

PEDRO LOVATO GOMES JARDIM

**Extensão do Método de
Monitoração da Espessura Óptica
para uma Classe de Fluidos não-Newtonianos**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. **Flavio Horowitz**

Co-orientador: Prof. **Silvio Renato Dahmen**

Porto Alegre

2007

Agradecimento

Farei um agradecimento especial ao Dr. Alexandre Michels, pelo auxílio neste trabalho, ao meu pai Ivan Gomes Jardim, pelo patrocínio, e a minha esposa, Sheila Cristiane Melgarejo, pela paciência.

Resumo

O monitoramento das constantes ópticas, índice de refração e espessura óptica, durante a confecção de filmes finos, é essencial para desenvolvimento de suas aplicações em diversas áreas.

No monitoramento da variação de espessura, métodos capacitivos são tradicionalmente usados, com acurácia de $\pm 2\mu\text{m}$, durante o processo de recobrimento por imersão (dip coating).

Neste mesmo processo, nosso objetivo é estender o método de monitoração óptica, anteriormente consolidado com fluidos Newtonianos, para uma classe de não-Newtonianos - com vastas aplicações comerciais e industriais - que seguem lei de potência. Através desta, testamos a validade do modelo teórico correspondente e do método de monitoração óptica para esta classe.

Utilizamos Carbopol e CMC (Carboxi Metil Celulose), substâncias que conhecidamente seguem lei de potências. Quanto aos parâmetros de processo, utilizamos diferentes concentrações em água e diferentes velocidades de retirada, e comparamos os resultados experimentais com as simulações do modelo teórico.

Exceto no período transiente inicial, os fluidos não-Newtonianos utilizados, em todo o intervalo de concentrações e velocidades permitido pelas condições experimentais, comportaram-se de acordo com a lei de potência. Deste modo, estas substâncias podem ser caracterizadas por duas constantes da lei: “s”, a potência, e “k”, a constante reológica relacionada com a viscosidade.

Quanto às diferentes concentrações, à velocidade constante, o escoamento apresentou duas regiões temporais distintas na variação de espessura. Uma inicial, predominam os maiores valores de “s”, típicos de concentrações menores. Na segunda região, como o termo temporal da equação decai com o inverso do tempo, predomina o fator multiplicativo que contém “k”.

Para diferentes velocidades, à concentração fixa, os resultados não apresentaram variação significativa em suas constantes reológicas. As diferentes curvas, correspondentes às duas substâncias, devem-se a potências “s” diferentes.

Com acurácia duas a três ordens de grandeza melhor que pelo método capacitivo ($\pm 0,007\mu\text{m}$) e com centenas de amostragens por minuto - que atestam a reprodutibilidade do arranjo experimental computadorizado - a concordância obtida entre teoria e experimento demonstra a validade do modelo não-Newtoniano de lei do potência, assim como adequação do método de monitoração óptica para esta classe de fluidos.

Futuramente, o método poderá ser também estendido para fluidos da mesma classe que possuam índice de refração temporalmente variável e para outras classes de fluidos não-Newtonianos, assim como para filmes produzidos por processo de “spin coating” ou por deposição física a vapor (PDV) em vácuo.

Sumário

1. Introdução	4
2. Modelo Teórico para espessura de Filmes obtidos através de “Dip Coating” em fluidos Não-Newtonianos	
2.1 Considerações Iniciais	7
2.2 Fundamentos sobre Viscosidade e Tensão de Cisalhamento	8
2.2.1 Tensão	9
2.2.2 Deformação	11
2.2.3 Conexão entre Tensão, Deformação e Viscosidade	12
2.3 Equações de Movimento de um Fluido Viscoso	15
2.4 Equações de Movimento para Caso de Retirada a Velocidade Constante (withdrawal) e Escoamento (drainage)	17
3. Modelo Teórico para Monitoração Óptica	
3.1 Interferência em Filmes Finos	26
3.2 Transmissividade e Refletividade	29
3.2.1 Condições de Contorno	30
3.2.2 Coeficientes de Fresnel	33
3.2.3 Duas Interfaces	35
3.2.4 Propagação de Onda em um Condutor	39
3.2.5 Filme Transparente sobre Substrato Metálico	41
4. Metodologia	
4.1 Fatores Relevantes na Monitoração da espessura Óptica	44
4.2 Carbopol e CMC	46
4.3 Montagem Experimental	48
4.4 Procedimento Experimental	50
5. Resultados	52
6. Conclusão	60
7. Referências Bibliográficas	62
Anexo I – Programa de Aquisição de Dados para o Monitorador da Espessura Óptica	64

1. Introdução

O conhecimento e controle das constantes ópticas são fundamentais para o desenvolvimento de aplicações ópticas de materiais e sua caracterização. A construção de componentes ópticos, cada vez mais, requer boa definição das propriedades ópticas para dada região do espectro eletromagnético. O controle e monitoração da espessura óptica permitem analisar o comportamento do filme durante o recobrimento, análise esta essencial na construção de filmes.

Alguns processos predominam na fabricação industrial de filmes finos, como a evaporação térmica a vácuo, “sputtering”, ou o bombardeamento de elétrons. Porém é comum a utilização dos processos de recobrimento por rotação (spin coating) e recobrimento por imersão (dip coating).

Para controlar espessura e evaporação destes filmes, Pulker [18] nos fornece uma tabela com cerca de vinte métodos. Poucos se voltam ao controle da espessura, sendo a grande maioria voltada à evaporação térmica a vácuo. Para o processo de “dip coating”, predominam os métodos capacitivos, para a monitoração da espessura. Neste método, o filme passa por duas placas que medem a variação da capacitância. A incerteza neste método porém é muito grande, ($\pm 2\mu\text{m}$) em relação à incerteza do método óptico ($\pm 0,007\mu\text{m}$). Métodos capacitivos são inadequados para filmes ópticos, sendo melhor, neste caso, utilizar-se de métodos ópticos ou métodos que utilizam cristais de quartzo.

O método com cristais de quartzo facilita a automação pela linearidade do sinal obtido. Ele é porém desvantajoso em filmes ópticos, pois necessita calibração específica para cada material e cada condição experimental. Ele fornece espessuras físicas a partir de incrementos de massa sobre o filme, supondo este homogêneo. Para filmes inhomogêneos ocorrem distorções na espessura. Torna-se necessário, neste caso, um processo iterativo de tentativa e erro.

Os métodos ópticos baseiam-se na modulação de um sinal luminoso, transmitido ou refletido através de um filme. A variação da espessura gera um efeito de interferência e a espessura é dada pela monitoração dos valores extremos, onde a diferença entre máximos e mínimos, para um comprimento de onda fixo, corresponde a espessuras ópticas múltiplas de quarto de onda. O método de monitoração da espessura óptica é usado desde a década de cinquenta na fabricação de filmes ópticos obtidos por evaporação térmica em vácuo.

O processo de recobrimento por imersão é ideal para recobrir superfícies irregulares ou de dimensões consideravelmente grandes. Neste tipo de recobrimento, o material a ser recoberto é primeiramente mergulhado em um recipiente de banho que contém o fluido que servirá de filme. Posteriormente é retirado deste recipiente. O fluido escoar, retirando o excesso, permanecendo o filme. Existem três maneiras de retirada: retirada à velocidade constante (withdrawal) e escoamento (drainage), sendo que o escoamento pode ser com ou sem contato com o líquido do recipiente de retirada. No escoamento o material fica suspenso, parado, sobre o recipiente de banho, deixando o fluido escoar. Abaixo faremos uma breve revisão bibliográfica, onde todos os autores referem-se a processos de recobrimento por imersão através de retirada (withdrawal).

A primeira predição teórica confiável para a espessura e fluxo no processo de

recobrimento por imersão foi feita por Landau e Levich [10]. Considerando um modelo de placa plana infinita sendo retirada de um recipiente de banho a velocidade constante, eles elaboraram um modelo aplicável para fluidos newtonianos e de baixo número de capilaridade “Ca”, quando a velocidade de retirada do substrato é pequena em relação a razão entre a viscosidade e a tensão superficial. Este modelo consiste no acoplamento de duas regiões distintas: uma com espessura constante paralela ao substrato e outra de espessura variável que contém uma região intermediária e o menisco, região de forma parabólica que liga o filme arrastado pelo substrato com o líquido do recipiente do qual o substrato foi retirado.

White e Tallmadge [24] testaram numericamente as equações não lineares propostas no modelo de Landau e Levich [10]. Este modelo mostrou-se válido para número de capilaridade variando de 0,0001 até 2. A partir de “Ca=2”, espera-se a ocorrência de fluxo turbulento ou ondas. O modelo foi testado experimentalmente por Gutfinger e Tallmadge [2], que além de demonstrar a validade do modelo para fluidos Newtonianos, também o fez para os não Newtonianos, adaptando na equação de Landau e Levich [10] a lei de potência para o efeito de tensão de superfície. Utilizando-se de uma esteira, que representa uma superfície plana infinita, e usando métodos capacitivos para inferir a espessura obtiveram os resultados experimentais para capilaridade menor que 2. Também com Tallmadge e Gutfinger [2] foram delimitadas três regiões de escoamento distintas. A primeira região leva em conta a gravidade e viscosidade, concordando com a primeira região de Landau e Levich [10]. A segunda, região intermediária, é onde todas as forças devem ser consideradas: viscosidade, tensão superficial e gravidade. Por fim, a terceira região, constituída pelo menisco e com forte influência da tensão superficial, é descrita pela equação de capilaridade estática. Isto permitiu um novo resultado numérico que obteve boa concordância com os resultados experimentais.

Spiers, Subabaramen e Wilkinson [22], apresentaram um novo tratamento analítico para fluidos não Newtonianos, utilizando o modelo de Ellis e Bingham, que generaliza o modelo de lei de potências. Eles testaram experimentalmente uma grande variedade de fluidos não Newtonianos e compararam com os modelos utilizados, mostrando coerência entre os mesmos. Hildebrand e Tallmadge [19] testaram analiticamente o modelo Ellis e a lei de potências para diversas velocidades. O modelo de Ellis apresentou discrepância com os resultados experimentais de Tallmadge e Gutfinger [2] para velocidades de escoamento pequenas, sendo, neste caso, recomendado o modelo de lei de potências.

Já mais recentemente, utilizando-se de métodos ópticos de monitoração de espessura, Horowitz, Michels, Alcantra Jr., Pereira, Rizzato e Santilli [6] fizeram as primeiras medidas para filmes ópticos Newtonianos para retirada (withdrawal) em recobrimento por imersão (dip coating). Pelo perfil interferométrico da refletância inferiram a espessura óptica, adaptando o procedimento usado por Horowitz [5,8] no recobrimento por rotação (spin coating). Michels, Menegotto, Grieneisen, Susin e Horowitz [16] combinaram ao monitoramento interferométrico o monitoramento polarimétrico permitindo monitorar em tempo real a espessura e o índice de refração. A dupla monitoração óptica permitiu maior sensibilidade do processo de fluxo no recobrimento por imersão.

Nosso objetivo, neste trabalho, é expandir o método de monitoração óptica, desenvolvido por Michels, Menegotto, Grieneisen, Susin e Horowitz [16], para uma classe de fluidos não-Newtonianos. Deste modo, testaremos a validade do modelo teórico de Tallmadge e Gutfinger [2], juntamente com a validade de nosso método de monitoração da espessura óptica para este caso. Isto permitirá englobarmos ao nosso método esta grande classe de fluidos, que possui vastas aplicações industriais e comerciais.

Para tanto, no capítulo 2, apresentaremos a base teórica para escoamento não-Newtoniano no processo de “dip coating”. Começaremos com noções básicas sobre tensão, deformação e viscosidade para, posteriormente, resolvermos a equação de movimento para o caso de retirada e escoamento em “dip coating”.

No capítulo 3, vamos nos ater a parte teórica óptica do processo. Descrevemos a interferência em filmes finos e apresentaremos o perfil da refletância, grandeza medida em nosso experimento, através de duas interfaces. Deste modo esperamos descrever teoricamente o que realizaremos na prática.

O capítulo 4 se volta à descrição do equipamento, do procedimento experimental e das substâncias utilizadas, para que, no capítulo 5, possamos apresentar e discutir os resultados obtidos.

No capítulo 6, conclusivo, faremos um resumo dos resultados obtidos, bem como discutiremos as futuras possibilidades de nosso método de monitoração. Seguem a bibliografia utilizada, no capítulo 7, e os anexos.

2. Modelo Teórico para espessura de Filmes obtidos através de “Dip Coating” em fluidos Não-Newtonianos

2.1 Considerações Iniciais

Nas palavras de Landau e Lifshitz, neste capítulo trabalharemos com dinâmica de fluidos, uma descrição essencialmente macroscópica, sendo assim necessário tratar o fluido como meio contínuo [11]. Na prática isto significa que, se tomarmos qualquer volume ínfimo deste fluido, este ainda conterà um grande número de moléculas constituintes, sendo um volume infinitesimal sempre em relação ao volume do corpo considerado. Desta forma, conseguimos descrever o estado do fluido em movimento por meio de variáveis macroscópicas, como a distribuição de velocidades, pressão e densidade. Estas variáveis, geralmente, são funções das coordenadas e do tempo e não se movem com as partículas do fluido. Para determinarmos estas variáveis, são necessárias seis relações: a equação de estado, conectando temperatura, pressão e densidade, a equação da continuidade, que dá a conservação de massa do fluido, a equação de movimento, que dá a conservação de momento, e a equação de energia. Estas equações devem satisfazer as condições de contorno dadas. Claro que escolheremos as equações que satisfaçam as condições iniciais e de contorno de dado problema.

2. Fundamentos sobre Viscosidade e Tensão de Cisalhamento

Viscosidade é também conhecida como fricção interna. Segundo Shih-i Pai [21], para corpos sólidos supomos que se movimentarmos dois corpos em contato com diferentes velocidades, uma força atuará entre eles. Esta força, em primeira aproximação, é proporcional à pressão normal entre as duas superfícies. Para fluidos, poderíamos usar uma idéia primitiva similar, onde a fricção independe da pressão e depende apenas do montante de deslizamento entre fluido e sólido. Porém, de acordo com Goldstein [3] todas as evidências indicam que um fluido não possui movimento relativo quando em contato com o meio sólido¹. A afirmação é válida somente para fluidos densos. Devido à adesão do fluido com o meio sólido, o movimento deste fluido é retardado próximo a zona de contato (boundary layer). Para gases rarefeitos ela não é verdadeira¹. Os conceitos e relações entre tensão de cisalhamento (shear stress), tensão normal (normal stress) e deformação (strain) são essenciais para o desenvolvimento da equação de movimento viscoso, pois estão intimamente conectadas com a viscosidade.

1. As moléculas de gás atingem a barreira sólida e são refletidas, logo a média de velocidade do fluido ao longo do sólido é diferente de zero.

2.2.1 Tensão

Consideremos um corpo sobre ação de forças externas. Estamos interessados nas deformações que o corpo sofre devido à influência destas. Para descrever estas deformações, fizemos um corte neste corpo de modo a gerar uma fratura (gap). O corte remove a ação das forças internas que mantem as faces unidas. Estas forças internas ao corpo que previnem a ocorrência do gap e o movimento relativo das faces são chamadas forças de tensão. Elas obedecem à terceira lei de Newton, sendo iguais em módulo e direção e opostas em sentido. O stress é uma força própria do corpo decorrente de forças externas. É expresso como força por unidade de área. Se a tensão resultante é normal ao corte ela é definida “ σ_i ” tensão normal. A tensão normal é definida positiva quando aponta na direção da normal para fora da superfície. Se tangente ao corte, ela é denominada tensão de cisalhamento, “ τ_{ik} ”. O sinal da tensão de cisalhamento não tem significado físico, sendo apenas uma formalidade matemática. Desta forma, qualquer tensão pode ser decomposta nestes dois tipos.

Para três dimensões o tensor de tensão “ σ_{ik} ” é definido por

$$dF_j = \sum_{i=1}^3 \sigma_{ij} dA_i \quad (2.1)$$

onde “ dF_j ” é uma componente da resultante de força que atua em uma área dA .

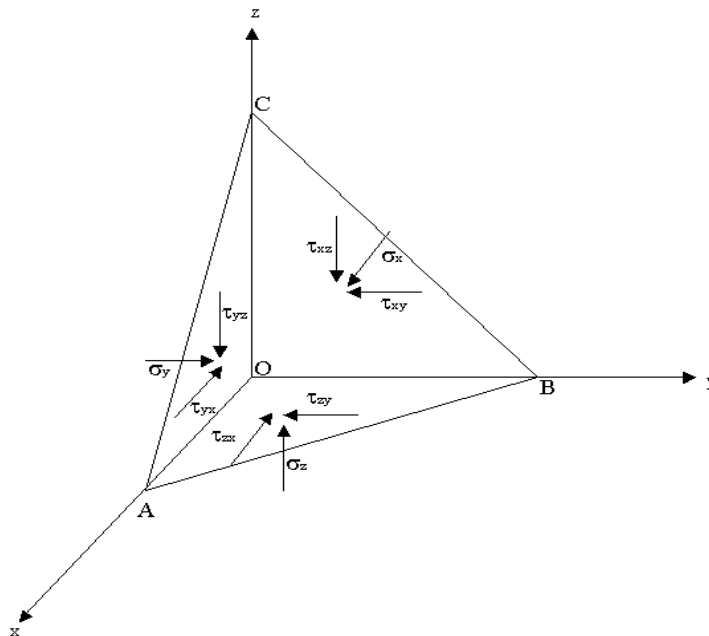


Fig 2.1

O tensor de tensão (stress tensor) é um tensor de segunda ordem, logo possui nove componentes, conforme a figura 2.1, sendo que seis delas são independentes, já que “ $\tau_{ik} = \tau_{ki}$ ”.

Em sua representação matricial em coordenadas cartesianas é dada por

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_x & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_y & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_z \end{pmatrix} \quad (2.2)$$

que também define completamente o estado de tensão em dado ponto. Por definição, para fluidos incompressíveis, a pressão é dada pelo valor negativo da tensão normal (normal stress). Obviamente, para um fluido ideal, as componentes tangenciais são nulas.

2.2.2 Deformação

Para corpos sólidos, a deformação representa o esticamento no formato do corpo. Um fluido, por definição, não oferece resistência para deformação, mas há uma resistência à taxa de deformação no tempo, ou seja, a deformação no fluido refere-se à uma deformação da velocidade. Esta deformação geralmente está relacionada com a ação de alguma tensão sobre o corpo.

Esta velocidade pode passar por tipos de processo de deformação que são independentes até primeira ordem. A primeira é uma deformação normal à direção da velocidade, que comporta tração ou compressão.

$$\epsilon_x = \frac{\partial v_x}{\partial x} \quad \epsilon_y = \frac{\partial v_y}{\partial y} \quad \epsilon_z = \frac{\partial v_z}{\partial z} \quad (2.3-4-5)$$

onde “ v_i ” é a velocidade na direção “ i ”.

O segundo é a deformação tangencial à direção da velocidade, que mede o alongamento dessa velocidade.

$$\gamma_{xy} = \frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} \quad \gamma_{yz} = \frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y} \quad \gamma_{zx} = \frac{\partial v_z}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial z} \quad (2.6-7-8)$$

Estas deformações também formam um tensor de segunda ordem.

$$\epsilon_{ik} = \begin{pmatrix} \epsilon_x & \frac{\gamma_{xy}}{2} & \frac{\gamma_{xz}}{2} \\ \frac{\gamma_{yx}}{2} & \epsilon_y & \frac{\gamma_{yz}}{2} \\ \frac{\gamma_{zx}}{2} & \frac{\gamma_{zy}}{2} & \epsilon_z \end{pmatrix} \quad (2.9)$$

A maneira como a deformação da velocidade se relaciona com a tensão irá caracterizar a viscosidade.

2.2.3 Conexão entre Tensão, Deformação e Viscosidade

Faremos, a seguir, algumas considerações antes de relacionar tensão e deformação. Primeiramente a lei para relação deve ser diferencial, ou seja, vale para regiões muito pequenas. Para um dado ponto no fluido, a tensão dependerá da deformação, mas não de suas derivadas. Esta lei deve ser uma lei física fundamental, independente do sistema de coordenadas. Como primeira aproximação temos uma relação linear e antissimétrica para deformação e tensão do tipo

$$\tau_{jk} = \mu \left(\frac{\partial v_i}{\partial q_k} + \frac{\partial v_k}{\partial q_i} \right) \quad (2.10)$$

onde “ μ ”, a viscosidade, é sempre positiva. Dizemos, neste caso, que o fluido é Newtoniano. Observem que consideramos apenas as componentes tangenciais. As relações para as componentes normais irão depender da compressibilidade do fluido. Esta relação é conhecida como Lei de Newton da viscosidade e é amplamente abordada na literatura.

A viscosidade é vista aqui como a resistência, em um fluido, à deformação gerada por uma tensão de cisalhamento. Já em um fluido Não-Newtoniano a viscosidade muda de acordo com a taxa de deformação. Como resultado um fluido deste tipo pode não possuir viscosidade bem definida. Logo a viscosidade, em alguns casos, pode não ser uma grandeza adequada para descrever o comportamento mecânico do fluido.

Abaixo é apresentada uma tabela com os principais tipos de fluidos não-Newtonianos, exceto quando o newtoniano é especificado. Tanto a tabela como o gráfico a seguir podem ser vistos na referência [25].

<i>Tipo do Fluido</i>	<i>Comportamento</i>	<i>Características</i>	<i>Exemplos</i>
Sólido Plásticos	Perfeitamente plástico	Deformação não resulta em tensão oposta	Metais capazes de alta deformação sem fissura
	Plástico de Bingham	Relação linear entre cisalhamento e deformação após um ponto na deformação	Lama e alguns colóides
	Pseudoplástico	Pseudoplástico após um ponto na deformação	
	Dilatante	Dilatante após um ponto na deformação	
Fluidos com lei de potências	Pseudoplástico	Viscosidade aparente reduz com a taxa de deformação	Leite, gelatina, sangue e cimento líquido
	Dilatante	Viscosidade aparente aumenta com a taxa de deformação	Soluções concentradas de açúcar em água

<i>Tipo do Fluido</i>	<i>Comportamento</i>	<i>Características</i>	<i>Exemplos</i>
Viscoelásticos	Material de Maxwell	Combinação linear em série de efeitos elásticos e viscosos	Metais e materiais compostos
	Fluido de Oldroyd-B	Combinação linear de comportamento Newtoniano e de Maxwell	Nylon e massa de pão crua
	Material de Kelvin	Combinação linear em paralelo de efeitos elásticos e viscosos	
	Anelástico	Material retorna para um formato bem definido de repouso	
Viscosidade tempo-dependente	Reopéctico	Viscosidade aparente aumenta com a duração da tensão	Alguns lubrificantes
	Tixotrópico	Viscosidade aparente diminui com a duração da tensão	Ketchup e algumas tintas
Fluidos Newtonianos		Tensão depende linearmente da deformação	Massa de bolo e uma grande variedade de óleos

Tabela 2.1, referência [25]

Vamos nos ater somente a um tipo de fluido não-newtoniano: o pseudoplástico que segue lei de potências. Abaixo, em destaque na figura 2.2, os dois tipos de comportamento não-newtoniano que seguem lei de potência.

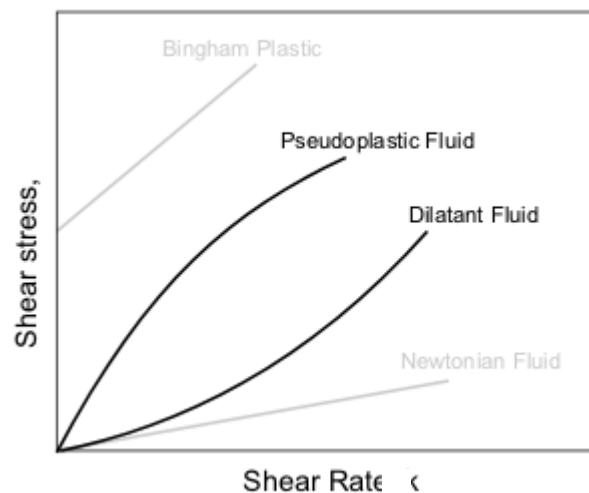


Fig. 2.2, referência [25].

Geralmente a lei de potências está associada à invariância de escala. A potência, na lei de potências, é tipicamente chamada de expoente de escala e satisfaz para a função de potência o critério

$$f(cx) = c^y f(x) \quad (2.11)$$

ou seja, o argumento de escala da função muda a constante de proporcionalidade como função da mudança de escala preservando o formato da função. Certamente isto também vale para o fluido aqui utilizado. Para nosso caso os fluidos apresentados possuem uma lei de potência do tipo

$$\tau_{ik} = K \left| \frac{\partial v_i}{\partial q_k} \right|^{s-1} \frac{\partial v_i}{\partial q_k} \quad (2.12)$$

onde “K” é a constante reológica para lei de potências, e “s” é a potência.

2.3 Equações de Movimento de um Fluido Viscoso

De acordo com Landau [10], a viscosidade e a condução térmica são processos essenciais na dissipação de energia durante o movimento de um fluido, representando a irreversibilidade termodinâmica deste movimento. Para um fluido viscoso, um novo termo de força deve ser inserido na equação de movimento de um fluido perfeito. Pela própria definição, a equação de continuidade deve permanecer inalterada, enquanto a equação de Euler toma a forma

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho v_i) = -\frac{\partial \Pi_{ik}}{\partial q_k} \quad (2.13)$$

“ Π_{ik} ” é o tensor de fluxo de impulsão e “ ρ ” é a densidade do fluido. Este fluxo possui transporte de impulsão totalmente reversível, representa o deslocamento mecânico nas diferentes regiões do fluido oriundo das forças de pressão. A viscosidade exprime a presença de um processo irreversível de transporte de impulsão de regiões de grandes resistências para regiões de resistências mais módicas.

O tensor de fluxo de impulsão é composto por um termo de impulsão conservativo mais um termo “ σ_{ik} ” caracterizando o transporte viscoso irreversível da impulsão. O tensor densidade de fluxo de impulsão é assim

$$\Pi_{ik} = \rho v_i v_k - \sigma_{ik} \quad (2.14)$$

A tensão “ σ_{ik} ” nos dá a parte do fluxo de impulsão que não decorre da transferência de momento devido ao movimento de massa do fluido. “ σ_{ik} ” pode ser escrito para um fluido incompressível como

$$\sigma_{ik} = -p \delta_{ik} + \tau_{ik} \quad (2.15)$$

uma vez que neste caso, a componente normal do tensor “ σ_i ” é proporcional ao inverso da pressão “ $-p\delta_{ik}$ ”.

Se substituirmos (2.14) em (2.13) obteremos a equação de Navier-Stokes viscosa

$$\rho \frac{\partial v_i}{\partial t} + \rho v_k \frac{\partial}{\partial q_k} v_i = \delta_{ik} \frac{\partial p}{\partial q_k} + \frac{\partial \tau_{ik}}{\partial q_k} \quad (2.16)$$

se considerarmos que

$$v_i \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v_k)}{\partial q_k} = 0 \quad (2.17)$$

é a equação de continuidade. Se o fluido estiver em um campo gravitacional, uma força adicional “ ρg ”, onde “ g ” é a aceleração da gravidade, age em qualquer elemento de volume. Ela deve ser adicionada à equação de movimento.

$$\rho \frac{\partial v_i}{\partial t} + \rho v_k \frac{\partial}{\partial q_k} v_i = - \frac{\partial p}{\partial q_k} + \frac{\partial \tau_{ik}}{\partial q_k} + \rho g \quad (2.18)$$

Estamos agora aptos a descrever nosso caso de retirada (Withdrawal) e escoamento (drainage).

2.4 Equações de Movimento para Caso de Retirada a Velocidade Constante (withdrawal) e Escoamento (drainage)

Abordaremos dois métodos de recobrimento de filmes por imersão (dip coating) neste capítulo. O primeiro caso, retirada (Withdrawal), consiste em um processo contínuo de retirada do substrato do recipiente do banho. Já no segundo caso, escoamento (Drainage), o substrato após a imersão, fica suspenso sobre o recipiente de banho, podendo estar em contato com fluido ou suspenso acima dele sem contato. As equações a seguir podem ser adequadas aos respectivos casos através de uma transformação adequada de coordenadas.

Consideremos o caso de retirada (withdrawal). Nosso intuito é determinar a espessura do filme no substrato como função da velocidade de retirada do mesmo e dos parâmetros característicos destes fluidos (viscosidade, tensão e densidade). A priori, seria útil considerar o recipiente de líquido, de onde extraímos o substrato, suficientemente grande de modo a desconsiderarmos efeitos das bordas e das quinas. Vamos nos ater a filmes laminares estáveis sem quaisquer irregularidades na superfície. O critério de estabilidade é mais importante para fluidos não-newtonianos, que são por natureza mais viscosos e portanto menos sujeitos a propagações de perturbações durante o processo [23].

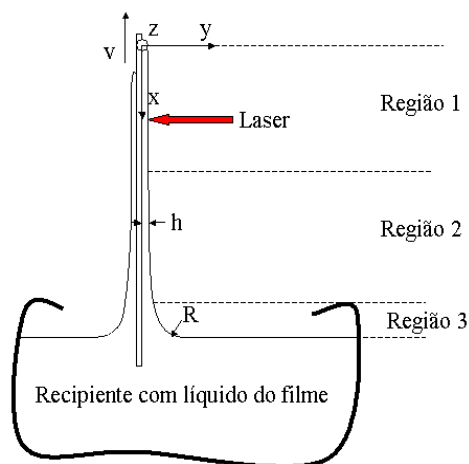


Fig.2.3

Ao realizarmos a retirada do substrato, o que veremos é um formato típico do fluido sobre o último, com formação de filme na parte superior e formação de um menisco na parte inferior, próxima à superfície de líquido do recipiente, conforme figura 2.3. Observamos três regiões de comportamentos distintos regidas por equações hidrodinâmicas distintas. Um acoplamento próprio das soluções destas equações irá nos prover a resposta do nosso problema. No entanto nosso interesse é particularmente a região 1.

A região 1 está distante da região do menisco e sua superfície livre apresenta espessura constante, o que sugere pouca influência das tensões superficiais. Esta hipótese é comprovada experimentalmente para fluidos newtonianos e espera-se que funcione melhor para os não-newtonianos, onde as forças viscosas são mais intensas. A região 2 engloba o menisco dinâmico, região intermediária entre o menisco estático, região 3, e a região distante do

menisco, região 1. Apresenta significativa variação da espessura com a distância em relação à superfície do fluido não distorcida pelo menisco. Possui contribuição das forças viscosas, tensões de superfície e força gravitacional. Na região 3, menisco estático, próxima da linha da água, os efeitos de fluxo apresentam-se menos pronunciados e o sistema pode ser representado pela equação de capilaridade estática.

Para escrevermos a equação que descreve a deposição do filme, vamos escolher um sistema de coordenadas, tal que o eixo “x” aponta diretamente para baixo do substrato, sendo paralelo a normal da superfície de líquido não distorcida pelo menisco, ou seja, suficientemente longe do substrato, e o eixo “y” apresenta-se paralelo a normal do substrato. A origem do sistema de coordenadas é posicionada no ponto equidistante das bordas do substrato sobre a linha onde a deposição do filme começa.

Todas as quantidades, exceto “p”, dependerão da coordenada “y” e a velocidade estará em todos os pontos na direção “x”. Reescrevemos a equação (2.18) para o caso estacionário de escoamento (v independe de t).

$$-\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} + g = 0 \quad \frac{\partial p}{\partial y} = 0 \quad (2.19-20)$$

Quatro forças são significativas no processo de deposição de filme por “dip coating”, seguindo a figura 2.3. A primeira, “F₁”, é a força de retirada do substrato do recipiente. Ela pode ser desconsiderada, pois a velocidade de retirada é constante. Existe um pequeno intervalo em que ela seria relevante, durante a passagem de regime de retirada para escoamento, no entanto a variação de velocidade é tão pequena que aí ela também é desconsiderada. A segunda força, “F₂”, é a força de arraste viscoso. É a tensão entre as camadas de líquido escoando, caracterizada pela constante reológica “K”. Considerando o movimento na direção “x” é definida por unidade de volume como:

$$\frac{F_2}{V} = \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} \quad (2.21)$$

A terceira força, “F₃”, é a força gravitacional. Sendo a densidade de massa do fluido “ρ”, é dada por unidade de volume por:

$$\frac{F_3}{V} = \rho g \quad (2.22)$$

A quarta força, “F₄”, resulta da tensão superficial “σ” relevante na região 2, mas muito presente na região 3.

$$\frac{F_4}{V} = -\frac{\partial p}{\partial x} \quad (2.23)$$

As condições de contorno servem para as três regiões. Primeiramente a velocidade do substrato deve ser igual à do fluido em contato.

$$v_x(y=0) = v_0 \quad (2.24)$$

Na superfície livre do fluido “ $y=h(x)$ ”, onde “ h ” é a espessura do filme, a pressão dentro do líquido deve ser igual à pressão de capilaridade e a tensão de cisalhamento deve ser nula.

$$\begin{aligned} p &= p_\sigma & (a) \\ \tau_{xy} &= 0 & (b) \end{aligned} \quad y=h \quad (2.25-a, b)$$

A pressão de capilaridade é conhecida e pode ser revista em Levich [11].

$$p_\sigma = \frac{\sigma}{R} \quad (2.26)$$

onde “ R ” é o raio de curvatura do menisco. Substituímos a expressão para o raio de curvatura e na região 3 do menisco estático temos

$$p_\sigma = -\sigma \frac{\frac{d^2 h}{dx^2}}{\left[1 + \left(\frac{dh}{dx}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}}} \quad (2.27)$$

A pressão de capilaridade é definida como a diferença de pressão de duas fases contíguas devido à presença de uma tensão de superfície.

$$p_\sigma = p_1 - p_2 \quad (2.28)$$

Esta expressão dá a mudança no equilíbrio mecânico de duas fases contíguas quando a interface não é plana. A pressão de gás “ p_2 ” é constante e pode servir como referência para medidas de pressão. Frisando que na região 3 não temos alteração no formato do menisco, a pressão para o líquido em repouso é dada por

$$p_1 = \text{const} - \rho g x \quad (2.29)$$

A condição (2.28) nos dá

$$\frac{\sigma}{R} = \text{const} - \rho g x \quad (2.30)$$

Considerando a constante nula

$$\frac{\frac{d^2 h}{dx^2}}{\left[1 + \left(\frac{dh}{dx}\right)^2\right]^{\frac{3}{2}}} = \frac{\rho g x}{\sigma} \quad (2.31)$$

Para região próxima da linha do fluido, os efeitos de fluxo são menos pronunciados e o sistema pode ser bem descrito pela equação de capilaridade estática.

Já para região 2 a curvatura do fluido é muito pequena, logo potências maiores que o quadrado de “dh/dx” podem ser negligenciadas,

$$p_\sigma \approx -\frac{d^2 h}{dx^2} \quad (2.32)$$

Como a pressão ao longo da espessura é constante, nos utilizamos da condição de contorno (2.25-a) e obtemos

$$p = -\frac{d^2 h}{dx^2} \quad (2.33)$$

Substituindo “p” na equação de movimento (2.19) obtemos

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} + g + \frac{\sigma}{\rho} \frac{\partial^3 h}{\partial x^3} = 0 \quad (2.34)$$

Na região 3, do menisco dinâmico, a espessura muda com a distância e as três forças estão presentes.

Já a região 1 não apresenta variação da espessura com a distância e a curvatura do menisco é praticamente ausente. O raio de curvatura tende a infinito.

$$p_\sigma = \sigma \left(\frac{d^2 h}{dx^2} \right) = -\sigma \left(\frac{1}{R} \right) \approx 0 \quad (2.35)$$

Logo a força resultante da ação da tensão superficial está ausente nesta região. O que nos leva a

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} + g = 0 \quad (2.36)$$

Esta aproximação estende-se para os casos de escoamento. No caso de escoamento não imerso, não existe menisco e o raio de curvatura tende a infinito. Para o caso imerso ela serve também para regiões distantes da curvatura do menisco.

As equações (2.36), (2.34) e (2.31) junto com as condições de contorno (2.24) e (2.25) descrevem totalmente nosso sistema em retirada. Entretanto para este conjunto de equações não se achou solução analítica. Porém existem boas simulações numéricas feitas por Tallmadge e Gutfinger [2].

Em nosso problema, consideraremos apenas regiões distantes do menisco, abordando tanto o caso de retirada como o caso de escoamento. A força de retirada durante a transição de um regime ao outro é desconsiderada devido à baixa variação de velocidade. Sendo assim a equação acima descreve durante todo o processo nosso sistema.

Resolveremos a equação de movimento para o caso em que o stress segue lei de potências em uma região longe da curvatura do menisco para os casos de escoamento (Drainage) e retirada, simultaneamente. Nosso objetivo é achar “ $h=h(x,t)$ ”.

Temos então

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} + g = 0 \quad (2.37)$$

onde

$$\tau_{xy} = K \left| \frac{\partial v_x}{\partial y} \right|^{s-1} \frac{\partial v_x}{\partial y} \quad (2.38)$$

em conjunto com as condições de contorno

$$\begin{aligned} v_x(y=0) &= v_0 \\ \tau_{xy} &= 0 \quad y=h \end{aligned} \quad (2.39-a, b)$$

Substituindo (2.38) em (2.39) e considerando que não teremos nenhuma variação negativa da velocidade com a coordenada “ y ”.

$$\frac{K}{\rho} \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial v_x}{\partial y} \right)^s + g = 0 \quad (2.40)$$

Obtemos

$$-\frac{K}{\rho} \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} \left(\frac{\partial v_x}{\partial y} \right)^{s-1} = g \quad (2.41)$$

Resolvemos a equação para “y”

$$-\int_{y'=h}^{y'=y} \frac{K}{\rho} \left(\frac{\partial v_x}{\partial y'} \right)^{s-1} \frac{\partial^2 v_x}{\partial y'^2} dy' = \int_{y'=h}^{y'=y} g dy' \quad (2.42)$$

e, juntamente com a condição de contorno

$$\left[\left(\frac{\partial v_x}{\partial y} \right)^s \right]_{y=h} = 0 \quad (2.43)$$

nos leva a

$$-\frac{K}{\rho} \left(\frac{\partial v_x}{\partial y} \right)^s = g(y-h) \quad (2.44)$$

Vamos resolver agora para “ $v_x(y)$ ”.

$$\frac{\partial v_x}{\partial y} = \left[\frac{\rho g}{K} (h-y) \right]^{\frac{1}{s}} \quad (2.45)$$

Integramos novamente

$$\int_0^y dv_x(y') = \int_0^y \left[\frac{\rho g}{K} (h-y') \right]^{\frac{1}{s}} dy' \quad (2.46)$$

Conjuntamente com a condição de contorno

$$v_x(y=0) = v_0 \quad (2.47)$$

nos dá o campo de velocidades em “y”.

$$v_x(y) = \left(\frac{\rho g}{K} \right)^{\frac{1}{s}} \frac{s}{s+1} \left[h^{\frac{s+1}{s}} - (h-y)^{\frac{s+1}{s}} \right] + v_0 \quad (2.48)$$

Precisamos ainda encontrar “ $h=h(x,t)$ ”, para isto utilizaremos a equação de continuidade. Como o fluido é estacionário

$$\frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_x}{\partial x} = 0 \quad (2.49)$$

“ h ” é uma coordenada de superfície relacionada com as velocidades por

$$v_y = \frac{\partial h}{\partial t} + \frac{\partial h}{\partial x} \frac{dx}{dt} = \frac{\partial h}{\partial t} + v_x \frac{\partial h}{\partial x} \approx \frac{\partial h}{\partial t} \quad (2.50)$$

já que o segundo termo neste caso é muito pequeno. A componente “ v_y ” é eliminada utilizando a equação da continuidade acima.

$$v_y = - \int \frac{\partial v_x}{\partial x} dy \quad (2.51)$$

Como “ v_x ” não depende de “ x ” passamos a derivada para fora da integral.

$$\frac{\partial h}{\partial t} = - \frac{\partial q}{\partial x} \quad (2.52)$$

onde definimos a equação de fluxo “ q ”. Ela nos dá o fluxo por unidade de comprimento do substrato para um filme de espessura “ h ”.

$$q = \int_0^h v_x(y') dy' \quad (2.53)$$

Calculamos agora a equação de fluxo.

$$q = \int_0^h \left\{ \left(\frac{\rho g}{K} \right)^{\frac{1}{s}} \frac{s}{s+1} \left[h^{\frac{s+1}{s}} - (h-y')^{\frac{s+1}{s}} \right] + v_0 \right\} dy' \quad (2.54)$$

Obtemos

$$q = \left(\frac{\rho g}{K} \right)^{\frac{1}{s}} \frac{s}{s+1} h^{\frac{2s+1}{s}} + v_0 h \quad (2.55)$$

Nos utilizaremos agora da equação (2.52).

$$\frac{\partial h}{\partial t} = - \left[\left(\frac{\rho g}{K} \right)^{\frac{1}{s}} \frac{s}{s+1} h^{\frac{s+1}{s}} + v_0 \right] \frac{\partial h}{\partial x} \quad (2.56)$$

Usaremos separação de variáveis

$$h(x, t) = X(x)T(t) \quad (2.57)$$

Se fizermos “ $v_0 = 0$ ”, o que é razoável para retirada, se considerarmos uma região distante da curvatura, e correto para escoamento, obteremos duas equações

$$T + \lambda T^{\frac{2s+1}{s}} = 0 \quad (2.58)$$

$$X' X^{\frac{1}{s}} - \lambda \left(\frac{K}{\rho g} \right)^{\frac{1}{s}} = 0 \quad (2.59)$$

Com a condição de contorno

$$\begin{aligned} h(x=0) &= 0 \\ h(t=0) &= 0 \end{aligned} \quad (2.60)$$

Resolvendo, as duas equações resultam

$$X(x) = \left[\left(\frac{s+1}{s} \right) \left(\frac{K}{\rho g} \right)^{\frac{1}{s}} \lambda x \right]^{\frac{s}{s+1}} \quad (2.61)$$

$$T(t) = \left[\left(\frac{s}{s+1} \right) \frac{1}{\lambda t} \right]^{\frac{s}{s+1}} \quad (2.62)$$

onde “ λ ” é constante.

Como expressão final para “h”, temos, de acordo com Gutfinger e Tallmadge [2],

$$h(x, t) = \left(\frac{K}{\rho g} \right)^{\frac{1}{s+1}} \left(\frac{x}{t} \right)^{\frac{s}{s+1}} \quad (2.63)$$

Geralmente os valores de s estão no intervalo “ $0 < s < 1$ ”. Para “ $s=1$ ” a lei de potências recai no caso Newtoniano. Observamos que a mudança da constante reológica “K” na lei de potências terá uma influência maior na espessura do que a viscosidade no caso Newtoniano. A mudança da espessura com o tempo e o fluxo são mais pronunciados no caso Newtoniano.

Lembramos que as equações acima são uma boa aproximação tanto para retirada como para escoamento, desde que trabalhemos em uma região onde as forças viscosas sejam muito mais intensas que as forças de tensão.

3. Modelo Teórico para Monitoração Óptica

3.1 Interferência em Filmes Finos

Consideremos o modelo ondulatório de propagação da luz com feixes coerentes, ou seja, correlacionados de modo que as variações randômicas no tempo da amplitude e da fase são muito mais rápidas do que a precisão dos detectores. Estes feixes são considerados também monocromáticos e constantes em amplitude. Analisaremos como se dá a interferência destes sobre um filme transparente de superfícies refletoras não necessariamente paralelas.

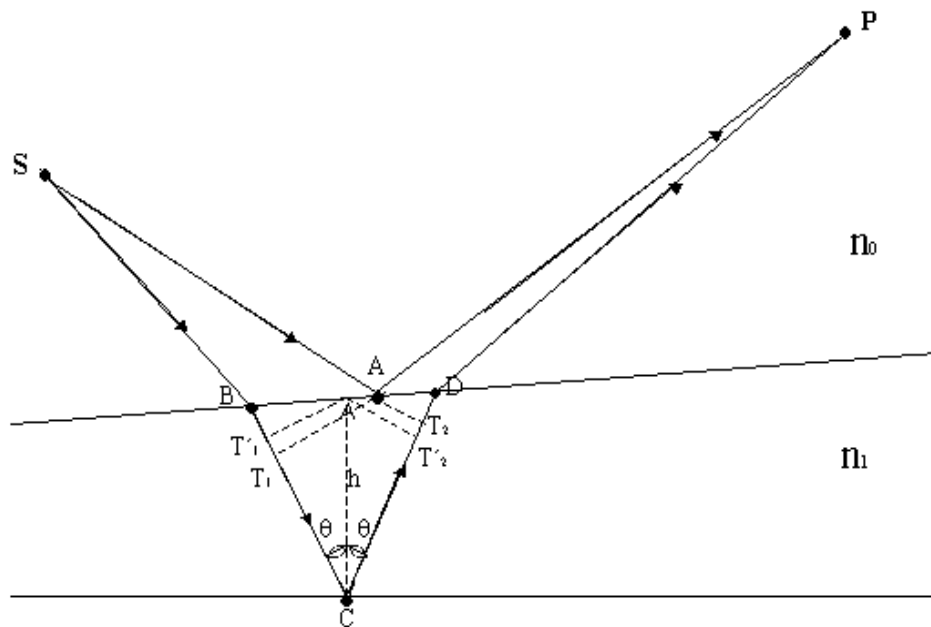


Fig. 3.1

De acordo com a figura 3.1, similar a Born e Wolf [1], desconsiderando múltiplas reflexões, a diferença de caminho óptico para o feixe que reflete na superfície do filme do lado da fonte para o feixe que é refletido em seu interior é

$$\Delta S = n_0(SB + DP - SA - AP) + n_1(BC + CD) \quad (3.1)$$

onde “ n_0 ” é o índice de refração do meio externo ao filme, no nosso caso o ar, e “ n_1 ” é o índice de refração de filme. Se o filme é muito estreito, os pontos “A”, “B” e “P” ficam muito próximos, então aproximamos

$$n_0 SA \sim n_0 SB + n_1 BT_1 \quad (3.2)$$

e

$$n_0 AP \sim n_0 DP + n_1 T_2 D \quad (3.3)$$

onde “AT₁” e “AT₂” são perpendiculares a “BC” e “CD” respectivamente. Para variação do caminho óptico temos

$$\Delta S \sim n_1 (T_1 C + C T_2) \quad (3.4)$$

Considerando o ângulo entre as superfícies pequeno, o que é verdade longe do menisco, e sendo “h” a espessura do filme

$$\Delta S = 2n_1 h \cos \theta \quad (3.5)$$

A diferença de fase é então definida por

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda_0} \Delta S = \frac{4\pi}{\lambda_0} n_1 h \cos \theta \quad (3.6)$$

Suponhamos que as duas ondas monocromáticas se sobreponham. O campo em “P” é

$$\vec{E} = \vec{E}_1 + \vec{E}_2 \quad (3.7)$$

A intensidade total em “P” é

$$I = I_1 + I_2 + J_{12} \quad (3.8)$$

onde

$$I_1 = \langle \vec{E}_1^2 \rangle \quad I_2 = \langle \vec{E}_2^2 \rangle \quad (3.9-a, b)$$

são as intensidades das duas ondas e

$$J_{12} = 2 \langle \vec{E}_1 \cdot \vec{E}_2 \rangle = 2(J_1 J_2)^{\frac{1}{2}} \cos \delta \quad (3.10)$$

é o termo de interferência. Considerando a mudança de fase “ π ” sofrida pelo campo devido a reflexão em uma interface com índice de refração maior, e, na condição em que apenas um dos feixes sofre esta mudança de fase ($n_0 < n_1 > n_2$ ou $n_0 > n_1 < n_2$), temos um máximo de interferência quando

$$2h n_1 \cos \theta \pm \frac{\lambda_0}{2} = m \lambda_0, \quad m = 0, 1, 2, \dots \quad (3.11)$$

e um mínimo quando

$$2h n_1 \overline{\cos \theta} \pm \frac{\lambda_0}{2} = (m + \frac{1}{2})\lambda_0, \quad m=0,1,2,\dots \quad (3.12)$$

O traço sobre o co-seno indica o valor médio dos pontos da fonte que contribuem em “P”. Para uma incidência quase normal, que será nosso caso.

$$(\theta \approx 0) \quad (3.13)$$

Temos máximo para

$$h n_1 = m \frac{\lambda_0}{2} \quad m=0,1,2,\dots \quad (3.14)$$

E um mínimo para

$$h n_1 = (2m+1) \frac{\lambda_0}{4} \quad m=0,1,2,\dots \quad (3.15)$$

A interferometria agora nos possibilita obter a medida da espessura do filme “in situ” e em tempo real. Basta conhecermos o índice de refração do filme e contarmos os extremos de intensidade em

$$h n_1 = m \frac{\lambda_0}{4} \quad m=0,1,2,\dots \quad (3.16)$$

3.2 Transmissividade e Refletividade

Sabemos que é possível determinar a espessura óptica de um filme sobre um substrato por interferometria óptica. Mas não conhecemos o perfil da transmitância e refletância que são as grandezas detectadas por nossos sensores e, portanto, essenciais para compreensão de nossos resultados. É necessário agora revermos o que ocorre nos contornos dos meios envolvidos em nosso sistema, para a postori obtermos o perfil de nossa refletância e transmitância.

3.2.1 Condições de Contorno

As equações de Maxwell determinam completamente o campo vetorial eletromagnético para uma dada distribuição de cargas e correntes. “**E**” é o vetor de campo elétrico e “**B**” é o vetor de indução magnética. Para descrever o efeito do campo sobre objetos materiais introduzimos “**j**”, o vetor densidade de corrente elétrica, “**D**”, o vetor deslocamento elétrico, e “**H**”, vetor campo magnético.

$$\nabla \times \vec{H} - \frac{1}{c} \dot{\vec{D}} = \frac{4\pi}{c} \vec{j} \quad (3.17)$$

$$\nabla \times \vec{E} - \frac{1}{c} \dot{\vec{B}} = 0 \quad (3.18)$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = 4\pi \rho \quad (3.19)$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (3.20)$$

Estas equações precisam ser complementadas por relações que descrevam a influência destes campos sobre os meios presentes, através das chamadas relações constitutivas. Para meios isotrópicos, com campos harmônicos temporalmente, estas relações tornam-se simples.

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (3.21)$$

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (3.22)$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (3.23)$$

onde “ σ ” é a condutividade específica, “ ϵ ” é a constante dielétrica e “ μ ” é a permeabilidade magnética. Substâncias com “ σ ” diferente de zero são chamadas condutoras.

Consideremos agora uma superfície de descontinuidade “S”, que divide os meios “1” e “2”, onde “ ϵ ” e “ μ ” variam rápida e continuamente. Aplicamos o teorema de Gauss na equação (3.20) integrando sobre um pequeno cilindro cujo eixo de simetria tem mesma direção das normais das superfícies e que engloba os dois meios.

As áreas “ δA_1 ” e “ δA_2 ” são muito pequenas então “**B**” pode assumir valores constantes “**B**₁” e “**B**₂”, respectivamente para os meios “1” e “2”. Se a altura do cilindro “ δh ”

$$\int \nabla \cdot \vec{B} dV = \int \vec{B} \cdot \hat{n} dA = 0 \quad (3.24)$$

vai a zero e fazendo “ $n_1 = -n_2$ ”, obtemos:

$$\hat{n}_2 \cdot (\vec{B}_2 - \vec{B}_1) = 0 \quad (3.25)$$

Ou seja, a componente normal da indução magnética é contínua através da superfície de descontinuidade.

Utilizamos o mesmo procedimento para a equação (3.19) levando em conta que

$$\lim_{\delta h \rightarrow 0} \int \rho dV = \int \hat{\rho} dA \quad (3.26)$$

onde, no último termo, consideramos a densidade superficial de carga. Da mesma forma que anteriormente, fazendo “ δh ” tender a zero, obtemos

$$\hat{n}_2 \cdot (\vec{D}_2 - \vec{D}_1) = 4\pi \hat{\rho} \quad (3.27)$$

Na presença de uma densidade de carga superficial, a componente normal do deslocamento elétrico muda em um valor “ $4\pi\rho$ ”.

No que diz respeito às componentes tangenciais, considerando a equação (3.18) e utilizando o teorema de Stokes, onde a integral de caminho é feita sobre um retângulo que passa pelos dois meios e que forma uma superfície cuja normal “ \vec{l} ” aponta para a interface dos meios, temos

$$\int (\nabla \times \vec{E}) \cdot \vec{l} dA = \int \vec{E} \cdot d\vec{r} = -\frac{1}{c} \int \dot{\vec{B}} \cdot \vec{l} dA \quad (3.28)$$

Fazendo “ δh ” ir a zero, sendo a derivada temporal de “ \vec{B} ” finita, a terceira integral se anula e obtemos

$$(\vec{E}_1 \cdot \vec{t}_1 + \vec{E}_2 \cdot \vec{t}_2) \delta r = 0 \quad (3.29)$$

Sabendo que

$$\vec{t}_1 = -\vec{l} \times \hat{n}_2 \quad (3.30)$$

e

$$\vec{t}_2 = \vec{l} \times \hat{n}_2 \quad (3.31)$$

concluimos

$$\hat{n}_2 \times (\vec{E}_2 - \vec{E}_1) = 0 \quad (3.32)$$

A componente tangencial do vetor elétrico é contínua através da superfície. Fazendo o mesmo procedimento para (3.17) considerando que

$$\lim_{\delta h \rightarrow 0} \int \vec{j} dV = \int \hat{j} dA \quad (3.33)$$

Obtemos

$$\hat{n}_2 \times (\vec{H}_2 - \vec{H}_1) = \frac{4\pi}{c} \hat{j} \quad (3.34)$$

Na presença de uma corrente superficial a componente tangencial do vetor de campo magnético tem uma discontinuidade de valor “ $(4\pi/c)\hat{j}$ ”.

Conhecendo as condições de contorno dos campos nas interfaces, podemos inferir as amplitudes das ondas refletidas e transmitidas. A partir disto, obteremos os coeficientes de Fresnel, que posteriormente serão utilizados para descrevermos a transmissividade e refletividade de um filme sobre um substrato condutor.

3.2.2 Coeficientes de Fresnel

Consideramos a reflexão e refração de uma onda plana harmônica sobre a interface de dois meios dielétricos isotrópicos homogêneos de propriedades ópticas diferentes, conforme a figura.

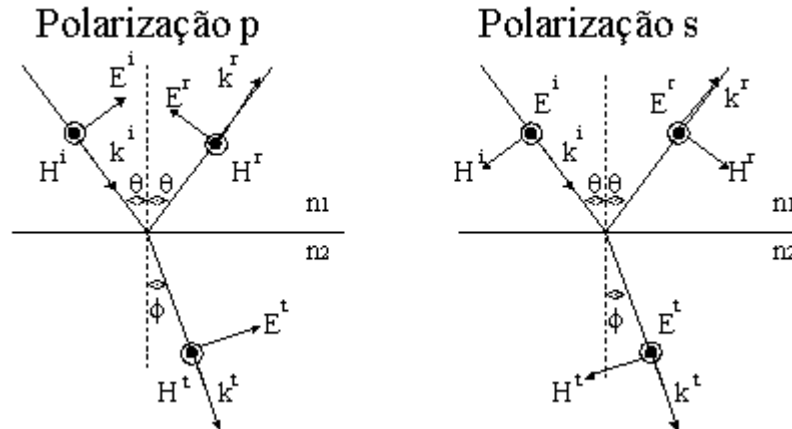


Fig. 3.2

A onda incidente será dividida em duas ondas: transmitida e refletida. Para uma onda harmônica plana linearmente polarizada

$$\vec{E}^{itr} = E_0^{itr} e^{\vec{k}^{itr} \cdot \vec{r} - \omega t} \quad (3.35)$$

$$\vec{H}^{itr} = H_0^{itr} e^{\vec{k}^{itr} \cdot \vec{r} - \omega t} \quad (3.36)$$

onde os índices “i”, “r” e “t” referem-se às ondas incidente, refletida e transmitida respectivamente. “ E_0 ” e “ H_0 ” são constantes reais, e “ k ”, o vetor de onda, é perpendicular a “ H ” e “ E ” de modo que

$$\vec{H}^{itr} = \frac{1}{\mu \omega} \vec{k}^{itr} \times \vec{E}^{itr} \quad (3.37)$$

Vamos ainda inserir os índices “s”, para polarização transversal elétrica, e “p”, para polarização transversal magnética. Lembramos que os índices “1” e “2” referem-se aos meios. Utilizando-nos da condição de contorno (3.32) e (3.34), temos para polarização “s”:

$$E^i + E^t = E^r \quad (3.38)$$

$$-H^i \cos \theta + H^t \cos \theta = -H^r \cos \phi \quad (3.39)$$

O que pela equação (3.37) dá no mesmo que

$$-k^i E^i \cos \theta + k^t E^t \cos \theta = -k^r E^r \cos \phi \quad (3.40)$$

Fazendo o mesmo para polarização “p”

$$E^i \cos \theta + E^t \cos \theta = E^r \cos \phi \quad (3.41)$$

$$H^i - H^t = H^r \quad (3.42)$$

Utilizando novamente a equação (3.37)

$$k^i E^i - k^t E^t = k^r E^r \quad (3.43)$$

Definimos agora os coeficientes de Fresnel de transmissão e reflexão.

$$t_{s,p} = \left[\frac{E^t}{E^i} \right]_{s,p} \quad (3.44)$$

$$r_{s,p} = \left[\frac{E^r}{E^i} \right]_{s,p} \quad (3.45)$$

Considerando que “ $n=ck/w$ ”, onde c é velocidade da luz no vácuo, e eliminado a parte transmitida das equações, obtemos

$$r_s^{1,2} = \frac{n_1 \cos \theta - n_2 \cos \phi}{n_1 \cos \theta + n_2 \cos \phi} \quad (3.46)$$

$$r_p^{1,2} = \frac{n_2 \cos \theta - n_1 \cos \phi}{n_1 \cos \phi + n_2 \cos \theta} \quad (3.47)$$

$$t_s^{1,2} = \frac{2n_1 \cos \theta}{n_1 \cos \theta + n_2 \cos \phi} \quad (3.48)$$

$$t_p^{1,2} = \frac{2n_1 \cos \theta}{n_1 \cos \phi + n_2 \cos \theta} \quad (3.49)$$

Aí estão os coeficientes de Fresnel que usaremos posteriormente. Sua importância se deve ao fato de relacionarem os índices de refração dos meios com as quantidades refratadas e refletidas pela interface.

3.2.3 Duas Interfaces

O sistema em questão em nosso experimento possui duas interfaces, uma entre o ar e o filme, e outra entre o filme e um substrato semiconductor. Por simplicidade, consideraremos os três meios dielétricos e obteremos as amplitudes de transmissão “t” e reflexão “r”. A posteriori substituiremos o índice de refração para o meio que corresponde ao substrato semiconductor por um índice de refração complexo e obteremos as amplitudes próprias para nosso sistema.

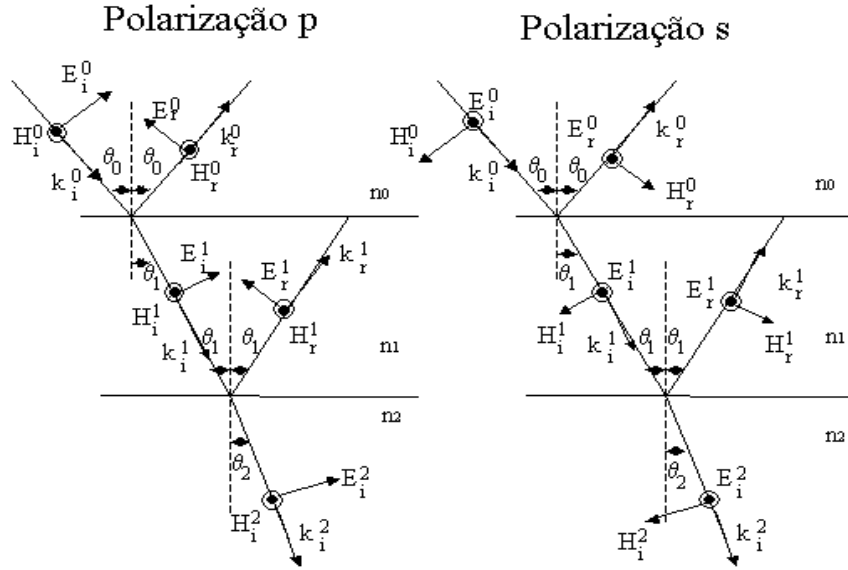


Fig.3.3

Consideremos a refração e reflexão de uma onda plana harmônica, oriunda de um meio “n₀”, incidindo sobre um filme de índice de refração “n₁”, depositado sobre um substrato de índice “n₂”. Considerando a continuidade dos campos “E” e “H” tangenciais às interfaces obtemos para a primeira interface “meio incidente-filme”, possuindo o campo “E” polarização “s”:

$$E_r^{s,0} + E_i^{s,0} = E_{r,a}^{s,1} + E_{i,a}^{s,1} \quad (3.50)$$

$$n_0 \{ E_r^{s,0} - E_i^{s,0} \} \cos \theta_0 = n_1 \{ E_{r,a}^{s,1} - E_{i,a}^{s,1} \} \cos \theta_1 \quad (3.51)$$

E para polarização “p”

$$\{ E_i^{p,0} - E_r^{p,0} \} \cos \theta_0 = \{ E_{i,a}^{p,1} - E_{r,a}^{p,1} \} \cos \theta_1 \quad (3.52)$$

$$n_0 \{ E_r^{p,0} + E_i^{p,0} \} = n_1 \{ E_{i,a}^{p,1} + E_{r,a}^{p,1} \} \quad (3.53)$$

Os índices “0”, “1” e “2” referem-se aos meios, conforme figura 3.3 e os índices “a” e “b” servem para salientar a mudança de fase sofrida pelo campo ao atravessar o filme.

Na interface “filme- meio emergente” temos, para polarização “s”:

$$E_{r,b}^{s,1} + E_{i,b}^{s,1} = E_i^{s,2} \quad (3.54)$$

$$n_1 (E_{r,b}^{s,1} - E_{i,b}^{s,1}) \cos \theta_1 = -n_2 E_i^{s,2} \cos \theta_2 \quad (3.55)$$

Para polarização “p” temos

$$(E_{i,b}^{p,1} - E_{r,b}^{p,1}) \cos \theta_1 = E_i^{p,2} \cos \theta_2 \quad (3.56)$$

$$n_1 (E_{i,b}^{p,1} + E_{r,b}^{p,1}) = n_2 E_i^{p,2} \quad (3.57)$$

Vamos nos ater agora à polarização “s”, substituindo (3.50) em (3.51) e (3.54) em (3.55). Fazendo uso das relações de Fresnel, obtemos

$$E_i^{s,0} t_s^{0,1} = E_{i,a}^{s,1} + E_{r,a}^{s,1} r_s^{0,1} \quad (3.58)$$

$$E_r^{s,0} t_s^{0,1} = E_{r,a}^{s,1} + E_{i,a}^{s,1} r_s^{0,1} \quad (3.59)$$

$$E_{r,b}^{s,1} t_s^{1,2} = E_i^{s,2} r_s^{1,2} \quad (3.60)$$

$$E_{i,b}^{s,1} t_s^{1,2} = E_i^{s,2} \quad (3.61)$$

Considerando que “ β ”, a mudança de fase que vetor de campo elétrico sofre ao se propagar por um filme de espessura “h”, é dada por:

$$\beta = \frac{2\pi}{\lambda} h n_1 \cos \theta_1 \quad (3.62)$$

e considerando que os campos se transformam de acordo com

$$E_{i,b}^{s,1} = E_{i,a}^{s,1} e^{-i\beta} \quad E_{r,b}^{s,1} = E_{r,a}^{s,1} e^{i\beta} \quad (3.63)$$

Substituímos (3.63) em (3.61) e (3.60) e, posteriormente, em (3.58) e (3.59), o que

resulta em:

$$E_i^s = \frac{E_i^{s2} (e^{i\beta} + r_s^{01} r_s^{12} e^{-i\beta})}{t_s^{01} t_s^{12}} \quad (3.64)$$

$$E_r^s = \frac{E_i^{s2} (r_s^{01} e^{i\beta} + r_s^{12} e^{-i\beta})}{t_s^{01} t_s^{12}} \quad (3.65)$$

Finalmente as amplitudes de reflexão e transmissão são dadas por

$$r_s = \frac{E_r^s}{E_i^s} = \frac{r_s^{01} e^{i\beta} + r_s^{12} e^{-i\beta}}{e^{i\beta} + r_s^{01} r_s^{12} e^{-i\beta}} \quad (3.66)$$

$$t_s = \frac{E_t^s}{E_i^s} = \frac{t_s^{01} t_s^{12}}{e^{i\beta} + r_s^{01} r_s^{12} e^{-i\beta}} \quad (3.67)$$

De modo análogo, calculamos as amplitudes de transmissão e reflexão para a polarização “p” e obtemos:

$$r_p = \frac{E_r^p}{E_i^p} = \frac{r_p^{01} e^{i\beta} + r_p^{12} e^{-i\beta}}{e^{i\beta} + r_p^{01} r_p^{12} e^{-i\beta}} \quad (3.68)$$

$$t_p = \frac{E_t^p}{E_i^p} = \frac{t_p^{01} t_p^{12}}{e^{i\beta} + r_p^{01} r_p^{12} e^{-i\beta}} \quad (3.69)$$

Portanto estas amplitudes possuem a mesma relação para as duas polarizações, podemos, então, omitir o índice de polarização.

$$r = \frac{E_r^0}{E_i^0} = \frac{r^{01} e^{i\beta} + r^{12} e^{-i\beta}}{e^{i\beta} + r^{01} r^{12} e^{-i\beta}} \quad (3.70)$$

$$t = \frac{E_t^0}{E_i^0} = \frac{t^{01} t^{12}}{e^{i\beta} + r^{01} r^{12} e^{-i\beta}} \quad (3.71)$$

Calculamos agora a transmissividade e refletividade

$$T = \frac{n_2 \cos \theta_2}{n_0 \cos \theta_0} |t|^2 = \frac{n_2 \cos \theta_2}{n_0 \cos \theta_0} \frac{(t^{01})^2 (t^{12})^2}{1 + (r^{01})^2 (r^{12})^2 + 2 r^{01} r^{12} \cos 2\beta} \quad (3.72)$$

$$R=|r^\beta| = \frac{(r^{01})^2 + (r^{12})^2 + 2r^{01}r^{12}\cos 2\beta}{1 + (r^{01})^2 + (r^{12})^2 + 2r^{01}r^{12}\cos 2\beta} \quad (3.73)$$

onde

$$R+T=1 \quad (3.74)$$

3.2.4 Propagação de Onda em um Condutor

Ondas eletromagnéticas dentro de condutores são atenuadas, pois a energia eletromagnética é transformada em calor por um processo irreversível. Em geral, metais possuem condutividade tão alta que são praticamente opacos. Esta baixa penetração é condizente com a alta refletividade, daí sua importância na óptica.

Voltando ao nosso objeto de estudo, uma vez que temos um substrato semimetálico revestido, seria interessante entender como a onda se comporta dentro dele e a partir disto obter nossa transmissividade e refletividade, que serão as grandezas relevantes em nosso experimento.

Consideremos um meio isotrópico e homogêneo, no condutor “ ρ ” pode ser considerado nulo. As equações de Maxwell para o condutor ficam

$$\nabla \times \vec{H} - \frac{\epsilon}{c} \dot{\vec{E}} = \frac{4\pi}{c} \sigma \vec{E} \quad (3.75)$$

$$\nabla \times \vec{E} + \frac{\mu}{c} \dot{\vec{H}} = 0 \quad (3.76)$$

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0 \quad (3.77)$$

$$\nabla \cdot \vec{H} = 0 \quad (3.78)$$

Das equações (3.75) e (3.76), eliminando “H”, obtemos

$$\nabla^2 \vec{E} = \frac{\mu \epsilon}{c^2} \ddot{\vec{E}} + \frac{4\pi \mu \sigma}{c^2} \dot{\vec{E}} \quad (3.79)$$

O último termo sugere que a onda é progressivamente atenuada enquanto adentra o meio. Considerando que a onda é monocromática do tipo

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (3.80)$$

podemos reescrever a equação (3.79) como

$$\nabla^2 \vec{E} + K^2 \vec{E} = 0 \quad (3.81)$$

onde

$$K^2 = \frac{\omega \mu}{c^2} \left(\epsilon + i \frac{4\pi \sigma}{\omega} \right) \quad (3.82)$$

e

$$\epsilon' = \epsilon + i \frac{4\pi\sigma}{\omega} \quad (3.83)$$

O índice de refração é dado por

$$n' = (\mu \epsilon')^{\frac{1}{2}} = \frac{c}{\omega} K' = n(1 + ik) \quad (3.84)$$

Chamamos “k” de índice de atenuação e lembramos que ele, juntamente com “n”, são reais.

3.2.5 Filme Transparente sobre Substrato Metálico

Considerando agora nosso filme sobre um substrato semimetálico, sabemos que devemos substituir o índice de refração do substrato por um índice de refração complexo, desta forma obteremos as equações para transmissividade e refletividade desejadas. Vamos no concentrar na interface filme-substrato. Começamos com a equação

$$n_2' \cos \theta_2 = u_2 + iv_2 \quad (3.85)$$

Para a polarização “s” os coeficientes de Fresnel ficam

$$r_s^{1,2} = \rho_s^{1,2} e^{i\phi_{1,2}} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - (u_2 + iv_2)}{n_1 \cos \theta_1 + (u_2 + iv_2)} \quad (3.86)$$

$$t_s^{1,2} = \tau_s^{1,2} e^{i\chi_{1,2}} = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_1 + u_2 + iv_2} \quad (3.87)$$

Já para a polarização “p”

$$t_p^{1,2} = \tau_p^{1,2} e^{i\chi_{1,2}} = \frac{2n_1 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_2 + n_2' \cos \theta_1} \quad (3.88)$$

Lembramos que

$$n^2 = n^2 (1 + 2ik - k^2) \quad (3.89)$$

o que nos dá

$$r_p^{1,2} = \rho_p^{1,2} e^{i\phi_{1,2}} = \frac{[n_2^2(1 - k_2^2) + 2in_2^2k_2] \cos \theta_1 - n_1(u_2 + iv_2)}{[n_2^2(1 - k_2^2) + 2in_2^2k_2] \cos \theta_1 + n_1(u_2 + iv_2)} \quad (3.90)$$

$$t_p^{1,2} = \tau_p^{1,2} e^{i\chi_{1,2}} = \frac{[n_2^2(1 - k_2^2) + 2in_2^2k_2] \cos \theta_1}{[n_2^2(1 - k_2^2) + 2in_2^2k_2] \cos \theta_1 + n_1(u_2 + iv_2)} \quad (3.91)$$

De acordo com Born e Wolf [1], a transmissividade e refletividade, para ambas polarizações

$$T = \frac{n_2 \cos \theta_2}{n_0 \cos \theta_0} \frac{(\epsilon_{s,p}^{0,1})^2 (\tau_{s,p}^{1,2})^2}{1 + (\epsilon_{s,p}^{0,1})^2 (\tau_{s,p}^{1,2})^2 + 2 \epsilon_{s,p}^{0,1} \tau_{s,p}^{1,2} \cos(\chi_{1,2} + 2\beta)} \quad (3.92)$$

$$R = \frac{(\rho_{s,p}^{0,1})^2 + (\rho_{s,p}^{1,2})^2 + 2 \rho_{s,p}^{0,1} \rho_{s,p}^{1,2} \cos(\phi_{1,2} + 2\beta)}{1 + (\rho_{s,p}^{0,1})^2 + (\rho_{s,p}^{1,2})^2 + 2 \rho_{s,p}^{0,1} \rho_{s,p}^{1,2} \cos(\phi_{1,2} + 2\beta)} \quad (3.93)$$

Como em nosso método de monitoração da espessura a incidência do feixe de luz é normal, os ângulos de incidência são nulos. O plano de incidência fica indeterminado e podemos omitir os índices de polarização. Vamos reescrever as expressões relevantes para a refletância já que ela é a grandeza física medida em nosso experimento.

$$r^{0,1} = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1} \quad (3.94)$$

$$r^{1,2} = \frac{n_1 - n_2 (1 + ik_2)}{n_1 + n_2 (1 + ik_2)} \quad (3.95)$$

$$R = \frac{(n_0^2 + n_1^2)[(n_1^2 + n_2^2) + n_2^2 k_2^2] - (n_0^2 - n_1^2)[(n_1^2 - n_2^2) + n_2^2 k_2^2] \cos(2\beta) - 2n_2 k_2 (n_0^2 - n_1^2) \sen(2\beta)}{(n_0^2 + n_1^2)[(n_1^2 + n_2^2) + n_2^2 k_2^2] + (n_0^2 - n_1^2)[(n_1^2 - n_2^2) - n_2^2 k_2^2] \cos(2\beta) + 4n_1^2 n_2 n_0 - 2n_2 k_2 (n_0^2 - n_1^2) \sen(2\beta)} \quad (3.96)$$

Podemos observar, olhando para a equação (3.96), que o primeiro termo do numerador, bem como o primeiro e o terceiro termos do denominador são maiores que o termo que contém o cosseno em ambos, e que o sinal do termo com cosseno no numerador é contrário ao do denominador, exceto para a parte que contém o índice de atenuação. Assim, a medida que o valor do cosseno se altera, o valor do numerador cresce enquanto o do denominador decresce, ou vice-versa. Deste modo temos um comportamento oscilatório da refletância, já que os termos que contêm seno, crescem e decrescem juntos. É importante notar que o valor do cosseno está associado com a espessura “h”. A refletância se repete para

$$\beta \rightarrow \beta + \pi \text{ ou } h \rightarrow h + \Delta h \quad (3.97)$$

Para os máximos de refletância temos:

$$\cos(2\beta) = 1 \quad \rightarrow \quad \Delta h m_1 = m \frac{\lambda_0}{2} \quad m = 0, 1, 2, \dots \quad (3.98)$$

E para os mínimos:

$$\cos(2\beta) = -1 \quad \rightarrow \quad \Delta h m_1 = (2m+1) \frac{\lambda_0}{4} \quad m=0,1,2,\dots \quad (3.99)$$

Temos extremos sucessivos para

$$\Delta h n_1 = m \frac{\lambda_0}{4} \quad m=0,1,2,\dots \quad (3.100)$$

Considerando novamente a equação (3.96), reparamos que a amplitude do sinal da refletância está diretamente associada ao contraste dos índices “n₁” e “n₂”. Considerando que o índice do meio incidente “n₀”, no nosso caso ar, é próximo de 1, quanto maior a diferença entre “n₁” e “n₂”, maior será a amplitude de nosso sinal de refletância.

4. Metodologia

4.1 Fatores Relevantes na Monitoração da espessura Óptica

A monitoração da espessura óptica está baseada na modulação, pela interferência, de um sinal luminoso refletido ou transmitido no filme de espessura variável. Esta transmitância ou refletância possui comportamento oscilatório, conforme equação (3.96), para um feixe de comprimento de onda fixo. A diferença entre máximos e mínimos sucessivos, durante a variação de espessura deste filme, corresponde a espessuras ópticas múltiplas de quarto de onda. Desta forma acompanharemos a variação da espessura, em filmes não Newtonianos, para diferentes velocidades de retirada do substrato e diferentes concentrações das substâncias utilizadas. Desta forma tentaremos avaliar a validade do modelo teórico aplicado, bem como a eficácia de nosso método para medida desta classe de líquidos.

Durante este processo alguns fatores são cruciais na formação e medida do filme em questão. Abaixo salientamos os de maior relevância.

O contraste entre os índices de refração do filme e substrato é essencial. Uma diferença significativa entre estes índices proporciona um perfil nítido para o sinal modulado da refletância e transmitância, conforme equação (3.96). O substrato de vidro possui índice de refração “ $n=1,5$ ” muito próximo dos índices das substâncias utilizadas como filme. Este problema é resolvido com pré-recobrimento de nosso substrato com Silício, com índice de refração “ $n=3,837\pm 0,016$ ”, para o comprimento de onda monitorado ($\lambda=0,66\mu\text{m}$).

Nosso experimento consiste, como dito anteriormente, em medir a espessura óptica de um filme líquido sobre um substrato durante um processo de recobrimento por imersão. Esta espécie de recobrimento possui basicamente os estágios de imersão, retirada, deposição, escoamento e evaporação. Certamente os três primeiros são ordenados, sendo que o quarto e o quinto ocorrem simultaneamente com o terceiro. Nossa intenção, agora, é apresentar os fatores ligados ao banho que atrapalhem a reprodutibilidade de nosso experimento.

A evaporação é um fator crucial neste tipo de recobrimento e dependerá do tipo do líquido presente em nosso filme e da quantidade deste presente na atmosfera ao redor do substrato. A evaporação atua aumentando a viscosidade do filme, pelo menos em nosso caso, podendo, tanto retardar a redução da espessura, como aumentá-la. No caso de líquidos muito voláteis sem atmosfera de saturação do solvente, a taxa de evaporação reduz consideravelmente a espessura, podendo remover por completo o filme. Torna-se necessário, para estes, o controle da atmosfera circundante. Mesmo com a saturação do meio podem ocorrer inhomogeneidades por variações locais da taxa de evaporação. No caso de componentes voláteis, a evaporação pode servir na deposição dos filmes através da secagem, interrompendo desta forma o escoamento. Neste caso, o filme pode tornar-se gelatinoso, cristalino, poroso ou vítreo. Existe a possibilidade de formação de uma película deslizante sobre o filme, também implicando em redução de espessura.

A velocidade de retirada do substrato após a imersão constitui outro fator importante, pois a retirada muito rápida poderia reduzir a homogeneidade do filme, por meio de bolhas de gás da atmosfera, por exemplo, ou ainda causar perturbações que tirem o escoamento de seu estado estacionário. Há ainda uma outra particularidade do filme ligada a velocidade. Quanto menor a velocidade de retirada, menor o arraste viscoso e menos espesso será o filme. Porém,

há um limite para espessura gerada pela pressão separadora das forças intermoleculares de Van der Waals e, em soluções iônicas, por forças eletrostáticas interiônicas. Abaixo deste limite, o filme colapsa durante a formação: o controle da velocidade é, portanto, fundamental.

Partículas externas oriundas do ambiente podem inhomogeneizar o filme. O isolamento do recobrimento pode servir tanto para o controle da saturação de gás como para proteger nosso experimento de partículas estranhas. A limpeza do substrato também faz parte do sucesso do recobrimento.

Como nosso substrato é finito, devemos considerar ainda os efeitos de borda, também responsáveis pela inhomogeneidade do filme. Devemos, portanto, ficar longe delas. Atingimos este objetivo, simplesmente, posicionando o laser na região central do substrato.

Salientamos alguns aspectos positivos de nosso método. A monitoração óptica permite o cálculo da espessura “in situ” e em tempo real, tendo como limitação espacial a área de incidência do laser. Possui também maior acurácia que os métodos tradicionais. Enquanto métodos capacitivos têm incerteza da ordem de $\pm 2\mu\text{m}$, o método óptico tem incerteza de $\pm 0,007\mu\text{m}$ na determinação da espessura física. Isto permite monitorar uma vasta gama de filmes, como, por exemplo, sol-géis, cujos filmes são menos espessos que o erro dos métodos tradicionais. Nosso método apresenta menos vibrações de origem mecânica do que um método que utiliza esteiras, como no caso capacitivo. Isto resulta em menos fonte de erro para o procedimento. Por fim nosso método de monitoração é particularmente apropriado para recobrimentos ópticos, uma vez que neles o parâmetro de maior interesse é a espessura óptica.

Apresentamos a seguir os líquidos não Newtonianos utilizados.

4.2 Carbopol e CMC

Nosso objetivo é expandir o método de monitoração óptica para uma classe de fluidos Não-newtonianos que sigam lei de potências. Nossa escolha para o filme deve ser, portanto, fluidos que sigam esta lei de potências. Optamos pelo Carbopol 934 e pelo CMC, uma vez que são muito presentes na literatura e possuem valor comercial baixo. Além disto estas substâncias têm grande aplicação nas indústrias de alimentos, farmacologia, cerâmica, têxtil e de papéis há mais de 40 anos. O fato de possuírem este tipo de aplicação pressupõe que não sejam prejudiciais a saúde durante o manuseio, o que se verifica. Outra vantagem destes produtos é que podem ser encontrados a granel em algumas farmácias de manipulação e casas especializadas em produtos para confeitaria, vendidos como um talco branco.

O carbopol é um polímero de ácido acrílico de ligação cruzada com alil sacarose. Ele é produzido de partículas primárias que vão de 0,2 a 0,6 microns de diâmetro. Cada partícula pode ser vista como uma cadeia polimérica, que forma rede através de interconexões via ligação cruzada (cross-linking), conforme figura 4.1. É a quantidade destas ligações cruzadas (cross-links) que diferenciam os tipos de carbopol. A natureza tridimensional desta estrutura confere a estes polímeros algumas características únicas. O carbopol é altamente hidrofílico e não solúvel em água. Ao ser disperso em água cresce em volume, formando substância gelatinosa.

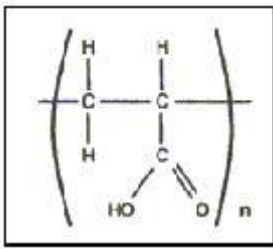


Fig. 4.1



Fig. 4.2

O CMC (Carboxi Metil Celulose), também chamado goma adraganta, é um derivado da celulose da madeira e do algodão, preparado em meio alcalino. Trata-se de um polímero semi-sintético, em que grupos CH_2COONa substituem o OH na cadeia celulósica, formando-se éteres. Tanto mais solúvel em água quanto maior o grau de substituição, é, sobretudo, utilizado pela viscosidade conferida às soluções aquosas, que aumenta com o comprimento da cadeia de celulose. O CMC dissolve rapidamente em água e sua principal função é controlar a viscosidade sem se transformar em gel. O CMC é o mais versátil dentre todos os hidrocolóides solúveis, possui inúmeras propriedades o que o faz multifuncional. Na produção de papel artesanal, é utilizado dissolvido em água, juntamente com a celulose, preparado com a função de aglutinante para a formação da folha.

Ambos polímeros são amplamente usados como espessantes de soluções e estabilizantes de emulsões, também atuam como agentes suspensórios.

Tendo apresentado nossos candidatos à monitoração óptica, salientamos a propriedade de alterar a viscosidade conforme a concentração destas substâncias em água. Isto no permitirá testar diversos índices de potências e coeficientes de viscosidade não Newtonianos, conforme a concentração destes produtos. Devemos ser, portanto, cautelosos ao dissolver nossos candidatos em água.

Primeiramente medimos a massa de nossa substância (Carbopol ou CMC) por uma balança de precisão, sendo que, em seguida, adicionamos água filtrada, destilada e

deionizada a esta. Desta forma, controlamos a concentração de massa de nossa substância em relação à massa de água com acurácia de microgramas. Após uma breve dissolução manual a fim de iniciar uma homogenização, colocamos a mistura em contato com misturador magnético (peixinho) durante uma hora. A mistura então é filtrada, para evitar partículas espúrias, e colocada em um ultra-som durante mais duas horas, a fim de quebrar as partículas maiores que podem ser sensíveis para o laser. O procedimento de homogenização-filtragem-ultra som é repetido e nossa concentração específica fica pronta, dando origem a um filme transparente.

O procedimento de medida é realizado logo após, no intuito de impedir que as substâncias se inomeinizem, já que estes polímeros possuem a característica de se agregar com o tempo. Durante todo processo, os recipientes utilizados são cobertos a fim de reduzir o efeito de evaporação, e a temperatura é estabilizada para garantir a reprodutibilidade.

Os recipientes utilizados neste processo, bem como todo material utilizado, foram devidamente limpos antes da utilização. Todos passaram, na seguinte ordem, por uma lavagem com água e sabão neutro, ultra-som com água e sabão neutro, enxágue com água corrente, lavagem com água destilada, secagem com nitrogênio, lavagem com álcool isopropílico e secagem a nitrogênio.

4.3 Montagem Experimental

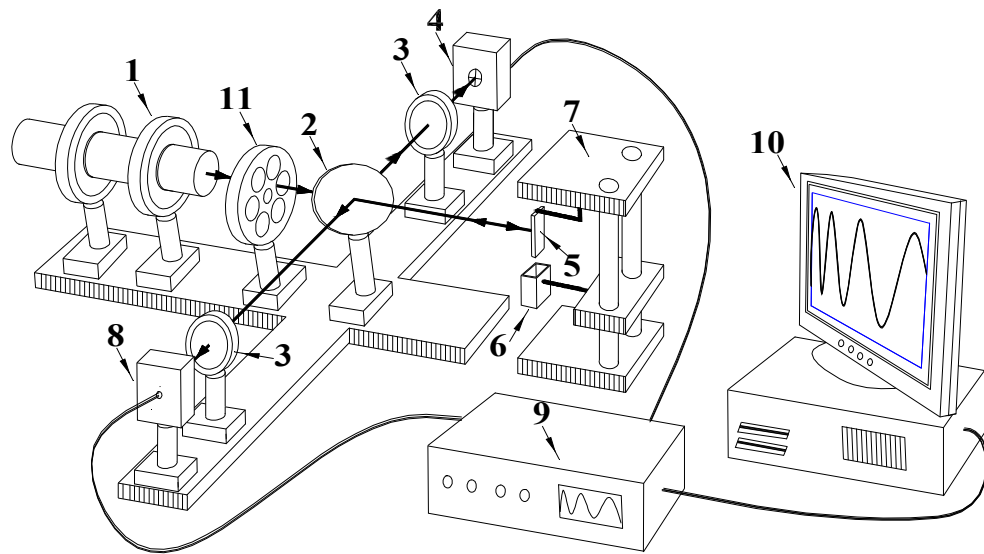


Fig.4.1

O aparato experimental, descrito pela figura 5.1 de Michels, Menegotto, Grieneisen, Susin e Horowitz [17], é composto como segue: laser com comprimento de onda de $0,66\mu\text{m}$ e potência de 5mW (1), chopper (11) com frequência de operação de aproximadamente 1KHz . Este codifica o sinal para que o amplificador síncrono (9) elimine sinais espúrios de ruído externo. O feixe então incide sobre um semi-espelho (2) que divide o feixe em dois. Uma parte é focalizada pela lente (3) no fotodetector-fotodiodo de silício (8), que alimenta o canal de amostra do amplificador síncrono. Outra parte do feixe incide normalmente sobre a amostra (5) e é refletida de acordo com nosso modelo teórico do capítulo 3. O feixe retorna para o semi-espelho onde é transmitido para lente (3) que o focaliza no fotodetector-fotodiodo (8) que alimenta o canal de amostra.

A luz refletida pela amostra é comparada com o sinal de referência. O sinal da divisão, amostra pela referência, é processado através do amplificador síncrono e enviado para uma placa conversora A/D conectada a um computador, com uma taxa de aquisição de, aproximadamente, $3,5\text{KHz}$. Esta taxa de aquisição em conjunto com o alinhamento do sistema e a região de incidência do laser sobre a amostra (diâmetro $<0,5\text{mm}$) são detalhes críticos na monitoração do processo.

O amplificador síncrono possui dois canais ativos de amplificação, com entradas e saídas independentes. Estes canais são sincronizados ao chopper, para eliminar o ruído, e operam em uma frequência que vai de 1 a 5KHz . Este amplificador possui ainda integração ajustável de 1 a 100ms e processa os sinais de entrada com ganhos que vão de $1,25$ a 100 , para referência, e 1 a 10^7 , para amostra. Possui internamente um divisor analógico de sinal com relação $10 \cdot \text{Amostra/Referência}$, que não deve ultrapassar $\pm 10\text{V}$.

O sinal desta divisão vai para o computador e é adquirido por uma placa de aquisição

modelo PCI-DAS 1000 (Measurement Computing Corporation) com 8 canais diferenciais. Um programa em LabView interpreta os dados e nos dá o gráfico da transmitância ou refletância em tempo real. No nosso caso, obviamente, teremos a representação temporal da refletância, já que pelo experimento o feixe é refletido na amostra. Os detalhes deste programa são apresentados no anexo I.

Agora vamos nos ater ao mecanismo do banho. O substrato com a amostra (5) fica fixo enquanto o recipiente de banho move-se por uma torre (6) por meio de um motor de passo. Uma solução simples uma vez que, se o substrato se movesse, seria necessário que todo o aparato com o laser também se movimentasse. O motor de passo controla a velocidade de retirada de acordo com a tensão aplicada sobre ele. Todo o aparato de banho fica enclausurado, permitindo que a saturação do ambiente com os fluidos envolvidos seja efetuada, no nosso caso com vapor de água. Este controle se dá de maneira simples e eficiente através da presença de material absorvente embebido com o fluido em questão. Esta proteção física também serve como barreira para partículas externas que possam vir a interferir na medida.

Outro fator de interesse no experimento é a temperatura. Sua regulagem é externa através de um “spliter”, permitindo um bom equilíbrio no banho térmico. Obviamente temos um medidor digital próximo ao substrato para controle da temperatura e umidade.

O equipamento possui a possibilidade de medir o índice de refração simultaneamente com a variação da espessura. Esta qualidade tornou-se desnecessária, uma vez que o índice dos materiais utilizados não variou com a evaporação, temperatura ou qualquer outro agente externo. Para maiores informações vide referência¹¹. Para a medida do índice de refração optou-se por um refratômetro Abbe, modelo RL3, da marca PZO-warszawa.

4.4 Procedimento Experimental

Nossa primeira preocupação foi o correto alinhamento do feixe. Primeiramente substituímos o substrato por um espelho posicionado de modo que o feixe incidisse normalmente sobre ele. A posteriori regulamos o semi-espelho (2) a 45° do feixe e posicionamos o detector de amostra e de referência. Como salientamos anteriormente, o feixe deve ter incidência normal sobre a amostra. Com o auxílio de um osciloscópio, que analisou os sinais da amostra e da referência, finalizamos o alinhamento do sistema óptico, procurando pelo melhor sinal dos detectores. Para não saturar os detectores, realizamos pequenas inclinações na lente.

Nossa segunda preocupação foi com a saturação do sinal enviado para a placa de aquisição. Para tanto, mantemos o espelho no lugar do substrato, acompanhamos pelo computador enquanto amplificamos o sinal pelo amplificador síncrono, de modo a alcançar o maior sinal da divisão 10*amostra/referência sem saturar a voltagem. Lembramos que o máximo deve ficar entre $\pm 10V$.

Estando o equipamento devidamente alinhado e com saída de sinal propícia para experimentação, colocamos o líquido em questão no recipiente de banho e elevamos este recipiente com o motor de passo para que banhe nosso substrato de silício. A temperatura desejada da sala já se encontra em equilíbrio e a umidade dentro da câmara, onde se encontra o recipiente de banho e o substrato nele imerso, também. A umidade dentro desta câmara é controlada pela abertura do mesmo e vai desde a saturação quando esta totalmente fechada à umidade própria do ambiente quando está aberto.

Selecionamos a velocidade desejada através da voltagem aplicada sobre o motor de passo que controla a elevação do recipiente de banho. A relação velocidade versus voltagem é mostrada abaixo. Ligamos o motor de passo e a aquisição do programa simultaneamente. É preferível medir o tempo de aquisição por um cronômetro, que também deve ser acionado simultaneamente com o motor de passo. Este procedimento gera um erro temporal da ordem de 0,2 s, que é relativamente pequeno, já que os intervalos de medida das amostras têm minutos. As fontes de erro serão discutidas na sessão de resultados.

O procedimento é repetido algumas vezes nas mesmas condições de temperatura e umidade, para determinada velocidade e concentração, a fim de garantir a reprodutibilidade. Após cada medida o recipiente de banho e o substrato sofrem assepsia de acordo com o último parágrafo da seção 4.1.

Os dados temporais de refletância são analisados. As diferenças entre máximos e mínimos é representada em quartos do comprimento da onda incidente, ou seja, em termos da espessura óptica, mas é facilmente transformada em termos da espessura física, conforme veremos adiante. Certamente, se não obtivermos máximos e mínimos, de acordo com eq. (3.96), ou se não reproduzirmos algum resultado, um erro no procedimento deve ter ocorrido e o procedimento deve repetir-se. Partículas de poeira são comuns assim como escoamentos não estacionários ou inhomogeneidades nos filmes.

Para a medida do índice de refração, simplesmente adicionamos os compostos sobre a placa de medida do refratômetro de Abbe, sobre ela, incidimos luz através de um filtro, cujo pico da distribuição de comprimento de onda transmitido é de " $\lambda=0,66\mu\text{m}$ ". A leitura do

índice de refração é feita diretamente no mostrador do refratômetro, que possui um erro de “ $\pm 0,0005$ ”. É válido acrescentar que este refratômetro mede índice de refração através de ângulo crítico.

Resta-nos medir a variação da espessura física para diferentes concentrações de Carbopol e CMC em água, a diferentes velocidades e diferentes umidades, e testar a eficiência de nosso modelo e método experimental.

5. Resultados

Neste capítulo apresentaremos e discutiremos os resultados obtidos em nosso método de monitoração da espessura óptica. Preparamos diferentes concentrações de Carbopol e CMC, e efetuamos o banho com diferentes velocidades, com o objetivo de comparar os resultados e de demonstrar a validade do método. Escolhemos as concentrações de 0,1%, 0,16% e 0,25% de massa de Carbopol em água e de 0,2% e 0,5% de massa de CMC em água. Preparamos as concentrações conforme o procedimento descrito no capítulo anterior. Existe um limite para as concentrações, já que não se consegue fazer filme com concentrações abaixo de 0,1% de concentração de massa, tanto para o Carbopol como para o CMC, pois a baixa tensão superficial das misturas não permite que elas se fixem sobre o substrato, e o filme colapsa. Já para concentrações acima de 0,25%, para o Carbopol, e 0,5% para o CMC, as misturas se apresentam muito gelatinosas, o que não permite um escoamento contínuo e um fluxo estacionário, já que a tendência, neste caso, é que as misturas sobre o substrato se agreguem e escoem de pronto em forma de uma grande gota, ou, simplesmente, não escoem. Escolhemos, a partir disto, algumas concentrações intermediárias, levando em conta que as concentrações de 0,16% de Carbopol em água, já foi utilizadas por Tallmadge e Gutfinger [2] para monitoração da espessura física por método capacitivo. Isto nos dá certa segurança no procedimento. Testamos outras concentrações de CMC e Carbopol, porém foram as utilizadas acima que obtiveram melhores resultados. Os resultados apresentados aqui representam uma série de medidas. O CMC apresentou-se muito mais comportado que o Carbopol, e todas as medidas realizadas obtiveram o mesmo resultado. Já para o Carbopol, escolhemos aquela medida que melhor representava a série de resultados obtidos.

Iniciaremos apresentando, rapidamente, os resultados da monitoração dos índices de refração em tempo real. Os índices de refração são importantes por relacionarem a variação da espessura óptica com a variação da espessura física, conforme a equação (3.16). Realizamos nosso procedimento de monitoração da espessura óptica em conjunto com a monitoração do índice de refração em tempo real para todas as concentrações acima. Utilizamos atmosfera saturada em vapor para reduzir o efeito da evaporação, impedindo assim que alguma variação nas concentrações interferisse na medida. Mesmo a atmosfera saturada pode apresentar variações da ordem de 1% na porcentagem de umidade do ar durante o procedimento. Para ilustrar, apresentamos o resultado da monitoração do índice de refração para as concentrações de CMC na figura 5.3 e para a concentração de 0,16% de carbopol em água na figura 5.1. O erro para a monitoração do índice em tempo real é de “ $\pm 0,005$ ”.

Não identificamos nenhuma variação temporal significativa do índice de refração para as concentrações utilizadas. As pequenas variações índice se devem, provavelmente, as incertezas de medida. O resultado interessante, é que o Carbopol apresenta o mesmo índice de refração para diferentes concentrações, ou seja, o índice de refração desta substância independe das concentrações e do tempo. Logo o efeito evaporação não interfere na medida. Optamos por medir os índices através de um método com maior precisão numérica. O refratômetro utilizado foi descrito na secção anterior. Após uma série de medidas para cada concentração, com temperatura ambiente “ $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$ ” e umidade “ $U=70\%$ ”, obtemos o mesmo valor para todas as concentrações de Carbopol: “ $n = 1,3332 \pm 0,0005$ ”. E para CMC, com concentração de 0,2% em água, obtemos “ $n = 1,3326 \pm 0,0005$ ”, e para 0,5% em água, “ $n = 1,3335 \pm 0,0005$ ”. Obviamente realizamos a medida do índice de refração antes de cada medida mostrada a seguir, não obtivemos variação dos índices.

Vamos ver como se comportam as diferentes concentrações em termos da espessura. Saturamos a atmosfera de nosso experimento com água, estabilizamos a temperatura do laboratório e escolhemos a velocidade máxima para nosso escoamento, já que nesta velocidade obtemos melhores resultados. Para ilustrar o gráfico da interferometria óptica, para as concentrações de 0,1%, 0,16% e 0,25% de Carbopol em água, é mostrado abaixo.

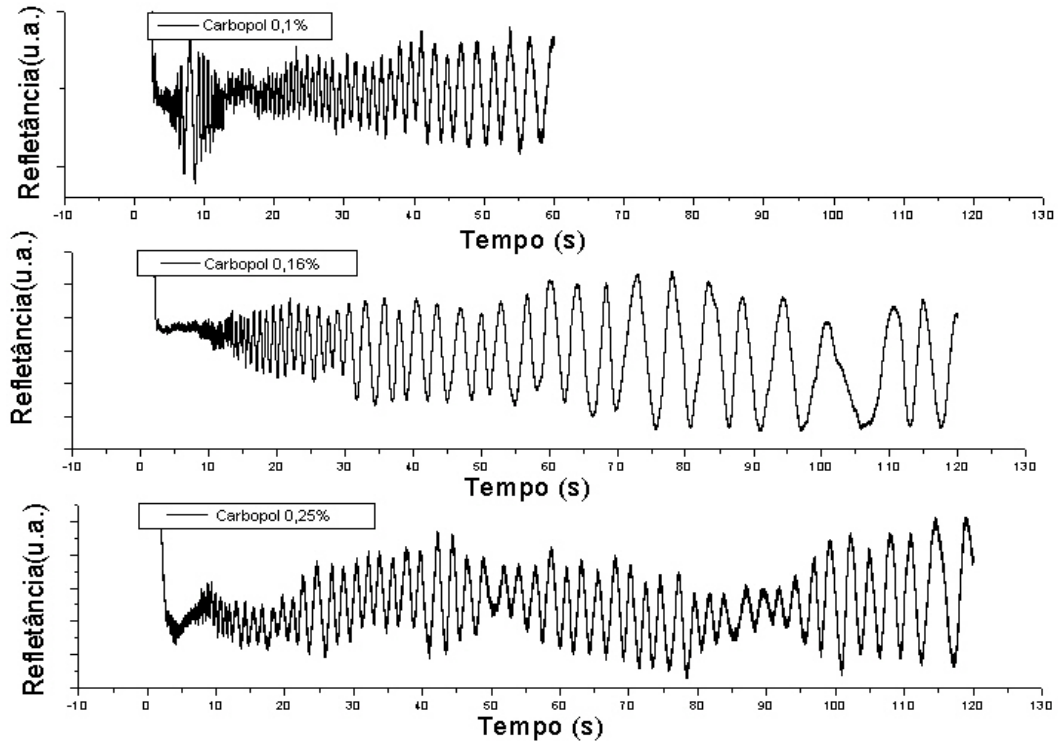


Fig. 5.1

A unidade para a refletância é arbitrária. É importante ressaltar o perfil oscilatório da refletância, descrito pela equação (3.96). A diferença consecutiva entre máximos e mínimos, na interferometria óptica, representa um caminho óptico de um quarto de onda, o que nos permite calcular a variação da espessura óptica em termos de “ $\lambda/4$ ”. Como conhecemos o índice de refração para estas concentrações podemos transformar esta espessura óptica em espessura física, de acordo com equação (3.16). Lembramos que medimos aqui a variação da espessura óptica com o tempo $\Delta h = h - h_f$, onde h_f é a espessura final. Devemos, portanto setar esta espessura. O gráfico da espessura física, para as diferentes concentrações de Carbopol, pode ser visto na figura 5.2.

Através das curvas é possível inferir que as espessuras possuem um comportamento que segue uma lei de potência. As potências deveriam reduzir com o aumento da concentração, e o coeficiente de viscosidade aumentar, conforme Tallmadge. Para confirmar isto, fizemos um ajuste da lei de potência, descrita pela equação (2.63), e obtivemos as potências e as viscosidades aparentes não-Newtonianas para as concentrações de Carbopol. Os resultados são apresentados na tabela 5.1.

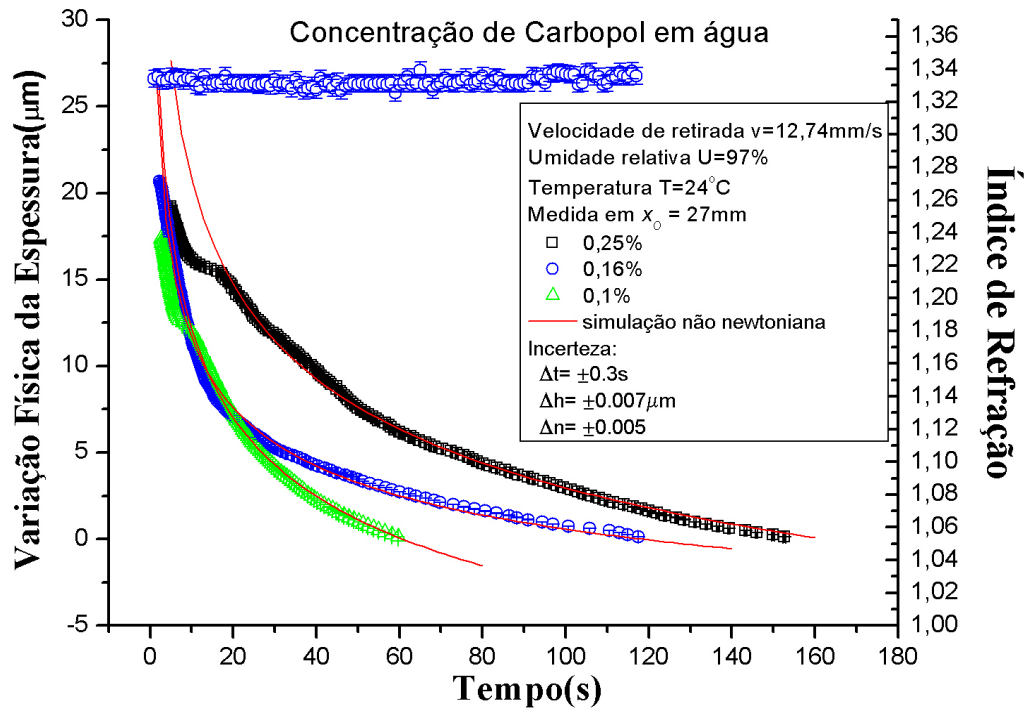


Fig. 5.2

<i>Substância- Concentração em água</i>	<i>Potência “s”</i>	<i>Constante Reológica “k” (Pa.s^s)</i>	<i>Espessura Final “h_o” (µm)</i>	<i>Posição de Prova “x_o” (mm)</i>	<i>Densidade “ρ” (Kg/m³)</i>
Carbopol-0,1%	$0,79 \pm 0,08$	$0,0055 \pm 0,0002$	$10,7 \pm 0,9$	27 ± 5	1000 ± 1
Carbopol-0,16%	$0,57 \pm 0,04$	$0,013 \pm 0,003$	$16,9 \pm 0,7$	27 ± 5	1000 ± 1
Carbopol-0,25%	$0,20 \pm 0,03$	$0,26 \pm 0,006$	$35,7 \pm 0,6$	27 ± 5	1000 ± 1

Tabela 5.1

As densidades dos fluidos foram calculadas de modo tradicional. Mostramos, a seguir, respectivamente os gráficos da refletância e da variação da espessura física para o CMC, e, na sequência, a tabela contendo as potências e as constantes reológicas para suas diferentes concentrações.

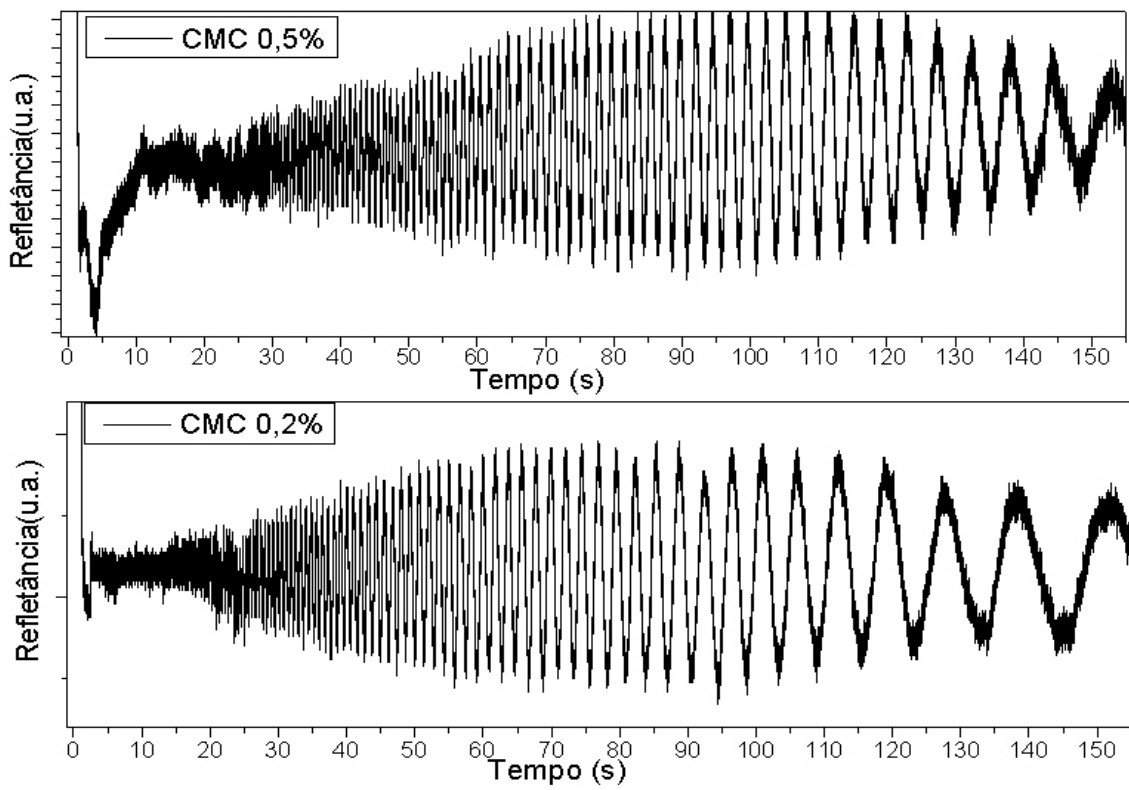


Fig. 5.3

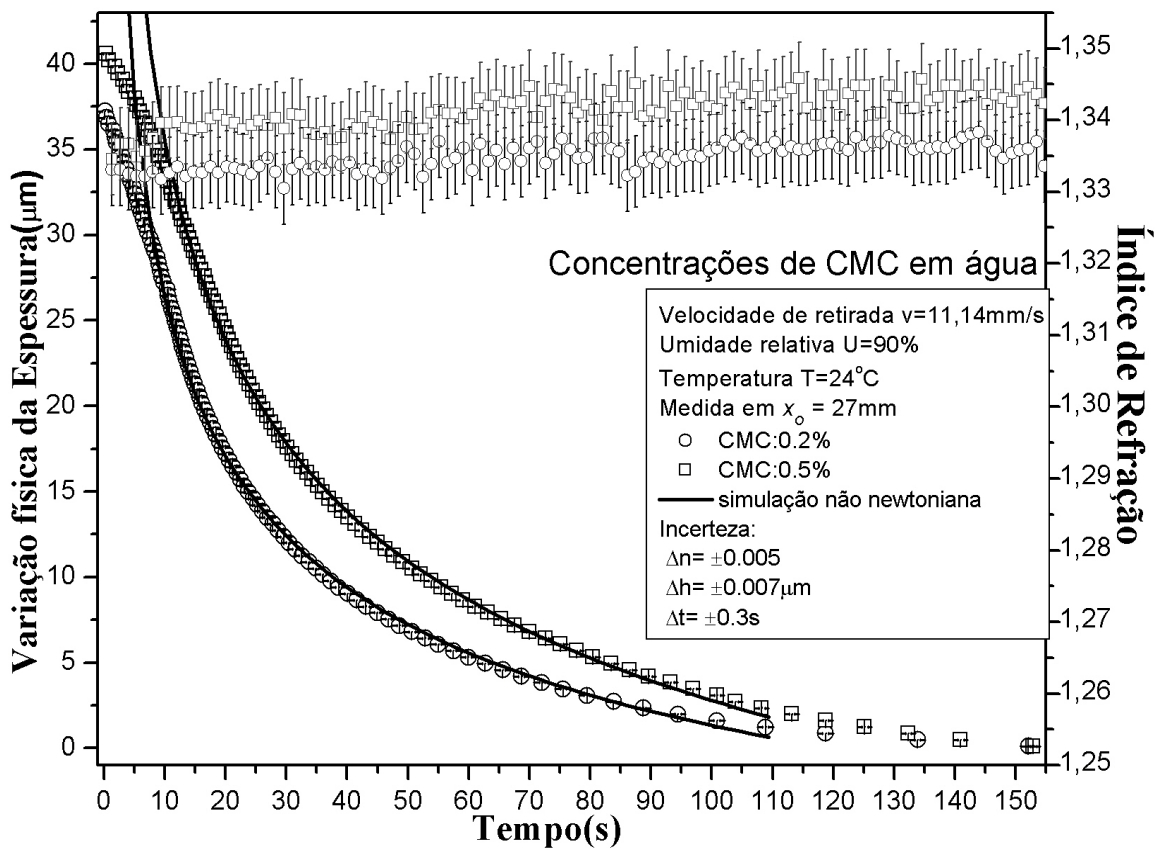


Fig. 5.4

<i>Substância-Concentração</i>	<i>Potência "s"</i>	<i>Constante Reológica "k" (Pa.s^s)</i>	<i>Espessura Final "h_o" (μm)</i>	<i>Posição de Prova "x_o" (mm)</i>	<i>Densidade "ρ" (Kg/m³)</i>
CMC-0,2%	0,38±0,02	0,12±0,01	27,2±0,2	27±5	1000±1
CMC-0,5%	0,28±0,02	0,31±0,03	46,8±0,3	27±5	1000±1

Tabela 5.2

Observando as figuras 5.3 e 5.1, conseguimos identificar três estágios de escoamento. No início do processo ocorre uma flutuação elevada da superfície do filme. Isto torna impossível identificarmos máximos e mínimos na curva de refletância. Em um segundo estágio, as oscilações na superfície do líquido cessam e nosso sistema de aquisição se aproxima da taxa de variação da refletância. Em um terceiro estágio, há uma gradativa redução na variação da refletância, e nossa taxa de aquisição torna-se superior a estas variações.

Constatamos, pelo bom ajuste, que as diferentes concentrações de Carbopol e CMC seguem a lei de potência descrita. Isto confirma o resultado obtido por Tallmadge e Gutfinger. Inicialmente a menor concentração possui maior variação da espessura. As variações se equivalem para determinado valor de "t" e, a partir deste ponto, observamos que a variação da espessura é maior para a maior concentração. As potências diminuem com a concentração e há, também, um aumento da constante reológica conforme o aumento da concentração destas substâncias em água. Isto pode ser visto na tabela 5.2. A variação da espessura é inversamente proporcional a "t" elevado a "s/(s+1)" e proporcional a "k" elevado a "1/(s+1)". Apesar da potência em "k" ser maior (0<s<1), a parte temporal da equação (5.1) predomina no período inicial, e a concentração mais baixa apresenta maior variação na espessura. Para tempos maiores, a viscosidade predomina e a concentração mais alta irá apresentar maior variação na espessura. Observamos a mesma tendência no gráfico 5.2, apesar do comportamento irregular do carbopol. Isto demonstra a validade do modelo de lei de potências e a viabilidade de usarmos o método de monitoração óptica para representa-lo.

$$\Delta h = h - h_f = \left(\frac{K}{\rho g} \right)^{\frac{1}{s+1}} \left(\frac{x_o}{t} \right)^{\frac{s}{s+1}} - h_f \quad (5.1)$$

Em seguida analisaremos como se comporta a variação da espessura física, para o Carbopol e CMC, quando variamos a velocidade de retirada de nosso substrato. Os perfis da refletância ficam similares aos das figuras 5.3 e 5.1. Esperamos, neste caso, que a variação da espessura física aumente com a velocidade de retirada, já que isto implicaria em aumento de fluxo do fluido. Nos utilizaremos de apenas uma concentração de cada substância, 0,16% de Carbopol em água e 0,5% de CMC em água. Estas concentrações foram escolhidas por apresentarem comportamento mais equilibrado durante o escoamento, gerando assim resultados mais confiáveis. As figuras 5.6 e 5.5 apresentam as variações de velocidade para o Carbopol e o CMC respectivamente. Testamos o CMC para uma temperatura ambiente de "T=24°" e umidade do ar de "U=92%", e o Carbopol para uma temperatura de "T=24°" e umidade do ar de "U=97%".

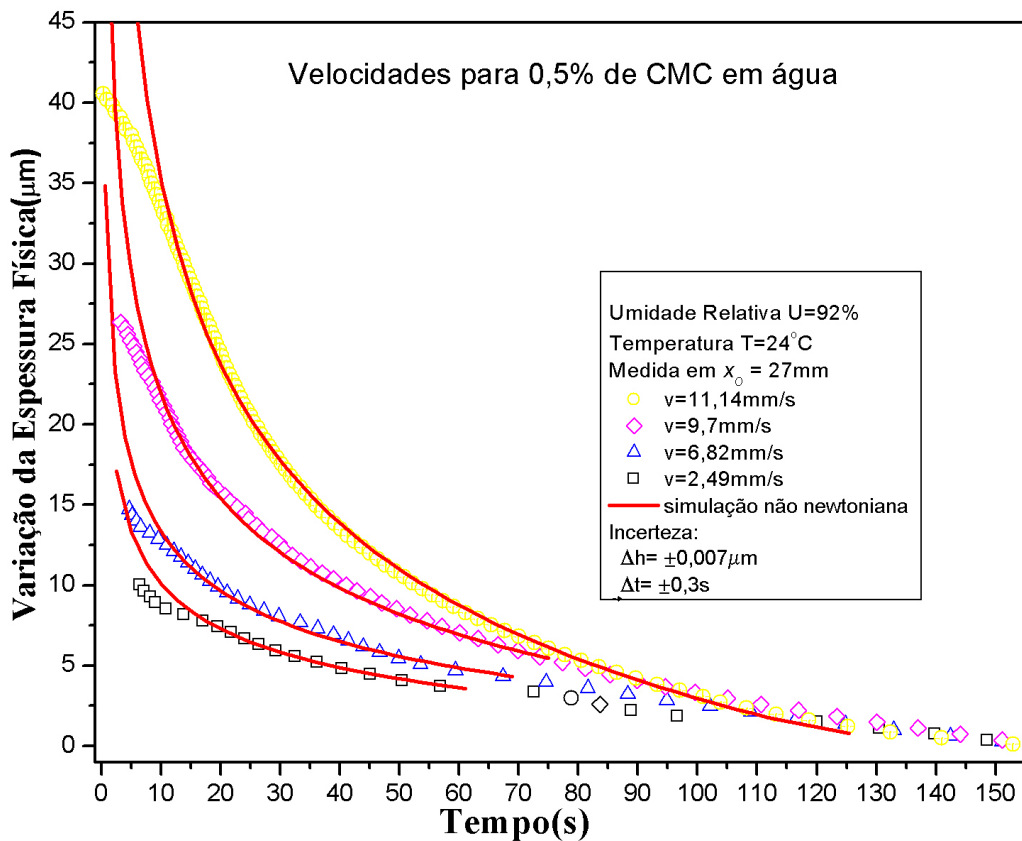


Fig.5.5

<i>Velocidade para CMC 0,5%</i>	<i>Potência "s"</i>	<i>Constante Reológica "k" (Pa.s^s)</i>	<i>Espessura Final "h_o" (μm)</i>	<i>Posição de Prova "x_o" (mm)</i>	<i>Densidade "ρ" (Kg/m³)</i>
11,14mm/s	0,28±0,02	0,31±0,03	46,8±0,3	27±5	1000±1
9,7mm/s	0,24±0,02	0,29±0,02	27,3±0,2	27±5	1000±1
6,82mm/s	0,17±0,03	0,3±0,04	24,3±0,4	27±5	1000±1
2,49mm/s	0,14±0,04	0,31±0,07	22,6±0,7	27±5	1000±1

Tabela 5.3

Observamos que a variação da espessura aumenta conforme aumentamos a velocidade, tanto para o Carbopol como para o CMC. Para constatar o comportamento não-Newtoniano seguindo lei de potências fizemos, novamente, um ajuste do modelo teórico para as velocidades. Os resultados para o Carbopol e o CMC são apresentados nas tabelas 5.4 e 5.5 respectivamente.

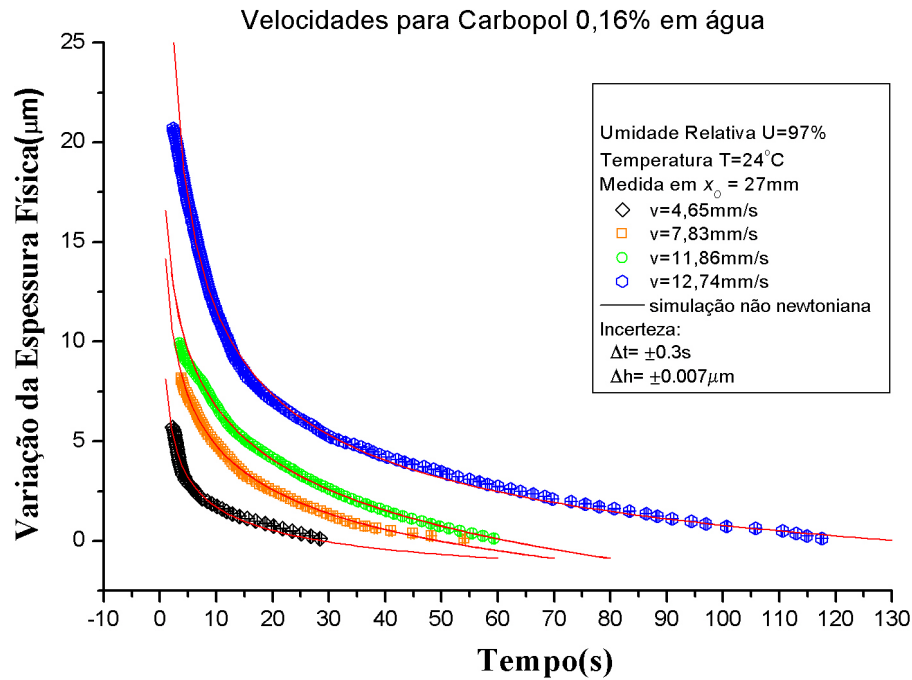


Fig. 5.6

<i>Velocidade para Carbopol 0,16%</i>	<i>Potência "s"</i>	<i>Constante Reológica "k" (Pa.s^s)</i>	<i>Espessura Final "h_o" (μm)</i>	<i>Posição de Prova "x_o" (mm)</i>	<i>Densidade "ρ" (Kg/m³)</i>
4.65mm/s	0,29±0,08	0,014±0,008	5,17±0,1	27±5	1000±1
7.83mm/s	0,44±0,07	0,011±0,004	6,6±0,09	27±5	1000±1
11.86mm/s	0,48±0,08	0,013±0,006	7,3±0,1	27±5	1000±1
12.74mm/s	0,57±0,04	0,013±0,003	16,9±0,7	27±5	1000±1

Tabela 5.4

De acordo com as tabelas 5.4 e 5.3, o coeficiente de viscosidade aparente não-newtoniana não possui grandes variações a medida que mudamos a velocidade, e nem poderia, já que nos utilizamos de uma mesma concentração para cada substância em atmosfera saturada e deveríamos obter um mesmo coeficiente de viscosidade para esta concentração. As diferentes curvas, para as diferentes velocidades, devem-se a diferentes potências. Olhando para as tabelas, observamos que as potências diminuem enquanto aumentamos as velocidades. O CMC possui maior variação de espessura em relação ao Carbopol devido à sua maior concentração.

O modelo usado representa adequadamente o comportamento não-Newtoniano destas substâncias, independentemente da concentração ou da velocidade. Nosso aparato experimental é capaz de nos mostrar este comportamento, sendo assim apto para cálculo de espessura nesta classe de fluidos. Além de nos fornecer as potências, pode servir ainda como viscosímetro (patente PI0305389-0), podendo realizar a medida, quase que pontualmente no espaço e em tempo real. Basta, para isto, conhecermos o gradiente de velocidade, de acordo com a equação (5.2), que apresenta a viscosidade efetiva " μ_{ef} ".

$$\mu_{ef} = K \left(\frac{\partial v_x}{\partial y} \right)^{s-1} \quad (5.2)$$

Para o caso newtoniano, onde “s=1”, a constante reológica “K” se transformará na viscosidade. Portanto em trabalhos anteriores, com fluidos newtonianos, a viscosidade é mais facilmente obtida.

Seria interessante comparar nossos resultados com os resultados prévios de Tallmadge e Gutfinger. A única concentração similar no dois trabalhos é a de 0,16% de Carbopol em água. Nossa velocidade máxima de retirada, “v=12,74mm/s”, é menor, mas da mesma ordem, que a menor velocidade testada por Tallmadge e Gutfinger, “v=35mm/s”. No entanto nossa potência “s=0,57” ficou similar a encontrada por eles, “s=0,56”. Já nossa constante reológica, “K=0,013 Pa.s^s”, apresentou uma diferença de uma ordem de grandeza em relação à encontrada no trabalho anterior, que no S.I. fica “K=0,6 Pa.s^s”. Salientamos novamente aqui, que nosso método óptico de monitoração da espessura possui muito mais acurácia (incerteza $\pm 0,007\mu\text{m}$) que os métodos capacitivos (incerteza $\pm 2\mu\text{m}$). Talvez seja esta a razão da discrepância ou talvez seja simplesmente a diferente velocidade usada na retirada.

6. Conclusão

Neste trabalho, com o objetivo de investigar o processo de “dip coating” pelo método de monitoração óptica, iniciamos apresentando uma detalhada base teórica no intuito de possibilitar uma melhor compreensão do processo, tanto para a parte óptica como para a parte de escoamento no substrato. Descrevemos nosso aparato e procedimento experimental e expusemos os resultados obtidos. Com isto conseguimos comparar estes resultados com o modelo teórico.

Os gráficos de refletância para as duas substâncias apresentam claramente três regiões. A primeira, em que a taxa de aquisição do equipamento não é suficiente para mostrar os extremos da interferência. A segunda, na qual identificamos os máximos e mínimos da refletância. E a terceira, em que a taxa de aquisição claramente supera a oscilação entre máximos e mínimos. Nesta última região percebemos perturbações no escoamento que distorcem a refletância. Estas perturbações são mais prematuras para o Carbopol e podem decorrer de propriedades químicas das substâncias, podendo serem agravadas pela evaporação.

Os fluidos não-Newtonianos utilizados, Carbopol e CMC, comportaram-se de acordo com a lei de potência, demonstrada no capítulo 2, mesmo quando variamos sua concentração e velocidade. O CMC apresentou-se mais estável que o Carbopol durante o escoamento. Em decorrência disto, o comportamento característico da lei de potência é mais explícito para o CMC.

Quanto às diferentes concentrações, o escoamento apresentou duas regiões temporais distintas. Uma, que inicia em “ $t=0$ ”, na qual temos predominância, na variação da espessura, das maiores potências, típicas de concentrações menores. Em uma segunda região, como o termo temporal da equação (5.1) decai com o inverso do tempo, temos predominância do fator multiplicativo da viscosidade. Nesta região, que vai ao infinito, temos maior variação da espessura física para as maiores concentrações. Estas regiões são claramente vistas para o CMC, mas para o Carbopol só é possível ver a primeira região. Há claramente uma tendência, para o Carbopol, que esta alternância da maior variação da espessura ocorra para tempos maiores.

Já para as diferentes velocidades, o Carbopol e o CMC se comportaram como esperado pelo modelo descrito pela equação (5.1). As constantes reológicas mantiveram-se constantes, já que para cada substância nos utilizamos de uma mesma concentração. As diferentes declividades das curvas de diferentes velocidades, referem-se a diferentes potências. Isto comprova que a velocidade de retirada do substrato é um fator essencial no escoamento. E serve para demonstrar o comportamento não-Newtoniano, pelo modelo de lei de potência, no escoamento do Carbopol e CMC.

Em uma comparação com os resultados de Tallmadge e Gutfinger obtemos um valor similar para a potência, “ $s=0,57$ ”. Nossa constante reológica, “ $K=0,013 \text{ Pa}\cdot\text{s}^s$ ”, ficou uma ordem de grandeza menor que a obtida por método capacitivo, $K=0,6 \text{ Pa}\cdot\text{s}^s$. Esta diferença pode estar relacionada as diferentes massas molares das substâncias ou a maior precisão do método de monitoração óptica

Os resultados fazem de nosso método de monitoração óptica da espessura propício

para obtenção de constantes ópticas de filmes ópticos não-Newtonianos. O método permite calcular espessura em tempo real e “in situ”, e servindo de viscosímetro, deste que se estime o gradiente de velocidade, para esta classe de fluidos. Isto nos abre algumas possibilidades futuras de trabalho.

Pode-se aplicar o método de monitoração para fluidos que sigam outros modelos não-Newtonianos, como os da tabela 1 do capítulo 2 e determinar, se for o caso, estes modelos.

Outra continuidade natural deste trabalho seria a extensão, no processo de “spin coating”, de fluidos newtonianos para a classe de fluidos não-Newtonianos, utilizando lei de potências. A implementação de método polarimétrico para o cálculo de índice de refração também seria interessante.

Relacionada com este trabalho, seria a implementação, em técnicas de deposição de filmes por evaporação a vácuo, da monitoração polarimétrica do índice de refração, já que a monitoração da espessura óptica já foi feita.

Dentro de nosso trabalho, seria interessante verificar, por meio da aplicação de métodos polarimétricos de monitoração para fluidos que sigam lei de potências e que possuam índice de refração variável temporalmente, a influência da evaporação e da temperatura no processo de confecção desta classe de filmes. Isto nos permitiria inferir a contribuição da evaporação e temperatura no modelo.

7. Referências Bibliográficas

1. Born, M.; Wolf, E.; Principles of Optics. 7th expanded ed.. Cambridge: Cambridge University Press, 1999.
2. Gutfinger, C.; Tallmadge, J. A.; Films of Non-Newtonian Fluids Adhering to Flat Plates; A.I.C.h.E. Journal, vol.11, pp.403-413,1965.
3. Goldstein, S.; Modern Developments in Fluids Dynamics; Oxford University Press, pp.676-680, 1938.
4. Horowitz, F. Et al; Caracterização in Situ de Filmes Finos: Dosímetro à Fibras Ópticas, Brazilian Journal of Vacuum Applications, Vol.10, nº1, 1991.
5. Horowitz, F. Et al; Optics as a Key to Spin Coating Sol-Gel Films, Spie Vol.1983 1022-1-23, 1993.
6. Horowitz, F. Et al; Real-Time Optical Monitoring of Spin Coating, J. Phys. III France, Vol.3 pp.2059-2063, 1993.
7. Horowitz, F.; Michels, A. F.; Alcantra Jr., P.; Pereira, M. B.; Rizzato A. P.; Santilli C. V.; Real-Time Interferometric Monitoring of Dip Coating, ISBN 0-8194-3234-2, Spie 3749 729, 1999.
8. Horowitz, F.; Michels, A.; Yeatman, E.; Optical Viscometry of Spinning Sol Coatings Real-Time Interferometric Analysis of Spinning Liquids Films, Journal of Sol-Gel Science and Technology, Vol.13, 707-712,1998.
9. Horowitz, F.; Yeatman, E. M.; Dawnay, E.; E Farad, A; Real-Time Interferometric Analysis of Spinning Liquid Films, Proc. Spie Vol.2861 pp.164-167, 1996.
10. Landau, L.D.; Levich, B.G.; Dragging of a Liquid by a moving plate; Acta Physicochim., vol.17, pp.42-54,1942.
11. Landau, L.D.; Lifshitz, E. M., Fluid Mechanics. London: Pergamon, 1959.
12. Levich, V. G., Physicochemical Hydrodynamics. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1962.
13. Manual do Refratômetro de Abbe-2L, Bausch&Lomb, Rochester 2, New York.
14. Michels, A. F.; Monitoração in Situ e em Tempo Real, na Metrologia

Óptica de Filmes Produzidos a Vácuo e por Spin Coating, Porto Alegre. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia – PPGEMM – UFRGS, 1999.

15. Michels, A. F.; Horowitz F.; Metrologia Óptica, in situ e Pós-Deposição de Filmes Inomogêneos de Zns, Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, Vol.16, nº2, XVIII CBRAVIC, Petrópolis, RJ, 1997.

16. Michels, A. F.; Menegotto, T.; Horowitz, F.; Interferometric Monitoring of Dip Coating, Applied Optics – OT ID: 19050 ...

17. Michels, A. F.; Menegotto, T.; Grieneisen H. P. H.; Susin M.; Horowitz F.; Double Optical Monitoring of Dip Coating with a Time-Varying Refractive Index, Applied Optics, Vol. 45, nº 7, pp 1491-1494, 2006.

18. Pulker, H. K.; Coating on Glass, Amsterdam, Oxford, New York, Tokio: Elsevier, 1984.

19. Hildebrand, R. E.; Tallmadge, J. A.; A Test of Withdrawal Theory for Ellis Fluids, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 46, pp394-397, 1968.

20. Scriven, L. E.; Physics and Applications of Dip Coatind and Spin Coating Materials, Research Society, 121, pp 717-729, 1989.

21. Shih-i Pai, Viscous Flow Theory. Vol. 1. New York: D. Van Nostrand Company, Inc, 1956.

22. Spiers, R. P.; Subabaramen, C. V.; Wilkinson, W. L.; Free Coating of a Non-Newtonian Liquid onto a Vertical Surface, Chemical Engineering Cscience, Vol.30, pp.379-385, 1974.

23. Streeter, V. L., Fluid Dynamics. 1th ed.. New York: McGrawn-Hill Book Company, Inc, 1948.

24. White, D. A.; Tallmadge, J. A.; Theory of Drag out of Liquids on a Flat Plate, Chemical Engineering Science, Vol.20, pp.33-37, 1965.

25. wikipedia; <http://en.wikipedia.org/wiki/Viscosity>.

26. Braun, R. J.; Snow, S. A.; Naire, S.; Models for Gravitationally-driven Free-film Drainage, Journal of Engineering Mathematics, Vol.43, pp.281-314, 2002.

27. Oron, A.; Davis, S. H.; Bankoff, S. G.; Long-scale Evolution of Thin Films, Reviews of Modern Physics, Vol.69, pp.931-980, 1997.

Anexo I – Programa de Aquisição de Dados para o Monitorador da Espessura Óptica

Um programa foi desenvolvido, através do software LabView, para aquisição dos dados de espessura óptica. Esta linguagem controla as entradas e saídas do computador, podendo fazer uma série de operações, de modo visual. É possível incluir um gráfico da refletância no programa para mostrar a espessura em tempo real, porém a utilização deste no programa reduzia a velocidade do computador podendo causar erros. Optou-se, por isso, ao programa mostrado abaixo.

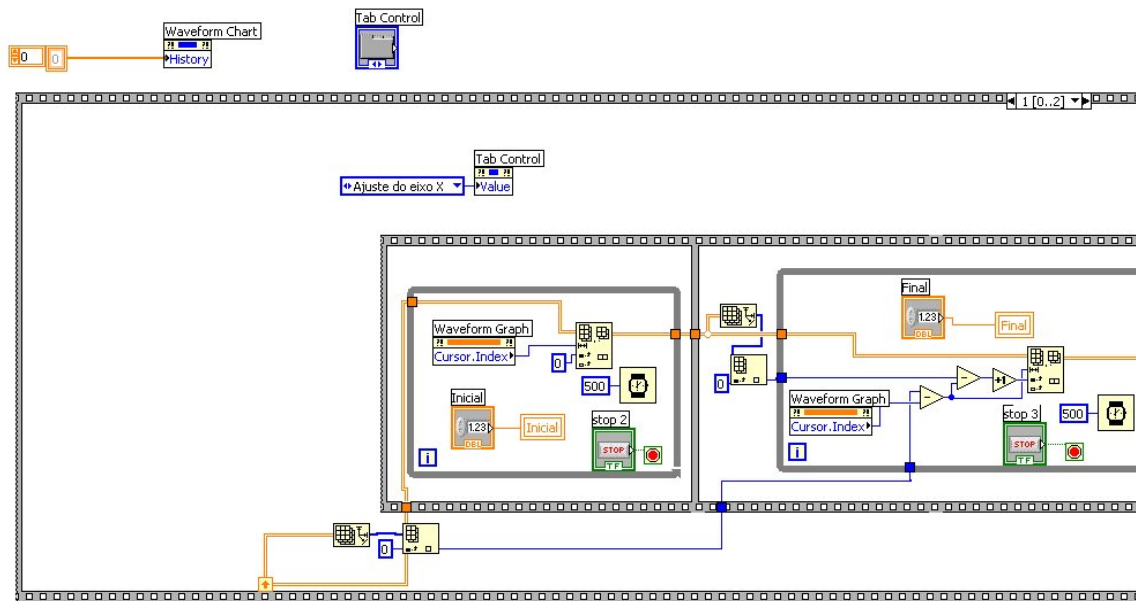


Fig.A.1

A continuação da figura vem a seguir. É possível, neste programa, ajustar o tempo de integração, tempo de aquisição e o número da amostra. Ele busca informações de ruído, valores do substrato sem filme e escala de normalização dos elementos, em pixels. Com isto consegue comparar os valores de refletância, com filme, com estes valores obtidos previamente.

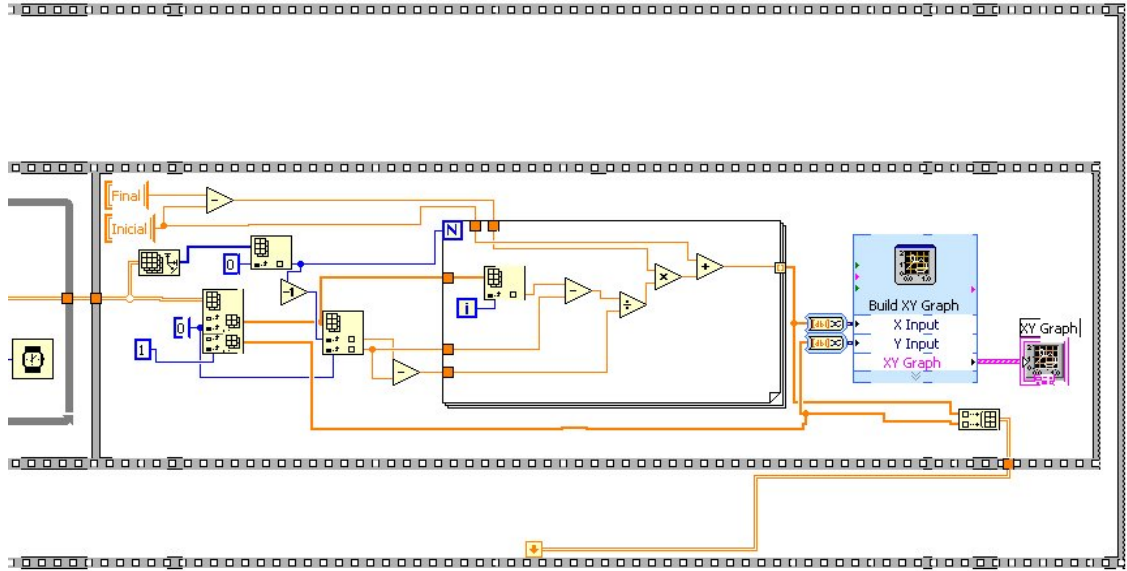


Fig.A.2