

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

ESTUDO DE VIABILIDADE DO USO DE MISTURAS COLESTÉRICAS PARA MEDI -
DAS DE ALTAS TEMPERATURAS EM IRRADIADORES DE CORPO NEGRO

TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATA
RINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS

ABIO VALERIANO DE ANDRADES PINTO

DEZEMBRO - 1978

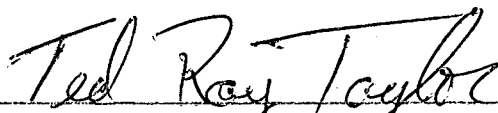
Estudo de Viabilidade do uso de Misturas Colestéricas para Medi-
das de alta temperaturas em irradiadores de Corpo Negro

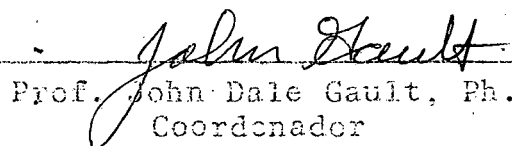
Abio Valeriano de Andrades Pinto

Esta tese foi julgada adequada para a obtenção do grau de


"Mestre em Ciências"

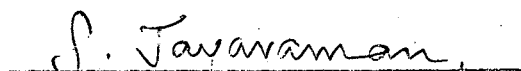
especialização Físico-Química, e aprovada em sua forma final pe-
lo Programa de Pós-Graduação.

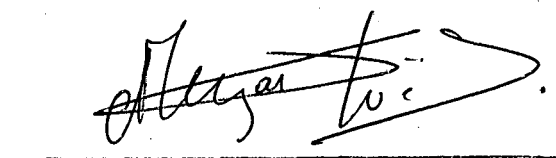

Prof. Ted Ray Taylor, Ph.D.
Orientador


Prof. John Dale Gault, Ph.D.
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Ted Ray Taylor, Ph.D.


Prof. Subramania Jayaraman


Prof. Joel Louis Rene Muzart

A

VERA

NÍVEA

FÁBIO

AGRADECIMENTOS

À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

AO PROFESSOR TED RAY TAYLOR

AO PROFESSOR JOHN DALE GAULT

AO CHEFE DO DEPARTAMENTO DE FÍSICA

R E S U M O

Neste trabalho investiga-se a viabilização de um novo método para medidas de altas temperaturas em irradiadores de corpo negro, usando misturas de cristais líquidos colestéricos.

O trabalho está dividido em três partes: a primeira trata da escolha de amostras, e do desenvolvimento de uma técnica de encapsulamento das amostras colestéricas; a segunda trata da calibração do sistema de altas temperaturas usado nas medidas; e a terceira apresenta resultados e discute-os.

Os resultados encontrados apontam o método ora desenvolvido como uma técnica alternativa altamente promissora e competitiva.

A B S T R A C T

In this work the feasibility of a new method of high temperature measurement of black body irradiators, using cholesteric liquid crystals is investigated.

The work is divided into three parts: the first relates to samples choice and the development of a new encapsulation technic for cholesteric samples; the second relates to the system of high temperature calibration used in the measurements; the third is a discussion of the results.

The results obtained in this work suggest that the method used is a very promising and competitive alternative to the usual method of high temperature measurement.

S U M Á R I O

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1. Cristais Líquidos	1
1.2. Radiação Infravermelha	10
1.3. Irradiadores de Corpo Negro	11
CAPÍTULO 2 - SELEÇÃO DE COMPOSTOS E CALIBRAÇÃO DAS MISTURAS.	19
2.1. Misturas de Cristais Líquidos Colestéricos	19
2.2. Encapsulamento da Amostra Colestérica	23
2.3. Sistema de Calibração das Amostras	30
CAPÍTULO 3 - MEDIDAS DE ALTAS TEMPERATURAS PARA IRRADIADORES DE CORPO NEGRO	40
3.1. Apresentação do Arranjo Experimental	40
3.2. Método Desenvolvido para a Obtenção das Me didias	47
3.3. Apresentação dos Resultados Experimentais.	48
CAPÍTULO 4 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS	54
4.1. Avaliação dos Resultados	54
4.2. Erros	65
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÃO	68
APÊNDICE - EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	71
BIBLIOGRAFIA	73

C A P Í T U L O 1

INTRODUÇÃO

1.1. Cristais Líquidos

Em fins da década de oitenta ¹, no século passado, Rein^u tzer trabalhando com benzoato de colesterila, descobriu que este composto exhibia um comportamento surpreendente. A intervalos de temperatura bem determinados o composto apresenta fluidez característica de fase líquida, ao mesmo tempo que seu comportamento ótico indica um grau de ordem molecular somente encontrado na fase sólida de cristais tri-dimensionais ². Supondo ter encontrado um novo estado de agregação da matéria, até então desconhecido, chamou-o de Cristal Líquido Colestérico.

Descobertas posteriores mostraram claramente não ser esta propriedade anômala um comportamento privativo daquele composto em particular, mas tratar-se de comportamento característico de um grande número de compostos, muitos dos quais derivados do colesterol. Designamos aos membros desta larga classe de substâncias como compostos que apresentam "Fase Líquida Cristalina" ou "Fase Mesomórfica" ².

Em 1933, Oseen propôs uma teoria estrutural capaz de harmonizar os resultados experimentais de Friedel (1922) ³. Este havia reconhecido três classes distintas de fenômenos dentro da fase líquida cristalina. Os três tipos clássicos de cristais líquidos receberam então, em função de seus respectivos arranjos moleculares, as seguintes denominações:

Cristal Líquido Esmético

Cristal Líquido Nemático

Cristal Líquido Colestérico

Ainda que a teoria geral proposta por Oseen tenha sofrido reformulações, conservam-se até nossos dias a classificação geral, baseada nos arranjos moleculares. Todavia, a cada um dos três tipos básicos, foram agregadas novas distinções em função de novas descobertas, relativamente a seus comportamentos óticos. Voltaremos nossa atenção para o terceiro tipo da classificação, os Cristais Líquidos Colestéricos.

As propriedades óticas das estruturas colestéricas podem ser sintetizadas da seguinte forma ¹:

- a) São Uniaxial e óticamente negativas; assim para certos casos de alinhamento, existe na fase colestérica um eixo ótico normal à superfície ao longo do qual o índice de refração é mínimo.
- b) São óticamente ativas com um poder rotatório especialmente alto. O plano da luz linearmente polarizada gira de um ângulo centenas de vezes maior que em materiais como o quartzo.
- c) São circularmente dicrônicas para alguns comprimentos de ondas, isto é, um componente da luz circularmente polarizada da radiação incidente é transmitida sem atenuação enquanto a outra é espalhada.
- d) Espalham a luz branca incidente, dando origem a cores iridescentes, as quais variam com a temperatura, com o ângulo de incidência e com o ângulo de observação.

As propriedades óticas da fase colestérica têm grande

sensibilidade ao balanceamento do arranjo molecular. Distúrbios externos sobre a mesma (temperatura, pressão, campos elétricos e/ou magnéticos), ainda que moderados, provocam alterações na forma do arranjo, nos momentos de dipolos moleculares, etc. que interferindo com as fracas forças de interação molecular, provocam modificações dramáticas no comportamento ótico das amostras. Exploraremos mais detalhadamente a propriedade d) da listagem anterior.

Medidas com instrumentação especialmente sensível mostraram que a estrutura colestérica, na região do visível, não absorve radiação mensurável, dentro de uma margem de $\pm 1\%$ ¹.

O estabelecido na propriedade d), significa que a uma temperatura fixa o comprimento de onda dominante é dependente do ângulo de incidência da radiação e do ângulo segundo o qual se observa o espalhamento. O espalhamento de luz em colestéricos comporta-se de modo análogo ao espalhamento de raios-X em amostras pulverizadas, isto é, como se a radiação espalhada viesse de um número de planos regularmente espaçados, em um meio com índice de refração de aproximadamente 1,5. Nestas condições o comprimento de onda de máxima reflexão, para uma temperatura constante, tem a seguinte expressão ²:

$$\lambda = \lambda_n \left| \cos \frac{1}{2} \left\{ \sin^{-1} \left(\frac{n}{n'} \cdot \sin \theta_i \right) + \sin^{-1} \left(\frac{n}{n'} \cdot \sin \theta_e \right) \right\} \right| \quad (1)$$

onde

λ = comprimento de onda de máximo espalhamento;

λ_n = comprimento de onda de máximo espalhamento, para incidência e observação normal;

n = índice de refração do meio onde está mergulhada a

amostra colestérica;

n' = índice de refração da amostra colestérica;

ϕ_i = ângulo de incidência;

ϕ_e = ângulo de espalhamento ou visada.

Esta função está representada na Figura 1, em coordenadas polares.

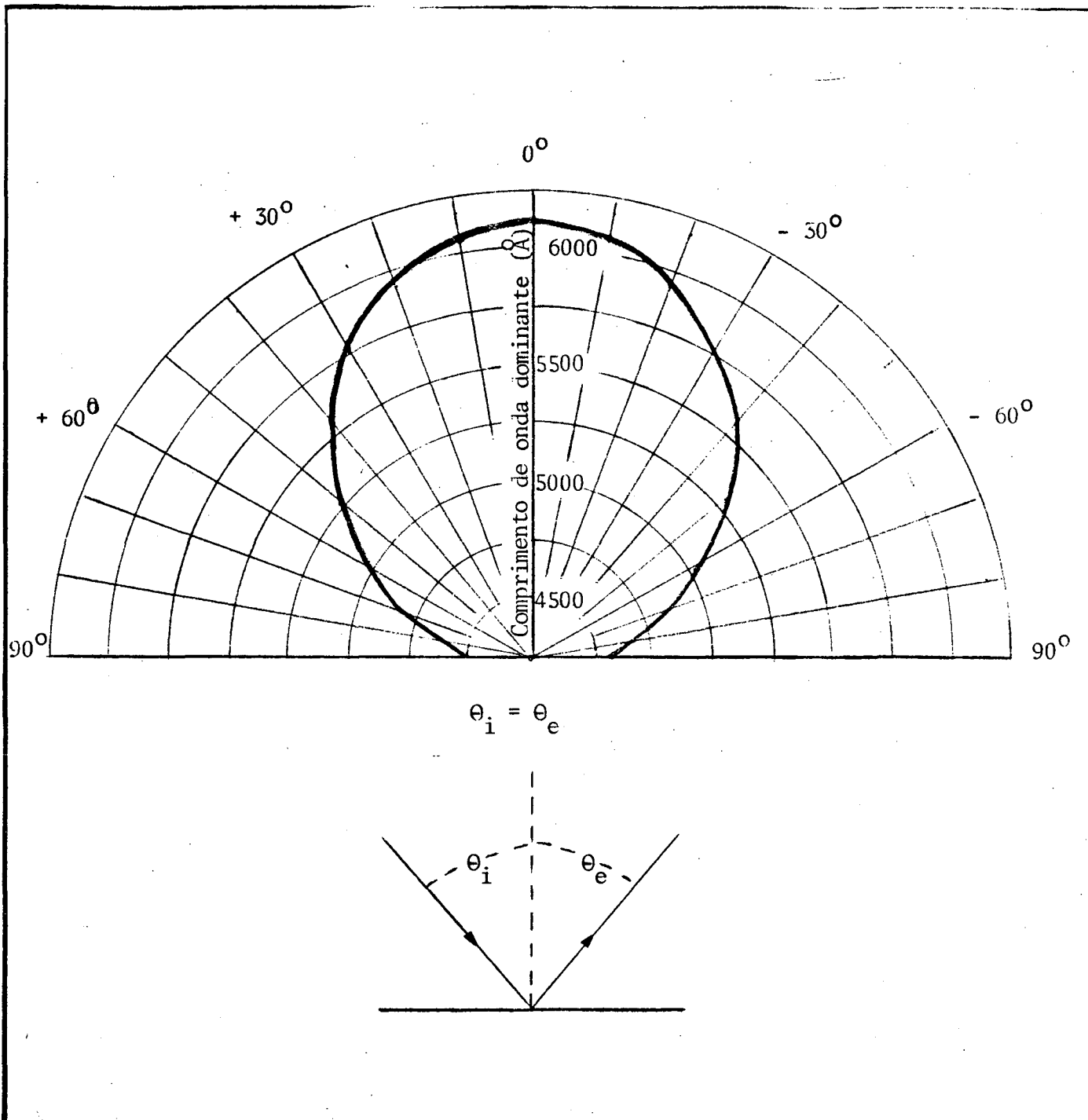
O modelo de arranjo molecular atualmente aceito, na sua forma mais simples, capaz de explicar a seletividade do comprimento de onda espalhado, admite que na estrutura colestérica as moléculas estão arranjadas em camadas regularmente espaçadas. Dentro de uma mesma camada, as moléculas apresentam razoável grau de alinhamento, segundo seus eixos maiores. Há um ligeiro desvio na direção preferencial de orientação da camada antecedente para a seguinte imediatamente justaposta. Deste modo, pela superposição de camadas sucessivas, a direção preferencial do arranjo molecular descreve um movimento helicoidal ao longo de um eixo Z, perpendicular às camadas, ou mais precisamente, perpendicular à orientação preferencial do eixo maior das moléculas dentro das camadas. Veja-se esquema na Figura 2A.

É conveniente definir o "passo" p (pitch) do arranjo molecular da estrutura colestérica, como a unidade de periodicidade estrutural. Esta unidade, conforme se pode observar na Figura 2A, comporta exatamente um semi-comprimento de onda da radiação dominante espalhada e é tal que a direção preferencial do ordenamento molecular sofreu um giro de 180° relativamente a uma direção arbitrariamente tomado como base no interior da estrutura ou ao condicionamento direcional imposto por alguma condição de fronteira.

Assim, o mecanismo da seletividade do comprimento de onda espalhado, pode ser explicado por variações do passo p , pois o

FIGURA 1 - Ângulo de incidência em função do ângulo de espalhamento

Comprimento de onda de máximo espalhamento se a fonte luminosa e o ângulo de observação são movidos conjuntamente ¹.



comprimento de onda de máximo espalhamento também varia, uma vez que a distância entre dois planos moleculares variou. Esta distância de periodicidade entre dois planos moleculares alinhados pode ser estimada por ¹:

$$p = \left(\frac{d}{\psi} \right) \cdot 2\pi = \frac{\lambda}{2} \quad (2)$$

sendo:

p = distância de periodicidade do alinhamento ou passo;

d = distância interplanar;

ψ = ângulo de giro entre o alinhamento molecular para planos adjacentes, em radianos;

λ = comprimento de onda de máximo espalhamento.

Veja-se Figura 2B.

A dependência do passo na estrutura colestérica (e conseqüentemente do comprimento de onda da luz espalhada), é uma função complexa da temperatura da amostra. Não se conhece, até o presente, uma função analítica capaz de prever a dependência da cor espalhada com a temperatura da amostra ². Os métodos disponíveis de estabelecer esta dependência, para finalidades experimentais, estão baseados em regras empíricas. Quando não apenas um colestérico, mas diversos compõem a amostra em estudo, as dificuldades em estabelecer a dependência da cor espalhada em função da temperatura da mesma, crescem de tal forma que a alternativa disponível é o método da tentativa e do erro.

A intensidade da luz espalhada seletivamente na amostra parece ser, por analogia com sólidos, função de parâmetros locais que determinam o valor da constante dielétrica, isto é, do estágio a alinhamento intermolecular dentro da camada.

FIGURA 2

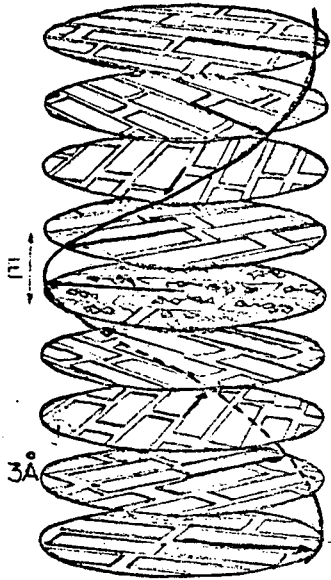
A - MOLECULAS NA FASE COLESTÉRICA

Organização (simplificada) provável da fase colestérica. Note-se que as moléculas não estão precisamente arranjadas em camadas. A informação 3 \AA , refere-se a espessura molecular, medidas com raio-X ¹.

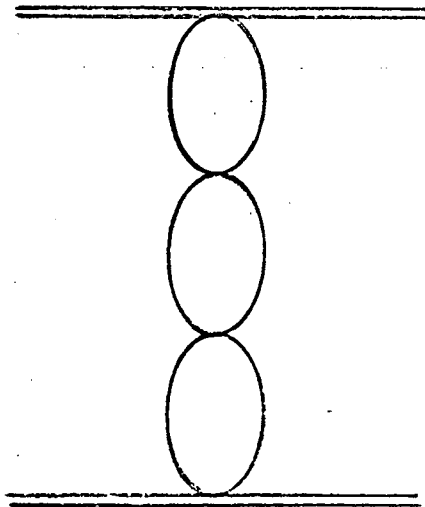
B - DISPOSIÇÃO ESQUEMÁTICA DO PASSO

Duas condições de contorno fixas estabelecem condições especiais relativamente ao passo, por exemplo, que a disposição das camadas deve ser tal que comporte apenas um número inteiro de passos (p) ⁴.

A



B



Atualmente são conhecidos diversos métodos de aprimoramento do grau de ordem molecular. Dentre estes métodos citamos: processos químicos, elétricos, atritamento do suporte da amostra segundo uma direção preferencial, etc. Assim sendo, é importante salientar que parece não haver dependência da seletividade do comprimento de onda como função do grau de alinhamento molecular na camada, mas que o ordenamento molecular pode apenas afetar a intensidade da radiação espalhada. Evidentemente é compreensível que se queira maximizar esta intensidade pois desta forma teremos uma melhoria de resposta da amostra definindo assim melhor o objeto da medida.

1.2. Radiação Infravermelha

Qualquer corpo, a temperatura maior que zero absoluto, emite energia sob a forma de calor radiante. A radiação emitida consiste de ondas eletromagnéticas, chamadas ondas infravermelhas, ou simplesmente infravermelha. A natureza desta radiação é idêntica à da luz visível, apenas seu comprimento de onda associado é maior.

A ótica da radiação infravermelha é similar, em princípio e em muitos detalhes, à ótica convencional da região do visível⁵. Assim sendo, muitos dos princípios de construção e técnicas de montagem em utilização na ótica do visível são diretamente aplicáveis na região do infravermelho. Todavia existem, duas diferenças fundamentais entre as duas óticas. Primeiro, muitos meios materiais transparentes da região do visível não o são na região do infravermelho. Do mesmo modo, existem outros materiais exibin-

do excepcionais qualidades de transmissão em várias faixas do infravermelho e que são opacos para o visível.

O segundo fator diferencial é devido às magnitudes dos comprimentos de onda pertinentes às duas regiões. Neste particular, cuidados especiais devem ser tomados, tendo-se em conta que os comprimentos de onda da região do infravermelho promovem sérias limitações na focalização de imagens de aberturas de diâmetros moderados, devido a efeitos de difração.

Os limites de abrangência do espectro infravermelho são mais ou menos controvertidos na literatura. Todavia, autores reconhecidos com trabalhos na área como J.A. Jamieson, R.H. McFee e outros, fixam tais limites no intervalo compreendido entre 0,72 e 1.000 microns⁵. Segundo os mesmos autores o espectro infravermelho suporta ainda três subdivisões, a chamada região próxima, compreendida entre 0,72 e 1,5 μ , a região intermediária entre 1,5 e 20 μ e finalmente a região afastada ou longínqua de 20 a 1.000 μ . Estas subdivisões são mais ou menos arbitrárias e os critérios que as sustentam resultam do uso de diferentes dispositivos de detecção da radiação nas diferentes regiões.

1.3. Irradiadores de Corpo Negro

Classicamente, a emissão da radiação por uma superfície é interpretada como resultado de acelerações de cargas elétricas próximas da superfície do irradiador, devido à agitação térmica. Segundo esta linha de raciocínio, parece razoável esperar que a taxa de emissão de energia, sobre todo espectro de emissão, aumente com a temperatura, já que um crescimento da temperatura neces-

sariamente implica no enriquecimento da agitação sobre o irradiador. Visto deste ângulo o processo pode suportar a afirmação de que a taxa de emissão de energia seja também proporcional à área da superfície irradiadora. Stefan (1879) estabeleceu, de modo empírico, a relação de proporcionalidade entre a energia total emitida (I_T), em todas as frequências por segundo e centímetro quadrado de uma superfície à temperatura T , cuja forma é ⁶:

$$I_T = \sigma e T^4 \quad (3)$$

sendo:

σ = constante de Stefan-Boltzmann ($= 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ J/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{°K}^4$);

e = emitância (cujos valores estão compreendidos entre 0 e 1)

T = temperatura absoluta da superfície irradiadora.

Existe uma interessante relação entre a eficiência de emissão de energia de uma superfície (emitância) e a eficiência da mesma em absorvê-la (absorbância). A absorbância é definida como a razão entre a energia térmica total absorvida e a energia térmica total incidente sobre a superfície. A relação entre a emitância e e a absorbância a é devida ao trabalho de Kirchhoff:

$$e = a \quad (4)$$

Um corpo com propriedades de superfície tais que possa absorver toda a radiação incidente sobre ele, isto é, com $a = 1$, recebe o nome de irradiador de corpo negro, ou simplesmente corpo negro. Evidentemente, pelo estabelecido anteriormente para um corpo negro temos que $e = 1$. Ainda que irradiadores de corpo negro

sejam uma abstração, existem corpos radiantes que se comportam muito aproximadamente como tal. Vamos explorar um exemplo. Suponha um objeto que contenha uma cavidade, na qual um pequeno furo sobre a parede da mesma, faz conexão ao meio externo. Uma radiação externa à cavidade e incidente sobre o furo, sofre reflexões múltiplas nas paredes da cavidade, sendo eventualmente absorvida.

Caso a área da secção reta do furo passa ser considerada desprezível, frente às dimensões da área interna à cavidade, apenas uma quantidade negligenciável da radiação incidente sobre o furo sofrerá reflexão tal que possa abandonar a cavidade através do mesmo. Assim sendo, parece lícita a aproximação de que para o furo na cavidade $a = 1$, e portanto, assumimos que as propriedades radiantes do furo são idênticas às propriedades de superfície de um irradiador de corpo negro.

Vamos supor que as paredes da cavidade sejam uniformemente aquecidas à uma temperatura arbitrária T . Como estão aquecidas elas emitem energia radiante preenchendo a cavidade. Uma pequena fração desta radiação, interna à cavidade, passa através do furo, tornando-o um emissor de radiação. Desde que o furo tem as propriedades de uma superfície de corpo negro, a radiação emitida por ele deve apresentar um espectro idêntico ao de um irradiador de corpo negro. Obviamente, a radiação passante através do furo é uma "amostragem" da radiação presente no interior da cavidade, que por consequência deve apresentar um espectro de corpo negro.

Especifica-se o espectro emitido por uma cavidade em termos do fluxo de energia (distribuição espectral), o qual é determinada pela quantidade $I_T(\lambda)$ e é definida como $I_T(\lambda) d\lambda$ sendo igual a energia emitida na unidade de tempo em radiação de comprimento de onda no intervalo λ a $\lambda + d\lambda$ por unidade de área da su

perfície na temperatura T . É conveniente especificar o espectro dentro da cavidade em termos da densidade volumétrica de energia $\rho_T(\lambda)$, a qual se define como $\rho_T(\lambda) d\lambda$, sendo igual à energia contida na unidade de volume da cavidade num intervalo de comprimento de onda de λ a $\lambda + d\lambda$.

Conforme a discussão precedente e de acordo com a equação 3, temos que a energia irradiada por unidade de área é a mesma para todos os irradiadores de corpo negro à mesma temperatura. Esta propriedade sugere que a distribuição espectral de um corpo negro dependa apenas de sua temperatura e não de sua natureza detalhada.

A primeira tentativa com sucesso, capaz de descrever analiticamente o comportamento geral da distribuição espectral de um corpo negro, foi desenvolvida por Wien de 1893 e é conhecida como Lei de Wien, é apresentada na seguinte forma:

$$\rho_T = \frac{f(\lambda T)}{\lambda^5} \quad (5)$$

O trabalho de Wien está fundamentado em conceitos termodinâmicos e baseado no trabalho de Boltzmann, que obtivera a relação entre a pressão de radiação e a sua temperatura a partir do Ciclo de Carnot. Infelizmente, como é típico da argumentação termodinâmica, mostra-se que existem certas relações de dependência entre as variáveis que descrevem um sistema físico, mas uma definição completa da dependência de relação entre as variáveis envolvidas no comportamento do sistema, em geral não pode ser explicitada. Assim, a Lei de Wien não é capaz de explicitar a função $f(\lambda T)$.

A tentativa da teoria de Rayleigh-Jeans em explicitar a função produto $f(\lambda T)$, a par de esboçar alguma concordância com dados experimentais para grande comprimentos de onda, falha completamente para pequenos comprimentos de onda, já que apresenta resultados divergentes (para $\lambda \rightarrow 0$ com $T \neq 0$, $\rightarrow \rho_T \rightarrow \infty$).

O malogro da teoria de Rayleigh-Jeans é uma consequência necessária da interpretação da fenomenologia pertinente a irradiadores de corpo negro sob o ponto de vista clássico.

Uma descrição analítica da função $f(\lambda T)$, capaz de harmonizá-la aos dados experimentais, só pode ser obtida com a introdução dos postulados de Planck que tratam da quantização dos estados energéticos. O resultado analítico do trabalho desenvolvido por Planck para a descrição da distribuição espectral de um irradiador de corpo negro está sintetizada pela equação ⁶ 6:

$$\rho_T(\lambda) d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{(hc/\lambda Kt)} - 1} d\lambda \quad (6)$$

de modo que a função não explicitada pela Lei de Wien é

$$f(\lambda T) = \frac{8\pi hc}{e^{(hc/\lambda KT)} - 1} \quad (7)$$

onde:

h = constante de Planck (= $6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s)

c = velocidade da luz no vácuo (= $3,00 \cdot 10^8$ m/s)

K = constante de Boltzmann (= $1,38 \cdot 10^{-23}$ J/°K)

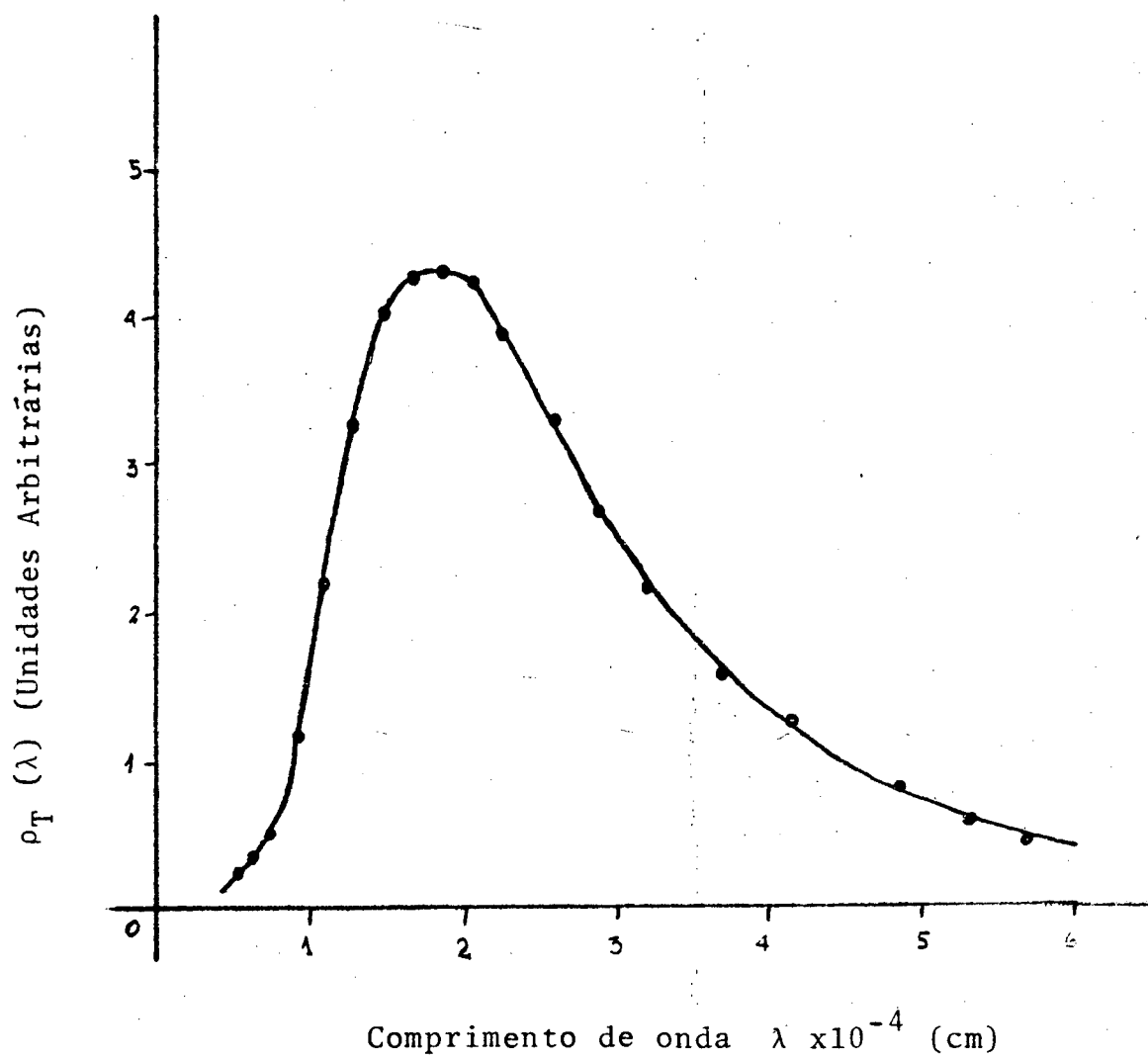
e = base de logaritmos neperianos (= 2,7182...)

T = temperatura absoluta do corpo negro.

A Figura 3 mostra que a distribuição espectral teórica proposta por Planck está em perfeita concordância com o espectro experimental.

FIGURA 3 - Distribuição espectral de energia para um irradiador de corpo negro

Comparação do espectro proposto por Planck com dados experimentais. Os pontos são experimentais e a curva é teórica ⁶. $T = 1646 \text{ }^{\circ}\text{K}$.



CAPÍTULO 2

SELEÇÃO DE COMPOSTOS E CALIBRAÇÃO DAS MISTURAS2.1. Misturas de Cristais Líquidos Colestéricos

Conforme foi discutido na secção 1.1., ainda não foi possível o estabelecimento da dependência analítica, para amostras colestéricas, entre a seletividade da cor espalhada (estruturação do arranjo molecular), e sua temperatura sensível. Via de regra, guiamo-nos por um conjunto de regras empíricas, e/ou pelo método da tentativa e erro, quando necessitamos conhecer esta dependência. A mais saliente destas regras empíricas estabelece que se um derivado de colesterol tem uma longa cadeia carbonada, por exemplo o Carbonato de Colesterila, o qual tem nove átomos de carbono em cadeia no éster, a substância tem uma temperatura sensível alta. Por outro lado, caso a cadeia carbonada seja curta, o derivado terá uma temperatura sensível baixa ². A mesma regra diz que misturas dos dois compostos fornecerão temperaturas sensíveis intermediárias.

Infelizmente é comum que, para finalidades práticas, não seja de interesse a utilização de compostos puros e raramente sejam usadas misturas binárias. Geralmente os interesses práticos conduzem ao uso de misturas com três, quatro ou mais componentes. Neste caso, a par do grau de pureza de cada componente, previsões do comportamento sensível da amostra são extremamente difíceis de serem estabelecidas. Estas dificuldades têm origens diversas, entre elas a de que não é completamente improvável que um dado

composto, ainda que em condições de pureza ideais, ao ser misturado com um outro, também puro, atue sobre o primeiro, ao nível molecular, como uma fonte de impureza (perturbação).

A inclusão de um novo composto sobre a mistura pode atuar como impureza sobre a existente ou absorver a anterior como impureza. Como se pode ver, à medida que cresce o número de participantes da mistura o grau de complexidade atinge, para o estágio de conhecimento atual, proporções do imponderável. Diante deste volume de dificuldades, apelamos para o método da tentativa e do erro.

Felizmente para nossas aplicações a fixação de algumas condições de contorno, e o conhecimento prévio do comportamento de alguns compostos, tornaram a tarefa menos árdua. Medidas preliminares levaram-nos a concluir que as misturas a serem utilizadas deveriam ter as seguintes características básicas:

- a) Intervalo de temperatura a ser variado:
entre 25 e 50 °C;
- b) Alta intensidade de resposta para o espalhamento seletivo ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$);
- c) Sensibilidade de discernimento necessária (correspondente ao máximo espalhamento para $\lambda = 6328 \text{ \AA}$): $\pm 0,05 \text{ }^\circ\text{C}$.

A varredura para o intervalo de temperatura desejada está abundantemente documentada na literatura sobre testes não destrutivos com colestéricos. Para compostos binários utilizam-se geralmente Nanoato de Colesterila e Óleo Carbonato de Colesterila ².

O trabalho de Siedler ⁷ mostrou que a característica b) pode ser alcançada pela inclusão de Cloreto de Colesterila à mis-

tura binária de Nanoato de Colesterila + Óleo Carbonato de Colesterila. Aparentemente, por algum motivo ainda não completamente elucidado, o Cloreto de Colesterila promove apreciável grau de ordenação molecular. O resultado mensurável da ação do Cloreto de Colesterila é uma maior intensidade no espalhamento seletivo, além de uma pequena perturbação na temperatura sensível da amostra. É interessante notar a existência de quantidades percentuais bem definidas para a utilização do Cloreto de Colesterila, além da qual seu efeito não pode ser melhorado ⁷.

O estreitamento do intervalo sensível da amostra, foi obtido pelo método da tentativa e do erro. Como dissemos, as referências bibliográficas para o comportamento de misturas são escasas.

McMillan ⁸, estudando difração de raios-X em Nanoato de Colesterila e Miristato de Colesterila, mostrou que este último composto apresenta uma fase colestérica num intervalo de temperatura especialmente estreito. Enquanto a fase colestérica do Nanoato de Colesterila está compreendida entre 75 e 90 °C, a fase colestérica do Miristato de Colesterila está entre 80 e 85 °C.

Desta informação nasceu a suspeita de que a seleção conveniente da concentração de Miristato de Colesterila poderia conduzir ao estreitamento da faixa de temperatura sensível da mistura. O método experimental consistiu essencialmente em fixar as concentrações de Nanoato, Óleo Carbonato e Cloreto de Colesterila e então variar a concentração do Miristato de Colesterila à procura da sensibilidade desejada. Observou-se que as variações na concentração de Miristato de Colesterila trazem como consequência dois efeitos especialmente nítidos. O primeiro, esperado, é a alteração do intervalo de temperatura sensível. O segundo, previsível, é

o deslocamento deste intervalo relativamente ao da mistura base.

Iniciou-se o crescimento da concentração de Miristato a partir de 5%, em massa, sobre a mistura padrão. O que denominamos de mistura padrão é composto de:

Nanoato de Colesterila + Óleo Carbonato de Colesterila (=100% em massa) + Cloreto de Colesterila (= 1% também em massa).

O intervalo de crescimento na concentração de Miristato foi de 3 em 3% e estendeu-se até o valor limite de 35%.

O resultado deste trabalho deixou claro que para concentrações superiores a 25% de Miristato de Colesterila na mistura, o aparecimento de uma fase esmética compromete a desejada fase colestérica, para temperaturas inferiores a aproximadamente 40 °C. Variações da concentração do Óleo Carbonato de Colesterila na mistura base denunciam deslocamento no aparecimento da fase esmética em função da temperatura. A relação qualitativa encontrada, mostra que para as maiores concentrações de Óleo Carbonato de Colesterila na mistura base, o aparecimento da fase esmética desloca-se no sentido de temperaturas mais baixas, para uma concentração fixa de Miristato de Colesterila.

O balanceamento de efeitos dos componentes das misturas, obtidos por tentativas, que efetivamente atendem nossas necessidades experimentais, fixou a concentração de Miristato de Colesterila num percentual de 20% em massa, sobre a mistura base. Com esta fixação do percentual de Miristato de Colesterila, obtém-se a manutenção da fase colestérica nas misturas, mesmo as de mais baixa concentração de Óleo Carbonato de Colesterila, a uma temperatura ambiente de aproximadamente 40 °C.

A confecção das misturas obedecem aos seguintes critérios:

MISTURA BASE (cujas alterações relativas das concentrações dos componentes permite a variação da temperatura sensível para $\lambda = 6328 \text{ \AA}$)

Nanoato + Óleo Carbonato de Colesterila = 100% → (2,000 g)

ADITIVO I (utilizado para melhorar o grau de ordem molecular, a concentrações fixas)

Cloreto de Colesterila = 1% → (0,020 g)

ADITIVO II (utilizado para o estreitamento do intervalo de temperatura sensível, com a máxima intensidade de reflexão para $\lambda = 6328 \text{ \AA}$)

Miristato de Colesterila = 20% → (0,400 g)

As misturas acondicionadas em tubos de ensaios, são colocadas dentro de um banho-maria à temperatura controlada pouco acima do ponto de fusão da mistura. A uniformização dos componentes na mistura é obtida pela agitação das mesmas durante a fusão com auxílio de um bastão de vidro. Esta atividade de uniformização da mistura é morosa e crítica e deve ser repetida a cada oportunidade de acondicionamento.

2.2. Encapsulamento da Amostra Colestérica

A estabilidade química de uma amostra de Cristal Líquido tem, como a maioria dos compostos e/ou misturas orgânicas, sérias limitações à exposição direta ao meio ambiente. A agregação

de agentes externos, aos quais estes compostos são altamente receptivos, bem como a incidência de radiações ionizantes e ultravioleta, provocam o rápido perecimento da amostra. Um método alternativo de evitar o contato direto entre a amostra e o meio, é o encapsulamento da amostra. Via de regra, na literatura, encontramos processos de micro-encapsulamento, isto é, acondicionamento de cristais líquidos em microcápsulas.

Autores como Kubo, Churchill^{9,10} descrevem processos e técnicas pormenorizadas para obtenção de cristais líquidos em microcápsulas. Infelizmente os processos disponíveis na literatura têm como consequência um aumento significativo da inércia térmica da amostra, já que a sensibilização do cristal líquido se faz via microcápsulas. Os componentes básicos para a obtenção de microcápsulas são gelatina e goma arábica, substâncias reconhecidamente de grande inércia térmica.

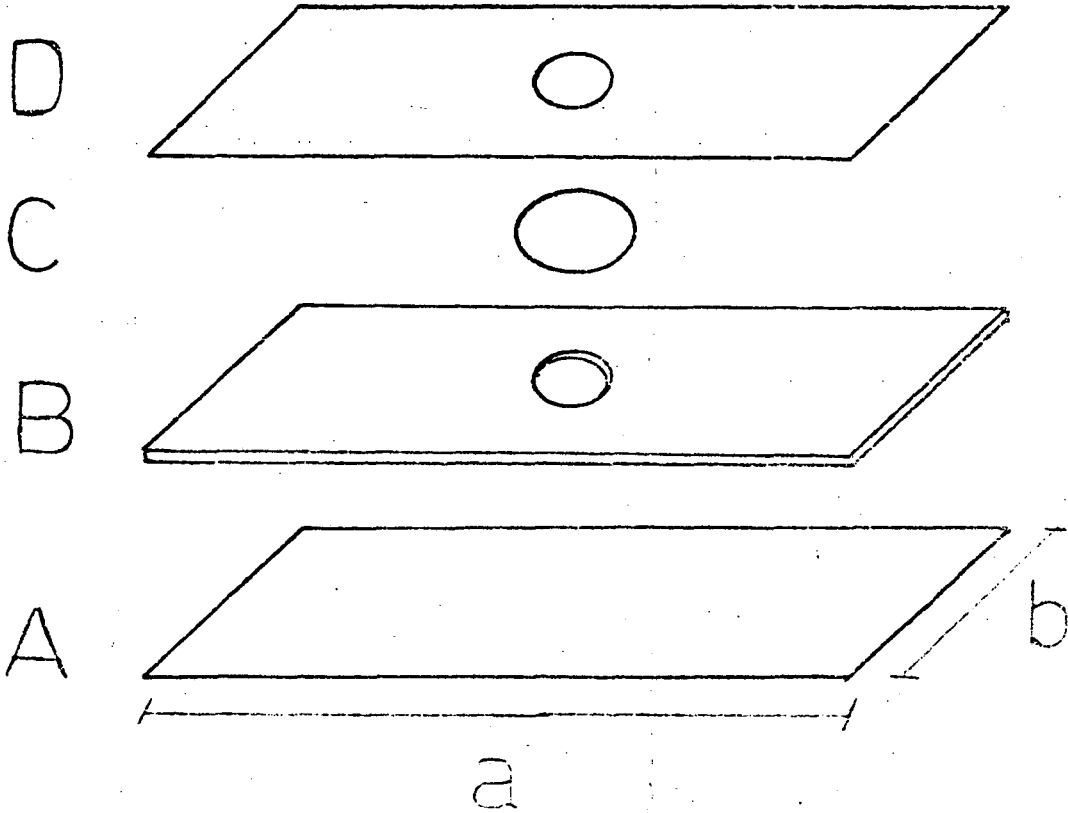
Em nosso caso particular o encapsulamento da amostra através das microcápsulas compromete seriamente os resultados, uma vez que se tem como crítico o intervalo de temperatura sensível. A alternativa foi o desenvolvimento de uma técnica apropriada capaz de satisfazer nossas necessidades experimentais. Descreveremos a técnica de encapsulamento desenvolvida no presente trabalho com auxílio da Figura 4.

A consiste de uma placa transparente de celulóide com espessura média de 0,07 mm e é o substrato básico da montagem; (Transparência Infravermelha para projeção - THERMO-FAX 3m.t.127).

B é constituído de uma folha dupla de plástico auto-adesivo com uma espessura total média de 0,24 mm. O furo central, com raio de 1,80 mm;

FIGURA 4 - Diagrama em 'explosão' das partes constituintes do encapsulamento

Para detalhes da seqüência de montagem e descrição dos materiais utilizados veja-se texto.



$a = 60 \text{ mm}$

$b = 20 \text{ mm}$

(Plástico auto-adesivo - Con-Tact - VULCAN Material Plástico S.A.).

C é um disco de alumínio de espessura de 0,08 mm, revestido com uma camada de tinta preta em ambas as faces cuja espessura mede aproximadamente 0,02 mm. O raio do disco mede 3,10 mm; (Tinta-Esmalte sintético fosco ao ar - Preto 4817 - POLIDURA - DU PONT).

D é uma fita preta de plástico adesivo com espessura média de 0,18 mm, com um furo central de 1,80 mm; (P.V.C. Fita isolante - Tecno-Tape - TECNOTRONIC S.A.).

O encapsulamento propriamente dito, faz-se da seguinte forma:

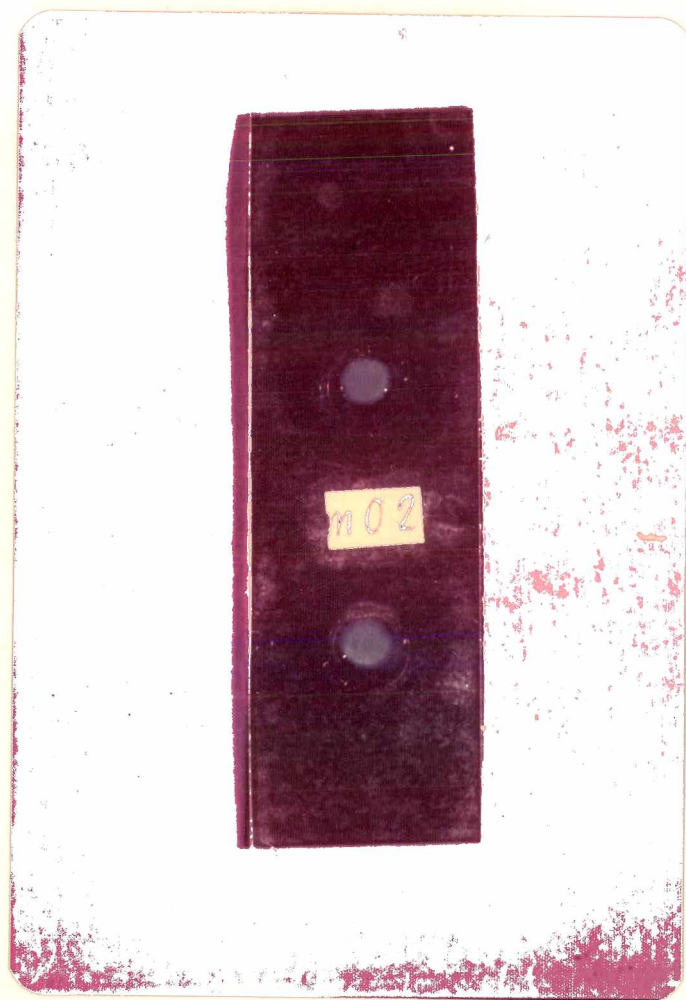
Fixa-se B sobre A, com a fase adesiva de B voltada para A. O furo central de B, agora passa a constituir-se num receptáculo cuja espessura é muito aproximadamente igual a de B. Tal receptáculo é preenchido com a amostra de cristal líquido fundido. Sobre o conjunto, placa A + placa B e exatamente sobre a amostra de cristal líquido é colocado o disco pintado de alumínio C. Faz-se uma pequena pressão sobre o mesmo e remove-se o excesso eventual de cristal líquido que aflora em suas bordas. Finalmente, sobre o conjunto é então colocada a placa D, com a parte adesiva voltada para B e com especial atenção para que seu furo central prendendo as bordas de D seja coincidente com o furo de B, agora cheio de cristal líquido.

Na Figura 5 apresentamos uma fotografia do arranjo final do encapsulamento de uma amostra.

Como se pode observar, não há comprometimento apreciá-

FIGURA 5 - Arranjo final de acondicionamento da amostra

A foto mostra o resultado final de encapsulamento de uma amostra de cristal líquido, segundo a técnica desenvolvida no presente trabalho.



vel da inércia térmica do conjunto, já que o suporte da amostra de cristal líquido é a folha D de alumínio, que reconhecidamente é um condutor térmico excepcionalmente ágil. (Constante de difusão térmica para o alumínio = $0,867 \text{ cm}^2/\text{s}^2$).

Não foram feitos testes por tempo suficientemente longo de modo a permitir o estabelecimento da longevidade da amostra nestas condições de acondicionamento. Todavia, durante o intervalo de tempo de obtenção das medidas, aproximadamente quarenta dias, não foi possível observar qualquer degradação perceptível com o sistema de calibração utilizado.

2.3. Sistema de Calibração das Amostras

O processo experimental que permitiu estabelecer a temperatura sensível da amostra, em função da variação de concentração dos componentes da mistura base (Nanoato de Colesterila + Óleo Carbonato de Colesterila), com concentração de aditivos (Cloro de Colesterila e Miristato de Colesterila) fixas e previamente selecionadas, repousa sobre o arranjo esquematizado na Figura 6A e com foto na Figura 6B.

O sistema consiste de quatro sub-sistemas que na Figura 6 encontram-se destacados pelos contornos tracejados e cuja funcionalidade é a seguinte:

A é um sub-sistema eletro-mecânico de controle da temperatura (a_1) que permite a sua ajustagem na célula (a_2) onde encontra-se a amostra, à velocidade de variação ajustável a critério do experimentador, para o presente caso a velocidade escolhida foi de $0,2 \text{ }^\circ\text{C}$ por minuto.

FIGURA 6

A - Arranjo Esquemático do Sistema de Calibração de Amostras

O sistema, para finalidades elucidativas, foi subdividido em sub-sistemas (linhas tracejadas).

A - Controle de temperatura:

- a₁ - Controlador propriamente dito
- a₂ - Célula de controle, onde repousa a amostra

B - Alimentação Ótica:

- b₁ - Laser de He-Ne
- b₂ - Espelho de direcionamento do feixe luminoso

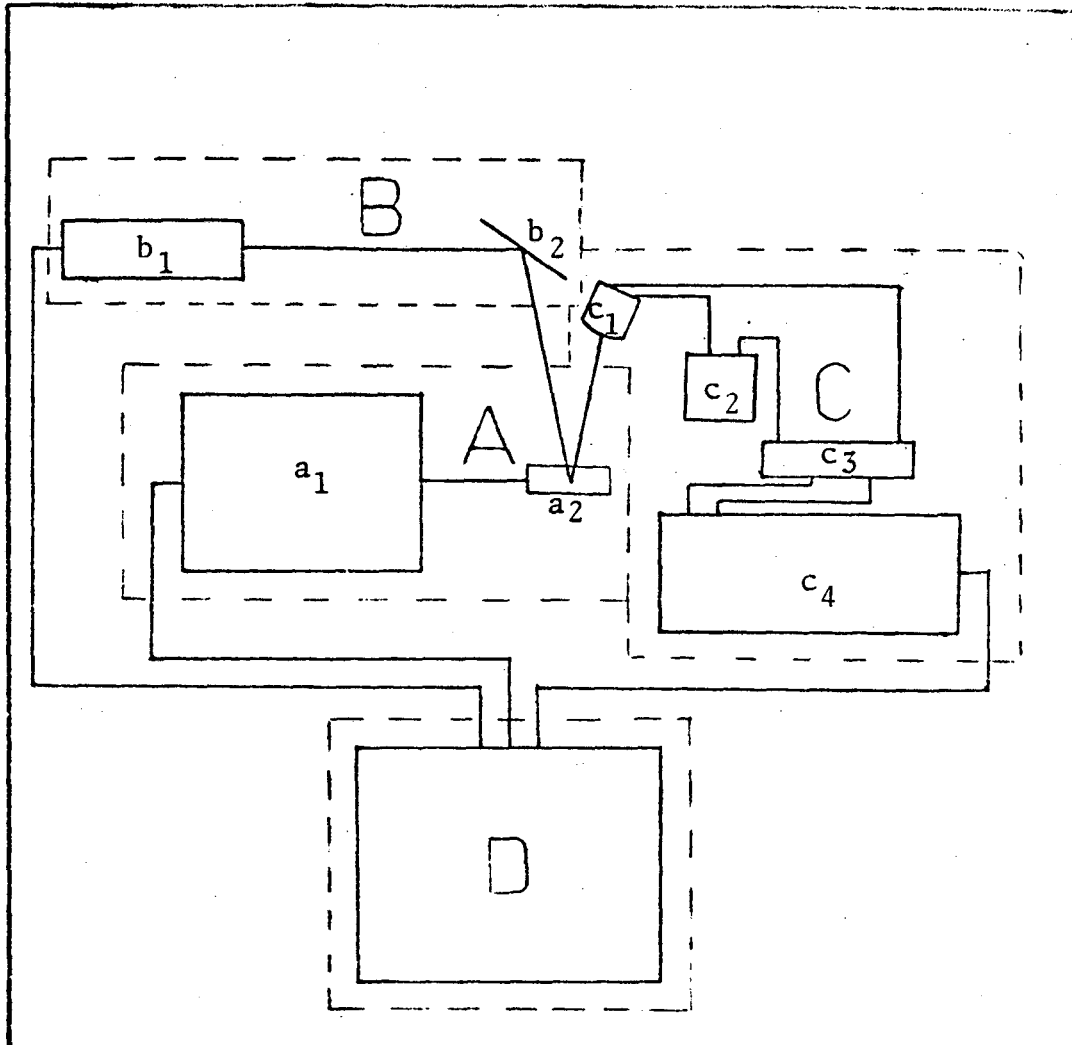
C - Leitor Ótico-eletrônico:

- c₁ - Suporte com lentes mais fotorresistor
- c₂ - Bateria de alimentação
- c₃ - Potenciômetro
- c₄ - Registrador

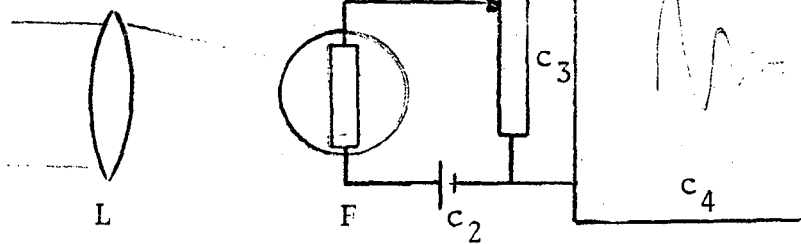
D - Estabilizador de Tensão

B - Foto do Arranjo Experimental de Calibração de Amostras

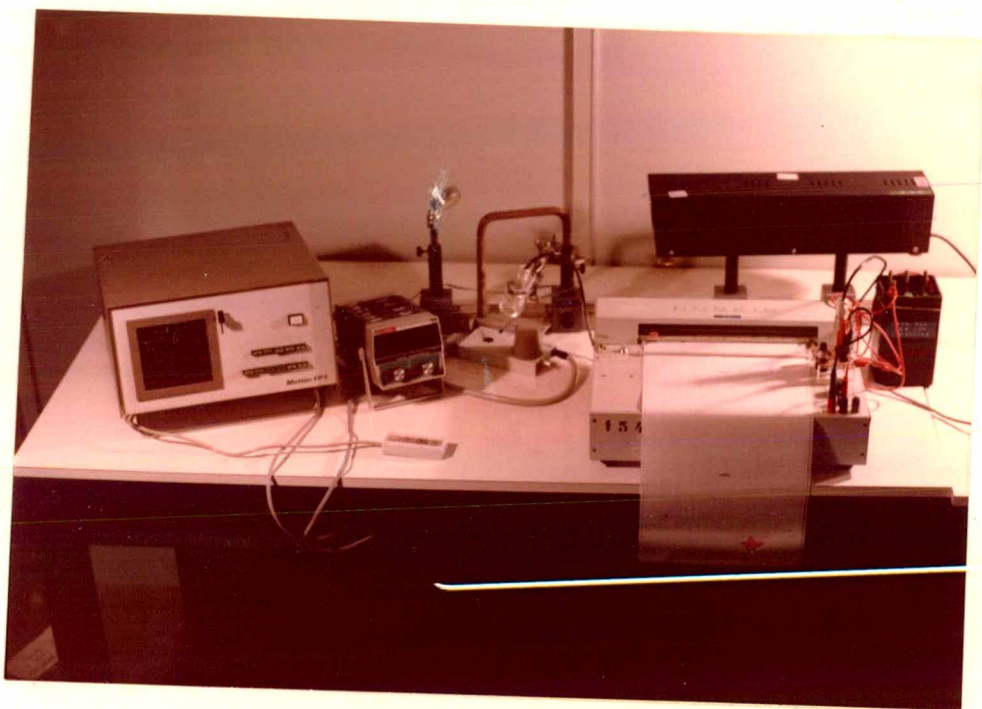
A foto mostra o sistema de calibração em condições de operacionalização.



Detalhe de "C"



- L - lente
- F - fotorresistor
- c₂ - bateria
- c₃ - potenciômetro
- c₄ - registrador



B é o sub-sistema ótico de referência constituído de uma fonte luminosa (b_1) (laser de He-Ne) e um espelho plano (b_2) para ajustagem da trajetória do feixe às condições desejadas.

C é um sub-sistema de leitura ótico-eletrônico (veja detalhe), que permite determinar a condição de máximo espalhamento de luz pela amostra. É constituído de um conjunto de lentes que dirigem a luz espalhada pela amostra sobre o fotorresistor (c_1), uma bateria de alimentação (c_2), um potenciômetro de acoplamento (c_3) e um registrador x-t (c_4). O potenciômetro possibilita acoplar (to match) a parte sensível ao ploter, isto é, permite o ajuste de maximização da resposta elétrica do fotorresistor sobre a entrada do registrador.

D é um estabilizador de voltagem que alimenta as necessidades elétricas do laser, do registrador e do controlador de temperatura.

A obtenção dos dados de calibração segue o seguinte procedimento padrão:

A amostra é colocada dentro da célula controlada e está sob condição de iluminação do feixe de luz do laser, já particula_rizadas as condições de incidência e leitura do ângulo de espalhamento ($\theta_i = \theta_e = (17,15 \pm 0,05)^0$). A variação controlada da temperatura na célula propicia a resposta do cristal. Quando a temperatura da amostra for tal que o sistema ótico-eletrônico indicar um máximo, isto é, um pico acusado pelo registrador para a intensidade da luz espalhada, registra-se a temperatura de ocorrência do fenômeno indicada pelo controlador. Provocam-se então, pequenas variações nesta temperatura e se torna a restaurar a máxima resposta num conjunto de 5 a 6 medidas individuais, de modo a se

estabelecer o valor da temperatura mais provável de sensibilização da amostra para $\lambda = 6328 \text{ \AA}$, com condições de incidência e leitura do espalhamento fixas.

Cabe aqui uma explicação para a utilização do laser como fonte luminosa; três são os motivos que nos conduziram a escolha: 1º) para todas as finalidades experimentais no presente trabalho se considerou a luz do laser como essencialmente monocromática; 2º) como a radiação é monocromática, por hipótese, não possui em seu espectro componentes de infravermelho, que possam perturbar a temperatura a ser medida; 3º) a radiação tem intensidade suficientemente alta para tornar o ruído luminoso externo negligenciável, sobre o sistema ótico-eletrônico.

Os resultados obtidos para o conjunto de amostras utilizadas estão apresentados na Tabela 1. Os dados constantes desta tabela são valores médios calculados sobre um número de 5 a 6 medidas individuais, obtidas pelo método anteriormente descrito. A primeira coluna é o número de código da amostra. A segunda apresenta as concentrações do Nanoato de Colesterila na mistura base, associadas às codificações das amostras. A terceira é o valor médio da temperatura do conjunto de medidas em que se obteve a máxima reflexão. A quarta fornece a temperatura ambiente da sala nas proximidades da célula de controle. A quinta refere-se aos valores calculados pelo ajustamento dos coeficientes da equação 8, aos dados experimentais. Finalmente a última coluna refere-se ao desvio da temperatura média, em relação à curva associada ao conjunto de pontos experimentais pelo método dos mínimos quadrados ¹¹.

A curva proposta para o ajustamento dos mínimos quadrados tem a seguinte forma:

TABELA 1

Nº	NC (%)	T _s (°C)	T _a (°C)	Y (°C)	T _s - Y (°C)
1	10,0	28,09	20,9	28,54	- 0,45
2	20,0	29,06	20,5	29,18	- 0,12
3	30,0	31,13	20,7	30,59	0,54
4	35,0	32,11	20,7	31,58	0,53
5	40,0	33,03	20,7	32,77	0,26
6	42,5	33,32	20,4	33,42	- 0,11
7	45,0	34,22	20,6	34,15	0,07
8	47,5	35,40	20,6	34,91	0,49
9	50,0	36,24	20,8	35,72	0,52
10	52,5	36,42	20,5	36,58	- 0,16
11	55,0	37,15	20,6	37,48	- 0,33
12	57,5	37,80	20,7	38,44	- 0,64
13	60,0	38,96	20,7	39,44	- 0,48
14	62,5	39,60	20,7	40,49	- 0,89
15	65,0	41,28	20,8	41,59	- 0,31
16	67,5	42,65	20,8	42,74	- 0,09
17	70,0	44,08	20,8	43,93	0,15
18	72,5	45,12	20,8	45,18	- 0,06
19	75,0	46,84	20,8	46,47	0,37
20	77,5	48,50	20,9	47,81	0,69

Nº - Número de ordem da amostra (código)

NC - Concentração do Nanoato de Colesterila na mistura base

T_s - Temperatura sensível da amostra

T_a - Temperatura ambiente de controle

Y - Temperatura associada pelo método dos mínimos quadrados

T_s-Y - Desvio

$$Y = ax^2 + bx + c \quad (8)$$

A associação das variáveis a nossos dados é:

Y = temperatura sensível da amostra expressa em graus Celsius.

x = concentração do Nanoato de Colesterila na mistura base, expressa em percentuais (%).

Os valores encontrados para ajustamento da equação 8 aos dados experimentais são:

$$a = 3,852542243 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}$$

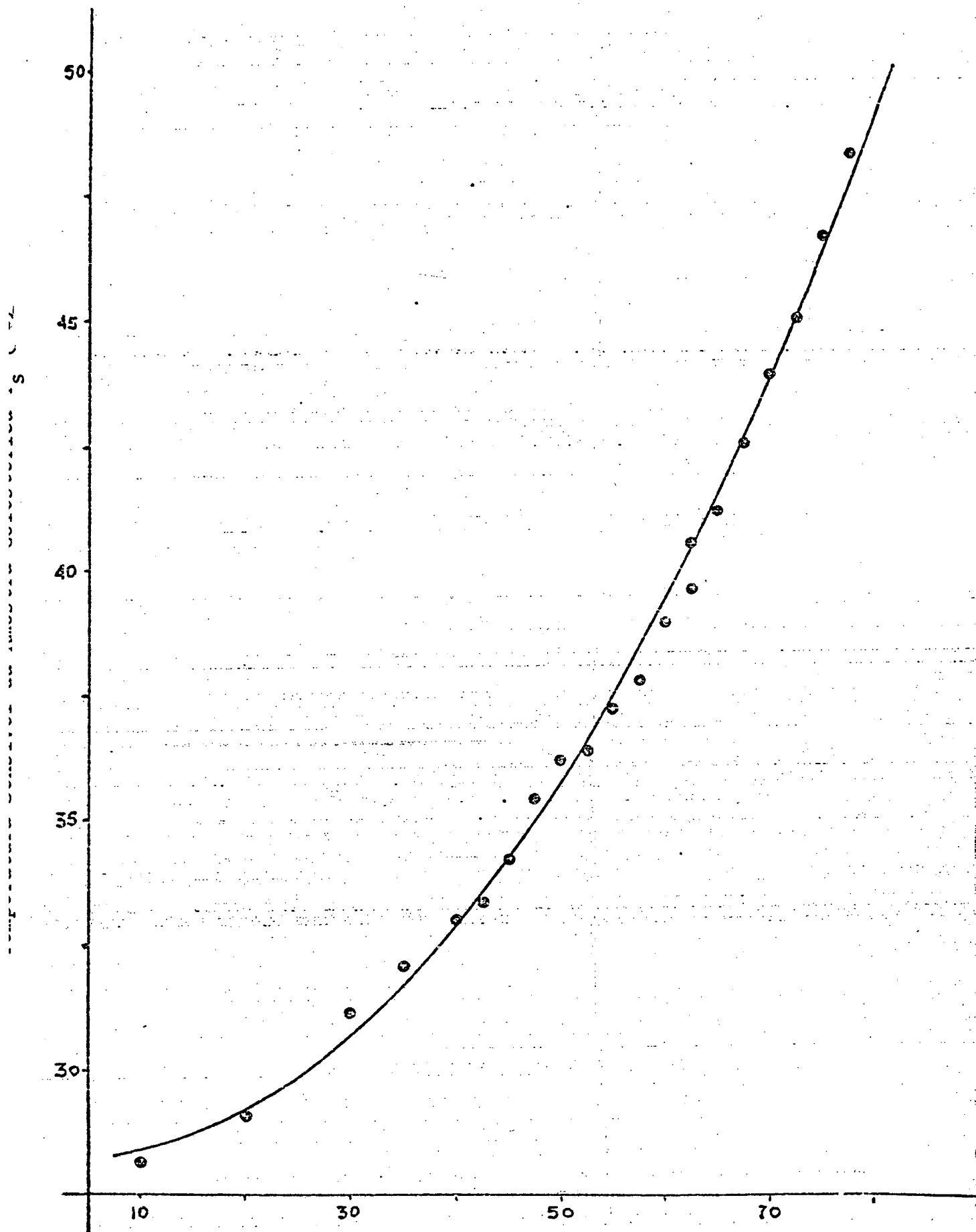
$$b = -5,156658875 \cdot 10^{-2} \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$c = 28,66575992 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Com base nos dados da tabela anterior confeccionou-se o gráfico da temperatura sensível da amostra em função da concentração do Nanoato de Colesterila na mistura base, Figura 7. A linha tracejada refere-se ao ajustamento de dados à equação 8 e os pontos, aos dados experimentais.

FIGURA 7 - Dependência da temperatura sensível com a concentração de Nanoato de Colesterila

No gráfico, a linha contínua representa a curva ajustada pelo método dos mínimos quadrados e os pontos, os dados experimentais.



Concentração do Nanoato de Colesterila na Mistura Base (%)

C A P Í T U L O 3

MEDIDAS DE ALTAS TEMPERATURAS PARA IRRADIADORES DE CORPO NEGRO3.1. Apresentação do Arranjo Experimental

De acordo com Ferguson² é possível a obtenção de amostras de cristais líquidos colestéricos que exibam cores às temperaturas extremas de -40°C a 285°C . Entretanto estes extremos não representam os limites de utilização para finalidades práticas. Para este propósito os limites são bem mais modestos e em geral estão compreendidos entre 0°C e 75°C , com algumas aplicações especiais em semicondutores onde o limite é estendido a 100°C ².

Esta constatação restringe significativamente os limites de operacionalidade de misturas colestéricas de vez que é comum encontrarmos, em finalidades práticas, necessidade de medidas de temperaturas que fogem em muito aos limites estabelecidos.

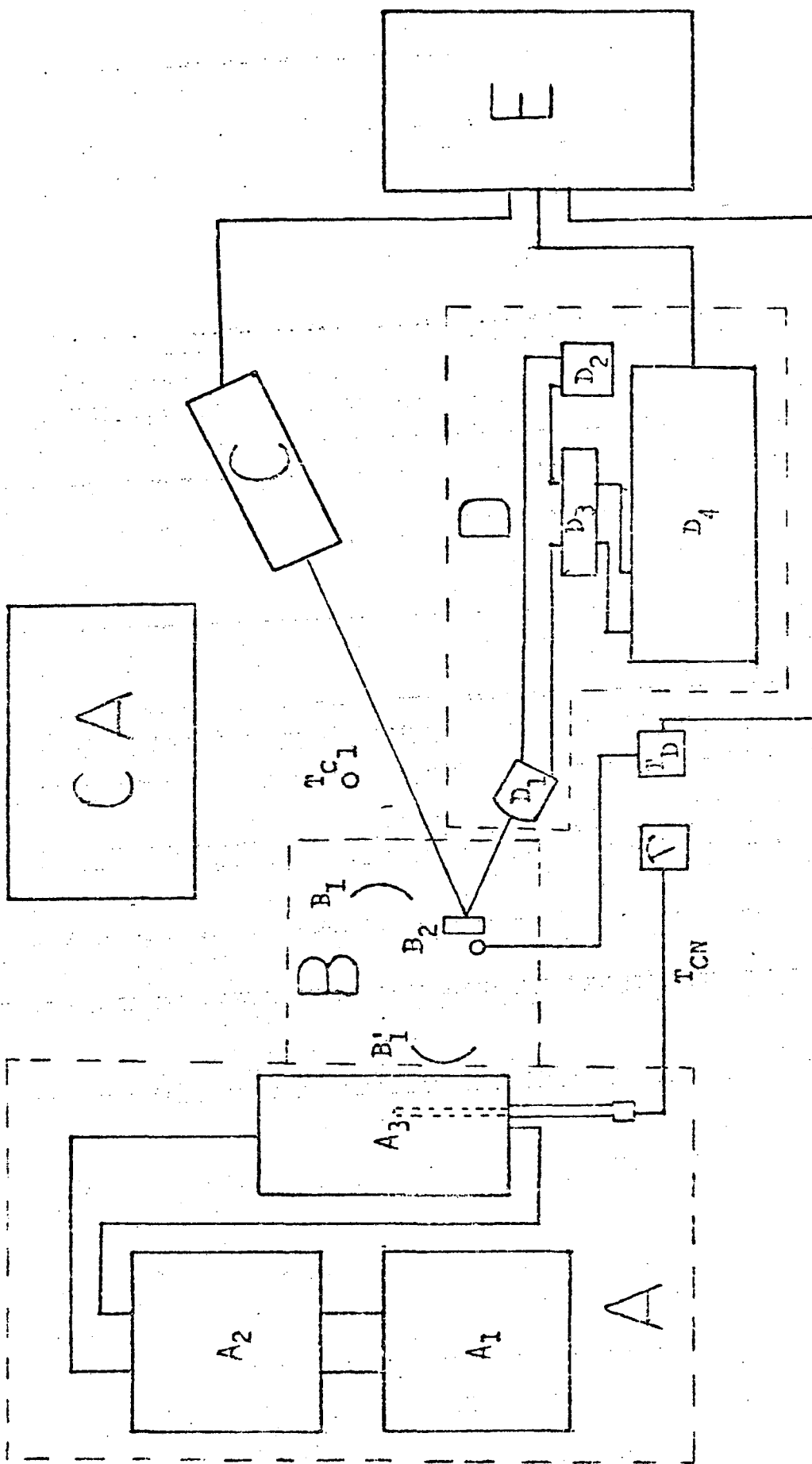
Neste trabalho estendemos o limite de operacionalidade das misturas colestéricas, por métodos indiretos, até uma temperatura de aproximadamente 1.200°C , e abrimos perspectivas para estender o limite superior a qualquer temperatura que, teoricamente, não importa quão alta seja.

O arranjo experimental está baseado no esquema apresentado na Figura 8. O sistema, para finalidades de elucidção, está subdividido em cinco sub-sistemas contornados pelas linhas tracejadas.

A é constituído por um transformador de tensão (A_1) com saída variável. Sua saída está acoplada à entrada de

FIGURA 8 - Arranjo esquemático do sistema de medidas de altas temperaturas para irradiadores de corpo negro

O sistema, para finalidades elucidativas foi sub-dividido em sub-sistemas (linhas tracejadas). O sub-sistema A é composto pelo irradiador de corpo negro e seu sistema de alimentação. B é composto por dois espelhos constituindo-se na parte ótica para a radiação infravermelha. C é a fonte luminosa. D é o sub-sistema ótico-eletrônico de leitura das respostas. E é um regulador de tensão. T_{CN} , T_D , e T_{C_1} são termômetros de controle. CA é o condicionador de ar.



um transformador de corrente (A_2), cuja saída constitui-se na ali mentação elétrica para o irradiador de corpo negro (A_3).

B é o sistema ótico para a radiação infravermelha, com posto por dois espelhos côncavos idênticos (B_1 e B_1') e pelo suporte (B_2) da amostra de cristal líquido (sensor).

C é a fonte luminosa, laser de He-Ne.

D é composto pelo sistema ótico-eletrônico constituído de um conjunto de lentes que otimizam a incidência da luz espalhada pelo sensor, sobre o fotorresistor (D_1); uma bате-ria de alimentação (D_2) e uma ponte potenciométrica (D_3) utiliza-da para maximizar a resposta elétrica do fotorresistor sobre o registrador (D_4). (Veja-se detalhe na Figura 6).

E é um estabilizador de voltagem utilizado para a ali - mentação do termômetro digital, registrador e laser.

O controle da temperatura é feito por:

T_{CN} - termopar PtRh-Pt DIN acoplado a um milivoltímetro e em uso nas medidas de temperatura do corpo negro.

T_D - termômetro digital posicionado a dois milímetros do suporte do sensor e a 15 milímetros do centro irradiado deste, usado para controle da temperatu- ra ambiente onde está mergulhada a amostra.

T_{C_1} - termômetro de mercúrio para controle da temperatu- ra da sala.

CA - condicionador de ar responsável pela manutenção da estabilidade da temperatura na sala.

As Figuras 9A, 9B e 9C, a seguir, mostram fotos do arran jo experimental, sendo a 9A uma vista de conjunto, a 9B o sistema operacionalizado onde destacam-se nitidamente o feixe do laser, a cavidade de alta temperatura do irradiador de corpo negro e a

FIGURA 9

A - Vista Geral do Arranjo Experimental

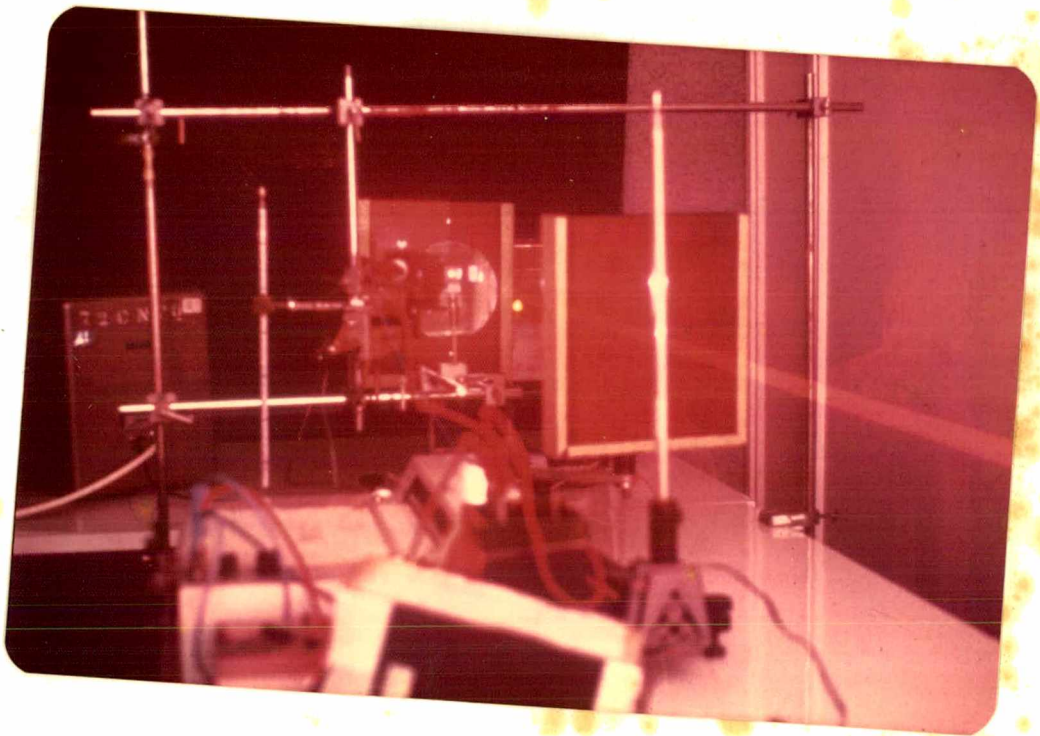
A foto mostra uma vista geral do arranjo experimental cujo diagrama esquemático está representado na Figura 8.

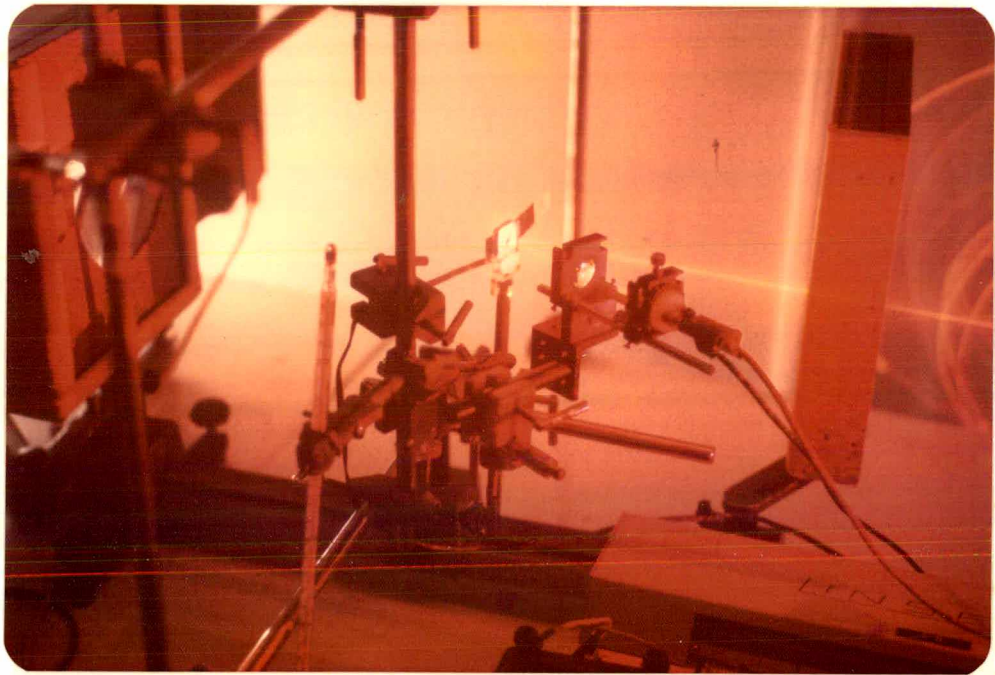
B - Vista Geral do Sistema Operacionalizado

Salienta-se na foto o feixe do laser e a abertura da cavidade de alta temperatura do irradiador de corpo negro.

C - Detalhe do Sensor Colestérico

A foto mostra o detector, amostra colestérica encapsulada, sensores dos termômetros de controle da temperatura ambiente e o detector do sistema ótico-eletrônico, em condições operacionais.





9C mostra em detalhe as condições de operacionalidade do sensor colestérico, bem como o detector do sistema ótico-eletrônico.

3.2. Método desenvolvido para a obtenção das medidas

A radiação infravermelha emergente da cavidade está associada à temperatura gerada no interior do irradiador de corpo negro (lei de Wien, equação 3).

A disposição do arranjo experimental faz com que a radiação advinda do irradiador incida diretamente sobre o espelho B_1 cuja posição é tal que sua abertura angular coincida com o ângulo sólido subentendido pela divergência da radiação. O posicionamento geométrico de B'_1 , relativamente à distância focal de B_1 , é escolhido de tal forma que incide sobre ele a radiação refletida em B_1 , antes desta atingir seu ponto de máxima concentração (foco). Deste modo, a radiação incidente sobre B'_1 é convergente e dá origem a formação de uma imagem real da cavidade radiante. Na posição de formação da imagem, coincidente com a posição de máxima concentração de energia está posicionado o sensor colestérico.

A radiação incide diretamente sobre a lâmina de alumínio da amostra encapsulada. Conforme discutimos anteriormente, a amostra colestérica está em contato direto com a lâmina de alumínio. Assim a temperatura efetiva do cristal líquido é muito aproximadamente igual à temperatura da folha de alumínio.

A resposta do cristal líquido à variação da temperatura da amostra, em função da modificação da temperatura do irradiador, é detectada pela variação da intensidade da luz do laser espalha-

da pela amostra e medida pelo sistema ótico-eletrônico. A maximização da resposta, máxima intensidade da luz refletida pela amostra, detectada pelo sistema ótico-eletrônico para uma amostra em particular, é associada à temperatura efetiva da cavidade do irradiador pela leitura do milivoltímetro, calibrado e acoplado ao termopar cuja parte sensível está no interior da cavidade do irradiador de corpo negro. Deste modo e pela troca sucessiva de amostras é possível estimar ponto a ponto a temperatura da cavidade e calibrar o sistema.

Uma vez o sistema calibrado se pode estimar qualquer temperatura no intervalo de calibração desde que o corpo ou superfície da qual se quer estimar a temperatura possa ser considerada um irradiador de corpo negro. A medida far-se-á pela seleção da amostra colestérica que colocada no suporte do sensor, maximize a resposta de espalhamento da luz do laser refletida, mantidas constantes as condições de geometria dos espelhos e a temperatura ambiente.

3.3. Apresentação dos Resultados Experimentais

A seguir são apresentados em uma tabela (Tabela 2) o conjunto de medidas obtidas. Cada dado fornecido na tabela é o resultado da média de um número de medidas individuais não inferior a cinco e num máximo de seis. Estas medidas individuais são feitas pela variação da potência entregue pelo transformador ajustável ao irradiador de corpo negro e sua conseqüente variação de temperatura, conforme o processo anteriormente descrito.

A primeira coluna da tabela 2, apresenta o número de có-

digo da amostra (N°), conforme convencionado na Tabela 1. Na segunda estão apresentados os valores das temperaturas efetivas do irradiador de corpo negro (T_{CN}). Na terceira e quarta colunas estão apresentados os valores das temperaturas ambiente nas proximidades da amostra colestérica em calibração (T_D) e as temperaturas ambiente (T_A) a um metro de distância do irradiador. A quinta refere-se aos valores calculados pelo ajustamento dos coeficientes da equação 8 aos dados experimentais (Y). A sexta coluna fornece o erro absoluto da temperatura média em relação a curva associada ao conjunto de pontos experimentais pelo método dos mínimos quadrados ¹¹. A curva proposta para o ajustamento dos mínimos quadrados tem forma idêntica à apresentada pela equação 8. No presente caso a associação das variáveis Y e x é:

Y = temperatura da cavidade do irradiador em graus Celsius;

x = concentração do Nanoato de Colesterila na mistura base, expressa em percentuais.

Os valores encontrados para as constantes a , b e c para o presente caso são:

$$a = 4,325206856 \cdot 10^{-2} \text{ }^\circ\text{C}$$

$$b = 2,534889905 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$c = 6,972832035 \cdot 10^2 \text{ }^\circ\text{C}$$

Como se pode observar, não constam da Tabela 2 as amostras números 5 e 9, que acidentalmente foram destruídas durante a realização da tomada de dados.

Com base nos dados constantes da Tabela 2, construímos um gráfico, Figura 10 da dependência da temperatura da cavidade do irradiador em função da concentração do Nanoato de Colesterila

TABELA 2

Nº	T _{CN} (°C)	T _D (°C)	T _A (°C)	Y (°C)	T _{CN} - Y (°C)
1	723	20,9	19,0	726,9	- 3,9
2	766	21,0	19,0	765,3	0,7
3	814	21,0	19,0	812,3	1,7
4	840	21,0	19,2	839,0	1,0
6	874	20,9	19,6	883,1	- 9,1
7	899	21,0	19,7	898,0	0,1
8	925	21,0	19,8	915,3	9,7
10	940	21,1	19,8	949,6	- 9,6
11	959	21,1	19,8	967,5	- 8,5
12	986	21,1	19,6	986,0	0,0
13	1.020	20,9	19,5	1.005,1	14,9
14	1.028	21,0	19,6	1.024,7	3,3
15	1.037	21,2	19,7	1.044,8	7,8
16	1.065	21,3	19,7	1.065,5	- 0,5
17	1.080	21,1	19,7	1.086,7	- 6,7
18	1.132	21,2	19,8	1.108,4	28,6
19	1.132	21,2	19,6	1.130,7	1,3
20	1.141	21,3	19,5	1.153,5	- 12,5

Nº - Número de código da amostra

T_{CN} - Temperatura do Irradiador de Corpo Negro

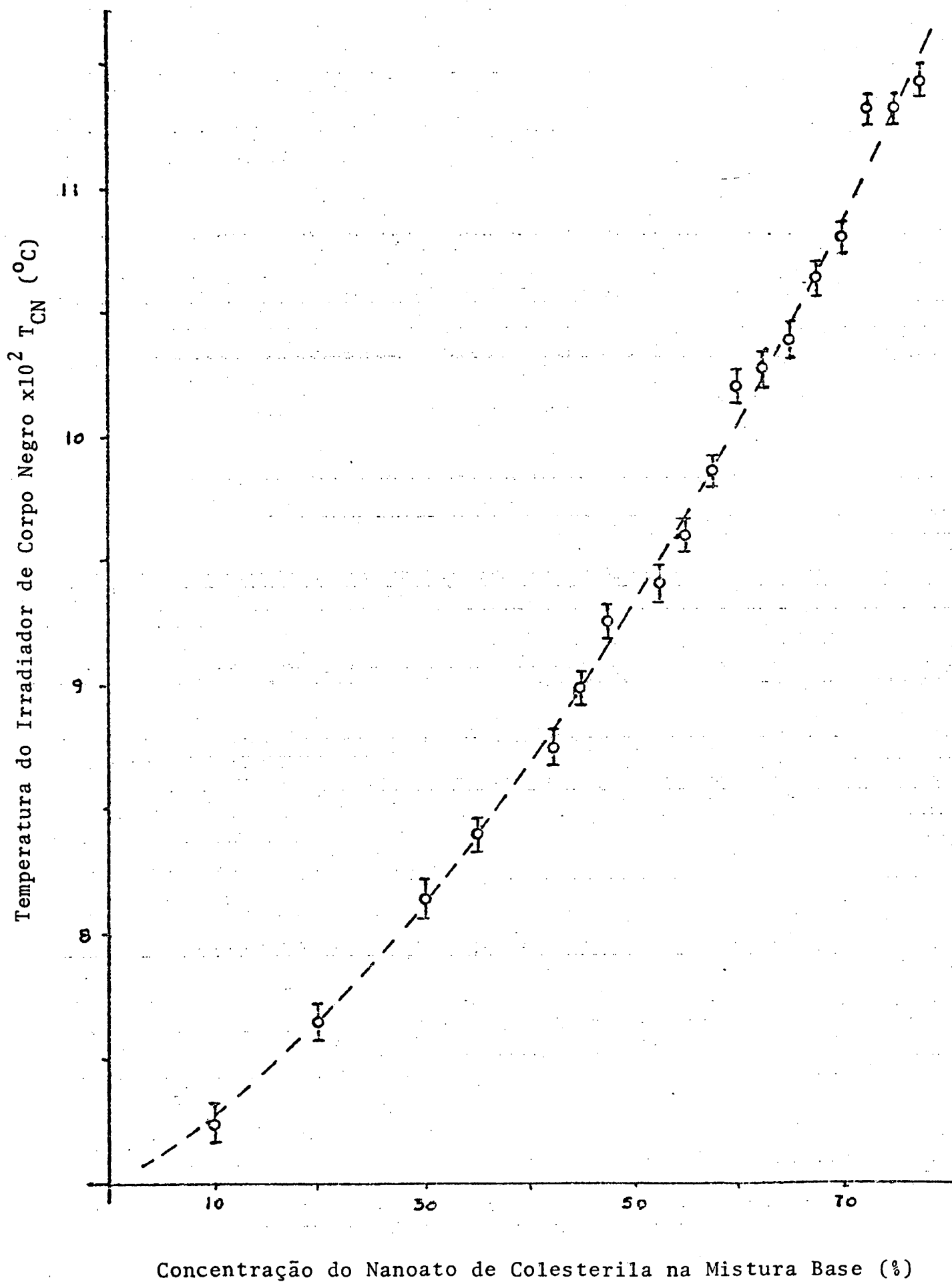
T_D - Temperatura suporte (ambiente) do sensor

T_A - Temperatura ambiente de controle

Y - Temperatura associada pelo método dos mínimos quadrados

T_{CN}-Y - Desvio

na mistura base que ofereceu a máxima resposta à aquela temperatura no sensor. As linhas tracejadas referem-se ao ajustamento de dados à equação 8, e os pontos, aos dados experimentais. Os traços verticais sobre os pontos dão ciência da precisão da temperatura medida com o termopar com um limite de tolerância máximo de $\pm 5^{\circ}\text{C}$.



C A P Í T U L O 4

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS4.1. Avaliação dos Resultados

Conforme argumentamos anteriormente, a impossibilidade atual da previsão do comportamento da temperatura sensível de uma mistura de cristais líquidos em função da concentração de seus componentes, traz sérias limitações quanto à escolha dos participantes da mistura. Não temos a pretensão de ter usado em nossas medidas a melhor combinação de componentes e/ou concentrações. As misturas utilizadas apenas atendem a faixa de temperatura disponível, com uma sensibilidade que consideramos razoavelmente segura.

Por outro lado, o corpo negro utilizado limitou a temperatura superior de uso, com segurança, a 1.200 °C. Temperaturas superiores (1.450 °C) foram conseguidas, mas a manutenção destas, por um intervalo de tempo suficientemente grande para que se efetuasse medidas, revelou-se impraticável. A este mesmo nível de elevação da temperatura na cavidade do irradiador, a temperatura ambiente da sala escapava às condições de controle do equipamento disponível para esta finalidade. As tentativas de conciliar a obtenção de altas temperaturas no irradiador com a manutenção de temperaturas ambientes estáveis, conduziram a modificações na estrutura de isolamento elétrica e térmica do mesmo. Com esta finalidade, nas extremidades das conexões elétricas do transformador para a alimentação da cavidade, foram feitas através de dissipadores térmicos especialmente construídos, já que os cabos conduto -

res de energia sofriam, pela elevação da temperatura, degradação constante. Aliás, este problema não foi completamente resolvido, pois o uso continuado por intervalos de tempo de 5 ou 6 horas ininteruptas de altas temperaturas provoca a degradação paulatina de 6 a 8 cm do isolamento do cabo condutor, nas proximidades da conexão com o dissipador da cavidade.

A isolação térmica da cavidade com o meio circundante fez-se por um revestimento sobre a mesma, conforme mostrado na foto da Figura 9. A armadura externa do revestimento da cavidade é uma placa de latão com espessura de 2,3 mm. Segue-se internamente a esta uma placa de amianto com 7 mm de espessura. Internamente à placa há uma camada de 25 mm de lã de vidro. Uma outra placa de amianto é superposta à lã de vidro, de espessura idêntica à anterior. Finalmente, na parte mais interna e afastada da cavidade de alta temperatura por uma distância média de 58 mm uma folha de aço inox com espessura de 0,4 mm foi utilizada. O resultado final destas medidas foi uma melhor estabilização da temperatura da sala além da obtenção de temperaturas mais altas a custo de menor potência elétrica entregue ao sistema.

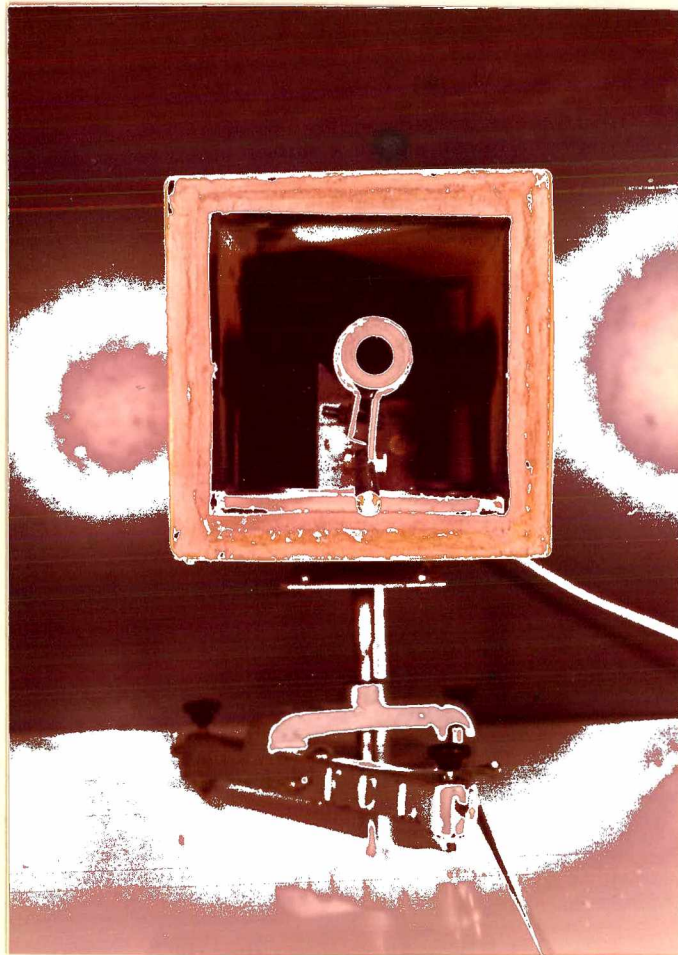
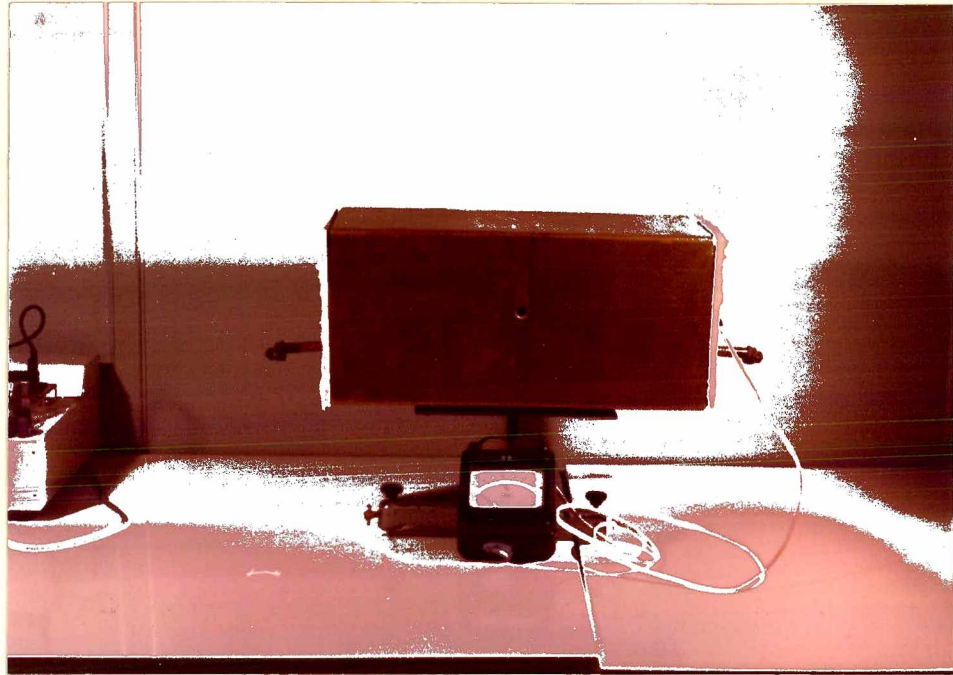
Relativamente ao sistema ótico para a radiação infravermelha verificou-se, durante as medidas preliminares, que modificações ainda que moderadas na geometria dos espelhos, conduzem a modificações acentuadas nos resultados experimentais. Há um grande número de motivos condicionantes para tais fenômenos. Entre eles, a distância relativa entre o espelho B_1 e o irradiador e o espelho B'_1 e o anterior é pouco maior que suas respectivas distâncias focais, de modo que pequenas alterações em suas posições altera sensivelmente a posição de foco do sistema. Outro aspecto concorrente para o fenômeno são as pequenas colônias de fungos invaria-

FIGURA 11

A - Vista Geral da Isolação da Cavidade do Corpo Negro

B - Detalhe da Isolação da Cavidade de Corpo Negro

As fotos mostram detalhes do acondicionamento térmico do irradiador de corpo negro, cuja descrição pormenorizada dos materiais usados e dimensões encontra-se no texto.



velmente presentes sobre o material ótico em geral. Estas colônias modificam de maneira apreciável as condições de absorção da camada refletora. Infelizmente a remoção das mesmas é extremamente dificultada pela fragilidade da aderência da prata ao vidro suporte do espelho.

De outro lado, o encapsulamento do cristal traz intrinsecamente o problema do alinhamento molecular da amostra. Felizmente, necessitamos apenas de pequenas regiões de alinhamento apurado de vez que o feixe de luz do laser não tem diâmetro superior a 1,2 mm, nas condições de uso deste trabalho. Aplicações eventuais em que fossem necessários alinhamentos moleculares em regiões muito maiores que as utilizadas no presente trabalho, provavelmente encontrarão grandes dificuldades operacionais. Aparentemente, a folha de alumínio que estabelece uma das condições de fronteira da amostra, não parece favorecer a ordenação molecular por atritamento. Deste modo, o maior responsável pelo grau de ordem molecular em nossas misturas parece ser o Cloreto de Colesterila.

Outro aspecto com que nos preocupamos foi a avaliação do comportamento do sistema em função da variação da temperatura ambiente de referência. Não é difícil prever que modificações da temperatura do meio onde está mergulhada a amostra possa comprometer os dados experimentais, já que a temperatura efetiva da amostra colestérica, em condições de uso no sistema, é na verdade uma temperatura de equilíbrio entre a posição de máxima concentração de energia incidente sobre o sensor e o meio circundante. Nossas medidas fundamentais com o sistema, foram efetuadas a uma temperatura circundante da amostra de $(21,1 \pm 0,2)^{\circ}\text{C}$ conforme se pode verificar diretamente com os dados da Tabela 2. A seguir apresenta-

mos tabelas e gráficos onde se investigou experimentalmente as alterações no comportamento das medidas em função da temperatura nas imediações da amostra.

Para a curva A (veja-se Figura 12 e dados da Tabela 3A) a temperatura suporte foi de $(19,1 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$. Para a curva B (veja-se Figura 12 e dados da Tabela 3B) e temperatura suporte foi de $(23,1 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$. O reduzido número de pontos da curva A, deve-se essencialmente às dificuldades de controle da temperatura ambiente no intervalo desejado. Quando a temperatura do irradiador atinge valores superiores a $900 ^\circ\text{C}$ o equipamento de ar condicionado sofre sérias limitações na manutenção da temperatura desejada $(19,1 \pm 0,1) ^\circ\text{C}$.

Relativamente à Figura 10 as linhas tracejadas referem-se ao ajustamento de dados, pelo método dos mínimos quadrados, à equação 8. Os valores das constantes a, b e c, para cada caso são:

$$\text{Caso A} \quad a = 4,796354600 \cdot 10^{-2} \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$b = 1,244875566 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$c = 8,000253961 \cdot 10^2 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\text{Caso B} \quad a = 4,811558370 \cdot 10^{-2} \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$b = 2,226553737 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$c = 6,572907241 \cdot 10^2 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

A curva C foi traçada com base na Figura 8 e sua função no gráfico da figura 10 é apenas referencial.

Finalmente, apresentaremos um gráfico construído com base nas Tabelas 1 e 2 e que associa a temperatura de equilíbrio do sensor à temperatura da cavidade do irradiador de corpo negro, Figura 13. Infelizmente não foi possível estabelecer uma função simples que ajuste a dependência experimental observada. As dificul-

TABELA 3

"A"

Nº	T _{CN} (°C)	T _D (°C)	T _A (°C)	Y (°C)	T _{CN} - Y (°C)
1	818	19,0	17,3	817,3	0,7
2	839	19,0	17,9	844,1	5,1
3	881	19,1	18,5	880,5	0,5
4	918	19,1	18,0	902,4	15,6
6	929	19,1	18,0	939,6	- 10,6
10	983	19,1	18,2	997,6	- 14,6
11	1.031	19,2	18,2	1.013,6	17,4

"B"

Nº	T _{CN} (°C)	T _D (°C)	T _A (°C)	Y (°C)	T _{CN} - Y (°C)
2	717	23,0	20,6	721,0	- 4,0
4	806	23,0	20,7	794,2	11,8
7	854	23,0	20,9	854,9	- 0,9
8	890	23,1	21,1	871,6	18,6
10	895	23,0	21,2	906,8	- 11,8
12	978	23,1	21,4	944,4	33,6
15	999	23,0	21,9	1.005,3	- 6,3
16	1.041	23,0	22,0	1.026,8	14,2
19	1.092	23,0	21,6	1.094,9	- 2,9

Nº - Número de código da amostra

T_{CN} - Temperatura do Irradiador de Corpo Negro

T_D - Temperatura suporte (ambiente) do sensor

T_A - Temperatura ambiente de controle

Y - Temperatura associada pelo método do mínimos quadrados

T_{CN}-Y - Desvio

FIGURA 12 - Dependência dos Resultados em Função da Modificação da Temperatura Ambiente

Curva A: temperatura suporte da amostra =
= $(19,1 \pm 0,1)^{\circ}\text{C}$

Curva C: temperatura suporte da amostra =
= $(21,1 \pm 0,2)^{\circ}\text{C}$

Curva B: temperatura suporte da amostra =
= $(23,1 \pm 0,1)^{\circ}\text{C}$

As linhas tracejadas correspondem ao ajustamento dos dados pelo método dos mínimos quadrados à equação 8.

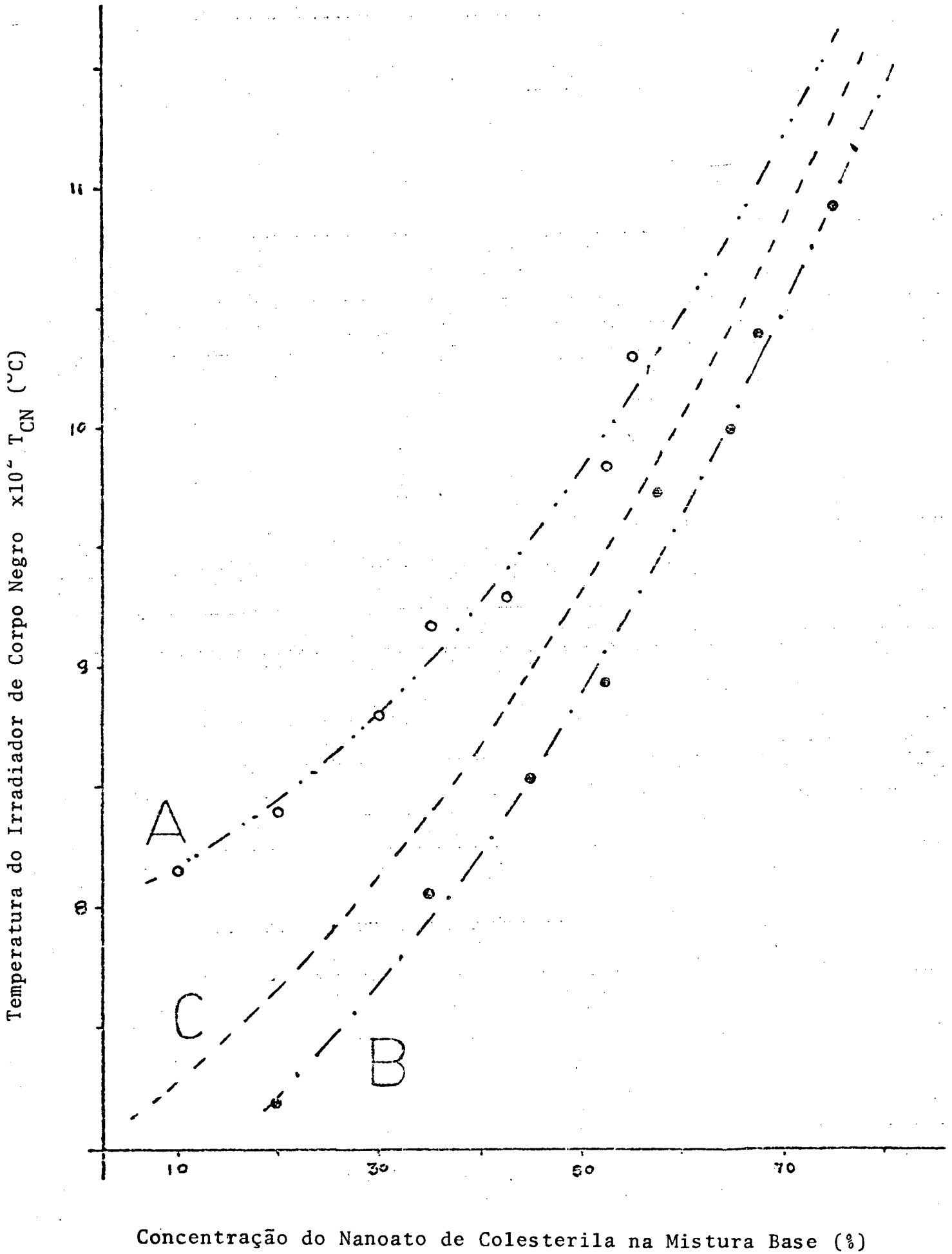
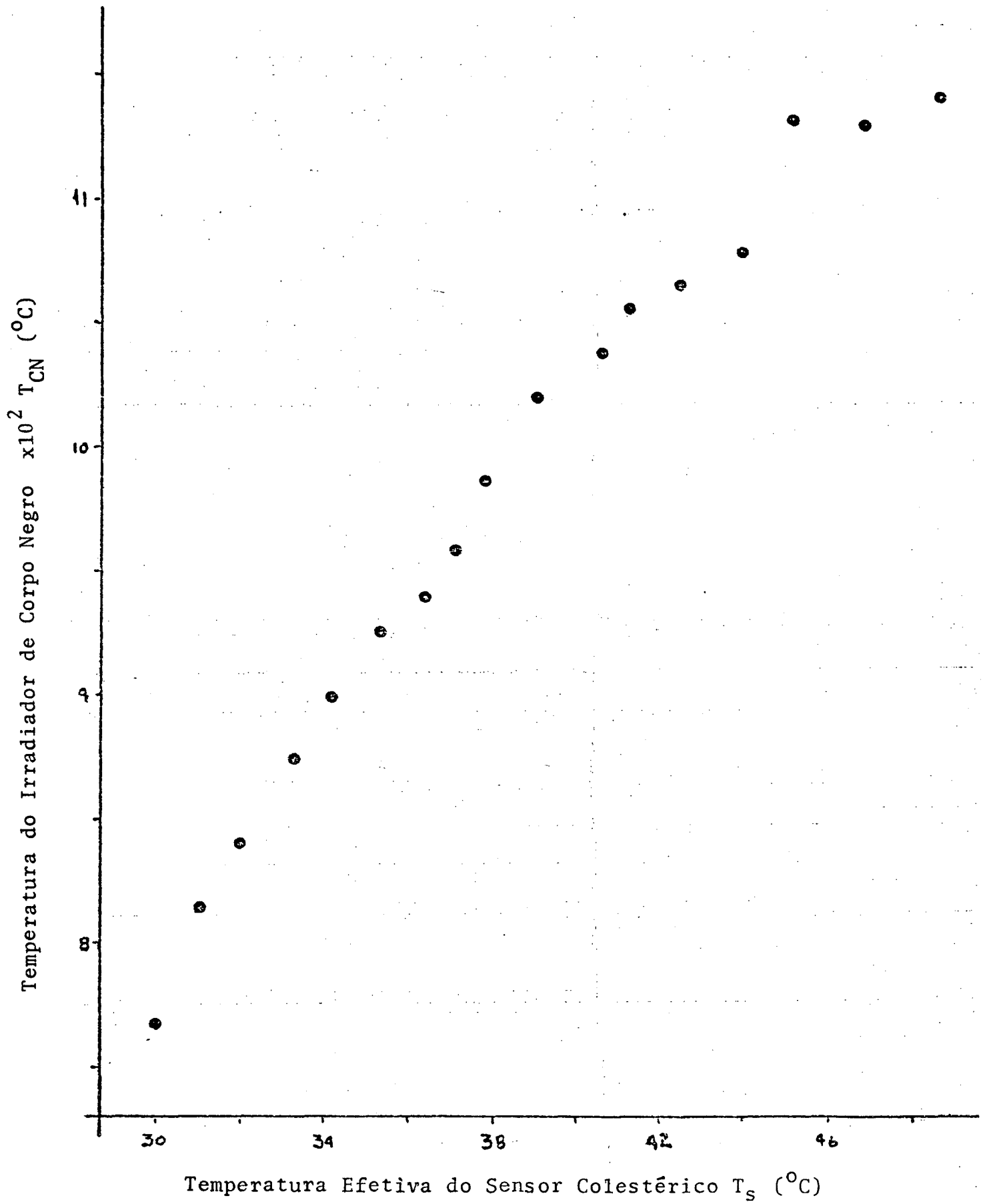


FIGURA 13 - Relação de Dependência Experimental entre a Temperatura do Irradiador de Corpo Negro e a Temperatura Efetiva do Sensor

Para esclarecimentos veja-se texto.

Eixo das Ordenadas: Temperatura do Corpo Negro ($^{\circ}\text{C}$)

Eixo das Abscissas: Temperatura Efetiva da Amostra Colestérica no sensor ($^{\circ}\text{C}$)



dades em estabelecer um comportamento analítico contínuo, ainda que aproximado, parece advir da complexidade dos fenômenos térmicos existentes sobre o sensor. A diversidade de materiais utilizados no encapsulamento da amostra e que participam efetivamente do equilíbrio amostra/meio, a complexidade dos mecanismos de troca de calor em que efeitos de condução, irradiação e convecção participam competitivamente em função da temperatura absoluta no foco do espelho, além da absorção diferenciada da radiação infravermelha pelo meio e espelhos, acabaram por inviabilizar a tarefa. Felizmente, a ausência de êxito neste empreendimento não compromete o presente trabalho. Chamamos a atenção para o fato porque necessitaremos nos referir a ele oportunamente.

4.2. Erros

Tendo em conta a diversidade dos equipamentos usados no processo experimental, como um todo, é extremamente difícil a estimativa numérica do erro cometido em uma medida particular. Todavia é possível discutir as causas de erros separadamente, estimando-lhes, qualitativamente, suas contribuições no erro total do conjunto de medidas.

Uma peça crítica no processo é a balança, usada para a obtenção dos percentuais das concentrações em massa nas misturas. Felizmente foi possível medir massas dos componentes das misturas com um erro máximo de $\pm 0,001$ g. A massa do componente de menor concentração nas misturas foi de 0,020 g (Clorato de Colesterila). Assim sendo, é muito provável que os erros cometidos durante a uniformização das misturas ainda que moderados, sejam mais signi-

ficativos que os cometidos durante as medidas de massas.

Na calibração das amostras o controlador de temperatura tem sua precisão limitada a $\pm 0,1$ °C. Os resultados obtidos, conforme dados da Tabela 1, mostram estimativas até o centésimo de grau. Como adiantamos anteriormente, estes resultados são valores médios de um grande número de medidas experimentais. Como se pode observar da última coluna da Tabela 1, os desvios relativos entre a curva ajustada pelo método dos mínimos quadrados e os pontos experimentais, mostram excelente concordância entre o crescimento monotômico da curva ajustada e os pontos experimentais, Figura 7. Assim sendo parece razoável não considerar que erros na temperatura do controlador, usado na calibração das amostras, possam afetar de modo significativo os resultados finais.

Dentre as fontes de erro, aquelas que consideramos mais significativas, estão concentradas na última etapa ou seja no sistema de avaliação de altas temperaturas.

Instabilidades na manutenção da temperatura suporte, onde está mergulhado o sensor, provocam alterações muito significativas no comportamento do sistema, conforme se pode avaliar pelo gráfico da Figura 12, comprometendo sua fidedignidade e convertendo-se numa fonte de erro potencial.

O termopar usado na calibração do sistema, apresenta limitações intrínsecas a este tipo de instrumento. Seu tempo médio de resposta, por exemplo, é muito longo e sua precisão dificilmente pode ultrapassar o limite de ± 5 °C para temperaturas acima de 800 °C. Assim, o erro introduzido por este instrumento pode contribuir de modo relevante para a imprecisão dos resultados.

Provavelmente a maior fonte de erro em nossas medidas advém da falta de uniformização mecânica no encapsulamento das

amostras colestéricas, especialmente no posicionamento do disco de alumínio sobre o cristal líquido. O trabalho desenvolvido na obtenção do acondicionamento das amostras é moroso e exige uma seqüência de procedimentos em que cada etapa pode comprometer a antecedente e/ou a conseqüente. A tarefa manual que nos valem para o encapsulamento torna o processo muito mais um trabalho de artesanato do que uma técnica propriamente dita. Como se sabe, a precisão oferecida pelo trabalho manual, na reprodução de situações idênticas deixa muito a desejar.

Como discutimos na última parte da secção anterior, os fenômenos térmicos que têm lugar sobre o sensor são complexos. Assim, a falta de uniformização no encapsulamento das amostras pode comprometer ainda mais a correlação entre as medidas. Os desvios encontrados no comportamento, ponto a ponto, das amostras, acreditamos, devem ser grande parte creditados a esta fonte de erro.

C A P Í T U L O 5

CONCLUSÃO

Não é difícil prever, com base nos dados do presente trabalho, que o sistema ora viabilizado oferece uma maneira alternativa, bastante competitiva, de medir altas temperaturas para irradiadores de corpo negro.

Entendemos que o sistema possa ser desenvolvido para aplicações práticas fora das condições do laboratório, segundo duas alternativas.

A primeira, prescindindo o uso do laser e do sistema ótico-eletrônico. O processo de medida seria semelhante ao de um pirômetro ótico, isto é, por comparação da cor exibida no sensor colestérico com um filtro padrão. Esta versão, que chamaremos de econômica, poderá não fornecer grande precisão de leituras. Suas limitações de precisão, estimamos, seriam muito semelhantes às de um pirômetro ótico. Chamamos a esta versão de econômica porque seu custo estaria reduzido a aproximadamente ao valor dos espelhos uma vez que amostras colestéricas podem ser obtidas em grandes números a preços insignificantes. A versão econômica, em nosso entender, teria uso geral e aplicações específicas em fornos de olarias, cerâmicas, padarias, etc., onde a precisão no conhecimento da temperatura não é crítica, com a vantagem de que seu preço certamente representaria uma fração dos dispositivos existentes para as mesmas finalidades.

A segunda versão, bem mais sofisticada que a anterior, teria o laser de He-Ne substituído por um laser de corante (Dye

Laser). A introdução desta fonte luminosa, monocromática e de comprimento de onda ajustável, proporcionará ao equipamento uma sensibilidade extraordinária. Estimamos que o uso do laser de corante juntamente com um controle eficaz da temperatura suporte da amostra (provavelmente obtida por efeito Peltier), seria possível sem dificuldades estabelecer precisão de leitura de unidade ou mesmo de décimos de graus, para temperaturas de centenas ou milhares de graus. Evidentemente este nível de sofisticação encareceria o sistema. Entretanto, não seria esta uma limitação decisiva pois instrumentos de grande sensibilidade para finalidades específicas são avaliados por sua fidedignidade e seu grau de precisão e não por seu valor comercial.

Outros aspectos relevantes a serem apontados relativamente ao sistema são: a limitação de sua temperatura inferior de uso e sua utilização em medidas de temperaturas que não as de irradiadores de corpo negro.

Em nossas medidas, como se pode observar do gráfico na Figura 10, o limite inferior de temperatura para sensibilização do sistema foi de aproximadamente 700 °C. Esta limitação em nossas medidas não é característica intrínseca do sistema, mas um aspecto condicionante de nossas limitações de controle da temperatura suporte da amostra colestérica. É evidente que outro tipo de controle da temperatura de referência, conforme se pode inferir do gráfico na Figura 12, pode alterar substancialmente, a critério do usuário, o limite inferior de sensibilidade da temperatura a ser avaliada pelo sistema.

O problema de avaliação de temperaturas em fontes que não possam ser consideradas como irradiadores de corpo negro é, infelizmente, uma dificuldade geral para detectores cujo estímulo

sensibilizador seja radiação infravermelha, por exemplo, os detectores de estado sólido (InSb, Ge, PbS, Si, etc). Todavia esta é uma dificuldade superável já que a limitação intrínseca advem do fato que para estas superfícies $e < 1$. Se for possível estabelecer que a emitância, ainda que inferior a unidade, é constante para o sistema do qual se quer avaliar a temperatura, é possível recalibrar o sistema de medidas para esta condição. Uma vez refeita a calibração para a condição particular do irradiador o sistema de medida passará, automaticamente, a interpretar a radiação advinda do irradiador sobre o qual se quer efetuar a medida de temperatura como se tal radiação emergisse de um irradiador de corpo negro. No caso da emitância do irradiador não ser constante, ainda é possível obter medidas de sua temperatura, mas a precisão destas medidas teriam fidedignidade proporcional a um somatório de correções, mais ou menos complexas, cujos números de termos será função da precisão desejada.

Para finalizar, consideramos importante salientar que a técnica ora apresentada é passível de aperfeiçoamento, que a nosso entender são suficientemente interessantes para suportar uma linha de pesquisa já dirigida para problemas mais ou menos equacionados.

A P Ê N D I C E

EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

A seguir apresentamos a listagem dos equipamentos mais relevantes usados no presente trabalho. Na apresentação os equipamentos foram subdivididos em compartimentos estanques, de acordo com suas participações nas diversas etapas da seqüência experimental.

Confecção das Amostras Colestéricas

- Balança Analítica
(METTLER H 51)
- Aquecedor com temperatura controlável
(IKA - COMBIMAG - RCT)
- Conjunto de vazadores com diâmetros de:
(3,6 mm a 6,2 mm)

Sistema de Detecção Ótico-Eletrônico

(Comum à calibração e medidas de altas temperaturas)

- Laser de He-Ne
(CW - RADIATION, INC)
- Bateria Alcalina
(DEAC - STAHL - BATERIE - 3FC66)
- Registrador com velocidade ajustável
(LINSEIS)
- Fotorresistor e Conjunto de lentes
(SPINDLER & HOYER KG)
- Ponte Potenciométrica

Calibração das Amostras Colestéricas

- Controlador de temperatura reversível com velocidades de: 0,2 - 1,0 - 3,0 e 10,0 (°C/minutos)
(METTLER- FP 5)

Gerador de Altas Temperaturas

- Transformador de tensão ajustável
(J. JUNGERS)
- Transformador de corrente
(ZUR - BONSEN)
- Irradiador de Corpo Negro (2.500 W)
(CESNILIT)

Sistema de Controle de Temperaturas

- Termômetro digital
(U. SYSTEMS CORPORATION - 581C)
- Termômetro para altas temperaturas
(Termopar PtRh-Pt DIN com milivoltímetro acoplado)
(HERAUS - HANAU)
- Termômetro de Mercúrio
(LEYBOLD - HERAUS)

Sistema Ótico para Radiação Infravermelha

- Espelhos côncavos (com prata depositada sobre vidro)
(Fabricados sob encomenda na USP - São Carlos)
diâmetro = 150 mm
distância focal = 450 \pm 2 mm

Diversos

- Estabilizador de tensão
(H S - 0526)
- Condicionador de Ar

BIBLIOGRAFIA

1. FERGASON, J.L. Cholesteric structure. I. Optical properties. Mol. Cryst., 1:293-307, 1966.
2. _____. Liquid crystals in nondestructive testing. Appl. Opt., 7:1729-37, 1968.
3. FRANK, F.C. Liquid crystals. On the theory of liquid crystals. Proc. Faraday Soc., (25):19-29, 1958.
4. DE GENNES, P.G. The physics of liquid crystals. Oxford, Clarendon Press, 1974.
5. JAMIESON, J.A. Infrared physics and engineering. New York, McGraw-Hill, 1963.
6. EISBERG, R.M. Fundamentals of modern physics. New York, J. Wiley, 1961.
7. SIEDLER, L.T.S. Mapeamento térmico da pele humana por meio de cristais líquidos colestéricos. Florianópolis, UFSC, 1975 - Tese.
8. McMILLAN, W.L. X-ray scattering from liquid crystals. I. Cholesteric nanoate and myristate. Phys. Rev. A, 6(3):936-47, 1972.
9. KUBO, S. Liquid-crystals-containing light sensitive microcapsules. Chiba University, Japan. Department of Photographic Engineering. 5 f. (datilografadas).
10. CHURCHILL, D. Microencapsulated liquid crystals. In: BROWN, G.H. Ed. Liquid crystals 2. London, Gordon & Breach Science, 1969.
11. SCARBOROUGH, J.B. Numerical mathematical analysis. Baltimore, J. Hopkins Press, 1962.