimento da resina. Para tempos entre 60 e 120 s de iluminação, não houve aumento significativo no grau de conversão, porém o estresse mecânico aumentou em 34%. Para concentração de BHT de 1% foi observada a menor contração volumétrica, 1,1%.

Braga et al. (2005) realizaram uma análise qualitativa dos fatores que levam à contração da resina odontológica. A própria conversão de monômeros para polímeros tende a reduzir o volume da amostra: quando eles se aproximam para estabelecer um vínculo, a distância entre os dois grupos de átomos tende a ser reduzida, traduzindo-se em uma contração volumétrica que será proporcional ao grau de polimerização da amostra. Os valores reportados para BisGMA e TEGDMA, dois dos principais componentes das resinas odontológicas, são da ordem de 5% e 12,5%, respectivamente. Entretanto, a contração média da resina está entre 1,5% a 6% (STANSBURY et al., 2005; BRAGA e FERRACANE, 2004). Esta diferença pode ser facilmente explicada pelo fato das resinas serem compostos híbridos, em que aproximadamente 60% de seu volume é ocupado por cargas.

Moraes et al. (2008) utilizaram espectroscopia infravermelha para determinar o grau de conversão da resina através da concentração residual das ligações duplas em relação ao número de ligações simples do material não-curado. Os compósitos baseados em metacrilato têm bandas de absorção no infravermelho próximo, em 1638 cm^{-1} , e no infravermelho médio, 4743 cm^{-1} e 6165 cm^{-1} . Através de uma relação entre a intensidade da absorção final e inicial nestas bandas, é possível quantificar o grau de conversão do polímero. Todavia, o método exige uma preparação minuciosa da preparação de amostras e coleta dos dados.

Braz et al. (2011) analisaram os defeitos de interface através de duzentas imagens de tomografia por coerência ótica, antes e depois da aplicação do selante em cinco dentes humanos. As imagens mostraram a formação de bolhas na resina e áreas em que o selante não preencheu completamente a cavidade óssea, permitindo possíveis infecções e o ataque de cáries.

1.2.3. Tomografia por coerência ótica

Técnicas como tomografia computadorizada, ressonância magnética nuclear e ultrassom têm uma gama de aplicações na área médica. Cada técnica mede uma propriedade física diferente, com sua faixa de resolução e aquisição em profundidade, produzindo vantagens para aplicações específicas (HUANG et al., 1991). A tomografia por coerência ótica (*Optical Coherence Tomography – OCT*) é uma técnica que tem aplicação em locais com baixa absorção e espalhamento de luz no infravermelho próximo, produzindo imagens com alta resolução (da ordem de micrometros), porém com profundidade de aquisição limitada a alguns milímetros. Dentre algumas de suas vantagens estão o fato de não utilizar radiação ionizante, ser não invasiva e relativamente barata, comparada às demais técnicas.

A pesquisa em tomografia ótica tem avançado a passos largos: a partir do primeiro trabalho (HUANG et al., 1991), o número de publicações tem crescido a cada ano. A perspectiva é que o mercado em OCT cresça cerca de 60% ao ano pelos próximos 4 anos (INSIGHTS, 2012). Este desenvolvimento contempla desde a produção de componentes óticos dedicados, novas modalidades de aquisição de dados, aperfeiçoamento dos algoritmos de processamento de sinais e o uso da técnica em outras aplicações.

A primeira aplicação de OCT analisou o globo ocular humano (HUANG et al., 1991), visando o diagnóstico de glaucoma. Atualmente, existem aplicações em praticamente todos os campos da medicina, como a cardiologia (BOUMA et al., 2009), dermatologia (WELZEL et al., 1997), além da própria oftalmologia (DREXLER et al., 2001), que são predominantes até os dias atuais. Grande parte das publicações relatando aplicações industriais ou simplesmente não-médicas pode ser datada nos últimos cinco anos, embora existam aplicações pontuais anteriores.

Atualmente a tomografia por coerência ótica pode ser classificada da seguinte maneira (SUBHASH, 2012):

TD-OCT: *time-domain* OCT, que pode ser dividida em três subclassificações: *point-scan*, *line field* (ou *linear* OCT) e *full-field* (ou *wide-field*).

FD-OCT: *frequency domain* OCT, subclassificada em SD-OCT (*spectral domain*) e SS-OCT (*swept source* OCT).

A variação aplicada no trabalho pioneiro de Huang (1991) é classificada como uma *point-scan* TD-OCT, pois utilizou apenas um fotodetector no braço de detecção do interferômetro de Michelson empregado. Neste caso, para a obtenção de uma imagem tridimensional são necessárias três varreduras, uma axial e duas transversais ortogonais, limitando a velocidade de construção da imagem. Assim, a maior limitação desta variação está no sistema mecânico e na repetibilidade das aquisições. As demais variações de OCT no domínio do tempo visam aumentar a velocidade de aquisição da imagem e simplificar a montagem do *point-scan* OCT, utilizando no braço de detecção do interferômetro um detector linear (CCD ou CMOS), criando o chamado *linear-field* OCT, ou através do uso de um detector matricial no braço de detecção, para o *full-field* OCT.

Por outro lado, a tomografia no domínio da frequência, desenvolvida por Fercher et al. (1995), tem a vantagem de adquirir toda a informação em profundidade sem a necessidade de partes móveis. Neste tipo de sistema, o espelho do braço de referência é tipicamente mantido fixo e a imagem é formada a partir da avaliação do espectro do interferograma adquirido. A maior vantagem dos sistemas no domínio espectral é a realização apenas da varredura transversal, comparada à necessidade de varredura axial e transversal dos sistemas TD-OCT. Esta modalidade atraiu as aplicações biomédicas, devido à velocidade de obtenção das imagens e sua alta sensibilidade. Estudos demonstraram que o FD-OCT provê uma relação sinal-ruído mais de 20 dB melhor que o TD-OCT convencional (LEITGEB et al., 2006), enquanto que a resolução axial nesse tipo de construção é cerca de uma ordem de grandeza superior àquela obtida no domínio temporal (MERINO et al., 2006). No SD-OCT, as componentes óticas da frequência são capturadas simultaneamente, com o auxílio de um elemento dispersivo e um detector linear, enquanto o SS-OCT utiliza apenas um detector e as componentes óticas são capturadas pela varredura em frequência da fonte ótica. Todavia, dentre as desvantagens do FD-OCT podemos citar o efeito espelhamento, que produz uma imagem simétrica para o positivo e negativo do espectro (uma característica da transformada de Fourier), além do alto custo computacional de processamento dos dados.

Qualquer propriedade física que altere a amplitude, fase ou polarização do feixe de amostra pode ser utilizada para extrair informação. Neste contexto, outros tipos de OCT, ainda pertencentes às classificações de domínio temporal e espectral,

foram demonstrados nos últimos anos, tais como: (1) sensível à polarização, (2) OCT Doppler, (3) espectroscópico e (4) OCT elastográfico (BREZINSKI, 2006).

A técnica sensível à polarização (PS-OCT) é frequentemente vista apenas como uma variação para o aumento de contraste da imagem (BREZINSKI, 2006). A inserção de componentes de controle de polarização permitiu obter imagens em profundidade de materiais birrefringentes. O sistema de OCT Doppler baseia-se no efeito homônimo, observado quando há movimento relativo entre a fonte e o receptor, em que há um desvio na frequência do sinal emitido em função da velocidade relativa. Assim, foi possível medir a velocidade de líquidos, analisando o desvio entre a frequência Doppler medida e frequência esperada em função da velocidade de varredura do braço de referência.

No trabalho de Leiss-Holzinger *et al.* (2012), a tomografia por coerência ótica sensível à polarização foi utilizada juntamente com um sistema de FFSA (*full field strain analysis*) para monitorar mudanças estruturais em amostras de polipropileno. Curvas de deformação-estresse foram obtidas a partir da transformada LVDT (*linear variable differential transformer*) integrada na bancada de teste e mostrou bom acordo entre as medidas obtidas com OCT e o sistema FFSA. Imagens subsequentes da amostra, sujeita à tração mecânica, foram comparadas por métodos de processamento de sinais avançados, resultando no chamado mapa de dissimilaridade local. Este mapa revelou áreas com baixa similaridade entre imagens sucessivas, invisíveis quando analisadas quadro a quadro. O comportamento dessas áreas dinâmicas permitiu uma medida qualitativa da distribuição de estresse na amostra sob teste, demonstrando que o sistema de OCT é superior a algumas técnicas convencionais.

Na variação denominada tomografia por coerência ótica espectroscópica, uma fonte de luz com maior largura de banda que os LEDs superluminescentes tradicionais é utilizada para a obtenção das imagens. A fonte ótica geralmente utilizada neste tipo de montagem é um laser de femtosegundo de Ti:safira. Como no TD-OCT, a luz refletida pela amostra é coletada pelo fotodetector durante o processo de varredura do braço de referência do interferômetro, podendo produzir resoluções axiais abaixo de 1 μm e transversal de alguns micrometros, para o caso de uma fonte ótica com largura de banda espectral de 350 nm e comprimento de onda central em 800 nm (MORGNER *et al.*, 2000). A diferença nesta variação da técnica está no processamento dos sinais obtidos: enquanto no sistema de OCT

convencional somente os envelopes dos padrões de interferência são utilizados, geralmente obtidos através de uma transformada de Hilbert, na variação espectroscópica a detecção é feita através de uma transformada de Morlet, onde o espectro de reflexão pode ser calculado para cada ponto da imagem tomográfica. Assim, juntamente com a imagem é possível obter informações espectroscópicas da amostra em teste, como a absorção e o espalhamento dentro da faixa de emissão da fonte de luz utilizada.

O sistema de OCT elastográfico utiliza a sensibilidade do sistema de OCT à deslocamentos de amostras móveis para quantificar informações microscópicas de materiais flexíveis. Seu grande mérito é a medição de variações locais de rigidez do material de forma não-invasiva.

Além das variações de tomografia por coerência ótica anteriormente citadas, novas construções são encontradas na literatura a cada dia. Todavia, o princípio é semelhante aos citados anteriormente e todas podem ser classificadas entre TD-OCT ou FD-OCT. Não raramente, estas novas técnicas são híbridas, isto é, utilizam mais de uma variação já conhecida para a formação das imagens.

Em seu trabalho de revisão, Stifter (2007) resumiu algumas das aplicações não-biomédicas da tomografia por coerência ótica encontradas na literatura, presentes, por exemplo, nas áreas da metrologia, de materiais e arqueologia. Além disso, com base nas pesquisas em desenvolvimento, em alguns problemas presentes na técnica e nas dificuldades enfrentadas pela indústria e academia, o trabalho procurou apontar a direção para a qual a tomografia por coerência ótica caminharia, inclusive apresentando aplicações em potencial.

O trabalho de Dunkers et al. (1999) teve como objetivo analisar as vantagens e desvantagens da utilização de OCT para caracterizar compostos poliméricos reforçados com fibras de vidro, definindo os materiais utilizados e determinando as microestruturas presentes na amostra. Os limites da sensibilidade de OCT foram colocados em teste devido à alta dispersão destes materiais. A técnica obteve sucesso, gerando imagens bidimensionais com bom contraste, capazes de mostrar a localização e dimensão das fibras inseridas. Como trabalhos em potencial os autores citam a localização de rachaduras, zonas defeituosas, o cálculo da permeabilidade e a determinação de características mecânicas do polímero.

Chou e Wu (2012) utilizaram a técnica de OCT em uma aplicação industrial para medir parâmetros físicos e ambientais. Utilizando a envoltória do sinal do

padrão de interferência e a frequência da portadora do sinal, propuseram um sistema de detecção para o índice de refração com uma resolução de $4,15 \times 10^{-5}$, aplicando-o a medidas do índice de refração de águas fluviais, utilizando-o como um parâmetro para a determinação das condições de poluição. O sistema de OCT utilizado tem resolução axial de $6,13 \mu\text{m}$, proveniente de um LED superluminescente (SLED) centrado em 835 nm com largura espectral de 50 nm . Neste aparato experimental, o índice de refração foi determinado pela varredura do braço de referência, onde são identificadas as interfaces da cubeta em que a amostra líquida estava inserida, determinando seu índice de refração. Em seguida, este braço foi mantido sobre um ponto de detecção das franjas de interferência e, a partir da variação da temperatura da amostra, mediu-se a variação do índice de refração pela detecção dos padrões de interferência construtiva e destrutiva sobre o fotodetector.

Xu et al. (1999) utilizaram um sistema de OCT confocal para avaliar o recobrimento de estruturas de redes de fios (*wiremesh*) de forma não destrutiva. Sobre estas estruturas foi depositada uma camada de $80 \mu\text{m}$ de uma tinta bifásica fornecida pela força aérea americana. O sistema mostrou-se capaz de revelar a rede original sob o recobrimento aplicado.

O trabalho de Latour et al. (2009) visou a caracterização do acabamento superficial e da madeira utilizada na fabricação de um violino do século XVIII, fornecendo informações sobre a espessura do verniz presente no objeto, fundamentais para sua preservação, de forma não destrutiva e sem contato.

Em um artigo de revisão, Targowski et al. (2006) sumarizaram alguns trabalhos utilizando a tomografia por coerência ótica para o diagnóstico de obras de arte e instrumentos musicais. Dentre as aplicações, está a análise das camadas de tintas e vernizes que compõem estes objetos, identificando fissuras e locais passíveis de restauração.

1.2.4. Sensores em redes de Bragg

Os sensores em redes de Bragg (Fiber Bragg Grating – FBG) têm diversas aplicações na área acadêmica e na indústria. Fabricantes como a Micron Optics, FBGS e Fiber Sensing já comercializam estes sensores encapsulados para o usuário final para aplicações em monitoração de parâmetros físicos como a

temperatura, deformação, posição e aceleração no setor de construção civil, óleo e gás, aeroespacial, distribuição de energia, transportes, entre outros.

Gao et al. (2012) conseguiram minimizar a sensibilidade das redes de Bragg à temperatura, aplicando um líquido sobre a rede com um coeficiente termo-ótico negativo, reduzindo a dependência para $0,67 \text{ pm}/^\circ\text{C}$, $1/15$ da magnitude do valor original. Esta minimização da sensibilidade cruzada beneficia medidas de precisão, habilitando, por exemplo, a utilização do sensor como medidor de pressão hidrostática.

Jiang et al. (2012) utilizaram redes de Bragg inclinadas para medir mudanças em tempo real da concentração de líquidos. Misturas de água pura e glicerol foram caracterizados e para a faixa de concentração do glicerol de 69% a 89% foi utilizada a interrogação em intensidade, utilizando apenas dois fotodiodos em lugar de um analisador de espectro, gerando erro de 1,7% na determinação da concentração.

Mehrani et al. (2009) utilizaram redes de Bragg para monitorar a estrutura de uma ponte no estado da Flórida (EUA), com o objetivo de detectar danos em tempo real e tomar as ações necessárias em tempo hábil para garantir a segurança pública. Esta ponte é considerada a primeira estrutura inteligente do estado da Flórida.

Estes trabalhos confirmam a diversidade de aplicações das redes de Bragg e sua ampla capacidade de detecção, indo desde variações de concentração em soluções até a monitoração de estruturas civis.

1.3. JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é a análise de dois processos distintos de formação de filmes poliméricos (secagem e cura induzida), com o uso de sensoriamento ótico heterogêneo empregando redes de Bragg em fibras óticas e tomografia por coerência ótica. Nesta análise, foram empregadas amostras de tintas, vernizes e resinas dentárias.

Os objetivos específicos estabelecidos incluem correlacionar os parâmetros medidos pela técnica de tomografia por coerência ótica com parâmetros medidos por outras técnicas, dentre elas a massa, deformação mecânica, temperatura, índice de refração e umidade durante a formação dos polímeros. Finalmente, pretendeu-se

relacionar os parâmetros físicos obtidos com as características das amostras e suas etapas de secagem ou cura.

1.4. ESTRUTURA DA TESE

Esta tese está estruturada da seguinte forma: no capítulo 2 é descrita a fundamentação teórica a respeito dos polímeros e das técnicas empregadas no sensor heterogêneo, como os conceitos das redes de Bragg e da tomografia por coerência ótica no domínio do tempo. Em seguida, no capítulo 3, é detalhada a metodologia experimental, em que são descritos os procedimentos experimentais, isto é, os materiais e métodos utilizados para alcançar os objetivos propostos. No capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos na monitoração do processo de secagem dos filmes de tinta e verniz, e da cura de resinas dentárias, enquanto as conclusões são apresentadas no capítulo 5. No capítulo 6 são descritos os trabalhos futuros, seguido pela relação de publicações associadas a esta tese.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. POLÍMEROS

A denominação polímeros (“poly” + “mer”, muitas partes) foi criada para designar macromoléculas compostas por muitas unidades químicas que se repetem, denominadas meros, unidas por ligação covalente. A matéria-prima para geração do polímero é o monômero, isto é, uma molécula que possui uma única unidade de repetição e deve ter funcionalidade de, no mínimo, 2, para permitir a formação de cadeia polimérica através da ligação como outros monômeros. A reação (ou conjunto de reações) que transforma o monômero em polímero é chamada de polimerização, simplificada representada na figura 1. A grande maioria dos polímeros industrializados possui massa molecular entre 10^4 e 10^6 u, enquanto seus respectivos monômeros possuem massas moleculares da ordem de dezenas de unidades. O número de meros da cadeia polimérica é denominado grau de polimerização (MANO e MENDES, 1999).

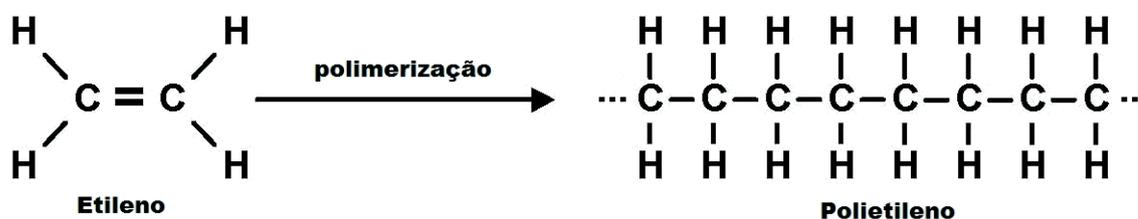


Figura 1 - Representação da polimerização do etileno por poliadicação, resultando na molécula polietileno (adaptado de Mano e Mendes, 1999).

Quanto aos tipos de monômeros que compõem o polímero, este pode ser classificado como homopolímero, quando houver apenas um tipo de mero, ou como copolímero, quando houver dois ou mais tipos de meros na cadeia macromolecular. Em geral, considera-se como homopolímero também os produtos que contêm pequena quantidade (abaixo de 5%) de outro comonômero, o que é comum de ocorrer industrialmente. Os polímeros são também caracterizados pelo seu tamanho, estrutura química e interações intramoleculares e intermoleculares.

Os polímeros são moléculas muito complexas e, para o mesmo monômero e diferentes condições reacionais, podem ser obtidos materiais com variações

significativas como, por exemplo, no peso molecular e na sua distribuição, no encadeamento dos meros, na configuração dos átomos que compõem a cadeia molecular, dentre outros.

O termo resina foi inicialmente utilizado para nomear a secreção de plantas, que se apresentam sob forma de gotas sólidas ou líquidos muito viscosos. São materiais insolúveis em água, porém solúveis em alguns solventes orgânicos e amolecem gradualmente por aquecimento. Por assimilação, esse termo também é empregado para designar polímeros sintéticos que apresentam o mesmo tipo de comportamento. As resinas podem ser formadas a partir de polímeros de ésteres de acrilato, predominantemente polimetilmetacrilato e polietilacrilato. As resinas de acrilato não contêm certos carbonos terciários ligados diretamente à cadeia principal do polímero. Como resultado, possuem a propriedade de serem extremamente estáveis ao oxigênio e a deterioração por luz ultravioleta.

De acordo com o tipo de cadeia, os polímeros podem ser denominados lineares, ramificados ou reticulados. Como consequência imediata, surgem propriedades diferentes, decorrentes de cada tipo de cadeia, especialmente em relação à fusibilidade e solubilidade. Os ramos laterais, nos polímeros ramificados, dificultam a aproximação das cadeias vizinhas, diminuindo as interações moleculares, em prejuízo às propriedades mecânicas, atuando como plastificantes internos do polímero. A formação de retículos, devido às ligações cruzadas entre moléculas, une fortemente as cadeias, impedindo seu deslizamento, aumentando a resistência mecânica e tornando o polímero insolúvel e infusível (MANO e MENDES, 1999).

Através das características de fusibilidade e/ou solubilidade, que obrigam à escolha de processamento tecnológico adequado, os polímeros podem ser agrupados em termoplásticos ou termorrígidos. Os polímeros termoplásticos fundem por aquecimento e solidificam por resfriamento, em um processo reversível. Os polímeros lineares e os ramificados pertencem a esse grupo. Esses polímeros também podem ser dissolvidos em solventes adequados. Os polímeros termorrígidos, por aquecimento ou outra forma de tratamento assumem estrutura reticulada, tornando-se infusíveis.

De acordo com o comportamento mecânico dos polímeros, estes podem ser divididos em três grandes grupos: borrachas, plásticos e fibras. A característica que diferencia o polímero nesta classificação é seu módulo elástico, sendo 10^4 a 10^5 ,

10^6 a 10^7 e 10^8 a 10^9 Pa, para as borrachas, plásticos e fibras, respectivamente (MANO e MENDES, 1999).

Quando a massa quente e viscosa de um polímero fundido é deixada resfriar sem interferência de forças externas, pode haver a formação de cristalitos, em maior ou menor grau, dependendo da estrutura do polímero, velocidade de resfriamento e presença de aditivos. Se o processo for invertido, ao se elevar a temperatura do polímero, passa-se primeiro por uma transição, chamada temperatura de transição vítrea, T_g , na qual as regiões amorfas readquirem progressivamente sua mobilidade, sendo uma transição termodinâmica de segunda ordem. Prosseguindo com o aquecimento, passa-se por uma nova transição, de primeira ordem, denominada temperatura de fusão cristalina, T_m . Acima dessa temperatura, o polímero estará no estado viscoso (MANO e MENDES, 1999).

2.1.1. Processos de polimerização

A polimerização é a reação (ou conjunto de reações) na qual os monômeros reagem entre si, formando uma macromolécula de alta massa molecular. A temperatura, pressão, tempo, presença e tipo de iniciador e agitação são variáveis primárias e influenciam diretamente nas propriedades do polímero formado, rendimento da reação e estrutura química. Enquanto isso, a presença e tipo de iniciador, retardador, catalisador, controlador de massa molecular, quantidade de reagentes e demais agentes são consideradas variáveis secundárias (CANEVAROLO Jr., 2004).

Os processos de polimerização podem ser classificados pelo número de monômeros participantes da reação, tipo de reação química, cinética da polimerização e tipo do arranjo físico.

Um ou mais monômeros distintos podem estar envolvidos na polimerização, produzindo a homopolimerização (apenas um monômero envolvido) ou heteropolimerização (dois ou mais monômeros envolvidos).

A cinética de polimerização pode ser classificada por reações de poliadição (polimerização em cadeia) ou policondensação (polimerização em etapas): na primeira, os polímeros gerados têm cadeia regularmente constituída por apenas átomos de carbono. Exemplos deste são o polietileno e o poliestireno. Nas reações de policondensação o polímero apresenta em sua cadeia principal não apenas

átomos de carbono, mas também átomos de outros elementos, como oxigênio, nitrogênio, fósforo, etc. Em alguns casos, a polimerização pode envolver ambos os tipos de reação, como no caso dos poliuretanos(MANO e MENDES, 1999).

O mecanismo da reação de poliadição apresenta três diferentes etapas: a iniciação, a propagação e a terminação, todos com velocidades diferentes. A policondensação é uma reação em etapas e não há distinção entre o início da formação do polímero, seu crescimento macromolecular e a interrupção deste crescimento.

O crescimento da macromolécula na poliadição é rápido, com alto grau de polimerização obtido logo nos primeiros instantes do processo. Na policondensação a conversão dos monômeros é alta, porém o crescimento da cadeia polimérica é lento. A cadeia somente alcança elevado peso molecular após tempo suficiente para a interligação dos segmentos menores (oligômeros). A massa molecular, em geral, é uma ordem de grandeza menor do que aquelas obtidas através de poliadições. A formação de subprodutos na poliadição é nula: as espécies que reagem têm centros ativos (radicais livres, íons ou sítios de formação de complexos de coordenação), que acarretam em um crescimento rápido e sequencial das macromoléculas. Na policondensação as reações são, em geral, reversíveis e o crescimento da cadeia depende da remoção de subprodutos (H_2O , HCl , NH_3 , etc.). O crescimento molecular torna o meio mais viscoso, dificultando a remoção desses subprodutos e prejudicando o crescimento reacional (MANO e MENDES, 1999).

2.1.2. Os polímeros na composição de tintas industriais

Revestimentos poliméricos têm o intuito de proteger estruturas contra corrosão e a ação do tempo de forma relativamente barata, além de prover cor e aspecto atraentes. O grau de proteção depende das características da película resultante, da superfície sobre a qual o revestimento é aplicado e o seu pré-tratamento.

As principais características tecnológicas necessárias para que as composições de revestimento possam cumprir seus objetivos de proteção e estética durante longos períodos são: boa adesão ao substrato; boa resistência à permeabilidade de vapores, em especial ao vapor d'água; boa resistência à abrasão e a agentes químicos ácidos e alcalinos; boa resistência às condições climáticas, além de possuir propriedades elastoméricas capazes de resistir às expansões e

contrações do substrato, sem sofrer trincas ou destacamento (MANO e MENDES, 1999).

As tintas são baseadas em componentes naturais, sintéticos ou na mistura de ambos. Recebe as denominações de verniz, laca, esmalte ou tinta-base (*primer*), conforme seus constituintes (MANO e MENDES, 1999). O verniz é um revestimento transparente, colorida ou não, sem pigmento. A laca é uma tinta opaca, pigmentada, colorida ou não, cujo componente-base é um polímero ou uma resina, solúvel e fusível, não reativo, com elevado peso molecular, já adequado às características finais da película. O esmalte é uma tinta opaca, pigmentada, colorida ou não. Seu componente base é um polímero ou resina, solúvel e fusível, porém reativo e de peso molecular relativamente baixo. Durante a evaporação do solvente pode ocorrer uma reação química que reticula o polímero, tornando a película insolúvel e infusível. A tinta-base, ou *primer* é uma tinta opaca, caracterizada por apresentar alto teor de pigmento. Tem ação compatibilizante entre o substrato e a camada subsequente de tinta.

Os principais constituintes da tinta são a resina (componente-base), os pigmentos, as cargas, os aditivos e o componente volátil.

A resina é um componente macromolecular, responsável por formar a matriz do revestimento, a cadeia polimérica contínua na qual todos os outros componentes podem ser incorporados. É o agente que permite a formação do filme de tinta. Sua densidade e composição são primariamente responsáveis por determinar a permeabilidade, flexibilidade, resistência ao risco, resistência química, resistência ao ultravioleta, o brilho e a adesividade ao substrato. Embora ele tenha efeito predominante na resistência e nas propriedades da tinta, o tipo e a quantidade de pigmentos, solventes e materiais aditivos têm influência nas propriedades e habilidade de proteção do filme aplicado.

O componente volátil é um fluido com ação solvente ou diluente, com função de reduzir a viscosidade do aglutinante e dos outros componentes para tornar a mistura homogênea e adequada à aplicação através dos métodos convencionais (pincel, pistola, etc.). Em bons solventes, as moléculas do polímero estão estendidas e as interações dos polímeros entre longos segmentos de moléculas adjacentes acarretam a formação de um filme forte. Por outro lado, em maus solventes as moléculas tentem a se enrolar como novelos e os filmes resultantes são fracos. A má seleção dos fluidos constituintes da fase volátil pode levar a um filme fraco e/ou

quebradiço, ou até mesmo a não-formação do filme, partindo do mesmo componente-base (MANO e MENDES, 1999).

A adição de pigmentos serve para dois propósitos: primeiro, eles provêm cor ao revestimento, para melhorar o aspecto estético e, segundo, ele pode ser adicionado para melhorar a proteção à corrosão do filme. Este último aspecto pode ser obtido pela adição, por exemplo, de pigmentos em forma de flocos paralelos à superfície do substrato. Quando uma concentração muito alta desses flocos é utilizada, os flocos irão dificultar a penetração de compostos corrosivos no meio ao alongar seu caminho de difusão.

O poder de cobertura do pigmento encobre o substrato por diferentes efeitos físicos: reflexão, refração, difração e absorção da luz incidente, que podem ocorrer de forma isolada ou simultaneamente. Os efeitos podem ser melhor compreendidos considerando que, quando a luz branca incide sobre uma cobertura plana e pigmentada, parte é refletida como em um espelho, parte passa através da película e é espalhada, sofrendo desvios por refração e difração, e parte é absorvida. Na ausência desses efeitos, a luz atravessa a película, incide no substrato, é refletida e volta ao olho do observador, formando a imagem do substrato. Neste caso, a película é dita transparente, como ocorre nos vernizes.

Os aditivos são formulados com a tinta para prover uma função específica, tais como agentes anti-ultravioleta (UV), bactericidas, antiespumantes, secantes, dispersantes, etc. Estes aditivos são adicionados à tinta em quantidades usualmente menores que 0,1%.

Por último, as cargas são agentes de enchimento, para aumentar o volume do revestimento pela incorporação de materiais de baixo custo, como giz e pó de madeira. Eles também interferem em propriedades como resistência à abrasão e a permeabilidade.

2.1.3. Formação de filmes poliméricos

O filme contínuo pode ser formado por processos físicos, químicos ou pela combinação de ambos. A denominação cura é utilizada para designar a formação do filme por um processo químico, que pode ser cura reativa ou cura oxidativa. Nela, ocorrem reações químicas irreversíveis entre as moléculas da resina, causando polimerização. Em uma cura reativa, a rede polimérica é formada através de reações

de policondensação ou poliadição. Este é o caso de tintas multicomponentes onde o aglutinante reage com os reticulantes. Em uma cura oxidativa, o oxigênio da atmosfera reage com os monômeros ligantes, causando polimerização.

A formação de filmes pela evaporação dos solventes do sistema, desde que não estejam presentes solventes reativos bem como outros agentes de cura, é denominada secagem. Um exemplo é a formação do filme em tintas imobiliárias. Neste tipo de tinta, o solvente evapora no filme, causando a coalescência das moléculas do aglutinante. Quando a água evapora de uma dispersão de látex, por exemplo, um filme transparente (quando não há adição de pigmento) é formado, se a temperatura for adequada. A temperatura mínima de formação do filme (MFFT) é um parâmetro crucial para que ocorra deformabilidade das partículas durante a secagem do filme e está relacionada com a temperatura de transição vítrea, T_g (WINNIK, 1997). Quando um polímero é selecionado para revestimentos protetores, a temperatura máxima a ser tolerada pela película deve ser inferior à temperatura T_g . Solventes voláteis são introduzidos na formulação dos polímeros quando a T_g é muito alta, para resolver problemas de plastificação, principalmente em soluções à base de água, por causa do seu alto calor latente de evaporação.

A resina é o ingrediente primário dos revestimentos orgânicos, a parte do recobrimento responsável pela formação do filme quando ele seca. Assim que a camada é aplicada, ela flui e estabiliza em um filme relativamente uniforme. Este estágio é referenciado como a fixação. Após a estabilização do filme, ocorrerá o processo de secagem, pelo tempo, temperatura ou outros meios.

O processo de secagem não ocorre de maneira uniforme, com diferentes áreas secando em diferentes taxas e sob influência de estágios distintos. Na literatura não há convergência sobre os mecanismos que governam este processo e, em alguns trabalhos, são utilizadas diferentes definições para os termos. Em um trabalho extensivo, bastante aceito pela comunidade científica, Steward et al. (2000) consideraram que o mecanismo de formação de filme acontece em três estágios:

Estágio I – evaporação da água pela superfície e concentração dos sólidos. Este estágio é o mais longo dos três e finaliza quando o polímero perde entre 30-40% do seu volume inicial, quando é iniciada a formação de um filme sólido na superfície. Inicialmente as partículas estão em movimento Browniano até que as camadas sofram uma interação significativa em um ponto crítico de evaporação da água. A figura 2 representa esta fase.

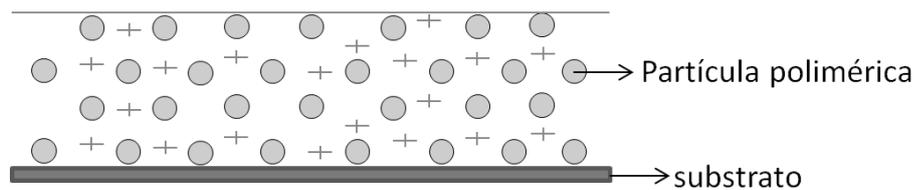


Figura 2 - Desenho esquemático de uma fina camada de película polimérica logo após sua deposição sobre um substrato (WINNIK, 1997).

Estágio II – Partículas em contato irreversível e o fenômeno de iridescência é observado na superfície da amostra. A taxa de evaporação da água permanece constante nas regiões onde o filme sólido superficial não foi formado, porém a taxa de evaporação média decresce substancialmente durante esta fase. Ocorre então o fenômeno da coalescência, ou seja, deformação das partículas, como indicado na figura 3. Quando esta deformação cessa, termina o segundo estágio.

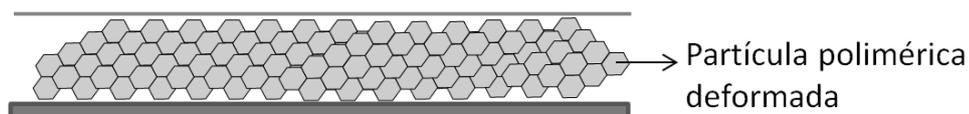


Figura 3 - Desenho esquemático de uma fina camada de tinta látex logo após a evaporação da água (WINNIK, 1997).

Estágio III – formação do filme contínuo (figura 4). Neste período a taxa de evaporação de água é baixa e as interfaces das partículas ficam menos distintas. O solvente restante deixa o filme inicialmente por canais remanescentes nos espaços entre partículas e por difusão através do filme sólido. A taxa de evaporação diminui, aproximando-se daquela atribuída somente à taxa de difusão. O filme se torna homogêneo e suas propriedades mecânicas são estabelecidas no momento em que a interdifusão das cadeias poliméricas acontece. As interfaces interpartículas tendem a se tornar indistinguíveis. As propriedades do filme mudam drasticamente entre os estágios II e III.

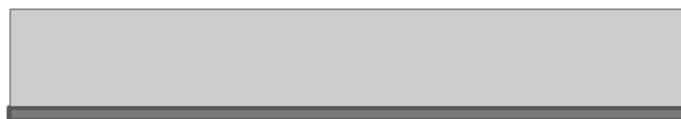


Figura 4 - Desenho esquemático de um filme polimérico contínuo e uniforme (WINNIK, 1997).

2.2. TOMOGRAFIA POR COERÊNCIA ÓTICA

A tomografia por coerência ótica no domínio do tempo (TD-OCT) é uma técnica análoga ao ultrassom, medindo a intensidade da luz refletida em vez do som: a imagem é formada a partir da determinação do tempo de atraso e da intensidade da luz refletida pelas diversas camadas que compõem a amostra. Todavia, diferentemente do ultrassom, a reflexão não pode ser medida eletronicamente, devido às altas velocidades associadas com a propagação da luz. Assim, uma técnica conhecida como interferometria de baixa coerência (LCI – *Low Coherence Interferometry*) ou interferometria de luz branca é utilizada como base para a formação de imagens na tomografia por coerência ótica. Em sua construção mais simples, a técnica requer um interferômetro de Michelson padrão, uma fonte ótica de baixa coerência, um fotodetector e uma linha de atraso ótico, normalmente um estágio de translação (FERCHER et al., 2003). Outras configurações interferométricas foram relatadas no trabalho de Schmitt (1999). Em cada configuração, pode-se fazer a escolha entre a construção no espaço livre ou a utilização de fibras óticas: os interferômetros construídos no espaço livre possuem vantagens distintas, como a disponibilidade de uma ampla variedade de prismas e espelhos, que possibilitam maior flexibilidade na construção do interferômetro. O interferômetro à fibra ótica se destaca frente ao interferômetro no espaço livre pela facilidade na sua montagem e pela minimização de problemas com alinhamento e vibrações. Porém, mudanças na polarização do feixe podem ser induzidas por curvaturas nas fibras devido à birrefringência da sílica. Além disso, a absorção ótica do radical OH presente na sílica como impureza, limita o comprimento de onda central e a largura espectral das fontes utilizadas nos sistemas. A figura 5 exibe o diagrama de um sistema tomográfico ótico simplificado:

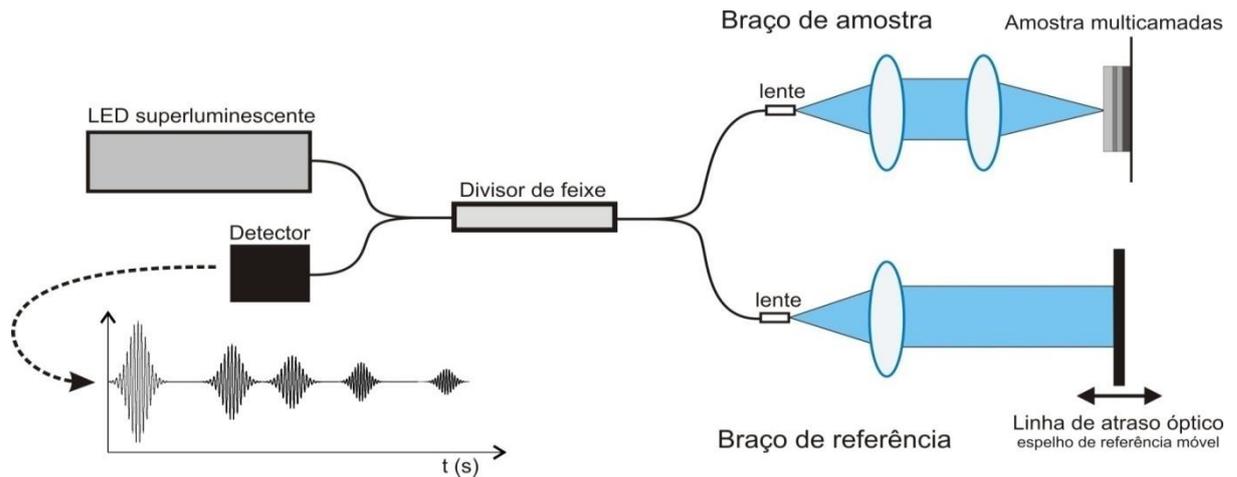


Figura 5 - Diagrama padrão de um sistema de tomografia por coerência óptica no domínio do tempo. A amostra multicamadas em prova produz no fotodetector o padrão de interferência resultante a partir da varredura do espelho de referência.

A tomografia por coerência óptica pode ser descrita matematicamente utilizando, inicialmente, a interferência de uma onda monocromática. Considere o interferômetro ilustrado na figura 6. Uma fonte de luz emite uma radiação cujo campo elétrico E_{so} que incide no divisor de feixes é descrito por:

$$E_{so} = E_0 e^{-i\kappa(\omega)z} \quad (1)$$

para uma onda propagando-se no eixo z com amplitude E_0 e $\kappa = 2\pi/\lambda$, chamado de vetor de onda.

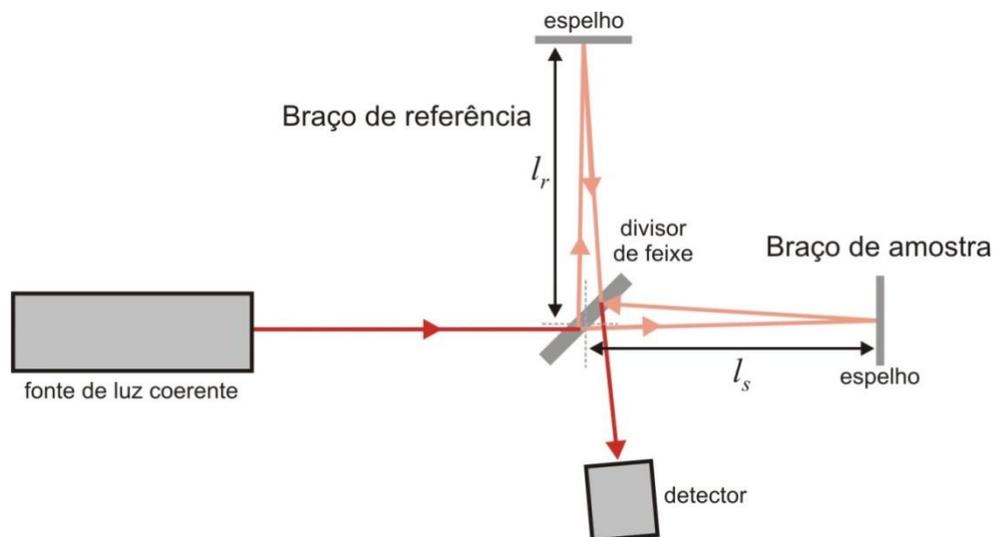


Figura 6 - Interferômetro de Michelson padrão. l_r e l_s denotam os comprimentos dos braços de referência e de amostra, respectivamente.

No interferômetro, o divisor de feixe e os espelhos são representados pela matriz geral (BREZINSKI, 2006):

$$\begin{bmatrix} -r & it \\ it & -r \end{bmatrix} \quad (2)$$

em que r é a refletividade e t a transmissividade. O sinal negativo representa uma variação de 180° na fase, enquanto a unidade imaginária i representa um desvio de 90° . Para um divisor de feixe 50/50, a matriz acima é descrita como:

$$\begin{bmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{i}{\sqrt{2}} \\ \frac{i}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \quad (3)$$

Os dois feixes que entram em cada braço são representados por

$$\begin{aligned} E_r &= -\frac{1}{\sqrt{2}} E_{so} \\ E_s &= \frac{i}{\sqrt{2}} E_{so} \end{aligned} \quad (4)$$

Sendo E_r o campo elétrico incidente na direção do braço de referência e E_s o campo elétrico incidente na direção do braço de amostra.

Os feixes que deixam o divisor são direcionados para os espelhos no braço de referência e de amostra. A matriz dos espelhos é:

$$\begin{bmatrix} -r & 0 \\ 0 & -r \end{bmatrix} \quad (5)$$

Depois de refletir nos espelhos e retornar ao divisor de feixe, os campos elétricos podem ser reescritos como:

$$\begin{aligned} E_{r2} &= r_r \frac{1}{\sqrt{2}} E_{so} e^{-2ikl_r} \\ E_{s2} &= -r_s \frac{i}{\sqrt{2}} E_{so} e^{-2ikl_s} \end{aligned} \quad (6)$$

Uma mudança de fase de 180 graus ocorre nos espelhos, representada pela mudança no sinal. Os caminhos óticos nos dois braços são representados por $2kl_r$ e $2kl_s$. Passando novamente através do divisor de feixe, o campo elétrico no braço de detecção do interferômetro torna-se:

$$\begin{aligned} E_D &= \frac{i}{\sqrt{2}} E_{r2} - \frac{1}{\sqrt{2}} E_{s2} = r_r \frac{i}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} E_{so} e^{-2ikl_r} + r_s \frac{i}{\sqrt{2}} \frac{1}{\sqrt{2}} E_{so} e^{-2ikl_s} \\ &= E_R e^{-2ikl_r} + E_S e^{-2ikl_s} \end{aligned} \quad (7)$$

Por simplicidade, dispersão, espalhamento e birrefringência foram desconsiderados. O detector mede a irradiância e não o campo elétrico. Assim, a

informação de fase é geralmente perdida. A irradiância aproximada no braço de detecção é obtida elevando ao quadrado ambos os lados da equação acima:

$$\begin{aligned} I_D &= |E_D|^2 = \langle E_D E_D^* \rangle \\ &= \langle E_R E_R^* \rangle + \langle E_S E_S^* \rangle + E_R E_S^* e^{-2i\kappa l_r + 2i\kappa l_s} + E_S E_R^* e^{-2i\kappa l_r + 2i\kappa l_s} \\ &= I_R + I_S + \text{Re}\gamma(z) \sqrt{I_R I_S} [e^{2i\kappa(l_r - l_s)} + e^{2i\kappa(l_s - l_r)}] \end{aligned} \quad (8)$$

em que $\gamma(z)$ é a função complexa normalizada que descreve o grau de coerência da fonte ótica (BREZINSKI, 2006). Utilizando a identidade trigonométrica $\cos\theta = (e^{i\theta} + e^{-i\theta})/2$, a equação anterior torna-se:

$$I_D = I_R + I_S + 2\text{Re}\gamma(z) \sqrt{I_R I_S} \cos(2\kappa\Delta l) \quad (9)$$

Esta é a irradiância aproximada sobre o fotodetector, em que $I_R + I_S$ é a componente DC do sinal, com uma amplitude modulada pela diferença de caminho ótico Δl entre os braços do interferômetro. Dependendo dessa diferença, pode ser gerada interferência construtiva ou destrutiva sobre o braço de detecção.

Na tomografia por coerência ótica o espelho do braço de referência se move a uma velocidade v_m e uma frequência Doppler associada ao movimento aparece no padrão de interferência modulado. O desvio Doppler é dado por $f_D = 2v_m/\lambda$. Com isso, o argumento do cosseno torna-se $2\pi f_D t$ e a equação 9 pode ser reescrita como:

$$I_D = I_R + I_S + 2\text{Re}\gamma(z) \sqrt{I_R I_S} \cos(2\pi f_D t) \quad (10)$$

O padrão de interferência gerado por uma fonte coerente sobre o fotodetector é exemplificado na figura 7.

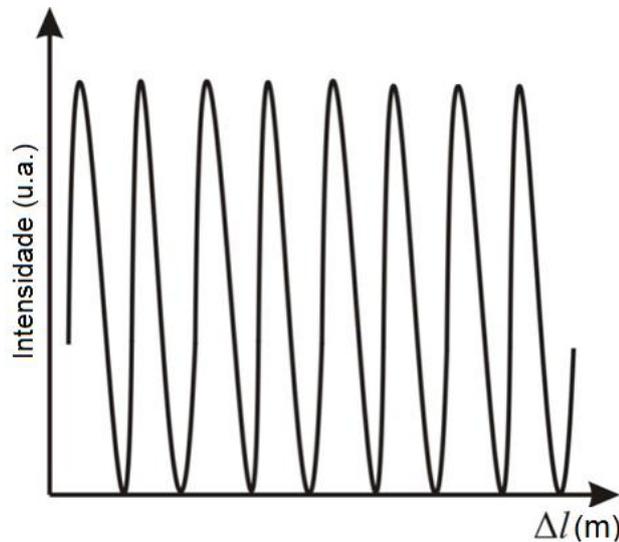


Figura 7 - Intensidade de luz na saída do interferômetro para uma fonte monocromática.

Para introduzir a interferometria com fonte de banda larga, necessita-se reescrever a equação 10. Para simplificar a análise, as alterações na amplitude e fase pelos espelhos e o divisor de feixe serão desconsideradas. Em função disso, o sinal de igualdade será substituído pelo sinal de proporcionalidade, em que os termos DC serão tratados como constantes. A luz no fotodetector consiste nas componentes dos braços de amostra $\{E_S(\omega)\}$ e de referência $\{E_R(\omega)\}$, que são dadas por:

$$\begin{aligned} E_R(\omega) &\propto E_r(\omega)e^{(-i\kappa_r(\omega)2l_r-\omega t)} \\ E_S(\omega) &\propto E_s(\omega)e^{(-i\kappa_s(\omega)2l_s-\omega t)} \end{aligned} \quad (11)$$

A irradiância sobre o fotodetector, proporcional a E_R e E_S - os campos elétricos que emergem do braço de referência e de amostra, respectivamente - é dada por:

$$I_D \propto Re \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} \langle E_S(\omega)E_R(\omega)^* \rangle d\omega \right\} \quad (12)$$

A irradiância no fotodetector também é proporcional à potência espectral da fonte ótica:

$$I_D \propto Re \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} G(\omega)e^{-i\Delta\phi(\omega)} d\omega \right\} \quad (13)$$

Em que $\Delta\phi(\omega) = 2\kappa_s(\omega)l_s - 2\kappa_r(\omega)l_r$

Para uma fonte de luz de banda larga, considera-se uma frequência central ω_0 e largura de banda $\omega_0 \pm \Delta\omega/2$. Em OCT é desejável a utilização de uma fonte ótica com espectro gaussiano para melhorar a resolução, já que a função de autocorrelação de uma fonte gaussiana é também uma gaussiana (BREZINSKI, 2006). Um espectro gaussiano pode ser escrito na forma:

$$G(\omega - \omega_0) = \left(\frac{2\pi}{\sigma_\omega^2}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{(\omega-\omega_0)^2}{2\sigma_\omega^2}} \quad (14)$$

em que σ_ω é a medida da meia largura do espectro a uma altura de $1/e$.

Assumindo que a luz percorre um meio uniforme, linear e não dispersivo, em que κ é a constante de propagação em cada braço, que pode ser considerada igual, reescreve-se a constante em função da frequência em uma aproximação de Taylor de primeira ordem (BREZINSKI, 2006):

$$\kappa_s(\omega) = \kappa_r(\omega) = \kappa(\omega_0) + \kappa'(\omega_0)(\omega - \omega_0) \quad (15)$$

e o número de onda passa a ser descrito com respeito a ω_0 . Assim, $\Delta\phi(\omega) = \kappa(\omega_0)2\Delta l + \kappa'(\omega_0)(\omega - \omega_0)2\Delta l$, $\Delta l = l_s - l_r$ e a equação 13 pode ser reescrita como:

$$I \propto \text{Re} \left\{ \frac{1}{2\pi} e^{-2i\Delta l \kappa(\omega_0)} \int_{-\infty}^{\infty} G(\omega - \omega_0) e^{-2i\Delta l (\omega - \omega_0) \kappa'(\omega_0)} d(\omega - \omega_0) \right\} \quad (16)$$

Se os atrasos de fase ($\Delta\tau_p$) e de grupo ($\Delta\tau_g$) forem definidos como:

$$\begin{aligned} \Delta\tau_p &= \left(\frac{\kappa(\omega_0)}{\omega_0} \right) (2\Delta l) = \frac{2\Delta l}{v_p} ; v_p = \frac{\omega_0}{\kappa(\omega_0)} \\ \Delta\tau_g &= \kappa'(\omega_0) (2\Delta l) = \frac{2\Delta l}{v_g} ; v_g = \frac{1}{\kappa'(\omega_0)} = \frac{1}{\partial\kappa/\partial\omega(\omega_0)} \end{aligned} \quad (17)$$

A equação 16 pode ser reescrita na forma:

$$I \propto \text{Re} \left\{ \frac{1}{2\pi} e^{-i\omega_0 \Delta\tau_p} \int_{-\infty}^{\infty} G(\omega - \omega_0) e^{-i(\omega - \omega_0) \Delta\tau_g} d(\omega - \omega_0) \right\} \quad (18)$$

em que v_p e v_g são as velocidades de fase e de grupo, respectivamente. Aplicando a definição para o espectro gaussiano, dada pela equação 14, tem-se:

$$I \propto \text{Re} \left\{ \frac{1}{2\pi} e^{-i\omega_0 \Delta\tau_p} \int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{2\pi}{\sigma_\omega^2} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{2\sigma_\omega^2}} e^{-i(\omega - \omega_0) \Delta\tau_g} d(\omega - \omega_0) \right\} \quad (19)$$

Resolvendo a integração através de mudança de variáveis e manipulações algébricas obtém-se a seguinte relação:

$$I \propto \text{Re} \left\{ e^{-i\omega_0 \Delta\tau_p} e^{-\frac{\sigma_\omega^2 \Delta\tau_g^2}{2}} \right\} \quad (20)$$

Esta equação representa o termo de autocorrelação para uma fonte gaussiana. A primeira exponencial é uma rápida oscilação ou modulação de fase, cuja frequência é dada pela velocidade de movimentação do motor do braço de referência. O segundo termo tem oscilação mais lenta, possui o formato de uma gaussiana, e é o envelope da função de autocorrelação, conforme a linha tracejada mostrada na figura 8. Este segundo termo é o responsável por carregar as informações do sinal que serão utilizadas na geração da imagem (BREZINSKI, 2006), embora as oscilações presentes dentro desta envoltória tenham uso em aquisições de alta resolução e aplicações específicas (CHOU e WU, 2012). Pelo teorema de Wiener-Khinchin a função de autocorrelação é o inverso da transformada de Fourier do espectro de potência da fonte ótica. Idealmente, uma fonte com espectro gaussiano produz uma função de autocorrelação gaussiana, algo extremamente desejável quando se trabalha com imagens de alta resolução.

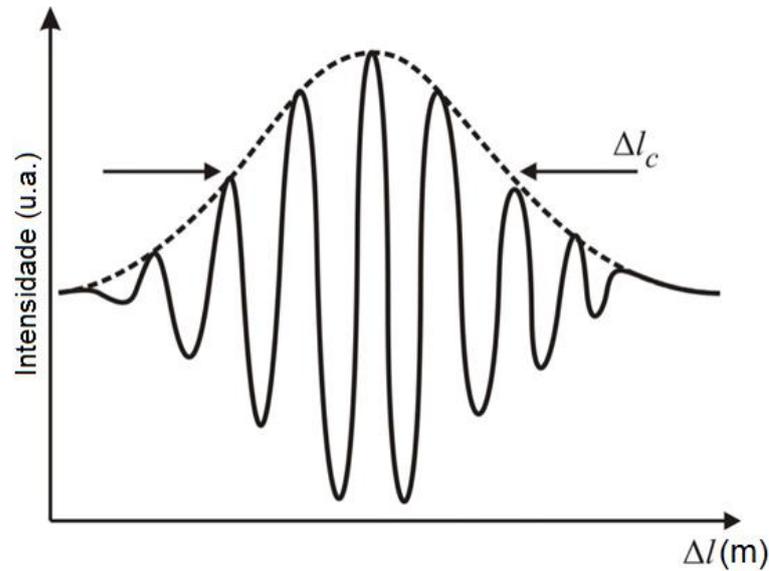


Figura 8 - Intensidade de luz na saída do interferômetro para uma fonte de baixa coerência.

Quando a função de autocorrelação não é uma gaussiana há a ocorrência de um efeito chamado cegueira (*blindness*): o acontecimento do efeito faz com que a intensidade da autocorrelação designada para um *pixel* se espalhe para os *pixels* adjacentes (BREZINSKI, 2006). Este resultado ocorre quando há presença de lóbulos laterais ou a cauda da função é relativamente larga e a intensidade da função de autocorrelação em um *pixel* é muito maior que no *pixel* adjacente.

2.2.1. Determinação das resoluções axial e transversal

Para determinar a resolução axial da tomografia por coerência ótica, em uma primeira aproximação, reescreve-se a equação 18 em termos da frequência:

$$I \propto \text{Re} \left\{ e^{-i2\pi f_0 \Delta\tau_p} \int_{-\infty}^{\infty} G(f - f_0) e^{-i 2\pi(f-f_0)\Delta\tau_g} d(f - f_0) \right\} \quad (21)$$

E a função gaussiana correspondente é:

$$G(f - f_0) = \left(\frac{1}{2\pi\sigma_f^2} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{(f-f_0)^2}{2\sigma_f^2}} \quad (22)$$

em que σ_f é o desvio padrão do espectro de frequências. A envoltória da função de autocorrelação, que carrega a informação, é dada pelo termo de baixa frequência na solução da equação 20:

$$I_{AC} = e^{-2\pi^2\sigma_f^2\Delta\tau_g^2} \quad (23)$$

Usualmente, a largura FWHM da envoltória do sinal é utilizada como parâmetro para caracterizar a resolução axial. Assim, o valor da largura à meia altura pode ser calculado da seguinte maneira:

$$e^{-2\pi^2\sigma_f^2\Delta\tau_g^2} = \frac{1}{2} \quad (24)$$

$$2\pi^2\sigma_f^2\Delta\tau_g^2 = \ln 2$$

O desvio padrão da frequência pode ser expresso em termos do comprimento de onda e a diferença temporal entre o caminho ótico percorrido nos braços pode ser convertida para a largura FWHM do comprimento de coerência, como segue:

$$\sigma_f = \frac{c\Delta\lambda}{2\lambda_0^2\sqrt{\ln 2}} \quad (25)$$

$$\Delta\tau_g = \frac{2\Delta l}{c}$$

Assim, finalmente, obtemos:

$$\Delta l = \frac{2\ln 2\lambda_0^2}{\pi\Delta\lambda} \quad (26)$$

Esta é a equação padrão para definir a resolução axial de OCT no espaço livre. Ela depende do quadrado do comprimento de onda central e é inversamente proporcional à largura de banda da fonte (FUJIMOTO, 2001).

A resolução transversal é determinada pelo tamanho ou cintura do feixe focalizado, como na microscopia convencional. Ela é definida de forma análoga à resolução axial, como a largura FWHM da distribuição do feixe de prova medido na cintura do feixe (FERCHER et al., 2003):

$$\Delta x = \frac{4\lambda f}{\pi d} \quad (27)$$

em que d é o tamanho do feixe sobre a lente objetiva e f é a distância focal da lente.

Uma alta resolução transversal pode ser obtida utilizando uma objetiva com abertura numérica alta, produzindo um ponto focal pequeno, limitado pela dispersão da luz e os efeitos da aberração cromática. Este último, devido à largura espectral da fonte, requer lentes acromáticas na focalização. A resolução transversal tem um compromisso com a profundidade de foco ou parâmetro confocal b , definido como duas vezes a faixa de Rayleigh z_R , ou a distância entre os pontos nos quais a cintura do feixe aumenta por um fator de $\sqrt{2}$ (SALEH e TEICH, 1991), dado por:

$$b = 2z_R = \frac{\pi\Delta x^2}{2\lambda} \quad (28)$$

em que Δx é a resolução transversal e λ é o comprimento de onda central da fonte.

Aumentar a resolução transversal implica em diminuir a profundidade de foco, como representado na figura 9. Uma maneira de contornar este problema é a construção de um sistema com foco dinâmico (PRYKARI et al., 2010; SCHMITT, 1997) em que as imagens da amostra geradas com distâncias focais diferentes são reunidas na produção de uma única imagem com alta resolução transversal e profundidade de foco estendida.

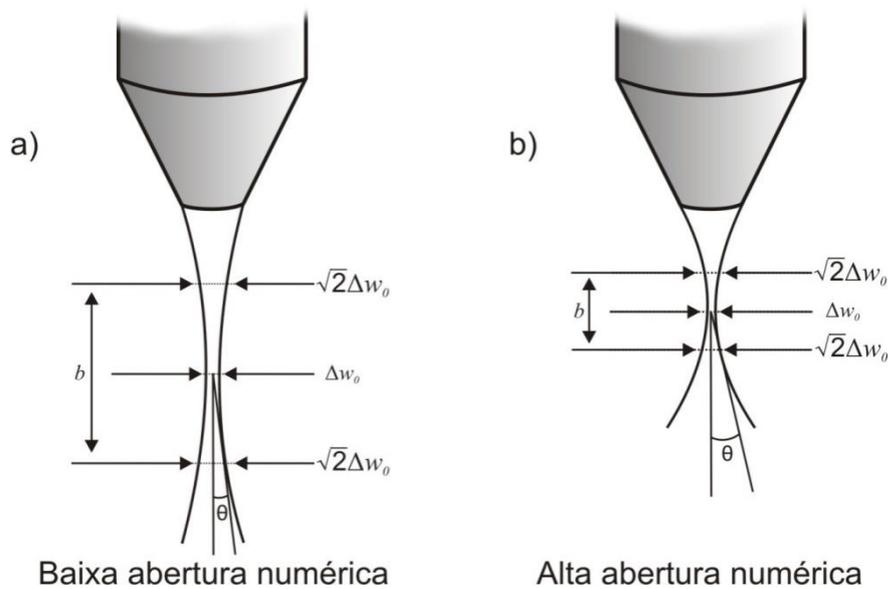


Figura 9 - Profundidade de foco (b) em função da abertura numérica da lente objetiva.

A dependência entre a polarização da molécula e o comprimento de onda da luz incidente faz com que o índice de refração do meio seja dependente do comprimento de onda. Um meio material que exibe esta dependência é conhecido como dispersivo. Meios cujos índices de refração independem do comprimento de onda da luz incidente são chamados de não-dispersivos. O índice de refração medido através da tomografia por coerência ótica é o índice de grupo. Entretanto, é possível determinar o índice de refração de fase através de OCT (HARUNA et al., 1999).

O índice de refração de grupo, n_g é definido como:

$$n_g \equiv \frac{c}{v_g} \quad (29)$$

em que c é a velocidade da luz. Por conveniência, o índice g , referente ao índice de grupo, será omitido neste trabalho, embora todos os cálculos de índice de refração obtidos através de OCT se refiram a ele.

Em uma amostra de múltiplas camadas, cada uma com seu respectivo índice de refração, as interfaces refletirão parte do feixe de luz incidente, enquanto transmitirão o restante, de acordo com a lei de Fresnel. A amplitude da reflexão é proporcional à diferença de índice da interface. A razão entre a potência refletida pela potência incidente é chamada refletância e é definida segundo a equação 30:

$$R = \left(\frac{n_t - n_i}{n_t + n_i} \right)^2 \quad (30)$$

em que n_i é o índice de refração do meio de incidência da luz e n_t do meio no qual a luz é transmitida (GOWAR, 1993)

A absorção e o espalhamento da luz pela amostra atenuarão o feixe durante a propagação no seu interior e, conseqüentemente, a porção da luz captada pela reflexão do feixe terá menor amplitude. Estas reflexões proporcionadas pelas interfaces da amostra retornarão para o interferômetro como um único feixe contrapropagante, que se recombinará com o feixe de referência, formando o padrão de interferência no braço de detecção.

O espelho do braço de referência do interferômetro é montado sobre um estágio de translação, que gera variação no caminho ótico percorrido pelo feixe de luz neste braço durante sua movimentação. Ao realizar a varredura do espelho, as inúmeras reflexões produzidas na amostra podem ser individualmente identificadas, pois enquanto a diferença de caminho ótico do feixe de referência e o caminho ótico percorrido pela reflexão na n -ésima interface da amostra for menor que o comprimento de coerência da fonte, será gerado um padrão de interferência, o qual será coletado pelo fotodetector, conforme ilustrado na figura 5. Esta varredura é conhecida como *A-scan* e contém informações ao longo da profundidade da amostra.

A imagem bidimensional de cada fatia da amostra é composta por diversas varreduras axiais adjacentes (conhecido como *B-scan*), enquanto que a imagem tridimensional é composta pela associação das diversas imagens bidimensionais resultantes.

Na forma mais comum de aquisição dos interferogramas em sistema de OCT, chamada de prioridade em profundidade, é realizada uma varredura axial para cada ponto cartesiano (x, y) da superfície da amostra, limitados pela resolução lateral do sistema. Assim, posiciona-se inicialmente o feixe no ponto (x_0, y_0) e realiza-se uma varredura axial (*A-scan*). Em seguida, a amostra é movimentada na direção x pelo

tamanho do passo, aqui tomado como a resolução transversal ($x_0 + \Delta x, y_0$), o chamado *B-scan*. Novamente, faz-se um *A-scan* neste ponto. Este procedimento repete-se no eixo x até seu fim de curso. De volta à origem do x , o eixo y é incrementado pelo valor do passo ($x_0, y_0 + \Delta y$) e novamente é realizada a varredura x por todo seu curso. Ao final, tem-se uma varredura tridimensional a partir da combinação das fatias produzidas pela varredura em x , contendo cada uma delas a informação em profundidade devido à varredura axial.

A obtenção dos interferogramas de uma amostra pode ser feita ainda com outros protocolos, dando prioridade à varredura em diferentes direções (BOUMA e TEARNEY, 2002). A utilização destes protocolos dependerá da amostra utilizada e da aplicação, pois cada protocolo visa a extração de informações com prioridade em um determinado plano da amostra. A figura 10 exhibe os exemplos mais comuns.

Na varredura com prioridade em profundidade, as aquisições são realizadas em posições transversais sucessivas, em que cada varredura contém informações em profundidade em um ponto da amostra. Na prioridade transversal, o feixe varre rapidamente a direção transversal e o sinal obtido contém informação à profundidade constante. Neste caso, as varreduras vizinhas contêm informações em profundidades diferentes. O protocolo *en face* prioriza imagens superficiais da amostra, útil em análises de rugosidade ou acabamento de superfície, por exemplo. A escolha do protocolo mais adequado pode diminuir o tempo de aquisição dos dados.

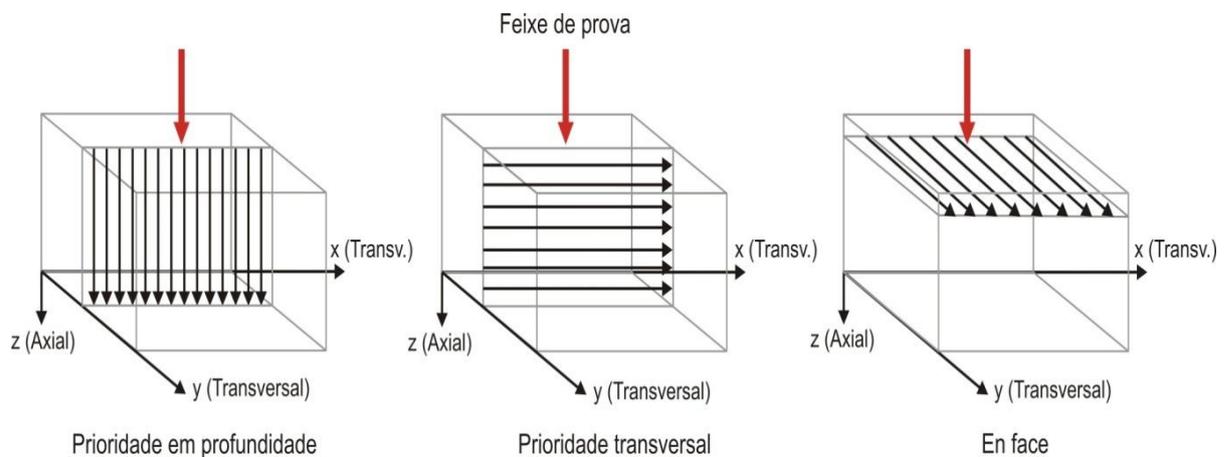


Figura 10 - Protocolos de imageamento bidimensionais, com prioridade de aquisição em diferentes direções.

2.2.2. Construção das imagens

A aquisição de sucessivos interferogramas adjacentes fornece informações suficientes para a reconstrução da imagem. Na figura 11a é exibido exemplo de um interferograma para uma amostra multicamadas. O eixo Y é representado pela amplitude do sinal, que pode ser exibida em escala linear, mais intuitiva, ou em escala logarítmica. Esta última evidencia pequenas mudanças do sinal, particularmente útil para a visualização de interfaces com pequena diferença de índice de refração e que, conseqüentemente, geram pouca reflexão da luz.

O sinal adquirido passa por uma transformada de Hilbert (ADLER, 2004), que extrai a envoltória, conforme visto na figura 11b.

A transformada de Hilbert é uma técnica de demodulação digital no domínio da frequência que separa o sinal que contém a mensagem do sinal portador independentemente da frequência e fase do sinal portador, e é baseado na decomposição de um sinal modulado em duas componentes. Se o sinal modulado $x[n]$ é puramente real, ele pode ser representado como uma soma de dois sinais complexos:

$$x[n] = x_a[n] - jx_h[n] \quad (31)$$

onde $x_a[n]$ é o “sinal analítico” complexo e $x_h[n]$ é o “sinal de Hilbert” complexo. O interesse está na parcela $x_a[n]$, que está relacionada com a envoltória do sinal de entrada.

A transformada de Hilbert é reconhecidamente a melhor técnica para a retirada da envoltória do sinal, pois independe da frequência e da fase do sinal de entrada, não necessitando que este seja constante ao longo do tempo (ADLER, 2004).

Após a aplicação da transformada de Hilbert no sinal de entrada é obtido um novo sinal, conhecido como tomograma, conforme figura 11b (KYOTOKU, 2006). A seguir, este tomograma é convertido em escala de tons de cinza, em que o maior valor corresponde ao branco e o menor, ao preto. Pode-se também exibí-los em falsa escala de cor, atribuindo cores “quentes” (vermelho e amarelo) para sinais com maior intensidade e cores “frias” (azul e verde) para baixas intensidades. Na figura 11c o sinal é representado em escala de tons de cinza.

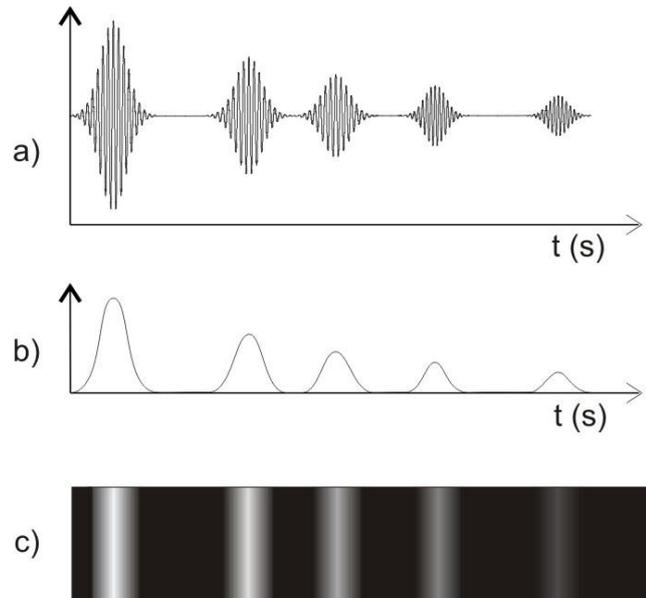


Figura 11 - a) Interferograma obtido a partir de uma varredura axial (*A-scan*) em uma amostra com múltiplas camadas; b) Tomograma obtido para o sinal anterior através da transformada de Hilbert; c) Conversão do tomograma em uma imagem unidimensional em escala de tons de cinza.

À medida que a luz penetra na amostra, parte dela é absorvida ou espalhada em diferentes direções, não sendo refletida ao braço de amostra. Desta forma, a imagem perde seu contraste em função da profundidade.

Este processamento dos sinais é realizado a cada varredura do braço de referência. Por fim, as imagens unidimensionais vizinhas são combinadas e uma imagem bidimensional é construída. Múltiplas imagens bidimensionais podem ser combinadas para a formação de uma imagem tridimensional, em um processo análogo. Esta imagem é normalizada, de forma que a maior amplitude do sinal corresponderá ao branco, enquanto o menor valor de sinal, ao preto.

2.3. REDES DE BRAGG EM FIBRA COMO ELEMENTOS SENSORES

Os sensores baseados em redes de Bragg em fibra ótica possuem vantagens distintas quando comparados aos sensores eletrônicos convencionais: inerente às fibras óticas, possuem imunidade eletromagnética, permitem multiplexação, sensoriamento distribuído ou quase-distribuído, têm dimensões reduzidas e podem ser empregados a quilômetros de distância entre o ponto monitorado e o sistema de aquisição dos sinais sem perda da informação.

A fibra ótica é uma estrutura formada basicamente por um núcleo e uma casca, em que o índice de refração do núcleo é maior que o da casca. Uma vez inserida no núcleo da fibra ótica, o princípio da reflexão interna total faz com que a luz viaje até a outra extremidade com baixas perdas, permitindo enlaces óticos de dezenas de quilômetros sem a perda significativa do sinal ou necessidade de amplificação.

Quando a fibra ótica é exposta à radiação de alta energia (ultravioleta, raios-x, por exemplo) é gerado um defeito que muda algumas propriedades do local irradiado, dentre elas, o índice de refração. Uma rede de Bragg é uma modulação periódica induzida no índice de refração do núcleo da fibra ótica, capaz de refletir uma faixa do espectro de luz incidido na estrutura, em torno do comprimento de onda que satisfaz a condição de Bragg, dada por:

$$\lambda_B = 2n_{eff}\Lambda \quad (32)$$

em que λ_B é chamado comprimento de ressonância ou comprimento de onda de Bragg, n_{eff} o índice de refração efetivo do modo propagante e Λ é o período da modulação de índice produzida no núcleo da fibra ótica (OTHONOS e KALLI, 1999). A figura 12 ilustra o princípio de funcionamento da rede de Bragg, em que uma fonte de luz branca propagando dentro da fibra ótica tem parte do seu espectro refletido ao encontrar a modulação do índice de refração.

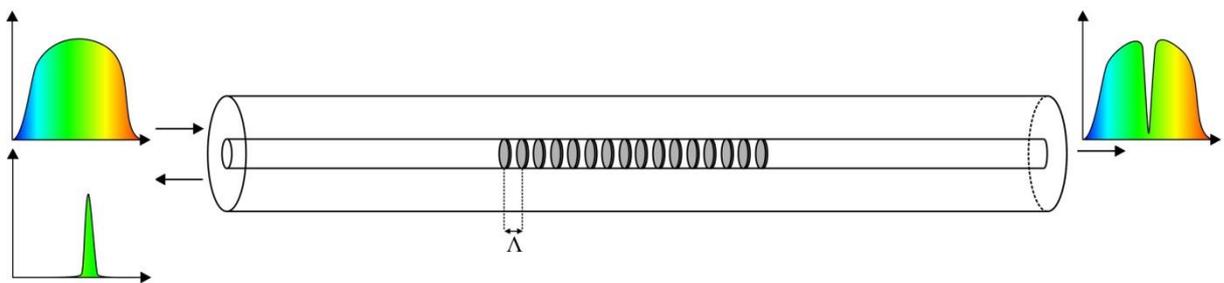


Figura 12 - Esquema do princípio de funcionamento de uma rede de Bragg, evidenciando a modulação do índice do núcleo e a faixa do espectro refletida pela rede, cujo comprimento de onda central é dado por λ_B .

O comprimento de onda de Bragg tem dependência com variações de temperatura e deformação externas. A dependência do comprimento de onda central é dada pela equação 33:

$$\Delta\lambda_B = 2 \left(\Lambda \frac{\partial n_{eff}}{\partial l} + n_{eff} \frac{\partial \Lambda}{\partial l} \right) \Delta l + 2 \left(\Lambda \frac{\partial n_{eff}}{\partial T} + n_{eff} \frac{\partial \Lambda}{\partial T} \right) \Delta T \quad (33)$$

em que l é o comprimento total da rede e T é a temperatura. O primeiro termo, $\frac{\partial n_{eff}}{\partial l}$, reflete a dependência do índice de refração efetivo com a variação do comprimento da mesma, a chamada componente elasto-ótica. A componente $\frac{\partial n_{eff}}{\partial T}$ está relacionada com as propriedades termo-óticas da fibra. As duas outras componentes, $\frac{\partial \Lambda}{\partial l}$ e $\frac{\partial \Lambda}{\partial T}$, refletem a dependência do período da rede com a variação do comprimento da rede e com a temperatura (OTHONOS e KALLI, 1999). Assim, a equação 33 reflete a dependência do comprimento de onda de Bragg com a soma das deformações mecânicas e térmicas que ocorrem na rede. Em algumas configurações de sensores, essa sensibilidade cruzada é benéfica, uma vez que apenas um transdutor é utilizado na determinação de duas grandezas físicas diferentes. Em outras, essa dupla sensibilidade é prejudicial, porém pode ser contornada, por exemplo, pelo uso de outro transdutor no mesmo enlace ótico que sofra variação de apenas uma variável, servindo como referência para desacoplar os termos da equação 33.

Tipicamente, são observadas alterações de 10 pm/°C para variações de temperatura e da ordem 1 pm/με para deformações mecânicas em fibras óticas monomodo. Acréscimos de temperatura e/ou estiramentos mecânicos tendem a deslocar o comprimento de onda de Bragg para maiores valores, enquanto resfriamento e/ou contração produzem o efeito contrário.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

Os trabalhos de análise foram realizados por um sensor heterogêneo, visando a medição de diversos parâmetros físicos associados ao processo de secagem ou cura das amostras estudadas. Fazem parte deste sensor o tomógrafo por coerência ótica, que tem o objetivo de quantificar variações de espessura e índice de refração da amostra em teste, um sistema com transdutores em redes de Bragg, responsável pela quantificação de deformações longitudinais que ocorrem na amostra e pela monitoração da temperatura dentro e em torno da amostra, um sensor eletrônico para a detecção da umidade relativa e temperatura ambiente (SHT75), com exatidão de $\pm 1,8\%$ para a umidade relativa entre 10% e 90%, e $\pm 0,3$ °C para a temperatura em torno de 25°C. Por último, uma balança analítica (Shimatzu AUX-220D resolução = 0,01 mg) foi utilizada para determinar o perfil de variação da massa da amostra. Este padrão foi assumido como válido para todos os ensaios subsequentes utilizando o mesmo material, dispensando novas aferições.

As curvas de resposta das redes de Bragg para temperatura e deformação longitudinais foram previamente determinadas, resultando em sensibilidades de 9,8 pm/°C e 0,95 pm/ $\mu\epsilon$ (OLIVEIRA, 2013). O diagrama dos constituintes deste sistema de sensoriamento é exibido de forma simplificada na figura 13. Para manter todo o conjunto com temperatura controlada, o ar condicionado presente na sala foi regulado para manter 25 °C de forma automática, independentemente da temperatura externa. A bancada onde o sistema está instalado é protegida por paredes de plástico transparente, para minimizar a influência de correntes de ar e variações de temperatura e umidade.

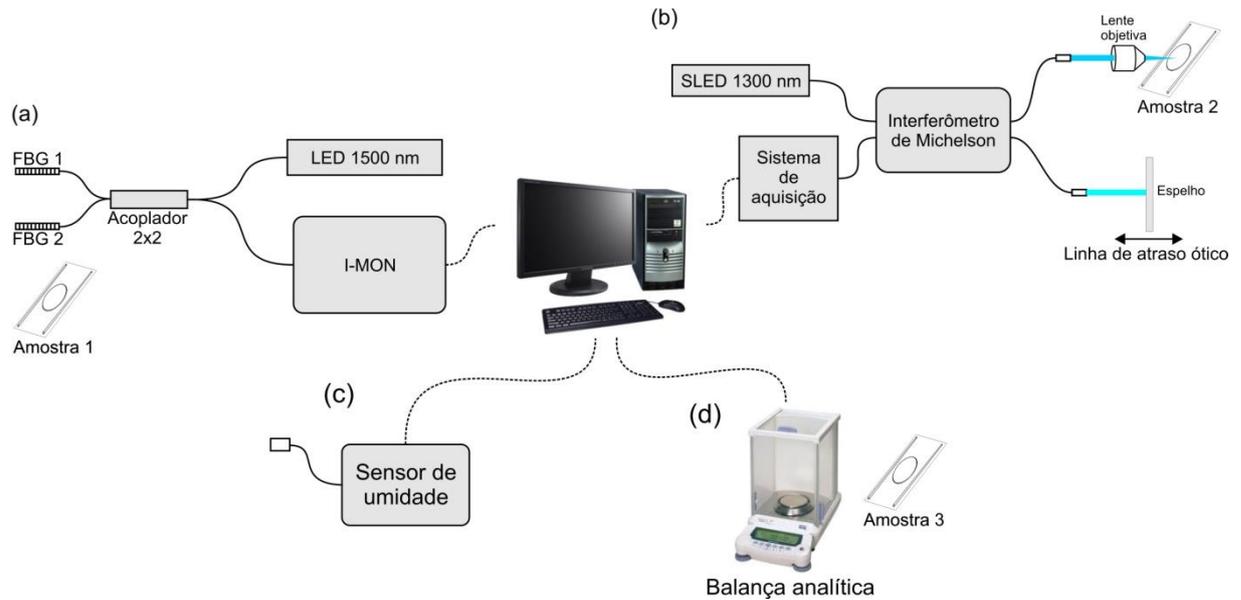


Figura 13 - Diagrama mostrando os componentes do sensor heterogêneo: (a) Sensor à rede de Bragg e sistema de interrogação, (b) tomógrafo por coerência ótica, (c) sensor eletrônico de umidade e temperatura e (d) balança analítica.

O sistema tomográfico utilizado nos ensaios, mostrado na figura 14 (SACCON, 2010), é composto por um LED superluminescente centrado em 1300 nm com largura espectral de 40 nm, produzindo resolução axial de aproximadamente 20 μm . A resolução transversal, determinada por condições de focalização do feixe no braço de amostra (número 1 na figura 14), é de aproximadamente 35 μm . A linha de atraso ótico do braço de referência é composta por um motor linear (número 2 na figura 14) com velocidade máxima de 2,5 mm/s, produzindo uma imagem bidimensional a cada 5 minutos para uma aquisição com 3 mm de profundidade e 50 varreduras laterais adjacentes.

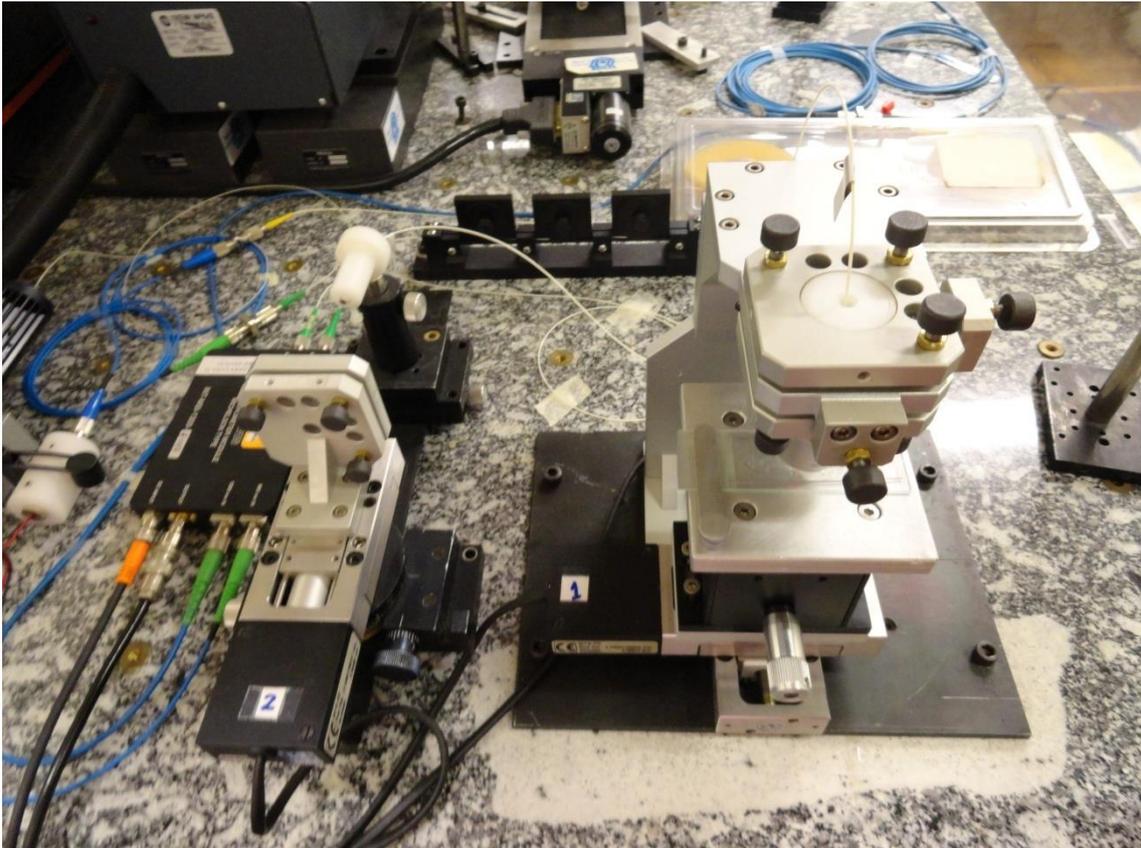


Figura 14 - Imagem do sistema tomográfico montado no laboratório (SACCON, 2010).

3.1. TINTA E VERNIZ ACRÍLICO

O desenvolvimento da metodologia relativa à tomografia por coerência ótica deu-se em duas etapas: na primeira, iniciada com a análise de tinta acrílica comercial, as aquisições de imagens bidimensionais ocorreram em períodos de duas e seis horas, visto que o fabricante informava que o produto estava seco ao toque após duas horas. No tempo restante estimava-se que não haveria reações dentro do material. Todavia, verificou-se que mesmo após 4 horas passadas do período de secagem estipulado eram detectadas variações, sobretudo deformações longitudinais detectadas pelo sensor ótico (FBG) presente no filme. Desta forma, na segunda etapa dos experimentos as aquisições estenderam-se por períodos de 24 horas consecutivas, visando abranger todo o processo de secagem. As amostras utilizadas foram tinta acrílica e verniz acrílico comercial.

Segundo seu rótulo, a tinta era composta por resina à base de dispersão aquosa de polímeros acrílicos e vinílicos, pigmentos, cargas inertes, glicóis e tensoativos etoxilados e carboxilados, agentes bactericidas e fungicidas, enquanto o

verniz acrílico comercial exibida em seu rótulo a composição de apenas resina acrílica, aditivos e água.

A deposição dos filmes poliméricos foi realizada sobre uma lâmina de microscópio de vidro previamente limpa com álcool isopropílico e seca ao ar, sobre a qual dois guias metálicos cilíndricos foram posicionados nas extremidades laterais, e o material depositado em seu centro. Estes guias metálicos tiveram a função de delimitar a espessura do filme, no momento em que uma espátula foi utilizada para espalhar o material, deixando-o com uma espessura inicial de aproximadamente 500 μm , conforme ilustração mostrada na figura 15. O substrato de vidro foi escolhido uma vez que este não adere às amostras utilizadas, permitindo a livre mobilidade do filme durante a secagem e cura. Este processo foi realizado de forma idêntica para as amostras utilizadas na tomografia, aferida na balança e caracterizada em função de suas deformações internas e temperatura pelas redes de Bragg. As FBGs eram posicionadas antes da aplicação do filme. Com diâmetro de 125 μm , a fibra foi totalmente recoberta no início do processo de secagem e permaneceu recoberta ao final, mesmo com a redução substancial da espessura da amostra ao longo do processo de secagem. A figura 16 exibe a montagem experimental utilizada para as redes de Bragg.

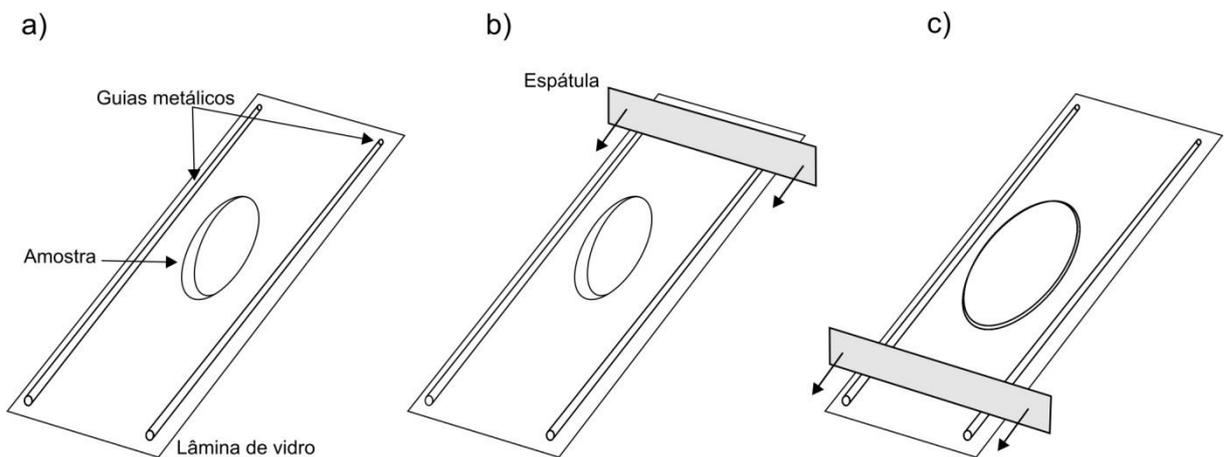


Figura 15 - Aplicação da amostra na lâmina de vidro com espessura controlada.

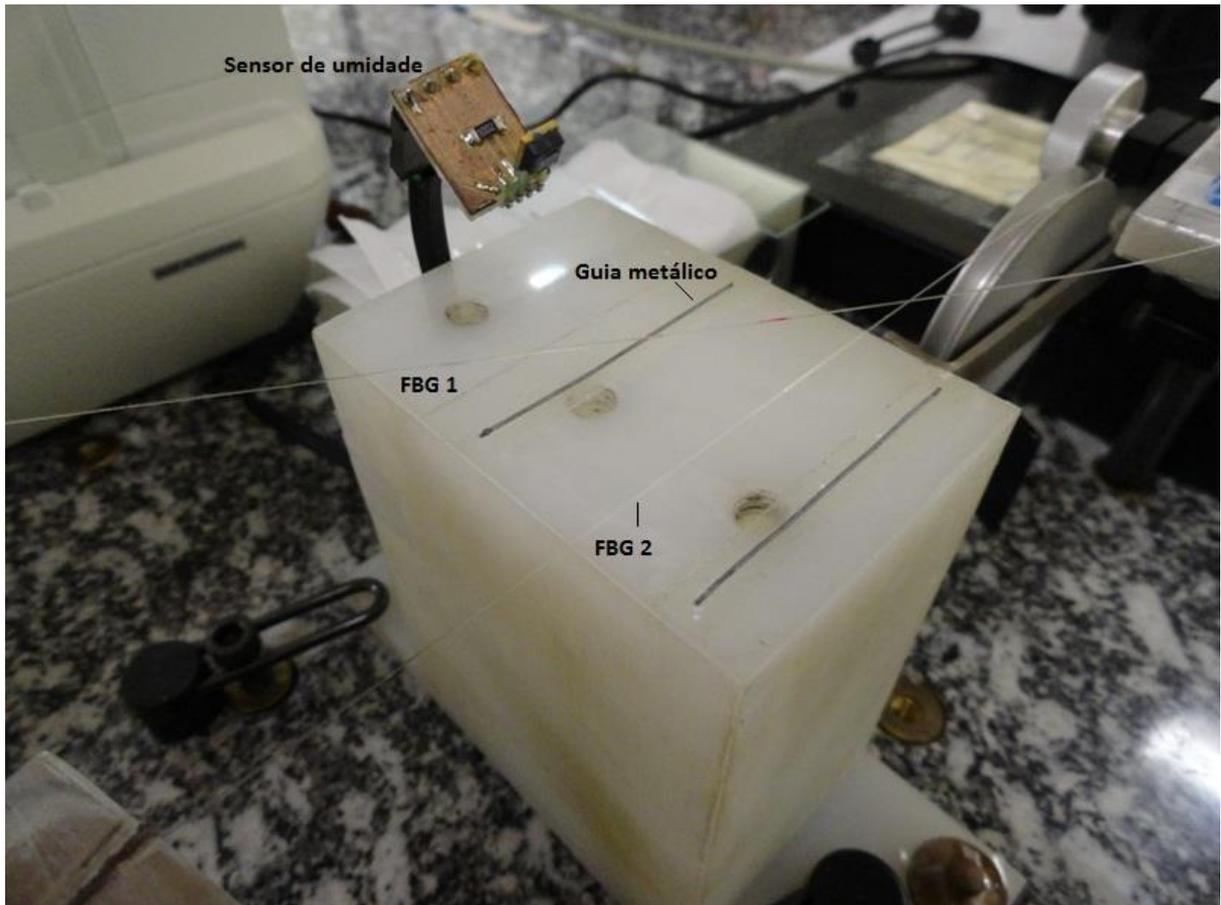


Figura 16 - Imagem do sistema de caracterização por sensores à rede de Bragg.

À FBG 2 foi ligada uma massa de 5 gramas, fornecendo tensão mecânica inicial constante. A FBG 1, posicionada cerca de 1 cm acima do filme, foi utilizada para detectar variações de temperatura, permitindo o desacoplamento entre a temperatura e deformação mecânica devido à sensibilidade cruzada da rede de Bragg. Por último, o sensor eletrônico mensurou a umidade relativa próxima à amostra, caracterizando o ambiente em que esta estava submetida. Embora a utilização do sensor SHT75 fosse primariamente para monitorar variações de umidade, o sensor de temperatura interno permitiu medir oscilações da temperatura paralelamente à rede de Bragg, fornecendo, inclusive, um parâmetro para comparação.

Na figura 17 é mostrada uma imagem do braço de amostra do tomógrafo, contendo um filme de verniz. O ponto vermelho, indicado pela flecha, sinaliza o local amostrado no momento, obtido a partir de um laser de diodo auxiliar. Este laser não interfere no sinal adquirido e como a amostra é movimentada constantemente para a

aquisição dos sucessivos tomogramas, sua contribuição para a secagem da tinta pode ser desprezada.

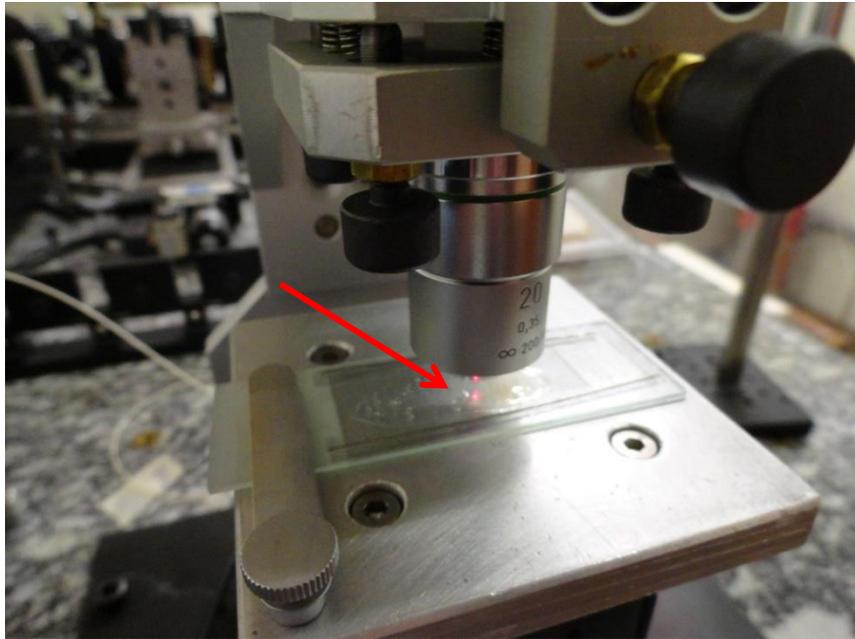


Figura 17 - Detalhe do braço de amostra do tomógrafo, onde pode ser visualizada uma amostra de verniz em teste.

Para determinar a espessura da amostra durante o processo de secagem, foi realizada uma aquisição de dados via OCT antes e após a deposição do filme, identificando as posições temporais dos centros dos padrões de interferência das interfaces dentro do tomograma, conforme figura 18. As medidas foram realizadas próximo ao centro da amostra, para evitar efeitos de bordas.

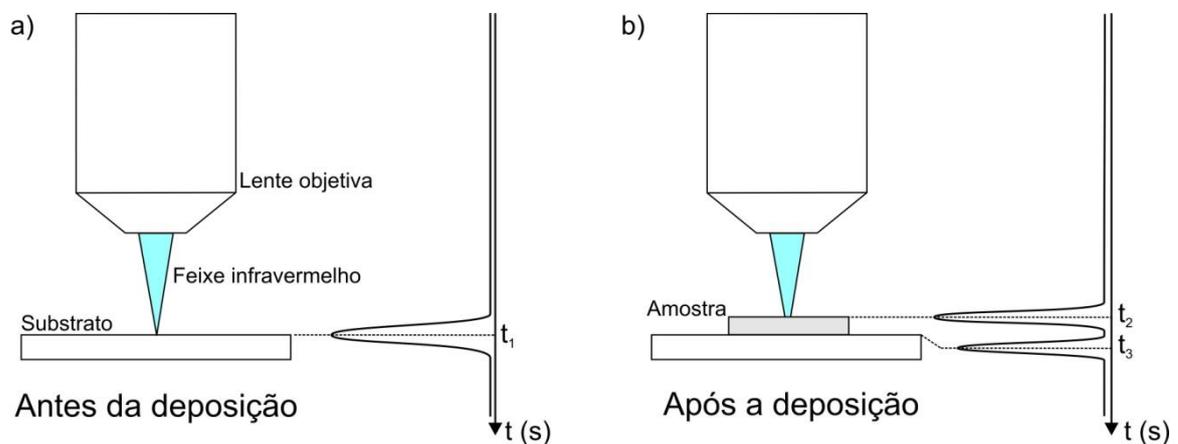


Figura 18 - Metodologia para obtenção da espessura e do índice de refração da amostra em teste: a) Aquisição antes da deposição do filme, identificando a primeira interface da lâmina; b) aquisição após a deposição.

A espessura pode ser determinada pela diferença temporal entre a primeira interface da lâmina de vidro sem a amostra – no tomograma da figura 18 a posição central do padrão de interferência é marcada como t_1 - e a posição central do padrão de interferência obtido pela detecção da interface superior da amostra - marcada como t_2 - multiplicada pela velocidade de varredura do braço de referência v , conforme equação abaixo:

$$d = v(t_2 - t_1) \pm \sigma_d \quad (34)$$

Devido ao fato da luz viajar no espaço livre até a detecção das primeiras interfaces, o caminho ótico percorrido por ela é igual ao caminho geométrico, sem necessidade de conversão, assumindo que o valor para o índice de refração do ar é unitário. O termo σ_d representa a incerteza no valor da espessura medida, em que são consideradas as incertezas sistemáticas residuais (σ_{dr}) e estatísticas (σ_{dm}).

$$\sigma_d^2 = \sigma_{dr}^2 + \sigma_{dm}^2 \quad (35)$$

O primeiro termo da equação acima é obtido a partir da propagação de incertezas associadas às variáveis da equação 34:

$$\sigma_{dr}^2 = \left(\frac{\partial d}{\partial v}\right)^2 \sigma_v^2 + \left(\frac{\partial d}{\partial t_2}\right)^2 \sigma_{t_2}^2 + \left(\frac{\partial d}{\partial t_1}\right)^2 \sigma_{t_1}^2 \quad (36)$$

A incerteza σ_v é devida à velocidade do motor do braço de referência do interferômetro. Através de software fornecido pelo fabricante, a valor real aferido para a velocidade, quando esta foi programada a 1 mm/s, foi de $1,0011 \pm 0,0009$ mm/s. As incertezas σ_{t_1} e σ_{t_2} são provenientes do erro na determinação da posição central da gaussiana, determinado pela ferramenta matemática utilizada, e pela incerteza na medição de tempo pelo equipamento de aquisição. Todavia, como a segunda dessas incertezas é cerca de quatro ordens de grandeza menor que a primeira, foi desconsiderada.

O segundo termo da equação 35 é obtido realizando-se uma medida diversas vezes, o que pode ser feito antes da deposição da amostra ou após sua secagem completa. A análise das incertezas estatísticas mostrou um desvio menor que 0,3%.

O índice de refração médio dentro do filme é obtido pela identificação das posições temporais da segunda interface do filme (amostra/substrato), t_3 , e a primeira (ar/amostra), t_2 , segundo a equação:

$$\bar{n} = \frac{v(t_3 - t_2)}{d} \pm \sigma_n \quad (37)$$

O numerador da equação é o caminho ótico percorrido pela luz dentro da amostra, diretamente ligado ao seu índice de refração. Como a técnica empregada não possibilita determinar o índice ponto a ponto faz-se uma média do índice dentro da amostra, indicada por \bar{n} . Na figura 18b o caminho ótico está simbolizado pela linha pontilhada que liga a segunda interface ao tomograma correspondente, criando uma espessura 'aparente' no tomograma maior que a real. Novamente, juntamente ao valor calculado para o índice de refração tem-se uma incerteza associada, σ_n , derivada de forma análoga à incerteza da espessura, em que são consideradas as incertezas sistemáticas residuais e estatísticas ($\sigma_n^2 = \sigma_{nr}^2 + \sigma_{nm}^2$).

$$\sigma_{nr}^2 = \left(\frac{\partial n}{\partial v}\right)^2 \sigma_v^2 + \left(\frac{\partial n}{\partial t_3}\right)^2 \sigma_{t_3}^2 + \left(\frac{\partial n}{\partial t_2}\right)^2 \sigma_{t_2}^2 + \left(\frac{\partial n}{\partial d}\right)^2 \sigma_d^2 \quad (38)$$

As amostras foram caracterizadas com profundidade em prioridade em uma área transversal de 10 mm de largura x 3 mm de profundidade, em passos de 0,2 mm, totalizando 50 varreduras laterais. Devido à limitada velocidade de deslocamento do motor do braço de referência, uma imagem bidimensional era produzida a cada 5 minutos, quando a aquisição era reiniciada a partir do primeiro ponto. Este ciclo era repetido ininterruptamente durante todo o ensaio.

3.2. RESINA ODONTOLÓGICA

Na análise do processo de cura de resinas odontológicas foi utilizado o cimento resinoso com cura dual (química e luminosa), indicado para restaurações e união de pinos metálicos ou cerâmicos a próteses dentárias. A resina é fornecida em uma seringa de corpo duplo, contendo pasta base e pasta catalisadora, que realiza a dosagem na proporção 1:1. A pasta base é composta, segundo seu manual, por monômeros metacrílicos, como TEGDMA e Bis-EMA, canforoquinona, co iniciadores, micropartículas de vidro de bário-alumino-silicatos, nanopartículas de dióxido de silício, pigmentos inorgânicos e conservantes. A composição básica descrita para a pasta catalisadora é dada por monômeros metacrílicos, peróxido de dibenzoila, estabilizantes, micropartículas de vidro de bário-alumino-silicatos. A mistura da pasta base e catalisadora na proporção 1:1 apresenta aproximadamente 67% da carga em peso.

A cura fotoativada sugerida pelo fabricante da resina é de 40 segundos, sem descrição de rampa ou potência da lâmpada fotoativadora. Alternativamente, a cura química é feita em 10 minutos após a mistura da pasta base com o catalizador.

A resina odontológica foi aplicada sobre uma lâmina de vidro, conforme metodologia adotada para a tinta e verniz acrílicos, ilustrada na figura 15. Limitada a uma espessura máxima de 500 μm , as amostras foram analisadas pelo sistema tomográfico e pelas redes de Bragg. A perda de massa não foi significativa para essa amostra, o que fez com que a balança deixasse de ser utilizada durante as caracterizações.

Depois de posicionadas, as amostras eram sujeitas à fotoativação no comprimento de onda azul, por 40 segundos, sendo o fotoativador posicionado à cerca de 10 mm da amostra. O fotopolimerizador utilizado (Dabi Atlante Ultraled) possuía características de potência maior do que 500 mW/cm^2 e comprimento de onda entre 450-480 nm.

Devido ao tempo do processo de fotoativação, o sistema de tomografia foi configurado para adquirir apenas um ponto em torno do centro da amostra, em intervalos de 2 segundos, visto que o tempo demandado para construir uma única imagem (5 minutos) era incompatível com o tempo da cura fotoativada. Os tomogramas obtidos foram analisados para identificar as interfaces e determinar a variação da espessura e do índice de refração, de acordo com as equações 34 a 38.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. TINTA ACRÍLICA

Inicialmente, foram realizados ensaios com tinta acrílica comercial para analisar o comportamento da espessura e do índice de refração durante o processo de secagem. Todavia, devido ao alto espalhamento e absorção para a luz infravermelha pela amostra, somente a interface ar/tinta pode ser visualizada pelo sistema de OCT durante as aquisições. Através da medida prévia da posição temporal da interface do substrato sem o filme, foi possível determinar sua espessura, conforme equação 34. Na figura 19 são visualizados os tomogramas obtidos para as duas interfaces do substrato durante a varredura realizada sem a tinta, enquanto que no seguinte tomograma, obtido após 5 minutos da deposição da tinta, é visualizada somente a primeira interface (ar/tinta), seguida por uma forte atenuação no sinal enquanto este penetra na amostra.

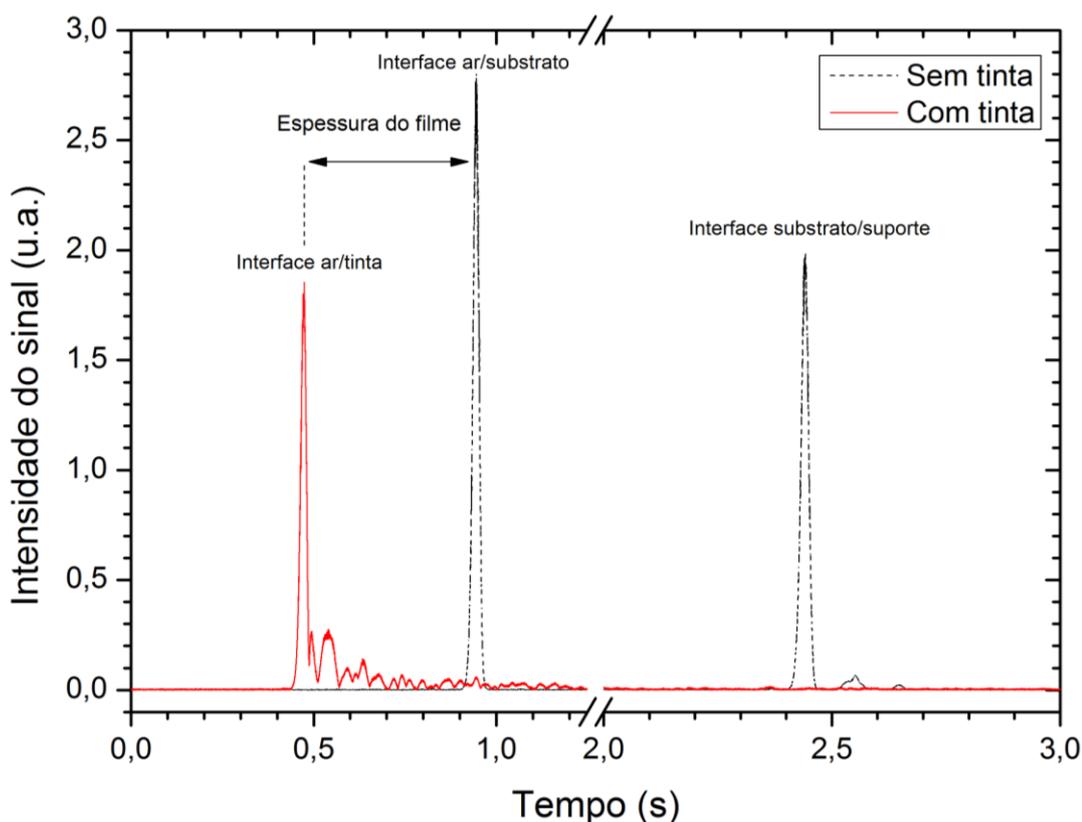


Figura 19 - Tomogramas obtidos antes da deposição do filme e 5 minutos após a deposição da tinta acrílica.

Em outro teste realizado, seguindo a norma NBR 9558, o objetivo foi identificar as etapas de secagem descritas na norma, registrando o tempo decorrido do ensaio. Aos 90 minutos o filme tornou-se seco ao toque, pois não houve transferência de tinta para o dedo. Aos 110 minutos, o toque na superfície da tinta não deixou marcas, identificando-o como livre de pegajosidade. Decorridos 240 minutos da aplicação do filme este passou a ser considerado completamente seco, pois não houve transferência de tinta para a unha ao pressionar a unha do polegar e puxá-la sobre o filme. As etapas descritas como 'endurecida' e 'ao manuseio' não foram identificadas, pois a secagem do filme não é uniforme e determinadas regiões secam com taxa mais rápida do que outras. Assim, enquanto regiões do filme estão livres de pegajosidade, outras ainda não podem ser consideradas secas ao toque, causando uma interpretação inconclusiva do resultado. Como padrão, uma amostra era considerada seca apenas quando toda ela havia alcançado esta condição. Essa diferença na dinâmica da secagem pode ser justificada pela dificuldade experimental em obter um filme com espessura constante, uma vez que a espessura do filme influencia fortemente sua taxa de secagem: filmes mais finos secam em tempos menores do que filmes com maior espessura.

A primeira aquisição de dados com o sistema heterogêneo foi realizada durante 120 minutos, período em que o filme pode ser considerado seco ao toque, segundo informações do fabricante estampadas no rótulo da amostra. Informação confirmada pelos testes realizados segundo a norma NBR 9558.

A figura 20 exhibe o comportamento da espessura do filme de tinta durante o ensaio, em que o eixo vertical é definido como o valor percentual entre a espessura do filme no tempo t em relação à espessura no tempo inicial do ensaio. A redução da espessura da amostra ocorreu majoritariamente durante os primeiros 70 minutos, a uma taxa aproximadamente constante igual a $-0,8\%/min$. Ao final dos 120 minutos, a amostra teve sua espessura reduzida em aproximadamente 54%.

Esta redução ocorreu principalmente pela evaporação do solvente, predominante durante todo o estágio I. Porém, segundo Steward et al. (2010), a evaporação continua a acontecer durante o estágio II em menor taxa, até cessar no estágio III. Como a variação temporal da espessura apresenta somente dois comportamentos identificáveis, um no qual a variação da espessura é rápida e outro em que ela praticamente não ocorre, não foi possível definir os momentos onde

ocorrem as mudanças de estágios previstas. Com isso, são necessários outros parâmetros físicos para determinar seu comportamento.

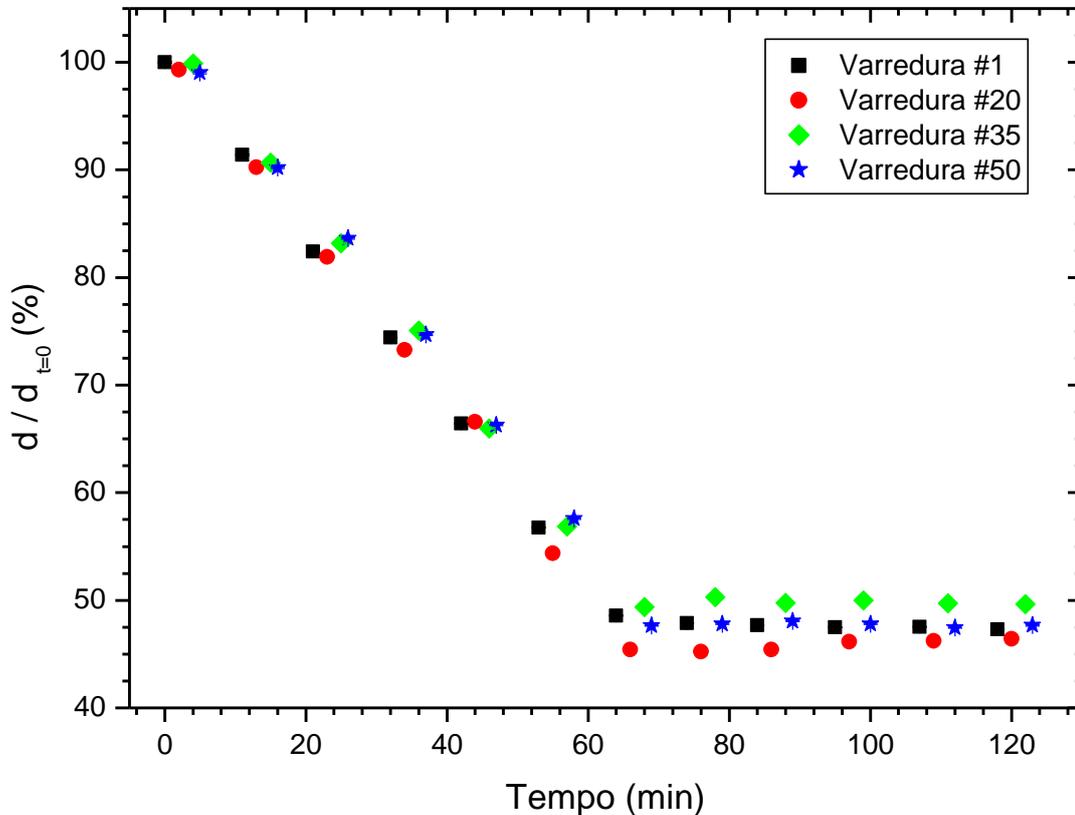


Figura 20 - Espessura do filme de tinta acrílica durante o processo de secagem em relação à espessura inicial. As barras de erros são menores do que o tamanho dos símbolos.

Devido à alta atenuação e espalhamento da luz infravermelha, não foi possível determinar o índice de refração para a tinta em teste, pois a interface tinta/substrato não foi observada nos tomogramas adquiridos.

As figuras 21 e 22 mostram os dados de temperatura e umidade para o sensor eletrônico posicionado próximo a cerca de 2 cm amostra. De acordo com a norma NBR 9558, a temperatura do ensaio deve ser mantida em 25 ± 2 °C, enquanto a umidade deve ser controlada a 55 ± 5 %. A temperatura teve controle realizado pelo condicionador de ar instalado na sala, enquanto a umidade foi apenas monitorada. O ensaio foi iniciado quando este parâmetro alcançava um valor válido segundo a norma. Todavia, o valor medido sofreu influência devido à evaporação do solvente. A perda de massa não foi aferida nestes ensaios, devido à indisponibilidade do equipamento.

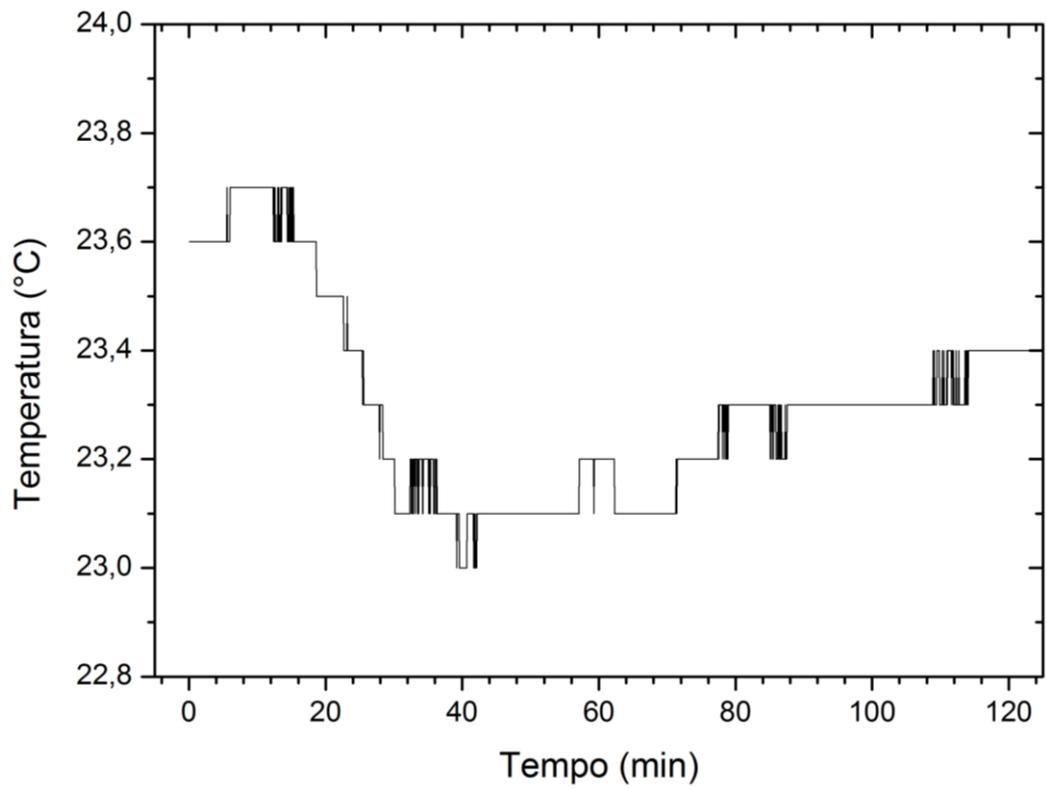


Figura 21 - Variação da temperatura ambiente durante o ensaio, medida pelo sensor eletrônico posicionado 2 cm acima da amostra. A exatidão é igual a $\pm 0,3$ °C.

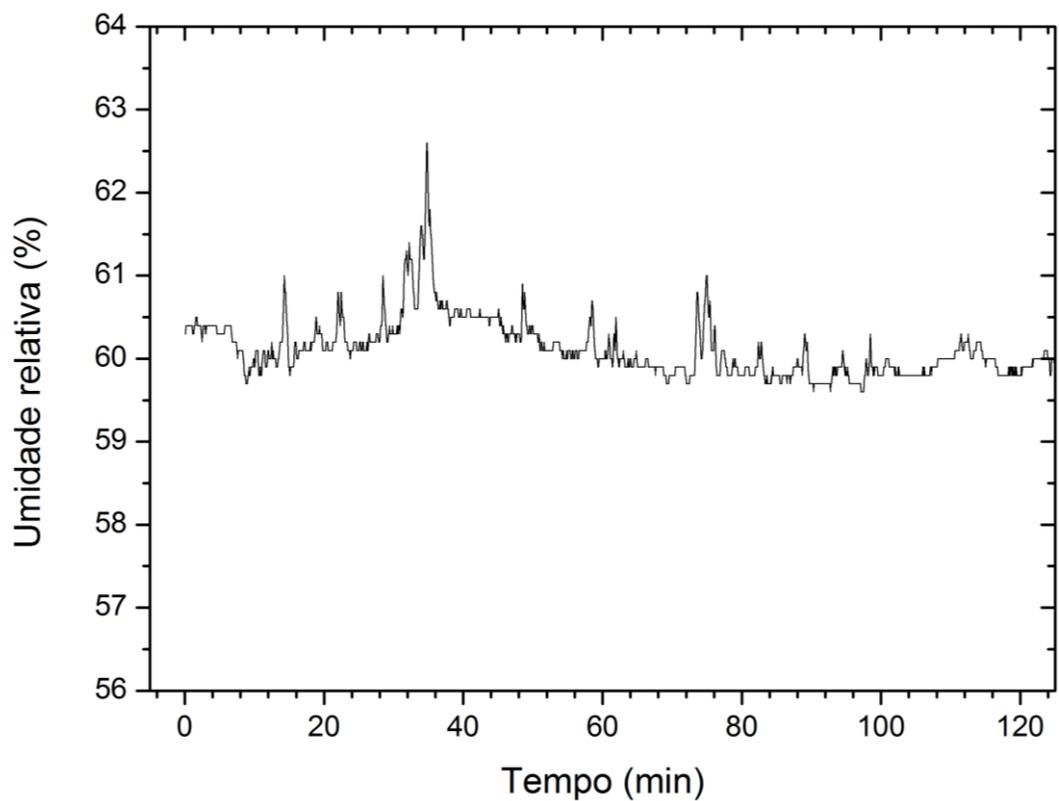


Figura 22 - Umidade relativa externa medida 2 cm acima da amostra. A exatidão é igual a $\pm 1,8\%$.

Por último, a figura 23 exibe o comportamento do comprimento de onda de Bragg, em que o eixo vertical é definido como a diferença do comprimento de onda de Bragg em função do tempo em relação ao seu valor inicial (equação 33).

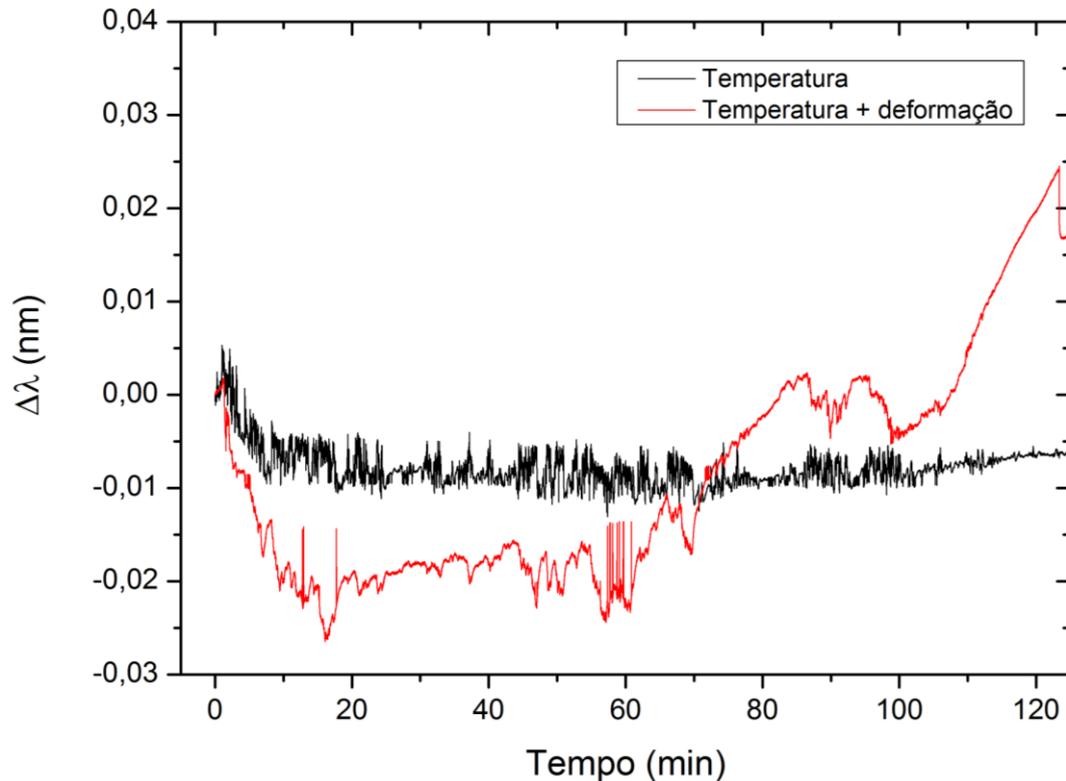


Figura 23 - Variação do comprimento de onda de Bragg para os transdutores de temperatura (FBG1) e temperatura e deformação (FBG2) durante os 120 minutos iniciais.

O primeiro sensor (FBG1), posicionado 1 cm acima da amostra, sofreu influência apenas da temperatura externa, praticamente constante durante o ensaio. A segunda rede de Bragg foi recoberta pelo filme, sendo capaz de medir variações de temperatura e deformação mecânica. A incerteza da temperatura medida com as redes de Bragg é de 0,05 °C, enquanto a incerteza da deformação longitudinal é de 0,5 $\mu\epsilon$. Ao final dos 120 minutos a secagem continuou ocorrendo, pois a contínua deformação do filme (caracterizada por deslocamento para maiores comprimentos de onda) sugere que o tempo do ensaio deve ser prolongado, buscando o ponto em que este comportamento é interrompido. A temperatura manteve-se praticamente constante durante o ensaio, podendo atribuir o comportamento da FBG2 exclusivamente a deformações mecânicas. Todavia, nos instantes iniciais a tinta encontra-se no estado líquido, incapaz de transferir estresse mecânico para o

sensor, mesmo que o filme esteja sofrendo deformações mecânicas. Assim, a pequena variação de temperatura nos 10 minutos iniciais ($\sim -0,1$ °C) sentida pela FBG1 é também sentida pela FBG2, imersa no filme. Conforme o polímero passa do estado líquido para o sólido, as deformações mecânicas são transferidas para o transdutor, que passa a identificá-las.

4.2. VERNIZ ACRÍLICO

Comparada à tinta acrílica, a vantagem de analisar verniz acrílico está em sua transparência à luz visível, que se estende até a região espectral do infravermelho utilizado pelo sistema tomográfico. Isto habilita a visualização das interfaces presentes no interior do filme, permitindo a obtenção do índice de refração médio durante o processo de secagem.

O perfil de variação da massa de duas amostras do verniz pode ser visto na figura 24. A principal parcela da perda de massa do filme ocorre entre 0 e 200 minutos, quando cerca de 60% do seu valor inicial são perdidos. Ao fim das 24 horas, ambas as amostras testadas tiveram sua massa reduzida em 65% do valor inicial, mesmo com valores iniciais distintos, 453,4 mg e 257,9 mg para as medidas 1 e 2, respectivamente.

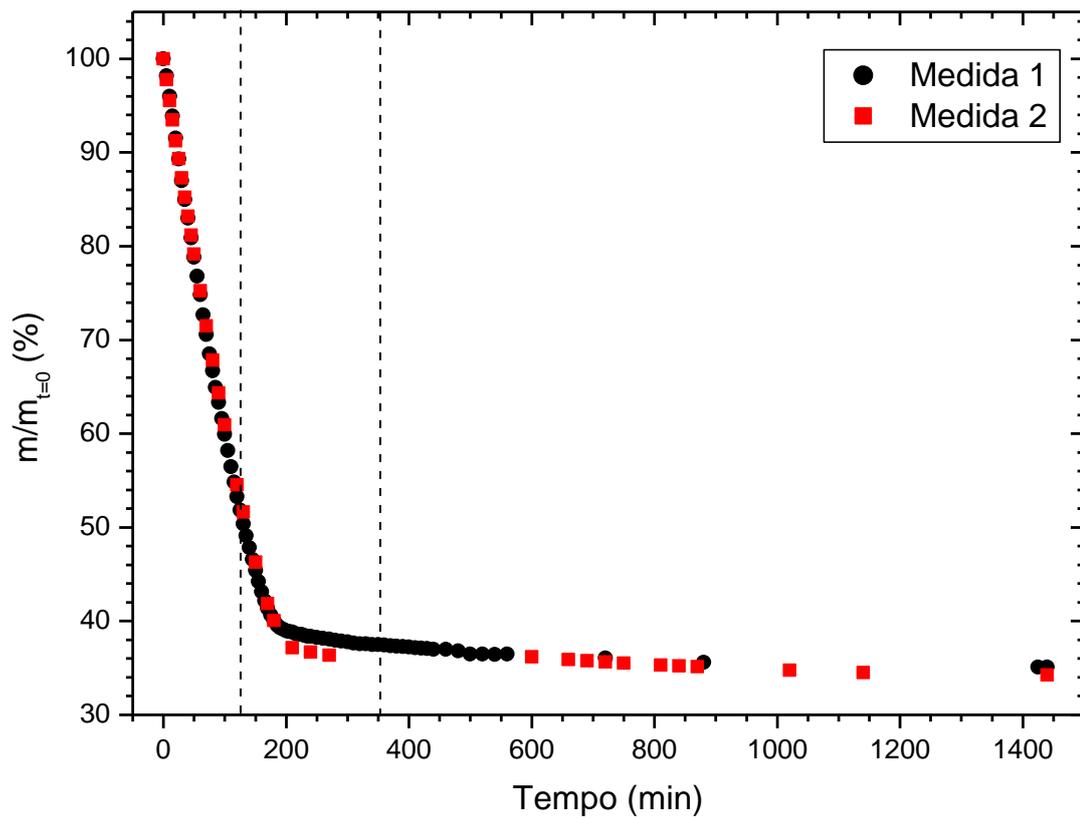


Figura 24 - Comportamento da massa do verniz durante as 24 horas do ensaio (1440 minutos). As barras de erro são menores que o tamanho do ponto utilizado.

Os primeiros ensaios realizados utilizando o verniz repetiram a metodologia aplicada às tintas acrílicas. A figura 25 mostra dois tomogramas obtidos: a aquisição realizada antes da aplicação do filme mostra as interfaces superior e inferior do substrato, necessárias para a quantificação da espessura da amostra, e um dos tomogramas obtidos durante o processo de secagem, evidenciando as interfaces ar/verniz e verniz/substrato, esta última não visualizada durante a análise da tinta acrílica.

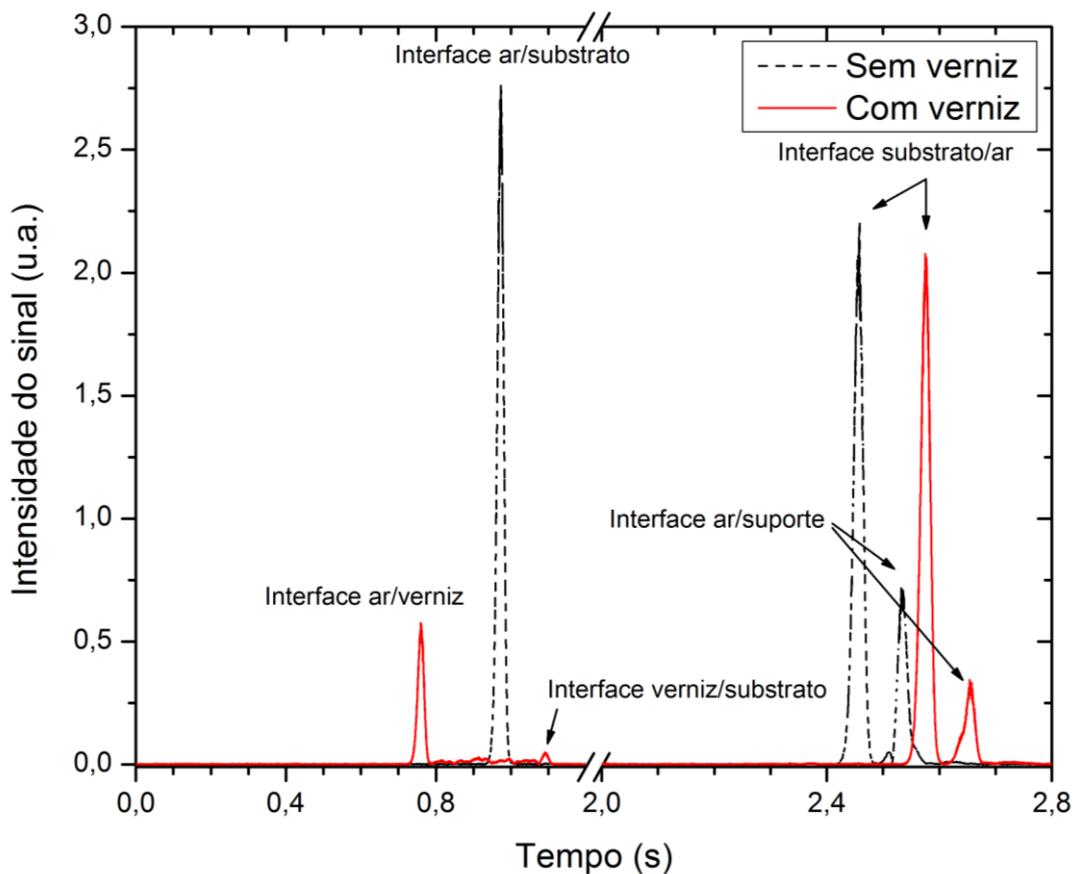


Figura 25 - Tomogramas obtidos antes e 100 minutos depois da deposição do filme de verniz.

A diferença temporal entre as interfaces ar/verniz e verniz/substrato é uma medida do caminho óptico percorrido pela luz dentro da amostra e é proporcional ao seu índice de refração e sua espessura. Assim, após calcular a espessura pela varredura de referência, o cálculo do índice de refração é obtido de forma direta.

A figura 26 mostra a variação da espessura do filme de verniz durante o processo de secagem. Neste ensaio, foram adquiridos dados continuamente durante 180 minutos e um último ponto foi adquirido aos 1120 minutos, com o intuito de identificar se houve uma variação significativa neste intervalo. Este procedimento foi realizado devido à dificuldades experimentais, uma vez que a aquisição de cada ponto era operada manualmente. A espessura alcançou, após 1100 minutos, 36% de seu valor inicial. Nela, são observadas diferentes taxas de redução: a mais acentuada ocorreu desde o início até aproximadamente 100 minutos e apresenta taxa de variação de $-3 \mu\text{m}/\text{min}$ ($-0,5\%/ \text{min}$). Entre 100 e 170 minutos a taxa de variação da espessura se reduziu a um décimo da taxa anterior.

A grande redução na espessura experimentada na primeira etapa é decorrente da evaporação da água, utilizada como veículo na composição do polímero e consequente concentração dos sólidos, condizente com a fase I descrita no trabalho de Steward et al. (2000). O fim desta primeira fase, caracterizada pela redução significativa na taxa de perda de massa, pode ser explicado pela formação de um filme superficial no verniz. A fase II é iniciada a partir deste momento, quando acontece o contato irreversível entre as moléculas que formarão a película sólida. Contudo, a água continua a evaporar neste estágio, porém com menor taxa. Na última região (fase III) ocorre a formação do filme sólido e sua homogeneização.

O índice de refração médio tem comportamento distinto em relação à espessura, conforme a figura 27. Nota-se, entretanto, que as regiões onde a espessura tem sua taxa de variação modificada são regiões com correspondência no comportamento da variação do índice de refração. Novamente, nos 100 primeiros minutos é observada a maior variação do índice de refração, atingindo o valor médio de aproximadamente 1,55 UIR ao final deste período.

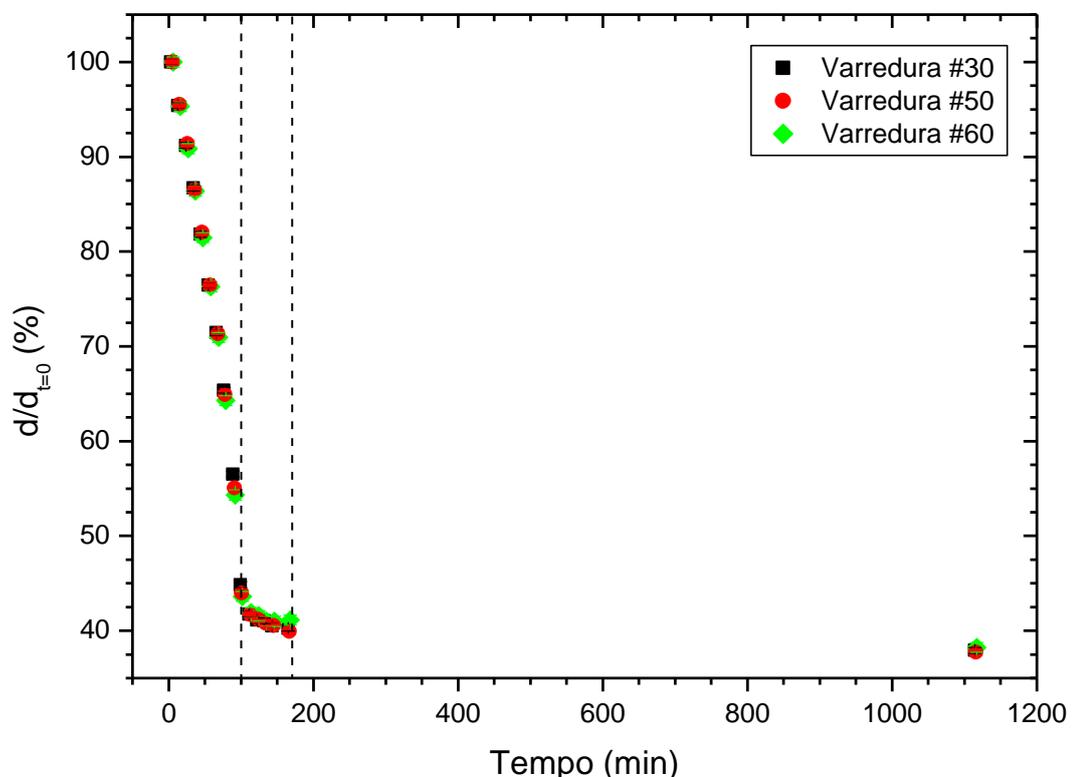


Figura 26 - Variação da espessura do filme de verniz no processo de secagem. As barras de erro são menores que o tamanho do ponto utilizado.

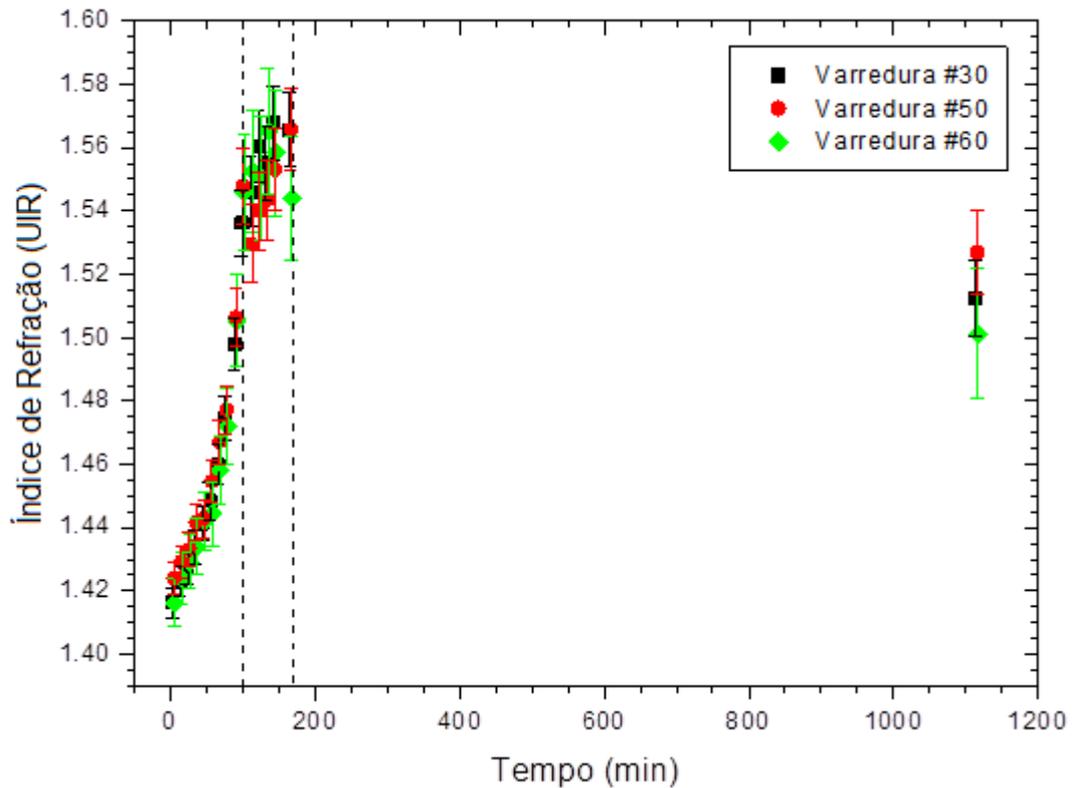


Figura 27 - Comportamento do índice de refração médio do verniz no ensaio.

Os dados de espessura e índice após 200 min não foram adquiridos neste ensaio devido a uma limitação na operação do tomógrafo, impossibilitando uma aquisição iterativa dos dados. Contudo, o ponto coletado em 1100 minutos mostra uma grande mudança do índice em relação ao último valor coletado, motivando novos experimentos para a obtenção de dados neste intervalo.

Estes novos ensaios foram realizados cerca de um mês após o primeiro teste e a aquisição de dados passou a ser feita de forma automatizada, devido à readequação do programa de controle do sistema heterogêneo. Os resultados obtidos para a variação da espessura, razão entre a espessura seca e molhada, índice de refração e deformação mecânica são mostrados nas figuras 28 a 36.

A temperatura dentro da capela de proteção da balança em que foram feitas as medidas ficou em torno de 25 °C, variando de 24,7 a 26,7 °C, enquanto a umidade relativa medida pelo sensor variou entre 47,3 a 56,3 % neste ensaio.

A espessura exibiu novamente duas taxas de variação, porém com valores temporais distintos em relação ao teste anterior: o primeiro estágio abrangeu entre o instante inicial e 125 minutos, novamente com uma taxa de decréscimo de 0,5%/min, seguida por um estágio com duração até 350 minutos, onde a taxa foi de

0,03%/min, inferior à obtida para este estágio no ensaio anterior. Ao final dos 1440 minutos, a espessura da amostra ficou reduzida a aproximadamente 32% de sua espessura inicial, frente aos 36% medidos em 1100 minutos para o teste realizado anteriormente. A incerteza na medida da espessura é de aproximadamente 0,3%, sendo majoritariamente determinada pelo desvio padrão da média na medida da interface t_1 (indicada na figura 18), a qual é utilizada como referência para os cálculos de espessura e índice. Este valor é determinado com base em três medidas realizadas consecutivamente antes da deposição do filme.

O gráfico para o índice de refração (figura 29) exibe as regiões assinaladas no gráfico da espessura, em 125 e 350 minutos. Como no gráfico anterior, são observadas descontinuidades no comportamento da espessura e do índice médio em torno dos intervalos de tempo destacados. Porém, o valor máximo do índice, exibido em 350 minutos é de aproximadamente 1,83 UIR, distante do valor de 1,57 UIR calculado em 170 minutos no ensaio apresentado na figura 27. As varreduras adjacentes resultaram no mesmo valor, dentro da incerteza calculada.

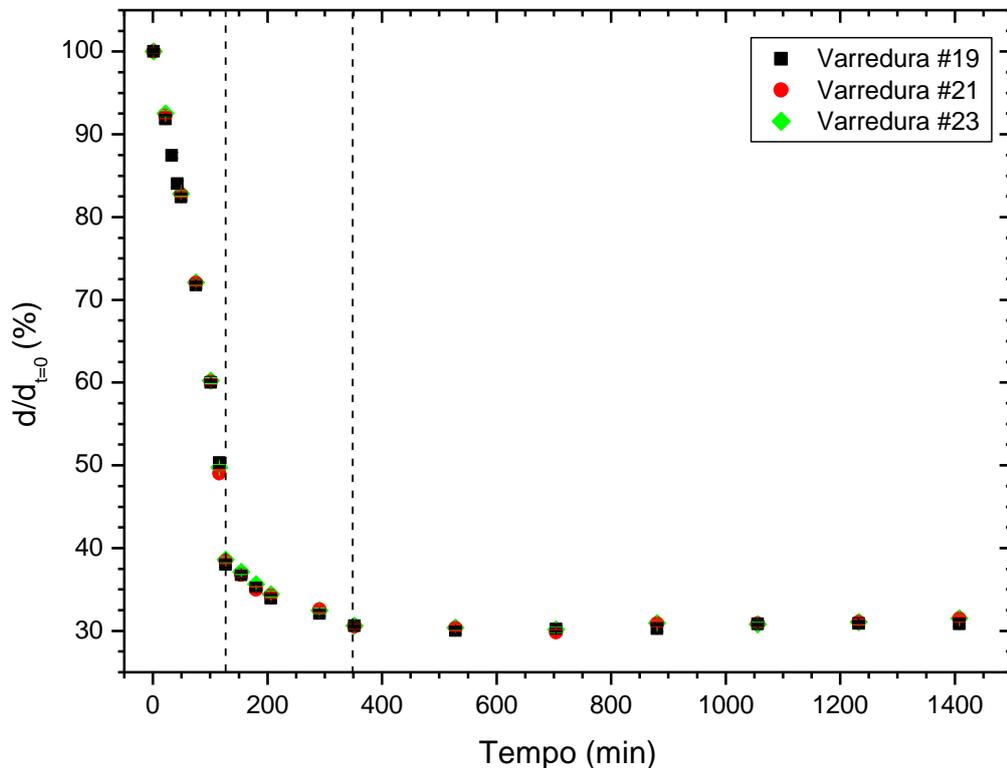


Figura 28 - Comportamento da espessura do filme durante 24 horas. As barras de erro são menores que o tamanho do ponto utilizado.

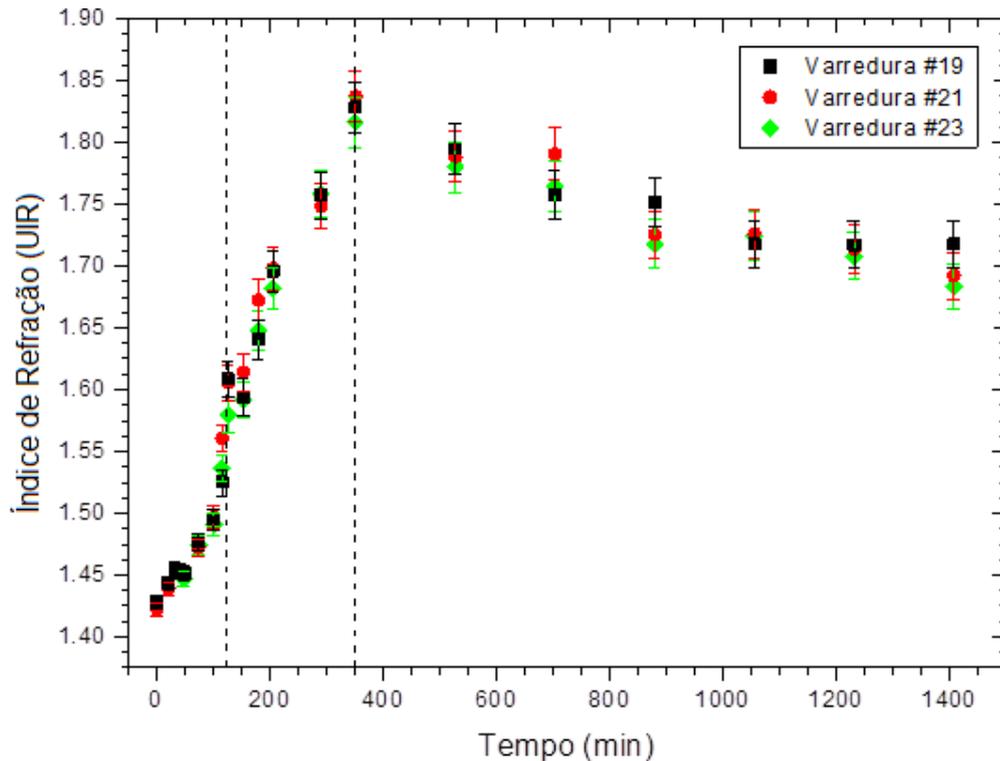


Figura 29 - Comportamento do índice de refração do verniz durante 24 horas. São identificados diferentes comportamentos entre (a) 0 e 100 min, (b) 100 e 150 min, (c) 150 e 360 min e (d) após 360 min.

O índice de refração possui comportamento qualitativo semelhante entre as medidas, porém com significativas discrepâncias entre os valores calculados, principalmente para o máximo valor do índice de refração durante a secagem, que varia entre 1,57 a 1,85 entre diferentes ensaios, conforme figuras 27 e 29. Este comportamento pode ser explicado pelo envelhecimento do verniz e pela difícil reprodutibilidade nas medições. Uma possibilidade desta divergência está na medida da posição de referência (inicial) das interfaces da lâmina de vidro, utilizada em todos os cálculos de espessura e índice de refração. Todas as interfaces são ajustadas de forma manual e a localização, por vezes, tende a ser subjetiva devido à pequena amplitude do padrão de interferência da interface. Outra é decorrente do posicionamento do motor, presente na linha de atraso ótica feita no braço de referência do interferômetro: pequenas flutuações na posição inicial durante as aquisições acarretam em desvios temporais das interfaces e conseqüente mudança do índice médio. Este desvio é visível nas medidas de espessura do filme após sua estabilização, onde, intuitivamente, não deve haver mudanças na espessura, mas são percebidas ligeiras variações em torno do valor médio.

Os efeitos da deformação mecânica relacionados ao processo de secagem são exibidos na figura 30, cujas mudanças no comportamento exibem valores temporais diferentes dos assinalados nos gráficos das figuras 28 e 29. Os efeitos de variação de temperatura, medidos pela FBG1, foram subtraídos daqueles medidos pela FBG2. Assim, a curva reconstruída é associada apenas à deformação mecânica. Os primeiros 80 minutos (não mostrados no gráfico) do processo são caracterizados basicamente pela evaporação da água através da superfície do filme, em que não há a formação de um filme capaz de se ancorar à fibra. A resposta da FBG 2 é associada a soma das variações de temperatura (majoritariamente) e deformação (minoritariamente) que acontecem neste período. Entre 80 e 100 minutos um filme superficial começa a se desenvolver, resultando em um estresse mecânico lateral induzido pela pressão de capilaridade e o desvio de comprimento de onda da figura é associado à expansão lateral do filme. Este tempo marca o início da coalescência. Porém, a evaporação de água continua com uma taxa significativa. A concentração das partículas é estabelecida a partir da superfície superior do filme, alcançando o volume total ao final desta etapa. Neste ensaio a temperatura foi mantida em $(25,0 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$ e a umidade relativa do local variou entre 56 a 60%.

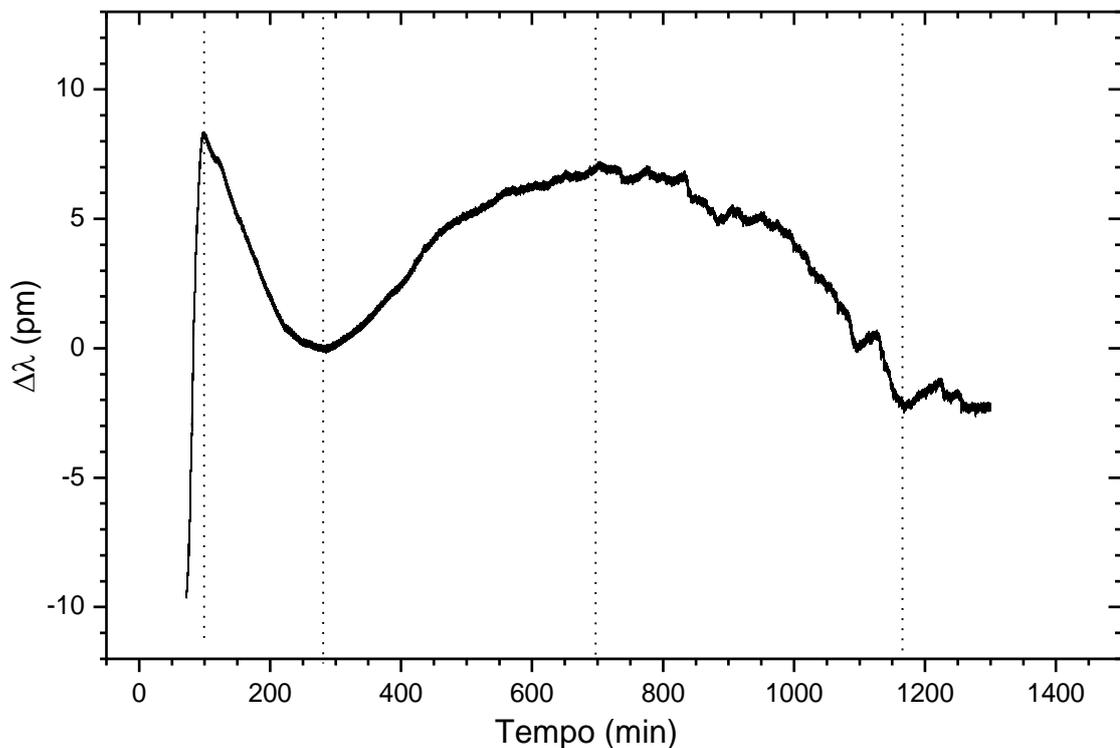


Figura 30 - Variação do comprimento de onda de Bragg, associada com a deformação mecânica ocorrida dentro do verniz durante o período de 24 horas.

Em 100 minutos uma mudança abrupta na deformação mecânica é observada e o filme inicia um processo de contração que dura até 280 minutos. Este efeito é compatível com a diminuição na taxa de evaporação e uma aproximação das partículas mais efetiva.

Embora após 350 minutos nenhuma variação significativa na espessura da amostra seja observada, deformações mecânicas ainda ocorrem, caracterizando dilatação até 700 minutos, seguida por outra contração e a estabilização após 1150 minutos. Estas mudanças mesmo após a estabilização da espessura são indicativas que modificações estruturais ainda estão em curso.

As imagens abaixo foram construídas em escala falsa de cor a partir da união de tomogramas obtidos em varreduras transversais adjacentes, para a secagem do verniz em: (a) 100 min, (b) 200 min e (c) 1300 min.

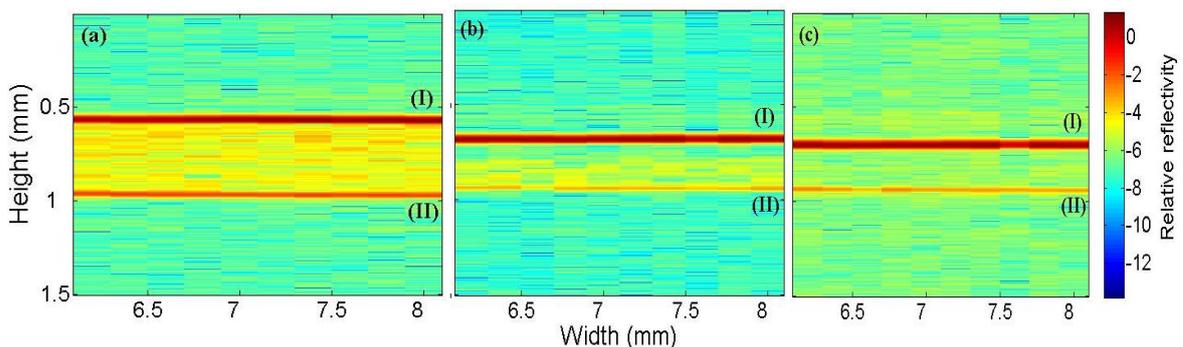


Figura 31 - Imagens de OCT obtidas após a) 100 min, b) 200 min e c) 1300 min.

A interface ar/verniz é simbolizada por (I), enquanto (II) indica a interface verniz/substrato. É visível a redução da espessura durante o processo pela análise das imagens. Na figura 31(a) a amostra não está seca e, com isso, é gerado um sinal a partir das diversas reflexões internas, captadas pelo tomógrafo, correspondendo a inhomogeneidades dentro filme. Estas produzem cores quentes, como o amarelo e vermelho. Nota-se a diferença entre estas cores e a cor utilizada para o espaço livre. Todavia, em (b) é possível visualizar na parte superior da amostra uma região com refletividade diferente da inferior, relacionada à secagem não uniforme do filme, que ocorre a partir da interface com o ar até atingir toda a amostra. Após 1300 minutos toda a amostra está seca, como pode ser visto na

figura 31(c), em que a cor utilizada para a parte interior da amostra é a mesma do espaço livre, onde não há sinal. Deste momento em diante, todo o filme está homogêneo.

A figura 32 mostra um tomograma obtido 350 minutos após a deposição do filme, evidenciando uma faixa após a interface ar/verniz que não reflete o feixe de luz. Esta região é dita seca, pois não apresenta as inhomogeneidades que causam as pequenas diferenças de índice de refração dentro da amostra, responsáveis pela reflexão da luz, de acordo com a lei de Fresnel. Esta reflexão produz o sinal coletado pelo tomógrafo. Na região seguinte, são observadas pequenas reflexões, visíveis até que a amostra esteja completamente seca, momento em que somente as interfaces ar/verniz e verniz/substrato são visíveis.

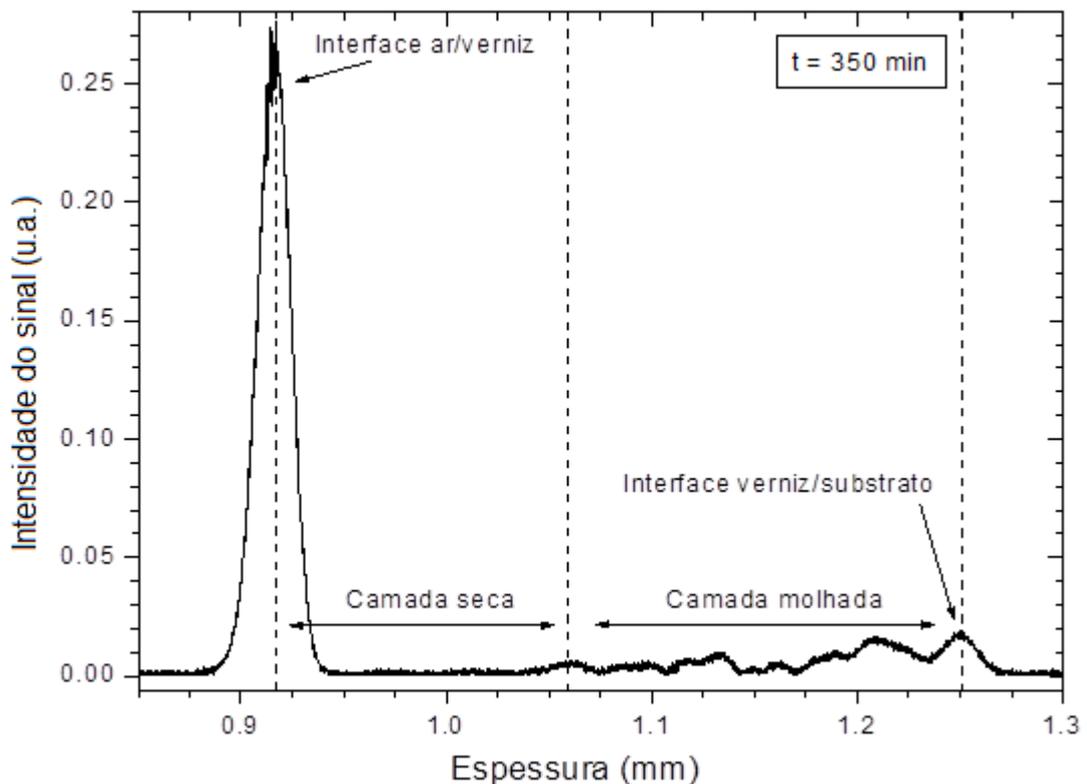


Figura 32 - Tomograma exibindo as diferentes camadas dentro do verniz durante o processo de secagem.

Os ensaios mostrados nas figuras 33 e 34 foram realizados em dois dias consecutivos, cerca de 5 meses após o ensaio inicial. Além do comportamento da espessura e do índice de refração, foi analisado o desenvolvimento da camada seca em função do tempo.

A espessura apresentou redução entre 65 e 70%, compatível com os ensaios anteriores. Entretanto, o valor do índice de refração aumentou durante as 24 horas, em contraste com o aumento até 350 minutos, seguido pela redução até o final do ensaio, visto nos casos anteriores. Se considerada apenas a variação do índice de refração relativa ao valor inicial, ambos os testes resultaram em uma variação de 0,2 UIR ao final de 1440 minutos, com a principal descontinuidade na taxa de variação de índice ocorrendo logo após 100 minutos. Atribui-se esta diferença do comportamento do índice de refração entre os ensaios (antes e após 5 meses) ao envelhecimento do verniz: uma vez aberta a embalagem e retirada parte do produto para ensaios, o novo volume de ar confinado permite que o verniz sofra reações químicas e se comporte de forma diferente após certo tempo. A própria validade do produto (2 anos) pode estar relacionada a esse comportamento distinto.

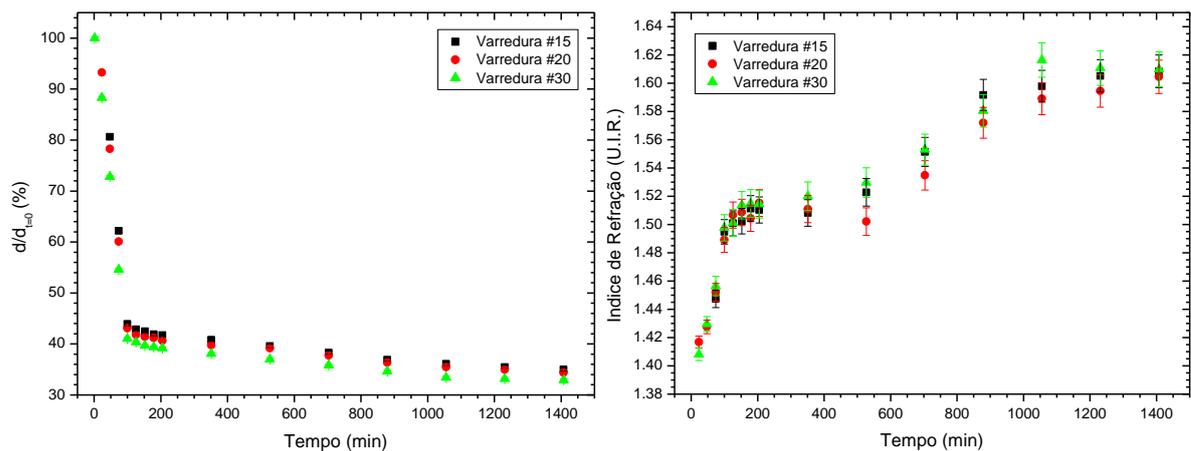


Figura 33 - Comportamento da espessura relativa do verniz e seu índice de refração, com diferentes taxas de variação em 150 e 550 minutos. As barras de erro na figura da esquerda são menores que o tamanho do ponto utilizado.

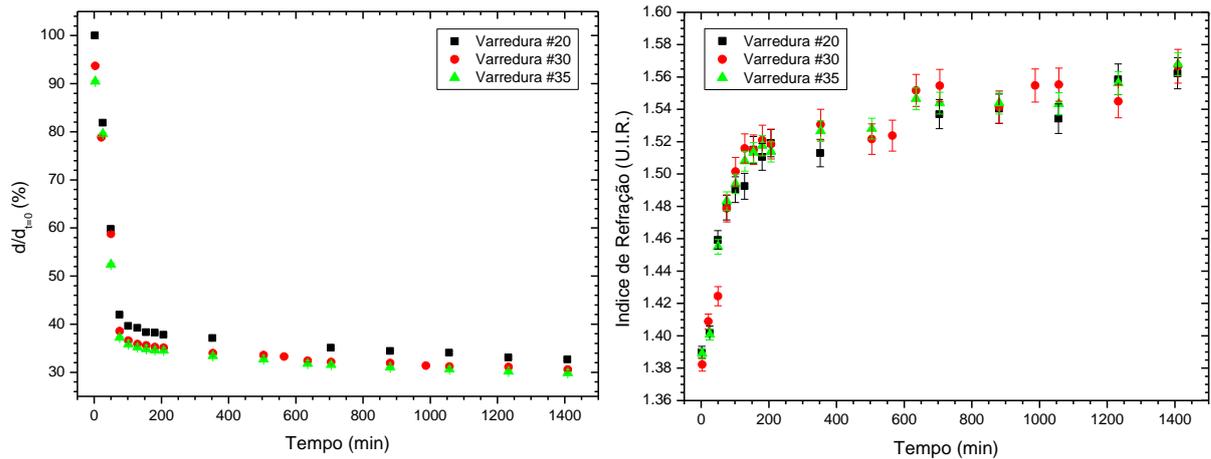


Figura 34 - Variação da espessura relativa e do índice de refração do verniz, em que são identificadas mudanças no comportamento 150 e 550 minutos, como no ensaio da figura 33. As barras de erro na figura da esquerda são menores que o tamanho do ponto utilizado.

Embora haja uma metodologia bem estabelecida, que foi seguida durante todo o período dos ensaios, a baixa reprodutibilidade dos resultados está em fatores como a dificuldade em repetir a área de deposição da amostra, sua espessura inicial, a planicidade da superfície, maximizando o sinal refletido pela interface da amostra.

A camada seca começou a ser perceptível após 100 minutos, quando o tomograma exibiu uma região sem sinal após a interface ar/verniz. A fronteira entre a camada seca e a camada dita molhada teve difícil identificação, principalmente devido à baixa reflexão e, conseqüentemente, um baixo sinal associado à interface. Esta camada exibiu um crescimento linear até 1300 minutos, quando toda a amostra pode ser considerada seca, conforme figuras 31(c), 35 e 36.

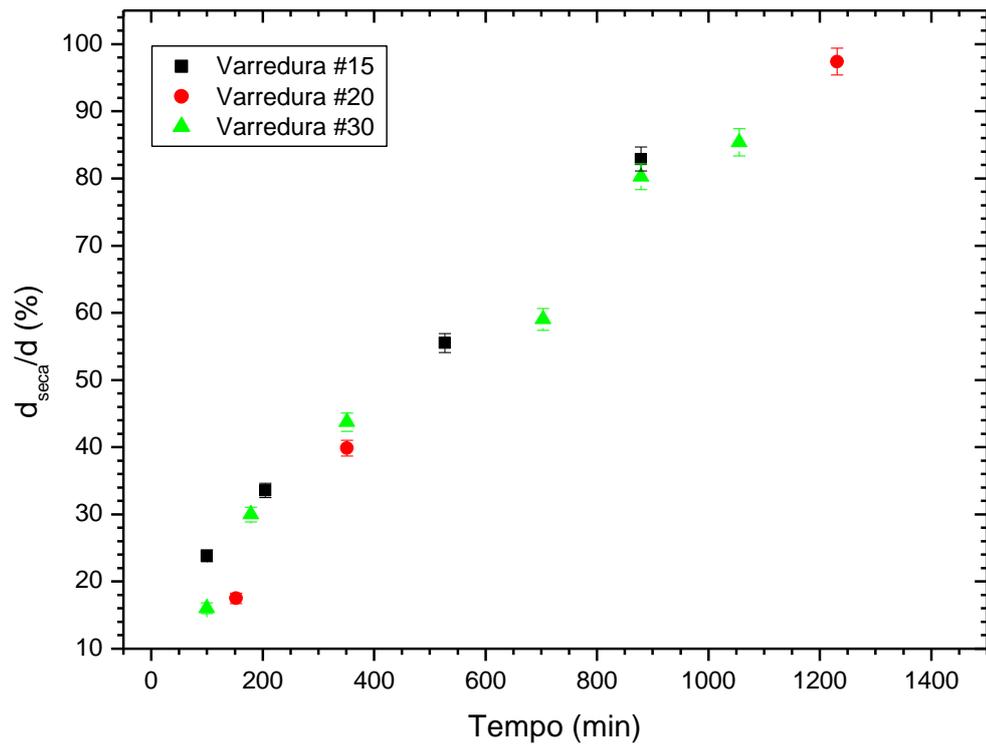


Figura 35 - Comportamento do índice de refração do verniz durante o processo de secagem 5 meses após o ensaio inicial (03/02/2012).

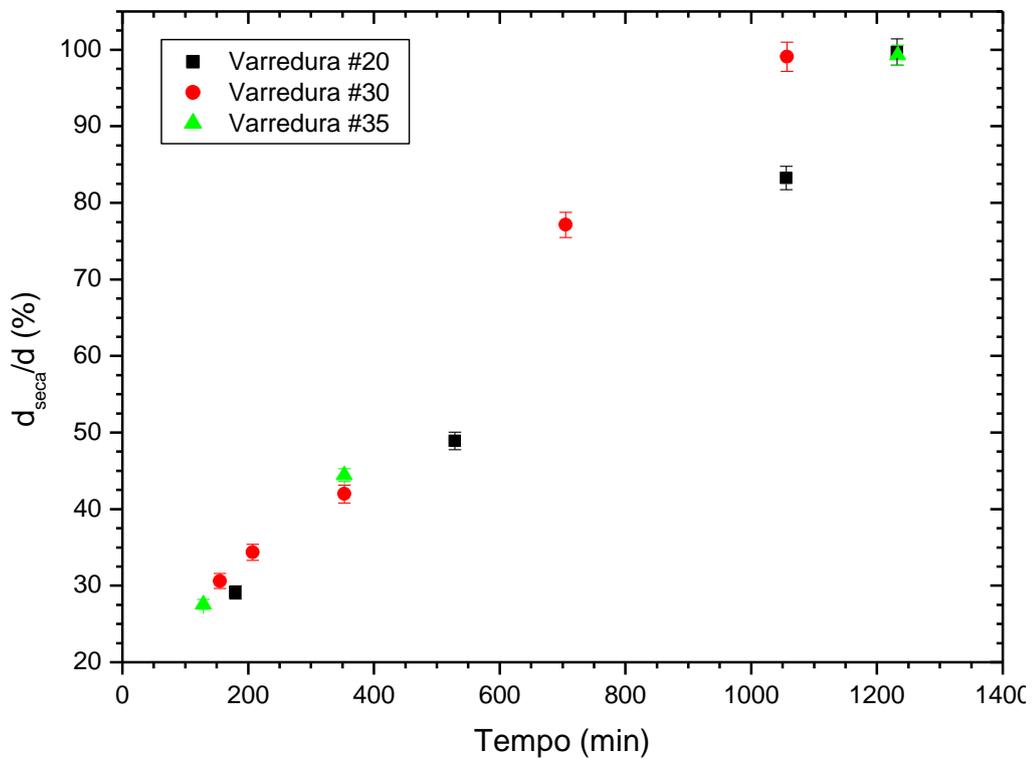


Figura 36 - Variação da camada seca dentro do verniz durante o processo de secagem em 04/02/2012.

O aparecimento de uma camada superficial está ligada à etapa seca ao toque. Embora a NBR 9558 seja específica para tintas, o fato do verniz poder ser considerado uma tinta sem pigmento nos levou a extrapolar a aplicação da norma para o verniz.

4.3. RESINA ODONTOLÓGICA

Os ensaios com as resinas odontológicas foram realizados conforme metodologia estabelecida para os testes de tinta e verniz, acrescentando o período de fotoativação após a deposição da amostra sobre a lâmina de vidro. Diferentemente da tinta e do verniz acrílico, os quais apresentaram grande perda de massa e variação de espessura (maior do que 60%), sobretudo nos primeiros 100 minutos de secagem, a resina teve sua maior variação de espessura dentro do período de fotoativação, sempre menor do que 5% e variação de massa menor do que 1%, conforme figura 37. Minutos após o final da polimerização, que ocorre nos instantes de tempo iniciais, a massa retorna ao seu valor inicial e o supera em aproximadamente 0,1%. Porém, ao final das 24 horas do ensaio esta é cerca de 0,8% menor que o seu valor inicial. Este comportamento até 100 minutos, em que a resina supera sua massa inicial pode ser explicado pela absorção de umidade do ambiente em que a amostra está presente e pela oscilação da massa aferida pela balança analítica, uma vez que pequenas oscilações da temperatura ambiente causam desvios da temperatura medida. Assim, medidas de perda de massa para a resina odontológica deixaram de ser realizadas, uma vez que sua variação de massa pode ser desprezada, frente à variação de outros parâmetros físicos.

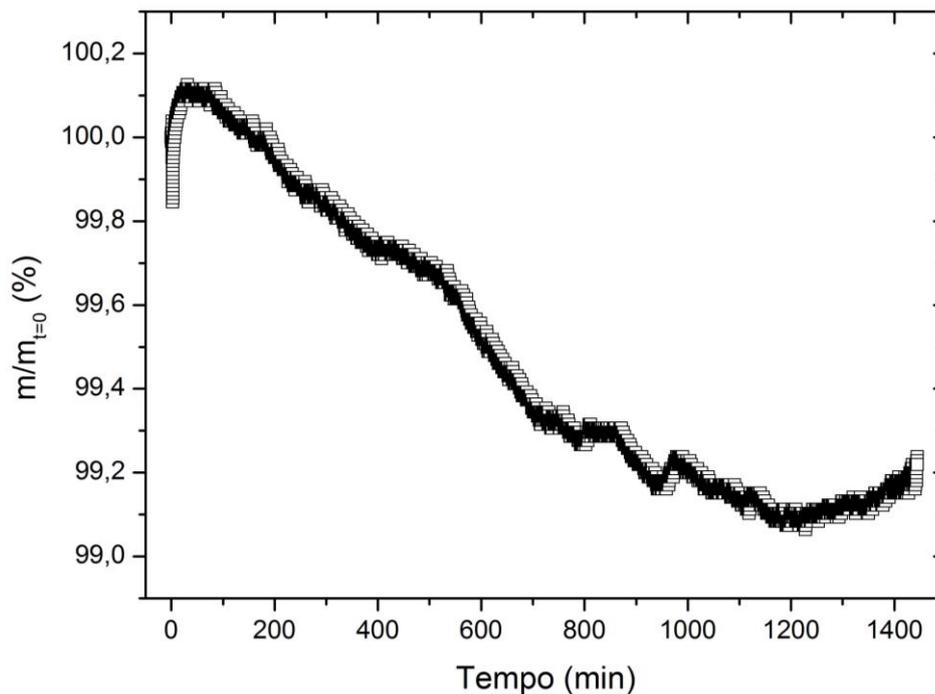


Figura 37 - Razão entre a massa da resina e sua massa inicial em função do tempo, evidenciando a pequena perda durante o ensaio. As barras de erro são menores que o tamanho do ponto.

A figura 38 mostra o comportamento da espessura em função do tempo para a resina durante o período de 24 horas (1440 minutos). A fotoativação acarreta em decréscimo da espessura (nos primeiros 2 minutos), porém após este período a resina tende a retornar ao seu valor inicial de espessura, o que ocorre em torno de 400 min. Essa redução pode ser explicada pela redução do volume ocupado pelas macromoléculas frente ao volume ocupado por seus monômeros. Esta redução do volume tem relação direta com a concentração dos componentes utilizados na resina. Todavia, a embalagem da amostra utilizada não trazia a composição especificada, tornando difícil a previsão da dinâmica da cura. O comportamento seguinte, em que a espessura tende a aumentar pode ser explicado pela geração de estresse interno durante a fotoativação: após a rápida contração devido à conversão dos monômeros, a amostra tende a relaxar e retornar ao seu estado inicial.

A amplitude das barras de erro neste teste é visivelmente maior que as geradas nos ensaios do verniz: por ser opaca, a amplitude do sinal gerado pela amostra é menor que a do verniz, que tende a formar uma camada mais reflexiva. Assim, o ajuste da posição central da gaussiana é prejudicado, refletindo na incerteza da medida. O comportamento temporal da espessura se reflete na

determinação do índice de refração, uma vez que ambos estão relacionados pela equação 37. A propagação das incertezas da espessura acaba por limitar a determinação do valor real do índice de refração.

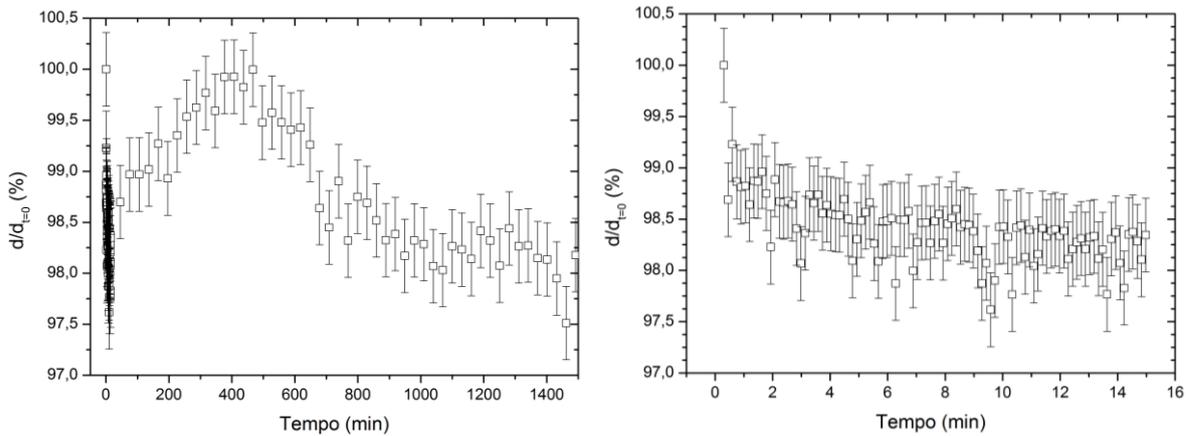


Figura 38 - Ensaio realizado durante 24 horas (à esquerda) e os primeiros 16 minutos (direita), evidenciando a redução da espessura durante a fotoativação, que ocorre nos dois primeiros minutos.

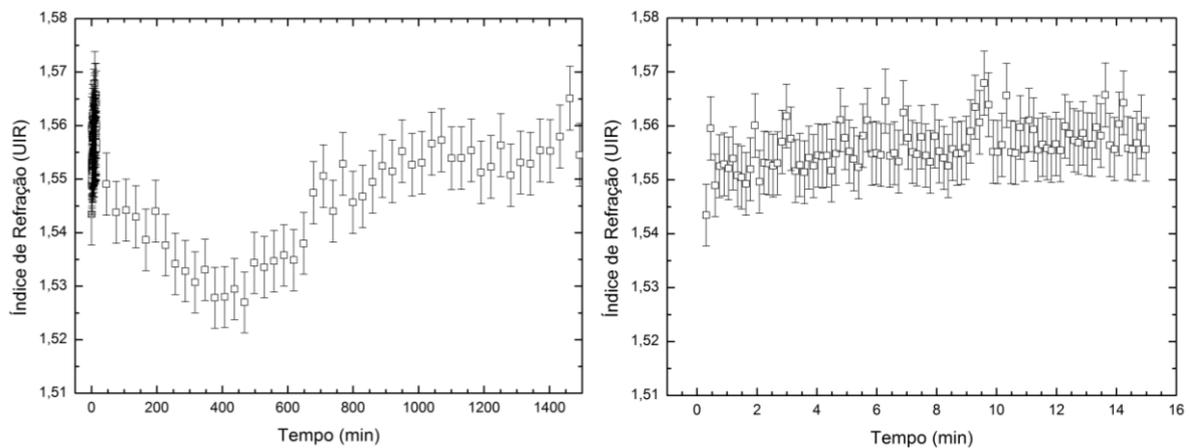


Figura 39 - Medida do comportamento do índice de refração da resina odontológica em durante 24 horas e, à direita, o detalhe dos 16 primeiros minutos, em que ocorre um pequeno acréscimo do índice de refração.

Neste ensaio a temperatura dentro da capela de proteção da balança em que foram feitas as medidas ficou em torno de 25 °C, variando de 24,6 a 26,0 °C, enquanto a umidade relativa medida pelo sensor variou entre 58,2 a 62,7 %.

Com o objetivo de verificar a reprodutibilidade do experimento e reduzir as incertezas devidas principalmente à dificuldade na determinação da posição das interfaces, novos ensaios foram realizados, cujos resultados são exibidos nas figuras 40 e 41. O comportamento temporal da espessura mostra que no primeiro minuto

ocorreu a maior diminuição da espessura (<5%), seguida por um breve período (20 minutos) em que a espessura manteve seu valor mínimo. Ao final desse período observa-se então um aumento lento da espessura ($2,57 \times 10^{-5}$ mm/min), retornando a um valor próximo ao inicial aos 900 minutos, quando a dinâmica cessa e a espessura adquire seu valor final.

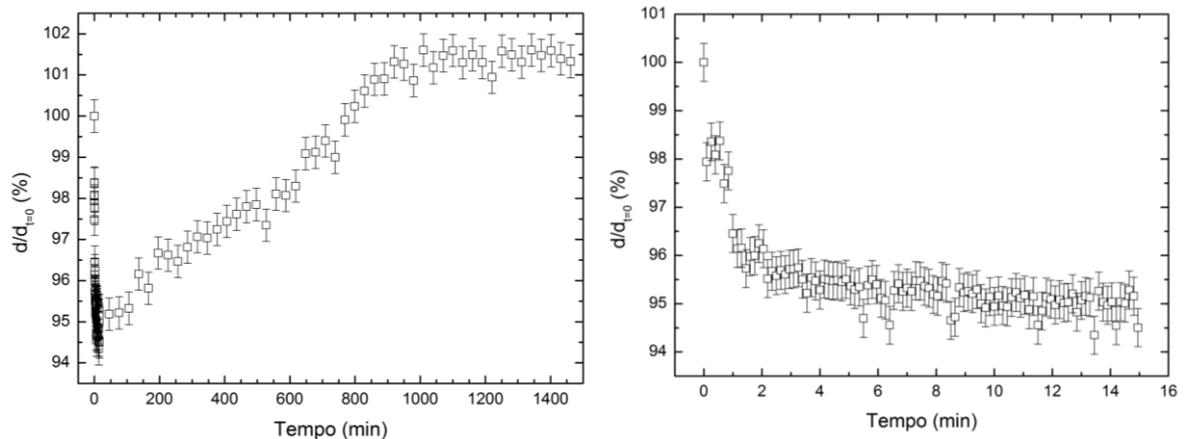


Figura 40 - Medida da espessura da resina odontológica em função do tempo durante 24 horas (à esquerda) e o detalhe dos 16 minutos iniciais, evidenciando a redução da espessura durante os 2 primeiros minutos.

O índice de refração apresentou comportamento oposto ao da espessura, com um aumento durante o período de fotoativação, alcançando seu máximo valor máximo (1,64), seguido por uma redução gradual, estabilizando em um valor inferior ao inicial (1,52 aos 1000 minutos).

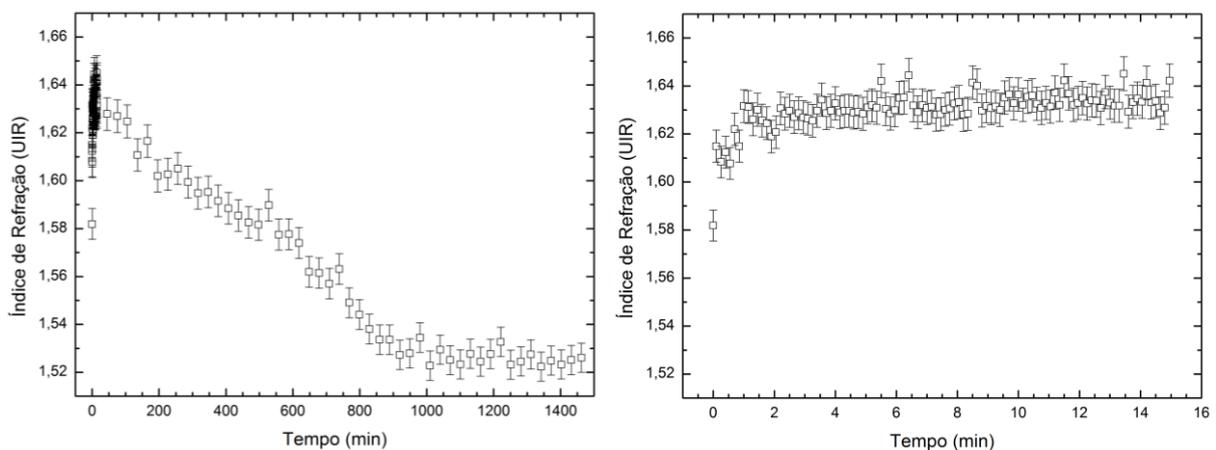


Figura 41 - Medida do índice de refração da resina realizada em 01/11/2012.

Além disso, as medidas realizadas com OCT mostram uma redução de espessura de aproximadamente 5% ocorrendo durante os dois primeiros minutos

após o início do ensaio. A figura 42 mostra esta contração para os três ensaios realizados. A redução da espessura se inicia após o começo da fotoativação. Os resultados da análise da resina odontológica estiveram em acordo com a literatura, que relata valores de redução de espessura entre 1% e 6%. Entretanto, estes trabalhos costumam caracterizar apenas durante 20 minutos. Após este período, a espessura tende a retornar ao seu valor inicial, vista como uma relaxação natural.

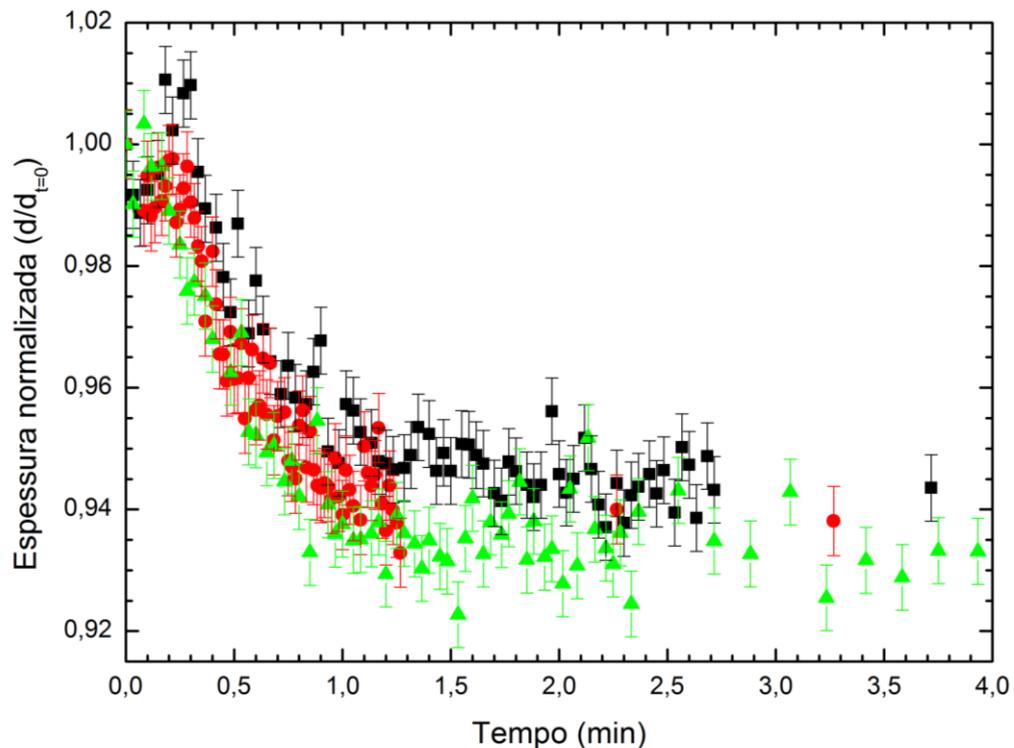


Figura 42 - Espessura relativa medida com OCT em três diferentes ensaios, para os primeiros 4 minutos.

O comportamento temporal da resina medido com as redes de Bragg é apresentado na figura 43. O gráfico mostra os desvios do comprimento de onda para os 400 primeiros minutos, obtidos por três diferentes ensaios realizados em condições semelhantes. Para estes ensaios, o valor máximo encontrado para a deformação foi de $2500 \mu\epsilon$ ($2500 \mu\text{m}/\text{m}$), o qual corresponde a uma contração de aproximadamente 0,25%. Embora todos estes experimentos tenham sido realizados pelo período de 24 horas, após os 400 primeiros minutos mudanças significativas não foram observadas.

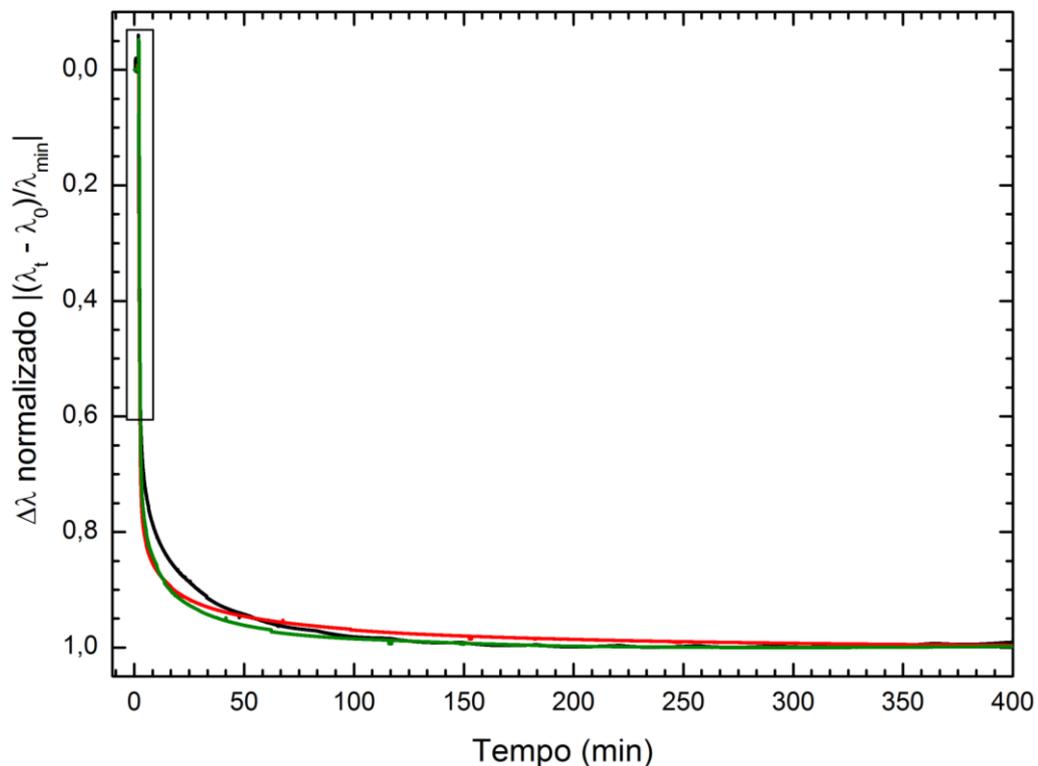


Figura 43 - Comportamento da contração da resina durante 400 minutos sem pasta térmica.

A figura 44 mostra em detalhe os quatro minutos iniciais, nos quais a amostra é depositada sobre a FBG e a fotoativação é realizada. Embora a maior parcela do comportamento global do processo de cura está relacionada com a contração da resina (caracterizado pelo deslocamento negativo do comprimento de onda de Bragg), nos primeiros segundos de fotoativação o comprimento de onda se desloca para maiores valores, indicando um acréscimo de temperatura da resina. Com a metodologia experimental utilizada não foi possível quantificar a variação da temperatura, separando as componentes de cada uma das grandezas físicas sentidas pelo transdutor. Enquanto a temperatura aumentava, produzindo desvios para maiores comprimentos de onda, a deformação tendia a deslocar o comprimento de onda de Bragg no outro sentido, mascarando a real magnitude da variação de cada um dos parâmetros. Para contornar esse inconveniente, foi realizado um teste em que a fibra ótica foi recoberta com uma fina camada de pasta térmica, evitando a ancoragem da resina dentária na fibra durante o processo de cura e garantindo a transferência térmica entre o calor gerado dentro da resina para o transdutor. Assim, somente variações de temperatura puderam ser medidas, conforme figura 45.

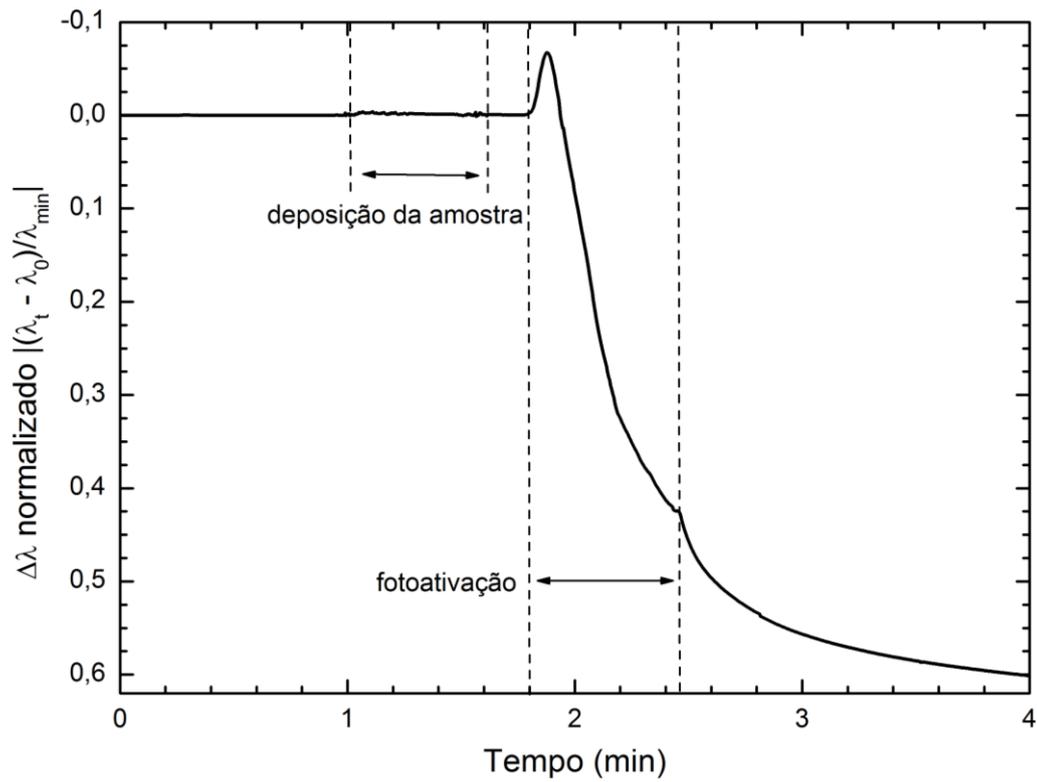


Figura 44 - Detalhe dos primeiros 4 minutos do comportamento apresentado na figura 43, sem pasta térmica.

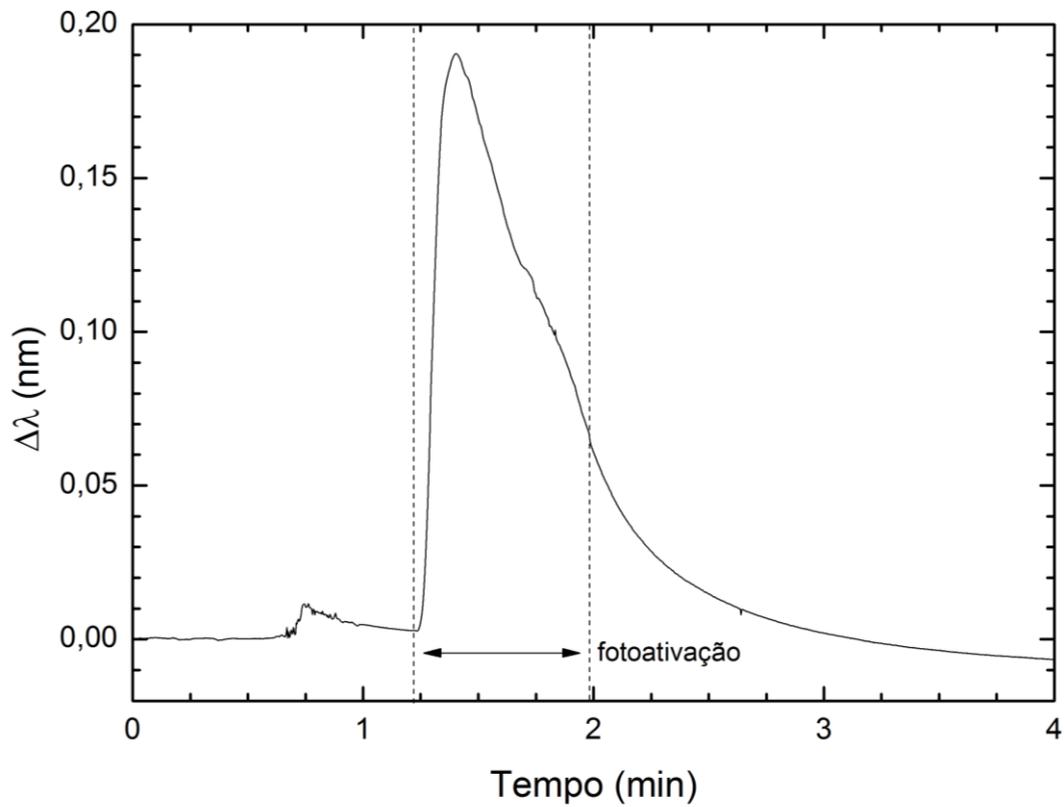


Figura 45 - Variação do comprimento de onda de Bragg durante a fotoativação da amostra para o transdutor recoberto com pasta térmica.

É possível estimar um acréscimo de aproximadamente 20°C na temperatura da resina durante a fase de fotoativação. A maior amplitude da variação de temperatura aconteceu aproximadamente no décimo segundo após o início da cura, seguida por um decréscimo exponencial, até o retorno à temperatura ambiente.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

O sistema heterogêneo permitiu a análise de dois processos de formação de filmes poliméricos distintos sob diferentes condições experimentais, fornecendo dados sobre a perda de massa, variação da espessura, índice de refração e deformação mecânica das amostras. Para as amostras de verniz, os dados permitiram determinar o momento de formação da película superficial ao longo do processo de secagem, possibilitando identificar o estágio em que a amostra é considerada seca ao toque pelas Normas Técnicas atualmente vigentes. A continuidade da monitoração do processo ao longo do tempo também permitiu analisar a dinâmica da secagem, evoluindo até o momento em que a amostra é considerada totalmente seca. Réplicas dos ensaios produziram resultados repetidos para os parâmetros em consideração, evidenciando a confiabilidade do sistema.

A análise da tinta acrílica, apesar de não prover informações do exato momento em que o filme atravessa as etapas do processo de secagem, pode ser adaptada com a utilização de um tomógrafo mais sensível, que permita visualizar as diversas interfaces no interior da amostra, possibilitando a obtenção do seu índice de refração médio. O comportamento temporal desta variável mostrou-se de suma importância para determinar as etapas presentes na dinâmica de secagem, sendo possível seu emprego em substituição aos parâmetros subjetivos constantes nas Normas Técnicas vigentes.

Para as amostras de resina odontológica, mesmo pequenas variações de massa da ordem de um por cento puderam ser detectadas pelo sistema sensor. A etapa de fotoativação em seus quatro minutos iniciais corresponde ao momento de maior importância para a compreensão dos fenômenos envolvidos no processo de cura. Aqui, as redes de Bragg se mostraram de suma importância, mensurando o acréscimo de temperatura inicial e a posterior contração da resina sem exercer perturbações significativas sobre a amostra em teste.

CAPÍTULO 6

TRABALHOS FUTUROS

Para o completo entendimento do processo de secagem é necessário formular um modelo matemático que permita prever o resultado a partir de variáveis bem conhecidas, como temperatura, umidade, massa dos componentes da tinta ou verniz, etc. Para isto, é necessário um bom conhecimento teórico dos processos físicos e químicos presentes no processo. Normalmente, um pesquisador que possui estes conhecimentos teóricos necessários não tem a familiaridade requerida da prática experimental requerida e vice-versa, uma vez que são conhecimentos distintos. Assim, é fundamental a cooperação entre profissionais com diferentes competências para avançar mais um passo rumo à compreensão global do processo.

Outra variável bastante adquirida na literatura para a compreensão da cura das resinas é feita através do espectro de espalhamento Raman da amostra, que traz informações a respeito das ligações químicas existentes. Conforme a cura se dá, algumas ligações são rompidas, dando origem a outras, diretamente relacionadas à formação dos polímeros. A velocidade e os valores iniciais e finais destas bandas de espalhamento quantificam parâmetros como o grau de polimerização, que é utilizado para definir a qualidade da resina após diferentes regimes de fotoativação.

CAPÍTULO 7

PUBLICAÇÕES ASSOCIADAS À TESE

- 01: SACCON, F A M ; DE OLIVEIRA, F M D R ; RIBAS, M O ; ZAMBIANCHI, P ; MULLER, M ; FABRIS, J L . Kinetics of varnish long-term drying process monitored by a heterogeneous optical sensor system. *Measurement Science & Technology*, 2012.
- 02: SACCON, FERNANDO ANTONIO MOURA ; DE OLIVEIRA FLORAO, ALEXANDRE ; MORAS, BRUNO CESAR KRAUSE ; CHIAMENTI, ISMAEL ; MULLER, MARCIA ; FABRIS, JOSE LUIS . Polymer channel waveguide: Prospects of production and characterization. In: 2013 SBMO/IEEE MTT-S International Microwave and Optoelectronics Conference (IMOC), 2013, Rio de Janeiro. 2013 SBMO/IEEE MTT-S International Microwave & Optoelectronics Conference (IMOC), 2013. p. 1
- 03: SACCON, FERNANDO A. M. ; DE OLIVEIRA, FERNANDA M. D. R. ; MULLER, M. ; FABRIS, J. L. . Monitoring drying process of acrylic varnish with heterogeneous optical sensor. In: OFS2012 22nd International Conference on Optical Fiber Sensors, 2012, Beijing. *Proc. of SPIE*, 2012. v. 8421
- 04: DE OLIVEIRA, FERNANDA M. D. R. ; SACCON, FERNANDO A. M. ; FABRIS, J. L. ; MULLER, M. . Redes de Bragg na monitoração do processo de secagem de verniz. In: 15 SBMO - Simpósio Brasileiro de Micro-ondas e Optoeletrônica e 10 CBMag - Congresso Brasileiro de Eletromagnetismo, 2012, João Pessoa. MOMAG, 2012
- 05: ZAMBIANCHI JR., P. ; RIBAS, M. O. ; DE OLIVEIRA, FERNANDA M. D. R. ; SACCON, FERNANDO A. M. ; FABRIS, J. L. ; MULLER, M. . Monitoring of thermally driven drying varnish kinetics. In: Latin America Optics and Photonics Conference, 2012, São Sebastião. *Latin America Optics and Photonics Technical Digest*, 2012

REFERÊNCIAS

- ADLER, D.C., Digital signal processing techniques for optical coherence tomography spectroscopic OCT and OCT image enhancement. , p.135. 2004.
- BOUMA, B.E. et al., Fourier-domain optical coherence tomography: recent advances toward clinical utility. *Current opinion in biotechnology*, 20(1), pp.111–8. 2009.
- BOUMA, B.E., TEARNEY, G.J., *Handbook of Optical Coherence Tomography*, New York: Informa Health Care, 2002.
- Braga, R.R., Ballester, R.Y., Ferracane, J.L., Factors involved in the development of polymerization shrinkage stress in resin-composites: a systematic review. *Dental materials: official publication of the Academy of Dental Materials*, 21(10), pp.962–70. 2005.
- BRAGA, R.R., FERRACANE, J.L., Alternatives in polymerization contraction stress management. *J Appl Oral Sci*, 12, pp.1–11. 2004.
- Braga, R.R., Ferracane, J.L., Contraction Stress Related to Degree of Conversion and Reaction Kinetics. *Journal of Dental Research*, 81(2), pp.114–118. 2002.
- Braz, A.K.S., Aguiar, C.M., Gomes, A.S.L., Evaluation of the integrity of dental sealants by optical coherence tomography. *Dental materials: official publication of the Academy of Dental Materials*, 27(4), pp.e60–4. 2011.
- BREZINSKI, M.E., *Optical Coherence Tomography: principles and applications*, Academic Press, 2006.
- CANEVAROLO Jr., S. V, *Ciência dos polímeros 1a edição.*, São Carlos - SP: Artliber Editora Ltda., 2004.
- Chen, X., Fischer, S., Men, Y., Temperature and relative humidity dependency of film formation of polymeric latex dispersions. *Langmuir*, 27(21), pp.12807–14. 2011.
- CHOU, Y.-C., WU, C., A long-range, high-resolution optical coherence tomography for physical and environmental measurements. *Optics Communications*, pp.3–5. 2012.
- DREXLER, W. et al., Ultrahigh-resolution ophthalmic optical coherence tomography. *Nature Medicine*, 7(4), pp.502–507. 2001.
- Dunkers, J. et al., Optical coherence tomography of glass reinforced polymer composites. *Composites Part A*, 30(2), pp.139–145. 1999.
- FERCHER, A.F. et al., Measurement of intraocular distances by backscattering spectral interferometry. *Optics Communications*, 117(1-2), pp.43–48. 1995.

- FERCHER, A.F. et al., Optical coherence tomography - principles and applications. Reports on Progress in Physics, 66, pp.239–303. 2003.
- FUJIMOTO, J.G., Optical coherence tomography. C. R. Acad. Sci. Paris, 2(01), pp.1099–1111. 2001.
- GAO, S. et al., Temperature compensated microfiber Bragg gratings. Optics Express, 20(16), p.18281. 2012.
- GOWAR, J., Optical Communication Systems 2nd editio., London: Prentice Hall, 1993.
- HARUNA, M. et al., Low coherence interferometry for simultaneous measurement of refractive index and thickness. In Pacific Rim' 99, pp. 64–65, 1999.
- HUANG, D. et al., Optical Coherence Tomography. Science, 254(5035), pp.1178–1181. 1991.
- INSIGHTS, S.R., Study of the Global Optical Coherence Tomography Market, 2012.
- ISHIBASHI, K. et al., Swept-source optical coherence tomography as a new tool to evaluate defects of resin-based composite restorations. Journal of dentistry, 39(8), pp.543–8. 2011.
- Jiang, B. et al., Real-time monitoring the change process of liquid concentration using tilted fiber Bragg grating. Optics express, 20(14), pp.15347–52. 2012.
- Kiil, S., Drying of latex films and coatings: Reconsidering the fundamental mechanisms. Progress in Organic Coatings, 57(3), pp.236–250. 2006.
- KYOTOKU, B.D.B.C., Desenvolvimento de um sistema de imageamento usando a tomografia por coerência óptica no domínio temporal e de Fourier. , p.83. 2006.
- Latour, G. et al., Structural and optical properties of wood and wood finishes studied using optical coherence tomography: application to an 18th century Italian violin. Applied optics, 48(33), pp.6485–91. 2009.
- Leiss-Holzinger, E. et al., Evaluation of structural change and local strain distribution in polymers comparatively imaged by FFSA and OCT techniques. eXPRESS Polymer ..., 6(3), pp.249–256. 2012.
- LEITGEB, R. a et al., Extended focus depth for Fourier domain optical coherence microscopy. Optics letters, 31(16), pp.2450–2. 2006.
- Lourenço Jr., I. et al., Fiber Bragg Grating Sensor to Monitor Stress Kinetics in Drying Process of Commercial Latex Paints. Sensors, 10(5), pp.4761–4776. 2010.
- MANO, E.B., MENDES, L.C., Introdução à polímeros 2a edição., São Paulo: Editora Edgard Blucher, 1999.

- Mehrani, E., Ayoub, A., Ayoub, A., Evaluation of fiber optic sensors for health monitoring of bridge structures. *Materials and Structures*, 42(2), pp.183–199. 2009.
- MERINO, D. et al., Adaptive optics enhanced simultaneous en-face optical coherence tomography and scanning laser ophthalmoscopy. *Optics Express*, 14(8), pp.2884–2892. 2006.
- Moraes, L. et al., Infrared spectroscopy: a tool for determination of the degree of conversion in dental composites. *Journal of Applied Oral Science*, 16(2), pp.145–9. 2008.
- MORGNER, U. et al., Spectroscopic optical coherence tomography. *Optics Letters*, 25(2), pp.111–113. 2000.
- OLIVEIRA, F.M.D.R., Rede de bragg aplicada na monitoração da deformação mecânica de verniz acrílico durante a secagem. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 2013.
- OTHONOS, A., KALLI, K., *Fiber Bragg Gratings Fundamentals and Applications in Telecommunications and Sensing*, Artech House, 1999.
- PRYKARI, T. et al., Optical Coherence Tomography as an Accurate Inspection and Quality Evaluation Technique in Paper Industry. *Optical Review*, 17(3), pp.218–222. 2010.
- SACCON, F.A.M., Tomografia por coerência ótica: implementação e aplicação em fibras óticas. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. 2010.
- SALEH, B.E., TEICH, M.C., *Fundamentals of photonics*, New York: John Wiley & Sons, 1991.
- SCHMITT, J.M., Array detection for speckle reduction in optical coherence microscopy. *Physics in medicine and biology*, 42(7), pp.1427–39. 1997.
- Schmitt, J.M., Optical Coherence Tomography (OCT): A Review. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 5(4), pp.1205–1215. 1999.
- STANSBURY, J.W. et al., Conversion-dependent shrinkage stress and strain in dental resins and composites. *Dental materials: official publication of the Academy of Dental Materials*, 21(1), pp.56–67. 2005.
- STEWART, P. a, HEARN, J., WILKISON, M.C., An overview of polymer latex film formation and properties. *Advances in colloid and interface science*, 86(3), pp.195–267. 2000.
- Stifter, D., Beyond biomedicine: a review of alternative applications and developments for optical coherence tomography. *Applied Physics B*, 88(3), pp.337–357. 2007.

- SUBHASH, H.M., Full-Field and Single-Shot Full-Field Optical Coherence Tomography: A Novel Technique for Biomedical Imaging Applications. *Advances in Optical Technologies*, 2012, pp.1–26. 2012.
- Targowski, P., Góra, M., Wojtkowski, M., Optical Coherence Tomography for Artwork Diagnostics. *Laser Chemistry*, 2006, pp.1–11. 2006.
- WELZEL, J. et al., Optical coherence tomography of the human skin. *Journal of the American Academy of Dermatology*, 37(6), pp.958–963. 1997.
- WINNIK, M. a, Latex film formation. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2(2), pp.192–199. 1997.
- Xu, F. et al., Confocal enhanced optical coherence tomography for nondestructive evaluation of paints and coatings. *Optics letters*, 24(24), pp.1808–1810. 1999.
- YOKOTA, M. et al., Drying process in a solvent-based paint analyzed by phase-shifting digital holography and an estimation of time for tack free. *Applied optics*, 50(30), pp.5834–41. 2011.