

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA E DE MATERIAIS

Caio Augusto Garcia Sampaio Valente

**Desenvolvimento de compósitos PU / PAni /
Grafite eletricamente condutores para aplicações
tribológicas**

Dissertação

Curitiba

2021

Caio Augusto Garcia Sampaio Valente

Desenvolvimento de compósitos PU / PAni / Grafite eletricamente condutores para aplicações tribológicas

Development of PU / PAni / Graphite electrically conductive composites for tribology applications

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia, do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Carlos Henrique da Silva, Dr.

Coorientador: Prof. Carlos Marcus Gomes Da Silva Cruz, Dr.

Curitiba

2021



Esta licença permite que outros façam download dos trabalhos e os compartilhem desde que atribuam crédito aos autores, mas sem que possam alterá-los de nenhuma forma ou utilizá-los para fins comerciais. O link sobre a imagem dá acesso a todos os termos da licença.



CAIO AUGUSTO GARCIA SAMPAIO VALENTE

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS PU / PANI / GRAFITE ELETRICAMENTE CONDUTORES PARA
APLICAÇÕES TRIBOLÓGICAS**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Engenharia da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).
Área de concentração: Engenharia De Materiais.

Data de aprovação: 16 de Fevereiro de 2021

Prof Carlos Henrique Da Silva, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Marcia Marie Maru De Moraes, Doutorado - Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro)

Prof Otavio Bianchi, Doutorado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Ufrgs)

Prof Tiago Cousseau, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 15/04/2021.

Dedico este trabalho à memória de minha mãe, Donaide, que nos deixou há pouco tempo mas continua guiando minhas ações e conquistas.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho não teria sido possível sem o auxílio, colaboração e apoio de muitas pessoas. Agradeço imensamente a todos que contribuíram de alguma forma, direta ou indireta, para a realização das tarefas que levaram a conclusão desta dissertação. A todos gostaria de estender meus agradecimentos.

Aos meus orientadores **Prof. Dr. Carlos Henrique da Silva** e **Prof. Dr. Carlos M. G. S. Cruz**, que no decorrer desta convivência passaram a ser, também, meus amigos. Suas experiências me deram um caminho certo para trilhar e descobrir um novo campo de pesquisa. A construção destes novos conhecimentos foi muito facilitada pela orientação que ambos providenciaram.

Ao estudante **Thiago Daroz Pinheiro**, que participou ativamente da elaboração e execução das tarefas neste trabalho, meu muito obrigado. Além da enorme contribuição nos experimentos, também agradeço pela presença nos momentos de descontração, indispensáveis para recarregar as energias e continuar avançando.

Ao discente **Me. Antônio Verguetz Silva**, sou grato pelo auxílio com os equipamentos e processos de moagem, além de seus apontamentos indispensáveis para a melhoria do nosso processo.

Ao Laboratório de Corrosão, nas pessoas do **Prof. Dr. Paulo César Borges** e dos discentes **Ma. Oriana Palma Calabokis** e **Me. Yamid Nunez de la Rosa**, agradeço pelo empréstimo do potenciostato e pelas importantíssimas orientações sobre seu uso.

Aos estagiários e servidores da UTFPR, em especial aos técnicos de laboratório **Alexandre Gonçalves** e **Me. Lucas Tomazi Durand**, meus sinceros agradecimentos pelo excelente trabalho na captura das imagens do MEV.

Aos pesquisadores do Instituto SENAI de Inovação em Engenharia de Estruturas, **Dr. Pietro Rafael Ferreira** e **Ma. Jéssica Camilla da Costa Lima**, pelas imagens de MEV de alta resolução, meu muito obrigado.

Agradeço também ao Núcleo de Manufatura Aditiva e Ferramental (NUFER), por ceder as instalações para o processo de moagem, bem como realizar a impressão 3D de algumas peças utilizadas nos aparatos deste trabalho.

Ao Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI), agradeço por fornecer as instalações para análise química de infravermelhos com transformada de Fourier, bem como para realizar a síntese da polianilina.

À Nacional do Grafite Ltda, meus agradecimentos pelo fornecimento do grafite expansível utilizado para obter as nanoplaquetas de grafite.

À Central de Análises – UTFPR Campus Pato Branco, na pessoa da **Profª. Dra. Tatiane Luiza Cadorin Oldoni**, agradeço pelos resultados das análises térmicas.

Ao Instituto Federal do Paraná, obrigado por apoiar a realização deste trabalho.

Ao meu pai e minha irmã que estiveram junto comigo em todos os momentos, muito obrigado.

“No fim, são as pessoas curiosas que mudam o mundo.” (Neil DeGrasse Tyson)

RESUMO

O mercado global polímeros condutores registrou expectativas de crescimento anual de 8,4% de 2016 a 2021. Embalagens e rolamentos antiestática, dispositivos biomédicos e tintas eletrostáticas são aplicações típicas destes materiais. Polímeros condutores intrínsecos (ICPs), que são capazes de conduzir elétrons ao longo de suas macromoléculas, ganham mercado frente aos polímeros condutores extrínsecos (ECPs), que utilizam enchimentos condutores. No entanto, ICPs não possuem propriedades mecânicas satisfatórias para aplicações tribológicas. Eles podem ser, todavia, usados como material de adição condutor para ECPs, gerando blendas capazes de atuar em aplicações tribológicas. Concomitantemente, avanços nas tecnologias de produção de grafenos, como nanotubos de carbono e nanoplaquetas de grafite, permitiram o desenvolvimento de novos materiais utilizando pequenas quantidades destes aditivos condutores. Assim, é possível obter condutividade sem perdas significativas nas propriedades mecânicas. Esse trabalho apresenta o desenvolvimento e caracterização de novos materiais condutores, utilizando matriz de poliuretano (PU) comercial e adição de nanoplaquetas de grafite (GNPs) e polianilina (PAni). A polianilina é um ICP de elevado interesse científico e tecnológico. As GNPs possuem elevada razão de aspecto devido a sua espessura nanométrica e diâmetro micrométrico, o que é necessário para um limiar de percolação elétrica reduzido. As nanopartículas foram obtidas a partir de grafite expansível comercial, utilizando método de esfoliação por ultrassom, enquanto o ICP foi sintetizado como tradicionalmente é descrito na literatura, sendo parcialmente modificado pela adição de ácido sulfônico seguida de moagem refinada. As partículas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura e granulometria de difração de laser, bem como por difração de raios-X e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier. O desempenho tribológico foi avaliado para o PU e suas blendas e compósitos em ensaio tipo esfera-sobre-placa com movimento recíproco, realizado em tribômetro, variando condições de carregamento e velocidade. A largura de desgaste foi medida por análise de imagens obtidas por microscopia óptica. A condutividade elétrica volumétrica foi avaliada utilizando um potenciostato/galvanostato. Os compósitos foram obtidos em proporções de 0-10%, em massa, de GNPs e 0-30% PAni. A partir de 8% de GNPs e 10% de PAni foi possível observar condutividade elétrica na ordem de 10^{-7} S m^{-1} e 10^{-6} S m^{-1} , respectivamente. Isso corresponde a valores dentro da faixa de condução de semicondutores. O coeficiente de atrito cinético médio foi reduzido em 30,2% com a adição de 1,3% de GNPs. A polianilina não demonstrou afetar o atrito ou o desgaste numa concentração até 1,3%. A largura de desgaste é função da força aplicada e da composição. Há indícios de que o compósito com 4% GNPs pode ser utilizado em aplicações tribológicas com necessidade de dissipação de cargas elétricas. Outros compósitos, com maior concentração de material de adição, podem encontrar aplicação em outras áreas, mas não são adequados para aplicações tribológicas.

Palavras-chave: poliuretano. polianilina. grafite. compósito condutor. condutividade elétrica

ABSTRACT

Conducting polymer market is expected to grow 8.4% annually from 2016 to 2021. Typical applications of those materials include electrostatic dissipative (ESD) packages, ESD bearings, biomedical devices and electrostatic paints. Intrinsic conductive polymers (ICPs) display the ability to conduct electricity through its macromolecules. ICPs are gaining market share steadily against extrinsic conductive polymers (ECPs). ECPs are polymeric composites with conductive fillers. However, ICPs do not present suitable mechanical properties for tribological applications. They could, nonetheless, be used as fillers in an insulating matrix, making a blend that could be able to withstand tribological uses. Recent advances in graphene production technologies, such as carbon nanotubes and graphite nanoplatelets, allowed the development of novel materials using small fractions of conductive fillers. Therefore, it is possible to obtain conductive materials without significant losses of mechanical properties. This work aims to develop and evaluate novel conductive composites, using a commercial polyurethane (PU) matrix filled with graphite nanoplatelets (GNPs) and polyaniline (PAni), which is an ICP of high scientific and technological interest. GNPs present high aspect ratio due to its micrometric diameter and nanometric thickness, which is necessary for low electrical percolation thresholds. GNPs were obtained through ultrasound exfoliation of a commercial expanded graphite (EG). Polyaniline synthesis was carried as traditionally reported in the literature, with partial modification by addition of sulfonic acid followed by fine grinding. All particles were analyzed with scanning electron microscopy, laser diffraction granulometry, X-ray diffraction and infrared spectroscopy with Fourier transform. Tribological characterization of PU and its blends and composites was carried with ball-on-plate reciprocating tests on a tribometer, under different loads and speeds. Wear width was measured through optical micrographs of the worn surface. Volume electrical conductivity was evaluated with a potentiostat/galvanostat. GNP and PAni composites were obtained with 0 to 10wt% GNP filling and 0 to 30% PAni filling. Materials with a minimum of 8wt% GNP and 10wt% PAni exhibited conductivity of 10^{-7} S m^{-1} and 10^{-6} S m^{-1} , respectively. Those values are in the semiconductor range. Mean kinetic coefficient of friction dropped 30.2% with 1.3wt% GNP filling. Polyaniline did not affect wear or friction behavior up to 1.3wt% filling. Wear width was shown to be a function of normal load and composition. Results show the novel 4wt% GNP filled composite can be used in tribological applications with ESD needs. Other composites, such as those with 10wt% GNP or 10wt% PAni, can be used in other applications. However, those are not suited for tribological applications.

Keywords: polyurethane. polyaniline. graphite. conductive composite. electrical conductivity

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fórmula geral da polianilina.	23
Figura 2 – Esquema da polianilina na forma de base esmeraldina dopada com ácido protônico.	24
Figura 3 – MEV da estrutura do grafite em flocos.	26
Figura 4 – FTIR do grafite natural, óxido de grafeno e nanoplaquetas de grafite	27
Figura 5 – MEV mostrando as estruturas de diferentes formas do grafite	28
Figura 6 – MEV do grafite, polianilina e compósitos ~50%PAni/nanoplaquetas de grafeno (GNPs), 40%EG/PAni, 50%EG/PAni.	35
Figura 7 – Micrografias das blendas de PU e PAni.	37
Figura 8 – MEV mostrando a estrutura do compósito de TPU com 2,7% vol. de GNPs na superfície de fratura criogênica.	41
Figura 9 – Resistência elétrica de superfície dos compósitos de TPU/Grafite e TPU/RGO.	43
Figura 10 – Taxas de desgaste específicas e coeficientes de atrito em função da condição PV e pressão aparente de contato.	49
Figura 11 – Aparência típica das superfícies de desgaste. Desgaste adesivo; Desgaste abrasivo; Desgaste abrasivo em borracha; Desgaste por fadiga.	51
Figura 12 – Fluxograma das atividades realizadas neste trabalho segundo a metodologia proposta.	52
Figura 13 – Planejamento de compósitos e blendas produzidos seguindo o modelo centroide-simplex com três pontos adicionais.	55
Figura 14 – Representação do indentador Shore, tipo D utilizado para obter os valores de dureza dos materiais desenvolvidos.	58
Figura 15 – Montagem e vista explodida do experimento no tribômetro.	60
Figura 16 – Representação gráfica do planejamento de ensaios tribológicos.	61
Figura 17 – Aparato para insuflar ar seco sobre a região de contato	64
Figura 18 – Esquema de ligação do sensor HTU21D ao microcontrolador Arduino Uno.	64
Figura 19 – Posicionamento do sensor HTU21D do sistema de controle de umidade com microcontrolador Arduino Uno.	65
Figura 20 – Fluxograma da estrutura de apresentação dos resultados.	67
Figura 21 – Morfologia do grafite em diferentes etapas visto ao MEV.	68
Figura 22 – Morfologia das nanoplaquetas de grafite vistas ao MEV de alta resolução.	69
Figura 23 – Resultados de distribuição de tamanho de partícula para grafite expandido a 1000°C; e para nanoplaquetas de grafeno, após expansão a 1000°C e 2 horas de ultrassom.	70
Figura 24 – Espectros de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para grafite natural, grafite expandido e nanoplaquetas de grafite.	71

Figura 25 – Padrão de difração de raios-X para as nanoplaquetas de grafite utilizadas nos compósitos.	72
Figura 26 – MEV da PAni moída na sequência de operações.	73
Figura 27 – Resultados de granulometria por difração de raios-X da PAni moída na sequência de operações.	74
Figura 28 – Vaso do moinho de bolas após a moagem durante 8 horas de PAni com esferas de 8 mm, evidenciando a adesão de partículas às paredes.	75
Figura 29 – Espectros de infravermelho para PAni, Polioliol, Isocianato e suas misturas . .	75
Figura 30 – Alguns compósitos e blendas sintetizados	76
Figura 31 – Superfície de fratura criogênica da amostra de PU puro	77
Figura 32 – Superfície de fratura criogênica da amostra de GP8	77
Figura 33 – Superfície de fratura criogênica da amostra de PP8	78
Figura 34 – Espectros FTIR para PU e GP4, PP4 e GPP22	80
Figura 35 – Análise termogravimétrica para PU, PAni, Grafite expansível, GNPs, GP4, PP4 e GPP22	81
Figura 36 – Análise de calorimetria exploratória diferencial para PU, PAni, GP4, PP4 e GPP22	84
Figura 37 – PU puro, GP8 e PP8 após 24 horas embebidos em acetona.	84
Figura 38 – Visualização da condutividade e do limiar de percolação para os compósitos de PU + GNPs.	85
Figura 39 – Visualização da condutividade e do limiar de percolação para as blendas de PU + PAni.	85
Figura 40 – Gráfico ternário das misturas PU-GNP-PAni, com indicação da condutividade elétrica atingida para cada material.	86
Figura 41 – Curvas de corrente elétrica, coeficiente de atrito cinético, força normal e força de atrito em função do tempo em um ensaio <i>reciprocating</i> com 8 N e 0,5 Hz.	88
Figura 42 – Curvas de relaxação da força normal em relação ao tempo.	89
Figura 43 – Coeficientes F_0 e s da resposta de relaxação da força normal e dureza Shore D das misturas ternárias PU-GNP-PAni, bem como a correlação entre F_0 e dureza.	90
Figura 44 – Superfície típica após preparação por lixamento dos corpos-de-prova de PU puro, GP4, PP4 e GPP11, observadas em MEV com detector de elétrons retroespalhados. Detalhes observados com detector de elétrons secundários	92
Figura 45 – Imagem da superfície lixada do corpo-de-prova de GP4 evidenciando os pontos nos quais realizou-se análise EDS.	93
Figura 46 – Superfície típica após ensaio tribológico dos corpos-de-prova de PU puro. A superfície vista aqui se trata de um ensaio com 8 N de força normal e frequência de oscilação de 4 Hz.	95

Figura 47 – Superfície típica após ensaio tribológico dos corpos-de-prova de GP4. A superfície vista aqui se trata de um ensaio com 8 N de força normal e frequência de oscilação de 2 Hz.	96
Figura 48 – Superfície típica após ensaio tribológico dos corpos-de-prova de PP4. A superfície vista aqui se trata de um ensaio com 8 N de força normal e frequência de oscilação de 2 Hz.	97
Figura 49 – Superfície típica após ensaio tribológico dos corpos-de-prova de GPP11. A superfície vista aqui se trata de um ensaio com 8 N de força normal e frequência de oscilação de 2 Hz.	98
Figura 50 – Superfície alisada após ensaio tribológico dos corpos-de-prova de GPP11 com 8 N de força normal e frequência de oscilação de 2 Hz e PU puro com 5 N de força normal e frequência de oscilação de 4 Hz.	99
Figura 51 – Superfícies de desgaste dos corpos de prova GP4 e GPP11, mostrando a ocorrência de fenômenos de desgaste por fadiga.	100
Figura 52 – Sulco típico de ensaio tribológico com 8 N de força normal avaliado por rugosímetro	101
Figura 53 – Correlação entre a largura de desgaste e a profundidade de desgaste medidas com carregamento de 8 N	102
Figura 54 – Superfície típica após ensaio tribológico dos corpos-de-prova de PP4. Micrografia óptica (8 N de força normal e 2 Hz de frequência de oscilação).	103
Figura 55 – Resultados de largura de desgaste (pontos) e superfície 3D indicando a previsão do modelo de regressão para PU puro, GPP11 e GP4	104
Figura 56 – Curva típica de atrito em função do tempo para dois ciclos	105
Figura 57 – Curvas de atrito em função do número de ciclos.	108
Figura 58 – Coeficiente de atrito em função da posição da esfera na trilha de desgaste e tempo de ensaio.	109
Figura 59 – Resultados de coeficiente de atrito cinético (pontos) e superfície 3D indicando a previsão do modelo de regressão para o coeficiente de atrito cinético para PU puro, GPP11 (b) e GP4 (c)	112
Figura 60 – Distribuição dos pontos experimentais, considerando a largura de desgaste em função do coeficiente de atrito cinético.	113
Figura 61 – Distribuição dos pontos experimentais, considerando a largura de desgaste em função dos parâmetros s e F_0 de relaxação da força normal.	114
Figura 62 – Triboscopia 3D dos ensaios com PU puro	129
Figura 63 – Triboscopia 3D dos ensaios com GP4	130
Figura 64 – Triboscopia 3D dos ensaios com PP4	131
Figura 65 – Triboscopia 3D dos ensaios com GPP11	132
Figura 66 – Evolução típica da umidade, temperatura e coeficiente de atrito durante um ensaio tribológico.	133

Figura 67 – Distribuição estatística da umidade relativa do ar ao longo de todos os experimentos.	134
Figura 68 – Superfícies de resposta e pontos experimentais de coeficiente de atrito cinético para os materiais PU puro e GP4 com e sem controle de umidade.	135
Figura 69 – Pontos experimentais de largura de desgaste média para os materiais PU puro e GP4 com e sem controle de umidade.	136

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resumo dos compósitos de PAni/Grafite pesquisados.	34
Tabela 2 – Resumo dos resultados de condutividade elétrica para os compósitos de PAni e Grafite.	36
Tabela 3 – Resumo das blendas de PU/PAni pesquisados.	38
Tabela 4 – Resumo dos resultados obtidos para as blendas de PU/PAni pesquisados.	40
Tabela 5 – Resumo dos compósitos de PU/Grafite pesquisados.	40
Tabela 6 – Resumo dos resultados obtidos para compósitos de PU/Grafite pesquisados.	44
Tabela 7 – Entradas e saídas da Eq. (3.1)	54
Tabela 8 – Resumo dos compósitos e blendas obtidos.	55
Tabela 9 – Entradas da Eq. (3.2)	56
Tabela 10 – Entradas das Eqs. (3.5), (3.6) e (3.7)	59
Tabela 11 – Lista de peças para montagem do experimento tribológico.	61
Tabela 12 – Resumo do planejamento de ensaios tribológicos.	62
Tabela 13 – Entradas utilizadas para as equações de contato Hertziano e respectivos resultados	62
Tabela 14 – Fator PV_{max} para as diferentes condições de ensaios tribológicos	63
Tabela 15 – Resíduos dos materiais após análise de termogravimetria.	82
Tabela 16 – Resultados do ensaio de inchamento em acetona durante 24 horas.	83
Tabela 17 – Resultados de condutividade elétrica para os materiais estudados, em ordem crescente de condutividade.	87
Tabela 18 – Resultados de dureza e relaxação da força normal para os materiais estudados.	91
Tabela 19 – Resultados de análise de espectroscopia de raios-X por dispersão em energia.	93
Tabela 20 – Parâmetros de rugosidade da superfície preparada para o ensaio tribológico	94
Tabela 21 – Resultados de medição com rugosímetro dos sulcos dos ensaios tribológicos com 8 N de força normal.	100
Tabela 22 – Resultados médios de coeficiente de atrito cinético.	107

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	análise da variância
ATR	<i>attenuated total reflection</i>
CMCM	Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais
CSA	ácido canforsulfônico
DAQBI	Departamento Acadêmico de Química e Biologia
DBSA	ácido dodecilbenzosulfônico
DLC	<i>diamond-like carbon</i>
DMF	N,N-dimetilformamida
DRX	difração de raios-X
DSC	calorimetria exploratória diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
ECPs	polímeros condutores extrínsecos
EDS	espectroscopia de raios-X por dispersão em energia
EG	grafite expandido
FTIR	espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
G	grafite
GICs	compostos de intercalação de grafite
GO	óxido de grafeno
GOICs	compostos de intercalação de óxido de grafeno
GNPs	nanoplaquetas de grafite
GONPs	nanoplaquetas de óxido de grafeno
HDI	diisocianato hexametilênico
HMDI	4,4'-d ciclohexilmetano diisocianato
HRC	Rockwell C

ICPs	polímeros condutores intrínsecos
LAMEL	Laboratório de Materiais Eletroativos
LASC	Laboratório de Superfícies e Contato
MDI	difenilmetano diisocianato
MEV	microscopia eletrônica de varredura
NMP	N-metil-2-pirrolidona
GNPs	nanoplaquetas de grafeno
PAni	polianilina
PEDOT:PSS	poli(3,4-etilenodioxitiofeno) sulfonato de poliestireno
PEEK	poli(éter-éter-cetona)
PMMA	polimetilmetacrilato
PTFE	politetrafluoretileno
PTMEG	poli(oxitetrametileno)
PUs	poliuretanos
RGO	óxido de grafeno reduzido
Tg	temperatura de transição vítrea
TGA	análise termo-gravimétrica
TPU	poliuretano termoplástico
TSA	ácido tolueno sulfônico
UHMWPE	polietileno de ultra alto peso molecular
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	JUSTIFICATIVA	20
1.2	OBJETIVOS	21
1.2.1	Objetivos específicos	21
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
2.1	POLÍMEROS CONDUTORES	23
2.1.1	Polianilina	23
2.2	CARBONO	25
2.2.1	Grafite	25
2.2.1.1	Grafite Natural	25
2.2.1.2	Grafite Sintético	26
2.2.1.3	Grafite Modificado	27
2.2.1.3.1	Óxido de Grafeno (GO)	27
2.2.1.3.2	Composto de intercalação de grafite (GIC)	28
2.2.1.3.3	Grafite expandido (EG)	28
2.3	POLIURETANO	29
2.4	COMPÓSITOS E BLENDS	32
2.4.1	Polianilina e Grafite	34
2.4.2	Poliuretano e Polianilina	37
2.4.3	Poliuretano e Grafite	40
2.5	DESGASTE DE POLÍMEROS E COMPÓSITOS POLIMÉRICOS	44
3	MATERIAIS E MÉTODOS	52
3.1	PREPARAÇÃO DAS NANOPLAQUETAS DE GRAFITE	52
3.2	PREPARAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE POLIANILINA	53
3.3	SÍNTESE DO POLIURETANO E DOS COMPÓSITOS E BLENDS	54
3.4	CARACTERIZAÇÃO DIMENSIONAL DAS PARTÍCULAS	56

3.5	CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	57
3.6	CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA	57
3.7	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA	57
3.8	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA	58
3.9	CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA	59
3.10	CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA	60
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4.1	MORFOLOGIA E CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DAS PARTÍCULAS DE GRAFITE	68
4.2	MORFOLOGIA E CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DAS PARTÍCULAS DE POLIANILINA	72
4.3	COMPÓSITOS E BLENDS	75
4.3.1	Microestruturas	76
4.3.2	Análise FTIR	78
4.3.3	Análise DSC e TGA	81
4.3.4	Condutividade elétrica	84
4.3.4.1	Medição <i>In-Situ</i>	88
4.3.5	Propriedades mecânicas	89
4.3.6	Características topográficas	91
4.4	CARACTERÍSTICAS TRIBOLÓGICAS	94
4.4.1	Desgaste	94
4.4.1.1	Tratamento Estatístico dos Resultados	102
4.4.2	Atrito	105
4.5	CORRELAÇÕES DE RESULTADOS	112
5	CONCLUSÕES	115
6	TRABALHOS FUTUROS	117
	REFERÊNCIAS	118

APÊNDICES	127
APÊNDICE A – GRÁFICOS DE TRIBOSCOPIA 3D PARA TODOS OS ENSAIOS	128
APÊNDICE B – RESULTADOS DO CONTROLE DE UMIDADE NO ENSAIO TRIBOLÓGICO	133
APÊNDICE C – CADERNOS JUPYTER DOS CÓDIGOS-FONTE CRIADOS	137
APÊNDICE D – RELATÓRIOS DE GRANULOMETRIA DE DIFRAÇÃO LASER	277

1 INTRODUÇÃO

Os materiais podem ser divididos em três grandes classes: metais, cerâmicas e polímeros. A união de materiais de diferentes classes gera os chamados compósitos. Quando um destes materiais é um polímero, tem-se um compósito polimérico. Em geral, cerâmicas e polímeros são isolantes elétricos. Até meados dos anos 1970, imaginava-se que todos os polímeros eram intrinsecamente isolantes, o que foi refutado pelos pesquisadores Dr. Shirakawa, Dr. MacDiarmid e Dr. Heeger com a síntese do poliacetileno condutor. Esses estudos renderam aos cientistas o prêmio Nobel de Química no ano 2000 (RASMUSSEN, 2014). Depois do poliacetileno, alguns outros polímeros condutores intrínsecos (ICPs) foram sintetizados, como a polianilina (PAni), o polipirrol e o poli(3,4-etilenodioxitiofeno) sulfonato de poliestireno (PEDOT:PSS).

Moléculas poliméricas são constituídas de partes simples, chamadas meros, que se repetem múltiplas vezes. Por isso, as cadeias poliméricas são comumente denominadas macromoléculas. Os ICPs possuem a capacidade única de conduzir cargas elétricas ao longo de suas macromoléculas, dispensando a adição de materiais condutores. No entanto, estes materiais são sintetizados na forma de filmes finos ou pós, ambos sem a rigidez estrutural necessária para aplicações tribológicas (FRIEDRICH, 2018).

Por outro lado, polímeros condutores extrínsecos (ECPs) são polímeros que apresentam capacidade de condução elétrica dependente de um material de adição condutor. Estes materiais já vinham sendo e continuaram a ser utilizados após a descoberta de Shirakawa, MacDiarmid e Heeger. Embora chamados de polímeros, ECPs são compósitos poliméricos, com carga metálica ou de negro-de-fumo, partículas que conferem condutividade elétrica à matriz isolante do polímero.

O mercado global de ICPs, somado aos ECPs, chegou a 202,9 milhões de quilogramas em 2015, com expectativas de atingir 329,2 milhões de quilogramas até 2021 (MCWILLIAMS, 2016). Isso indica uma projeção de crescimento anual de 8,4% de 2016 a 2021. Embora a maior parte deste mercado seja dominado pelos ECPs, os ICPs estão expandindo sua participação de mercado desde 2008. Inicialmente com aplicações restritas a painéis OLED (SCHLECHTER, 2003), os polímeros condutores intrínsecos passaram mais tarde a ser usados primariamente em capacitores, mas também em dissipação eletrostática, sensores e têxteis (SCHLECHTER, 2008). Atualmente os ICPs competem com os ECPs em aplicações de embalagens antiestática e tintas eletrostáticas, mas são aplicações únicas desses materiais as baterias, transistores, diodos de emissão de luz (LEDs), capacitores, revestimentos anticorrosivos, membranas e sensores (MCWILLIAMS, 2016).

1.1 JUSTIFICATIVA

Muitas aplicações tribológicas exigem que o deslizamento ocorra sem a utilização de lubrificação, para que não haja risco de contaminação do produto pelos elementos do maquinário. É o caso da indústria têxtil e da indústria alimentícia, por exemplo. Outras aplicações de contatos deslizantes sem uso de lubrificantes líquidos são aquelas em baixas pressões ou sob vácuo, nas quais o óleo lubrificante volatilizaria rapidamente e deixaria de atuar no contato. Em todos estes casos, contatos polímero-polímero ou polímero-metal são preferidos, pois podem ocorrer a seco com moderados valores de coeficiente de atrito e taxa de desgaste. No entanto, um contato deste tipo é, em geral, eletricamente isolante. Isso pode provocar o acúmulo de cargas elétricas, a chamada eletricidade estática, que pode levar a acidentes. Uma faísca provocada pela eletricidade estática pode inflamar gases ou outros materiais combustíveis, danificar equipamentos eletrônicos sensíveis, interferir nos processos industriais ou mesmo causar choques elétricos nos operadores do equipamento.

Os polímeros condutores não possuem condições, do ponto de vista de propriedades mecânicas, para serem utilizados diretamente em aplicações tribológicas. A polianilina, por exemplo, se apresenta como um material quebradiço ou como um filme. Pode-se, no entanto, recorrer a criação de uma blenda polimérica com uma matriz isolante e adição de um polímero condutor intrínseco. Neste caso, a matriz polimérica irá conferir as propriedades mecânicas necessárias, enquanto as partículas do material de adição polimérico conferem capacidade de condução de elétrons. Em aplicações tribológicas onde o deslizamento gera partículas de desgaste, a utilização de metais como material de adição condutor traz a inconveniência destas partículas atuando no desgaste abrasivo a três corpos, como foi visto em trabalhos anteriores (VALENTE *et al.*, 2020). Por outro lado, se o material de adição consistir em partículas poliméricas cuja dureza e módulo de elasticidade são muito mais próximos daqueles observados na matriz, o efeito abrasivo destas partículas será muito menor.

Adicionalmente, os materiais baseados em carbono, como os nanotubos de carbono, o grafeno e o negro-de-fumo, podem atuar como partículas condutoras. O grafite é especialmente utilizado em aplicações tribológicas devido a sua capacidade de auto-lubrificação. Sua forma nanométrica, em nanoplaquetas, consiste em dezenas a centenas de camadas de grafeno empilhadas, e é muito interessante devido a sua alta razão de aspecto e grande área de superfície. A razão de aspecto elevada, ou seja, sua espessura nanométrica e diâmetro micrométrico, permitem a determinação de um limiar de percolação elétrica reduzido, significando que é necessário adicionar pouco volume de partículas para que o compósito se torne condutor. A grande área de superfície, por sua vez, permite que seu efeito de interação com a matriz polimérica seja maximizado. Esses dois parâmetros são ainda melhores para os nanotubos de carbono, porém os custos destas partículas ainda inviabilizam sua utilização em larga escala. Em janeiro de 2021, os nanotubos multiparedes de menor custo da Sigma-Aldrich, de 50 a 90 nm de diâmetro e >95% de carbono (901019-25G), custam R\$61.200,00/kg, enquanto as

nanoplaquetas de grafeno de maior custo, de 5 μm de tamanho de partícula e área superficial de 120 a 150 m^2/g (900412-250G), são vendidas pelo mesmo fornecedor por R\$4.268,00/kg.

Assim, se mostram duas possíveis aproximações para solucionar o problema de um material condutor para deslizamento a seco: uma matriz polimérica isolante com adição de polímero intrinsecamente condutor, gerando efetivamente uma blenda polimérica; ou uma matriz polimérica isolante com adição de nanopartículas baseadas em carbono, gerando um nanocompósito. Uma terceira opção se estabelece, utilizando em conjunto o polímero condutor e as nanopartículas em uma matriz polimérica isolante, uma vez que *a priori* não se pode afirmar que os efeitos das nanopartículas e do polímero condutor intrínseco não são sinérgicos entre si. Ou seja, compósitos que utilizam as duas partículas podem apresentar resultados melhores do que aqueles que utilizam apenas um tipo de material de adição.

O poliuretano é um material extremamente versátil e que possui boa compatibilidade com a polianilina pela formação de ligações de hidrogênio entre os grupos amina da polianilina e os grupos uretano presentes nos poliuretanos. A resina escolhida, Sika-Axson F-160, aceita a adição de cargas e é utilizada em prototipagem rápida devido ao seu baixo tempo de trabalho. Os materiais de adição escolhidos foram a polianilina, sintetizada no Laboratório de Materiais Eletroativos (LAMEL) do Departamento Acadêmico de Química e Biologia (DAQBI) na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), e GNPs, obtidas a partir do grafite expansível comercial Grafexp 95200-110, fornecido pela Nacional do Grafite Ltda.

1.2 OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo avaliar o efeito da adição de polianilina e nanoplaquetas de grafite em matriz de PU, observando a condutividade elétrica, as propriedades mecânicas e as características tribológicas destes materiais. Para isso, deve-se desenvolver e caracterizar blendas e compósitos poliméricos condutores de eletricidade, com adição de PAni e GNPs em diversas concentrações, e compará-los ao poliuretano puro. Assim, deve-se estudar os efeitos destes dois materiais de adição. O primeiro é um polímero condutor intrínseco, na forma de partículas micrométricas de polianilina sintetizada pelo LAMEL. As nanoplaquetas de grafite, o segundo material de adição a ser utilizado, devem ser obtidas através da expansão e esfoliação de um grafite expansível comercial, Grafexp 95200-110. As caracterizações devem permitir avaliar a viabilidade de utilização destes materiais em aplicações tribológicas típicas, como mancais, buchas, vedações e outros elementos de máquinas que apresentem deslizamento em suas aplicações mecânicas.

1.2.1 Objetivos específicos

- a) Obtenção da polianilina pulverizada:

- Produção da polianilina quimicamente modificada, como descrito na literatura (SANTOS *et al.*, 2012);
 - Caracterizar física e quimicamente a polianilina. Qualificar e quantificar aspectos elétricos e geométricos, determinando a forma e distribuição das partículas obtidas por moagem;
- b) Obtenção das nanoplaquetas de grafite:
- Desenvolver e validar um método de expansão e esfoliação do grafite expansível;
 - Caracterizar o pó obtido, do ponto de vista químico e geométrico, determinando a forma e distribuição de tamanho de partículas obtidas no processo de expansão e esfoliação;
- c) Obtenção dos polímeros, blendas e compósitos poliméricos:
- Obter corpos-de-prova de poliuretano puro;
 - Obter corpos-de-prova (blendas) com matriz de poliuretano e adição de diferentes frações mássicas de polianilina;
 - Obter corpos-de-prova (compósitos) com matriz de poliuretano e adição de diferentes frações mássicas de nanoplaquetas de grafite;
 - Obter corpos-de-prova (compósitos) com matriz de poliuretano e adição de diferentes frações mássicas de polianilina e nanoplaquetas de grafite;
- d) Comparação dos materiais obtidos.
- Mensurar a condutividade elétrica dos diferentes materiais;
 - Caracterizar as propriedades mecânicas, como dureza e resistência a fluência, dos diferentes materiais;
 - Estabelecer um planejamento e realizar os ensaios tribológicos que permitam avaliar a influência dos materiais de adição nas características tribológicas de atrito e desgaste dos materiais obtidos;
 - Determinar recomendações de utilização dos materiais.

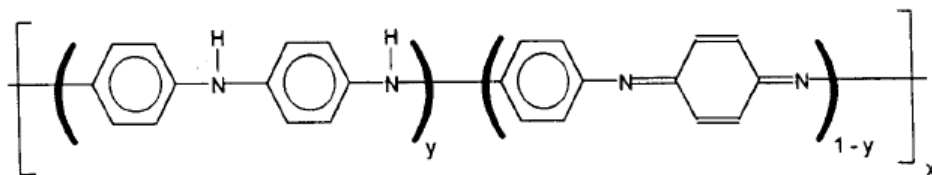
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 POLÍMEROS CONDUTORES

2.1.1 Polianilina

A polianilina, representada na Figura 1, se tornou um material de grande interesse recentemente, devido a suas características diferenciadas de outros ICPs. Sendo um polímero condutor, ela encontra aplicações em sensores biomédicos (YUSOFF, 2019; ASMATULU; KHAN, 2019; LIU *et al.*, 2019), em fios condutores (UDDIN, 2010) e em peneiras moleculares (MOLLER; BEIN, 1998), por exemplo. Venkatanarayanan e Spain (2014) afirmam que o grande interesse na polianilina e seus derivados se dá por causa da combinação única de propriedades, como a preparação e dopagem simples, a boa estabilidade, flexibilidade, relativamente alta condutividade elétrica, baixo custo, e o largo espectro de aplicações de sensoriamento.

Figura 1 – Fórmula geral da polianilina.



Fonte: Zoppei (1999)

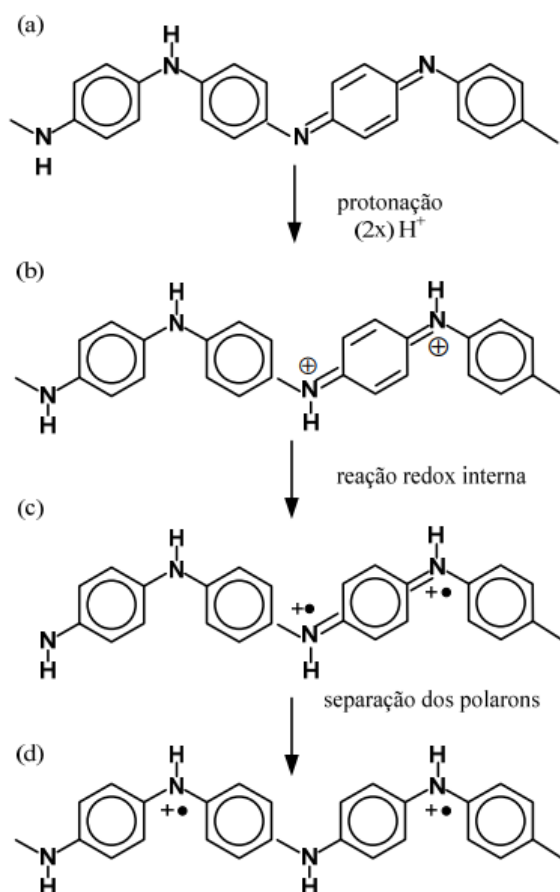
A polianilina é sintetizada a partir da anilina, a qual é solubilizada em meio ácido e lentamente é adicionada uma solução de persulfato em baixa temperatura. Assim, gera-se um precipitado que é lavado, filtrado e seco. Este precipitado é a polianilina, que pode ser subsequentemente dissolvida para aplicação como filme fino, prensada para gerar um corpo-de-prova ou até mesmo ser utilizada como material de adição em um compósito.

Há três estados de oxidação em que a polianilina pode se apresentar. Primeiro, a leucoesmeraldina, $(C_6H_4NH)_n$, de cor branca translúcida ou incolor, é o estado completamente reduzido da polianilina e não conduz eletricidade. Segundo, a pernigranilina, $(C_6H_4N)_n$, de cor azul ou violeta, é a forma totalmente oxidada da polianilina; que também não conduz eletricidade. Por fim, a esmeraldina, é a forma intermediária entre a totalmente oxidada e a totalmente reduzida. Possui a fórmula $[(C_6H_4NH)_2(C_6H_4N)_2]_n$, e pode se apresentar como um sal (cor verde) ou como uma base (cor azul). Na primeira forma é mais condutora, enquanto na segunda apresenta uma condutividade muito mais baixa. A transformação de uma para outra é realizada pelo processo de dopagem, que neste caso é feita por protonação. Ou seja, não é necessária uma reação de oxirredução, com alteração do número de elétrons na cadeia polimérica. Isso se torna uma vantagem em relação a outros polímeros condutores, pois a

dopagem é facilitada e, como há alteração na cor, pode ser usada para indicar a acidez do meio em que a polianilina se encontra.

A estrutura da polianilina tem fórmula geral dada pela Figura 1. O valor de y indica o estado de oxidação do polímero, sendo que a forma condutora possui $y = 0,5$, ou seja, 50% oxidada. Uma das formas de explicar a condutividade destes materiais é pelo modelo das redes polarônicas, explicado por Padilla (2011). Segundo o autor, há uma transição de duas etapas quando se efetua a protonação (dopagem) da base esmeraldina. Essa transformação está mostrada na Figura 2. Ela se baseia na presença dos nitrogênios amina ($-NH-$) e imina ($-N=$), que possuem diferentes potenciais para adição de prótons. Quando um próton é adicionado, este fica preferencialmente ligado às iminas, gerando um grupo chamado bipolaron (Fig. 2b). Depois, esta estrutura se dissocia espontaneamente para formar um par de polarons (Fig. 2c). Em outra etapa, os polarons se separam, formando uma rede polarônica que equivale à leucoesmeraldina ($y=1$) com uma banda de valência semi-preenchida. Esse preenchimento parcial gera os “defeitos” necessários para a propagação de corrente elétrica e a consequente condutividade.

Figura 2 – Esquema da polianilina na forma de base esmeraldina dopada com ácido protônico. Em (a) a cadeia antes da protonação; de (b) a (d) depois de 50 % de protonação com: (b) formação de bipolarons, (c) formação de polarons e (d) separação dos polarons resultando na rede polarônica



Fonte: Padilla (2011)

2.2 CARBONO

Sendo o sexto elemento na tabela periódica, o carbono possui excepcional habilidade de combinar quimicamente consigo mesmo e com outros elementos. Isso o torna a base da química orgânica, dos materiais poliméricos e até mesmo da vida. Este elemento pode ser encontrado naturalmente nas formas alotrópicas de carvão, grafite (G) e mais raramente como diamante. Pode ser produzido artificialmente como grafite e diamante sintético, carbono ativado, coque, negro de fumo, fibras de carbono e grafite, carbono vítreo, *diamond-like carbon* (DLC), entre outras. Segundo Sengupta *et al.* (2011), a existência destes alótropos pode ser atribuída às propriedades únicas de hibridização do carbono. Sua configuração orbital de menor energia é $1s^2 2s^2 2p^2$. Há um *gap* energético pequeno entre os orbitais $2s$ e $2p$, o que facilita a promoção de um elétron $2s$ para um orbital $2p$ vazio de maior energia. Isso possibilita a hibridização sp , sp^2 e sp^3 , levando a uma grande variedade de estruturas moleculares. Ligações sp levam a estruturas de cadeia linear, sp^2 a planares e sp^3 a tetraédricas.

2.2.1 Grafite

O carbono elementar, na forma alotrópica grafítica, tem o menor estado energético em pressão e temperatura ambientes. Seu retículo cristalino consiste em lâminas paralelas de grafeno. O grafeno é uma estrutura bidimensional de carbono sp^2 organizado em anéis hexagonais. A forma de menor energia do grafeno é quando está completamente plano, pois os orbitais $2p_z$ formam as ligações π fora do plano mais efetivamente. Esse orbital π se estende por toda a superfície do grafeno, tornando-o térmica e eletricamente condutivo. Como as ligações entre planos grafíticos são relativamente fracas, o grafite apresenta forte anisotropia. Seu módulo de elasticidade é significativamente maior quando medido paralelamente ao plano basal, em relação à medida perpendicular a este. A distância interplanar no grafite é de 0,335 nm, metade do espaçamento cristalográfico do grafite hexagonal. O deslizamento entre as folhas de grafeno, que é fácil devido às ligações de Van der Waals que as unem, provê a natureza macia e lubrificante do grafite. (SENGUPTA *et al.*, 2011)

2.2.1.1 Grafite Natural

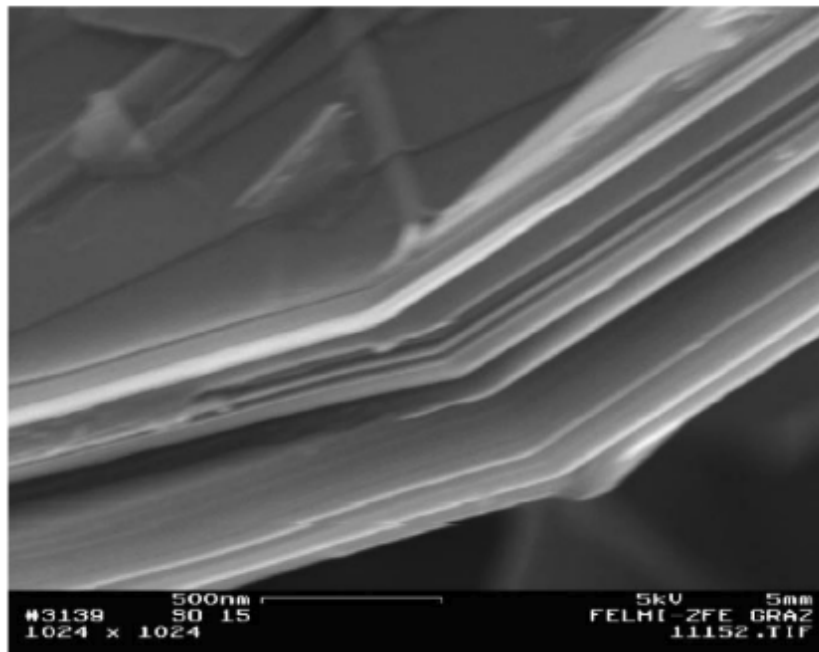
É definido como o grafite encontrado naturalmente, não importando sua perfeição cristalina. O maior produtor mundial de grafite é a China, com 62% do mercado. Outros produtores importantes são Moçambique, Brasil, Madagascar, Canadá, Índia, Rússia, Ucrânia e Noruega. Estes 9 países, juntos, são responsáveis por mais de 95% da produção mundial (OLSON, 2020).

Pode-se subdividir os grafites naturais em micro e macro cristalinos. Grafite microcristalino, ou grafite amorfo, tem baixa pureza e cristalinidade. Por este motivo, ele apresenta modesta condutividade e lubricidade. Os grafites macrocristalinos ainda são divididos entre *flake* e *vein*, ou seja, flocos e veios (relativos a sua morfologia). O grafite em veios ocorre

principalmente no Sri Lanka. Ele apresenta grandes cristais condensados em nódulos e lascas. Sua produção está limitada a duas minas com capacidade limitada, portanto sua disponibilidade não é confiável. Este tipo de grafite apresenta grande pureza, alta condutividade e boa lubricidade.

Grafites em flocos (*flake*), os mais comuns e mais utilizados, são encontrados em grande extensão na China, mas também no Brasil, Canadá, entre outras localidades. Apresentam-se na forma de grandes cristais uniformemente orientados em escamas ou lâminas (Figura 3). Quando encontrado, o minério do qual é extraído possui apenas 5 a 40% em massa de grafite. Por separação mecânica e flotação, pode-se obter purezas de até 99,5% C. Tratamentos podem ser realizados para alcançar pureza maior que 99,9%, usualmente requerido para aplicações eletroquímicas.

Figura 3 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da estrutura do grafite em flocos.



Fonte: Wissler (2006)

Este grafite é o tipo utilizado para produzir grafite expandido (EG), através da intercalação das camadas de grafeno a ânions de ácidos fortes. Mais explicações acerca do grafite expandido serão dadas na Seção 2.2.1.3.3.

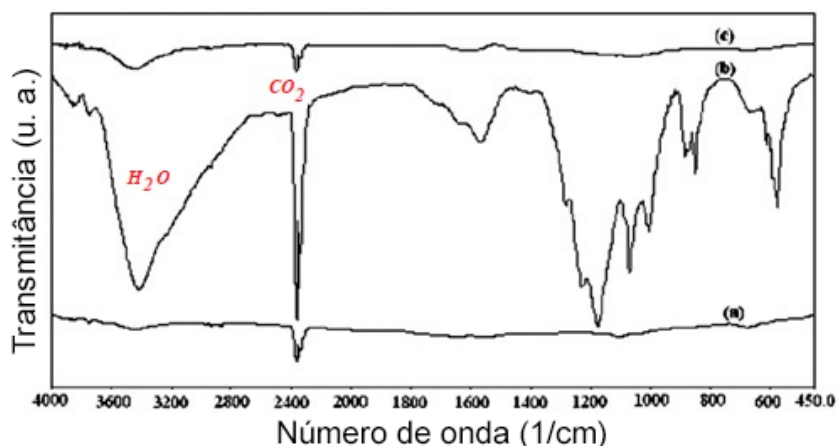
2.2.1.2 Grafite Sintético

Os grafites sintéticos são preparados pelo aquecimento de carbono não estruturado a temperaturas maiores que 2500°C. Este tratamento térmico orienta as camadas desordenadas e forma a estrutura grafítica. Dependendo da matéria prima utilizada e o procedimento de tratamento térmico, as características do grafite sintético variam. Os grafites sintéticos mais relevantes industrialmente são os obtidos pelos métodos Acheson e Desulco.

2.2.1.3 Grafite Modificado

Para utilização mais eficiente do grafite como material de adição em compósitos, suas camadas podem ser separadas e dispersas pela matriz polimérica. As GNPs, do inglês *graphene nanoplatelets*, são obtidas pela esfoliação do grafite natural em flocos e possuem espessura desde 0,34 até 100 nm. O grafite também pode ser intercalado com uma série de átomos, moléculas, complexos metálicos e sais entre suas folhas de grafeno para formar compostos de intercalação de grafite (GICs). GNPs são usualmente obtidas por GICs de ácido sulfúrico ou por óxido de grafeno (GO) (SENGUPTA *et al.*, 2011). Alguns espectros FTIR característicos do grafite e suas formas modificadas, como óxido de grafeno e nanoplaquetas de grafite, estão mostrados na Figura 4. Nota-se que não há bandas de absorção para o grafite natural ou nanoplaquetas, apenas quando o grafite se encontra funcionalizado (oxidado).

Figura 4 – FTIR do grafite natural (a), óxido de grafeno (b) e nanoplaquetas de grafite (c)



Fonte: Bindumadhavan, Srivastava e Srivastava (2013)

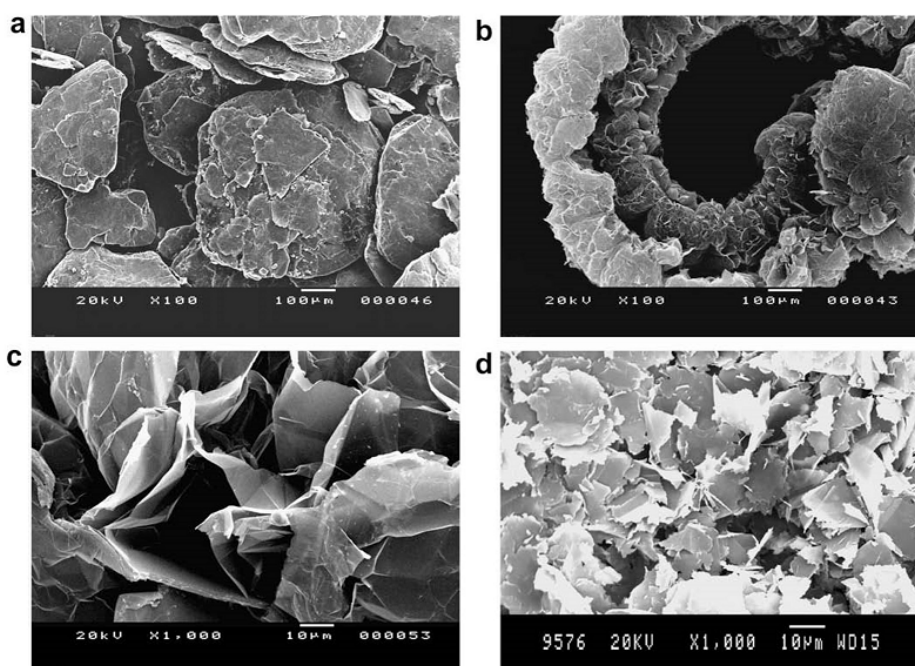
2.2.1.3.1 Óxido de Grafeno (GO)

O óxido de grafeno é preparado a partir do grafite em flocos com agentes oxidantes. Esta reação introduz grupos epóxi, hidroxilas, carboxilas e carbonilas, de modo a aumentar o espaçamento entre as camadas de grafeno (SENGUPTA *et al.*, 2011). A introdução destes grupos, também chamada funcionalização, é responsável por alterações nas propriedades superficiais do grafeno, melhorando sua solubilidade em solventes orgânicos (KIM; MIURA; MACOSKO, 2010). Os principais reagentes utilizados para isso são ácido sulfúrico anidro, nitrato de sódio e permanganato de potássio. O óxido de grafeno serve como intermediário na preparação de nanoplaquetas de grafite, mas também pode ser utilizado como material de adição por si só.

2.2.1.3.2 Composto de intercalação de grafite (GIC)

Compostos de intercalação de grafite são formados pela inserção de átomos ou moléculas entre as camadas de grafeno no grafite. Os compostos intercalados podem ser doadores de elétrons, como metais alcalinos, ou aceptores de elétrons como halógenos, íons halogenetos e ácidos. O bissulfato de grafite é o GIC mais utilizado para geração de nanoplaquetas de grafite para formação de compósitos poliméricos (SENGUPTA *et al.*, 2011). Um GIC está representado na Figura 5a.

Figura 5 – MEV mostrando as estruturas de diferentes formas do grafite: (a) GICs; (b) EG em 100×; (c) EG em 1000×; (d) GNPs.



Fonte: Quan *et al.* (2009)

O número de estágio n é definido pelo número de camadas de grafeno que separam camadas adjacentes de compostos intercalados. O estágio de um GIC é fortemente influenciado pelas condições de intercalação, sendo que estágios de 1 a 5 são usualmente obtidos por intercalação química. Os GICs normalmente são obtidos pelo tratamento de intercalação por ácidos. A reação com os ácidos fortes utilizados neste processo normalmente oxida o grafite, gerando compostos de intercalação de óxido de grafeno (GOICs), que são termicamente e eletricamente menos condutores (JANG; ZHAMU, 2008).

2.2.1.3.3 Grafite expandido (EG)

Quando os GICs são aquecidos a uma temperatura crítica ou expostos à radiação micro-ondas, uma expansão de centenas de vezes pode ser observada na direção perpendicular às camadas. Isso resulta em uma morfologia vermicular, conhecida como grafite expandido

(Figura 5b, c). O grafite expandido é composto por placas de espessura entre 100 e 400 nm. Usualmente os GICs disponíveis comercialmente são utilizados para obter grafites expandidos e nanoplaquetas de grafite (XIANG *et al.*, 2010; QUAN *et al.*, 2009; PAN *et al.*, 2015; FUKUSHIMA *et al.*, 2006; BELLIS *et al.*, 2011). O grafite expandido apresenta boa afinidade com compostos orgânicos e polímeros (SENGUPTA *et al.*, 2011).

Pode-se obter nanoplaquetas de grafite através da esfoliação por ultrassom de EG em solventes, obtendo-se usualmente GNPs mais finas, entre 30 a 80 nm. Isso pode ser visto na Figura 5d. Elas podem ser dispersas em matriz polimérica também através do ultrassom. Vários trabalhos vem sendo realizados com a utilização das nanoplaquetas obtidas a partir de grafite expandido, principalmente devido ao seu mais fácil processamento (QUAN *et al.*, 2009; BELLIS *et al.*, 2011) e mais baixo custo (FUKUSHIMA *et al.*, 2006) em comparação com fibras e nanotubos de carbono.

2.3 POLIURETANO

Ao contrário do que o nome sugere, os poliuretanos (PUs) nem sempre são caracterizados pela predominância de grupos uretanos. O que define um poliuretano, no entanto, é a sua formação a partir de um diol ou polioliol e um isocianato, através de ligações uretano (SZYCHER, 2012).

Poliuretanos são usualmente copolímeros em bloco, embora também possam se apresentar como homopolímeros ou copolímeros de outros tipos (SZYCHER, 2012). Ou seja, eles apresentam cadeias do tipo $\left(A - A - A - B - B - B \right)_n$, onde A e B representam diferentes segmentos poliméricos, reunidos em blocos. Estes segmentos são denominados rígido e flexível. O segmento flexível é usualmente um poliéter ou poliéster, podendo também ser constituído de outros polímeros elastoméricos terminados em grupos hidroxila (HARPER, 2000). Este segmento apresenta baixa temperatura de transição vítrea, conferindo a ele propriedades típicas de elastômeros nas temperaturas usuais de trabalho (ALMEIDA *et al.*, 2000). Por outro lado, o segmento rígido é formado pela reação do isocianato com um extensor de cadeia, que é um diol de baixo peso molecular (HARPER, 2000). Este segmento possui elevada temperatura de transição vítrea, comparativamente ao segmento flexível. Isso, aliado à alta cristalinidade desse segmento, confere resistência mecânica ao material (ALMEIDA *et al.*, 2000).

Os polióis apresentam pesos moleculares entre 1000 e 6000 Da quando usados para espumas flexíveis e elastômeros, e menos de 1000 Da quando da fabricação de espumas rígidas e revestimentos de alta qualidade (FINK, 2018). Além do polioliol e do isocianato, podem ser utilizados aditivos para alongar as cadeias poliméricas (extensores de cadeia) (TOUCHET; COSGRIFF-HERNANDEZ, 2016), para facilitar a formação de espumas (abridor de células) (SONG; LEE; LEE, 2002), para catalisar a reação para que esta ocorra com velocidade e temperatura desejadas (NOH *et al.*, 2020), entre outros.

Os PUs podem se apresentar como termoplásticos, termorrígidos, elastômeros, espumas macias, espumas rígidas, adesivos e revestimentos, dependendo de como se apresentam as suas cadeias e quais grupos funcionais estão presentes. Os princípios gerais que governam a relação das propriedades com a estrutura dos poliuretanos, segundo Szycher (2012), são os seguintes:

Peso molecular. Quanto maior o peso molecular, maiores as propriedades de tensão de escoamento, ponto de fusão, alongamento, elasticidade e temperatura de transição vítrea (T_g). Estas propriedades aumentam até atingir um valor limite e então permanecem constantes (SZYCHER, 2012).

Forças intermoleculares. Dependendo de quais forças estão presentes (como ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals, momentos de dipolo, entre outras), diferentes propriedades serão observadas. Em geral, ligações intermoleculares tornam o polímero mais duro e rígido, mais resistente a temperatura e promove um aumento na cristalinidade. Se houver repulsão entre cargas iguais ou alta densidade de ligações cruzadas, a influência das forças de ligação fracas é minimizada (SZYCHER, 2012).

Rigidez da cadeia. A presença de anéis aromáticos aumenta a rigidez das cadeias e, consequentemente, aumenta o ponto de fusão e a dureza enquanto diminui a elasticidade. A presença de ligações flexíveis, como ligações éter, reduz a dureza, ponto de fusão e T_g enquanto favorece a elasticidade (SZYCHER, 2012).

Cristalinidade. Sabe-se que nenhum polímero é totalmente cristalino, e este é o caso dos poliuretanos. Em um poliuretano segmentado, os segmentos rígidos são cristalinos, enquanto os segmentos macios são amorfos. Em geral, cadeias lineares favorecem a cristalinidade, reduzindo a solubilidade, elasticidade, alongamento e flexibilidade; ao mesmo tempo, aumentam tensão de escoamento, ponto de fusão e dureza (SZYCHER, 2012).

Ligações cruzadas. O aumento da quantidade de ligações cruzadas torna o polímero mais rígido, também aumentando a temperatura de amolecimento e módulo de elasticidade de poliuretanos amorfos. Ao mesmo tempo, há redução do alongamento e da absorção de solventes. Para espumas rígidas são necessárias mais ligações cruzadas, enquanto espumas flexíveis precisam de menor densidade de ligações cruzadas (SZYCHER, 2012).

Com o objetivo de sintetizar um material específico, estas características podem ser alteradas com a utilização de diferentes polióis, isocianatos e aditivos na síntese do poliuretano. A presença de água na síntese, por exemplo, causa uma reação que libera CO_2 e, por isso, forma espumas (VILAR, 2002). Caso se utilize um poliól com menor peso molecular, o poliuretano será um plástico duro; por outro lado, ao utilizar polióis com alto peso molecular, o resultado será um elastômero flexível. Polióis podem se apresentar como poliéteres,

poliésteres, hidrocarbonetos, trióis e polióis de mais alta funcionalidade. Os poliéteres mais utilizados são poli(oxipropileno), que resulta num poliuretano de boa flexibilidade e baixo custo, e poli(oxitetrametileno) (PTMEG) que permite propriedades superiores ao PU, como alta resiliência, tenacidade, resistência a abrasão, resistência à hidrólise e boas propriedades em baixas temperaturas quando comparado a outros poliéteres (SZYCHER, 2012). Poliésteres são utilizados para conferir alta resistência a poliuretanos elastômeros. Suas propriedades são dependentes da concentração dos grupos éster no poliéster. Um aumento desta concentração leva a redução da flexibilidade em baixas temperaturas, maior dureza, maior módulo de elasticidade e um grande aumento no alongamento permanente. Em contrapartida, reduzir a concentração de grupos éster melhora a flexibilidade em baixa temperatura e reduz a resistência (SZYCHER, 2012). Hidrocarbonetos são utilizados para conferir menor polaridade, melhor isolamento elétrico e maior resistência à hidrólise ao poliuretano (SZYCHER, 2012). Trióis, bem como polióis de mais alta funcionalidade, conferem ligações cruzadas ao poliuretano após reagir com um isocianato. Quanto maior a funcionalidade, maior a densidade de ligações cruzadas obtida (SZYCHER, 2012).

Ainda segundo Szycher (2012), o tipo de isocianato utilizado também confere diferentes características ao poliuretano. Por exemplo, para conferir resistência a raios ultravioleta e resistência a intemperismos são utilizados poli-isocianatos alifáticos como diisocianato hexametilênico (HDI) e 4,4'-d ciclohexilmetano diisocianato (HMDI). No entanto, esses compostos diminuem a reatividade de polimerização e têm elevado custo. Para produzir elastômeros, é necessário um diisocianato, um polioliol de longa cadeia linear e um extensor de cadeia de baixo peso molecular (aditivo). As propriedades deste elastômero são determinadas principalmente pela estrutura da cadeia, do grau de ramificações e do balanço estequiométrico dos componentes. A razão entre NCO (grupo funcional do isocianato) e OH (grupo funcional do polioliol) deve ser entre 1,0 e 1,1 para obter a mais alta resistência mecânica.

Pode-se realizar hidrólise para reciclagem de poliuretanos, retornando-os aos materiais que os originaram (BHATTI; AHMAD; ZIA, 2007). Alguns métodos utilizando álcoois aquecidos podem reconstituir os polióis de um poliuretano, porém com menor peso molecular (ULRICH *et al.*, 1978; ULRICH *et al.*, 1979). Isso impede a utilização direta destes materiais reconstituídos na síntese de novos poliuretanos. No entanto, é possível utilizar de 10 a 15% de polióis reconstituídos junto a polióis virgens para produzir boas peças de poliuretano (SZYCHER, 2012).

O calor também pode causar a degradação dos poliuretanos (SZYCHER, 2012). A dissociação dos alofanatos ocorre a partir de 100 – 120°C. A temperatura de dissociação das ligações biureto, por sua vez, é na ordem de 115 – 125°C. De certo modo, essas dissociações são reversíveis, voltando para os uretanos ou ureias dos quais foram originados ao reduzir a temperatura. As ligações uretano baseadas em aromáticos começam a dissociar a partir de 180°C, antes da ligação ureia, que ocorre por volta de 160 – 200°C. O uretano pode dissociar-se

no isocianato e polioliol do qual se originou, e desde que o isocianato não seja perdido por uma reação colateral, essa é uma dissociação reversível. Elevando mais a temperatura, há uma segunda reação que produz uma amina primária e uma olefina. Depois, uma terceira reação produz uma amina secundária. Como essas últimas reações geram CO₂, que é perdido como gás, elas são irreversíveis.

Reações de oxidação nos PUs podem ser iniciadas pelo calor ou pela luz, sendo chamadas termoxidação e fotoxidação, respectivamente. Enquanto na hidrólise o éster é a ligação que se rompe mais facilmente, na termoxidação o éter é a ligação mais fraca (SZYCHER, 2012). A termoxidação se dá via mecanismo de radical livre. O calor causa a extração de hidrogênio em um carbono α da ligação éter, ficando sujeito à ligação com um oxigênio e formando um radical peróxido. Este radical então extrai outro hidrogênio da cadeia para formar um hidroperóxido. Na sequência, o hidroperóxido se decompõe e forma um radical óxido e um radical livre hidroxila. Estes radicais podem quebrar a cadeia em alguns pontos, causando a degradação do poliuretano. A estabilidade à termoxidação é crescente respectivamente nas ligações éter, uretano, uréia e éster.

Esses processos de degradação e produção de radicais livres podem ser diminuídos pela utilização de estabilizantes, como antioxidantes e estabilizadores UV, que já se provaram efetivos na prevenção da degradação de poliuretanos (POSPISIL; KLEMCHUK, 1989; RASHVAND; RANJBAR; RASTEGAR, 2011; LIU; LIU, 2018). Certas combinações de compostos podem agir sinergicamente. Um estabilizador UV usado em conjunção com um antioxidante normalmente irá inibir a descoloração e perda de propriedades por mais tempo do que a utilização de qualquer um deles isoladamente (SZYCHER, 2012).

2.4 COMPÓSITOS E BLENDS

Segundo Campbell (2010), um material compósito pode ser definido como a combinação de dois ou mais materiais, resultando em propriedades superiores daquelas dos componentes individuais, mas mantendo as propriedades químicas, físicas e mecânicas de cada material dentro do compósito. Estes dois constituintes são a matriz e o reforço, ou material de adição. É possível projetar um compósito de modo que ele possua as propriedades que se deseja, mantendo as características boas e tentando superar as características indesejadas de cada material que o compõe.

Cada material de adição de um compósito altera o tribossistema, afetando os mecanismos de desgaste e fenômenos de interface. Fibras normalmente são utilizadas para melhorar as propriedades mecânicas dos materiais, como resistência à tração e módulo de elasticidade. Partículas ou pós, por outro lado, podem atuar de várias formas. Alguns materiais de baixa resistência ao cisalhamento, como grafite e dissulfeto de molibdênio (MoS₂), atuam como lubrificantes sólidos nos deslizamentos a seco, cisalhando facilmente suas camadas a nível molecular e estabelecendo baixos coeficientes de atrito. Outros particulados, metálicos ou

cerâmicos, são utilizados para aumentar as propriedades mecânicas da matriz polimérica, devido aos seus maiores valores de dureza e resistência. Por outro lado, estes mesmos materiais podem agir como partículas abrasivas no deslizamento após o início do desgaste. Nanocompósitos atuam a nível atômico ou molecular, mesmo utilizando pequenas frações destes materiais, participando ativamente na resposta mecânica da matriz polimérica submetida aos esforços mecânicos (DASARI; YU; MAI, 2009). As blendas, por sua vez, são caracterizadas pela mistura de dois polímeros diferentes que não reagem entre si, formando cadeias que se associam mecanicamente ou por ligações fracas, como de Van der Waals ou ligações de hidrogênio.

A sinergia e a percolação são dois conceitos que se mostram importantes quando há uma mistura de materiais. Eles são observados como exceção à Regra das Misturas, que indica a forma como devem se comportar muitas propriedades dos compósitos, blendas ou outras misturas.

Regra das Misturas A regra geral para a determinação das propriedades de um compósito. Segundo ela, as propriedades do compósito dependem unicamente das propriedades de seus constituintes e da fração volumétrica (V) que eles ocupam. Por exemplo, dado um compósito com componente A cujo peso específico é γ_A e componente B com peso específico γ_B , o peso específico do compósito será $\gamma_C = \gamma_A V_A + \gamma_B V_B$. Ou seja, γ_C varia linearmente entre γ_A e γ_B , proporcionalmente às quantidades de A e B (ASHBY, 2011).

Sinergia Quando ocorre um efeito de interação entre dois componentes, normalmente relacionado à interface deles, alguma propriedade do compósito pode ser melhor do que se espera pela Regra das Misturas, até mesmo melhor que a dos componentes isolados. Nestes casos, diz-se que os componentes possuem um efeito sinérgico. Um efeito anti-sinérgico também pode acontecer, quando não há compatibilidade entre os componentes, fazendo o compósito apresentar propriedades inferiores ao esperado.

Percolação Em algumas propriedades, a variação conforme se aumenta a fração volumétrica de um componente não é linear, mas cresce subitamente entre dois patamares correspondentes aos dois componentes. Isso ocorre especialmente na condução elétrica, quando se utiliza um componente isolante e outro condutor (ASHBY, 2011). Ao aumentar a fração volumétrica do material condutor, há inicialmente pouco ou nenhum acréscimo à condutividade do compósito, até que se atinge o chamado limiar de percolação. Neste ponto, um caminho consegue se formar dentro do compósito entre as partículas condutoras, possibilitando a condução em grande escala. A determinação do limiar de percolação é um problema matemático sem resolução analítica, sendo possível realizar simulações e uso de algoritmos estocásticos com método de Monte Carlo. Experimentalmente, é possível determinar o limiar de percolação utilizando a Equação (2.1), ajustando uma curva com várias frações de material de adição.

$$\sigma \propto (\varphi - \varphi_p)^t \quad \text{onde:} \quad \begin{cases} \sigma \text{ é a condutividade} \\ \varphi \text{ é a fração volumétrica} \\ \varphi_p \text{ é a fração volumétrica na percolação} \\ t \text{ é o expoente crítico de ajuste} \end{cases} \quad (2.1)$$

Com o conhecimento destes conceitos-chave, será realizada uma revisão da literatura em compósitos dos materiais que serão explorados neste trabalho (PU, PANi e Grafite).

2.4.1 Polianilina e Grafite

Liu e Gong (1999) foram os primeiros a utilizar a abordagem de síntese de polianilina na presença de grafite expandido. Os autores realizaram a síntese de PANi na presença de óxido de grafeno e obtiveram um material intercalado, com o crescimento de camadas únicas ou multicamadas de polianilina dentro do espaço intersticial das nanoplaquetas de óxido de grafeno. Após a síntese, o material foi submetido à redução química do óxido de grafeno, transformando-o em óxido de grafeno reduzido (RGO) e aumentando substancialmente a condutividade elétrica, de $1,45 \times 10^{-1} \text{ S m}^{-1}$ para $3,73 \text{ S m}^{-1}$.

Vários autores (RATHNAYAKE *et al.*, 2017; XIANG *et al.*, 2010; AHLATCIOĞLU ÖZEROL; ŞENKAL; OKUTAN, 2015; BOURDO; WARFORD; VISWANATHAN, 2012) realizam a síntese da polianilina em presença do grafite, expandido ou não, gerando os compósitos já nesta etapa. Apenas um dos trabalhos encontrados (PAN *et al.*, 2015) realiza a mistura da polianilina com o grafite após a síntese, em solução de álcool etílico e tratamento ultrassônico. Depois de secar a mistura, os autores fazem a moagem mecânica com gral e pistilo. Rathnayake *et al.* (2017) fazem a preparação dos corpos-de-prova como revestimento de uma superfície de aço, misturando o compósito com xileno e resina alquídica. Alguns trabalhos geram os corpos-de-prova a partir da compressão a frio da matéria prima, utilizando matrizes de 13 mm de diâmetro e pressões desde 12 até 377 MPa (PAN *et al.*, 2015; BOURDO; WARFORD; VISWANATHAN, 2012). Os reagentes utilizados, bem como a quantidade de anilina e grafite estão relacionados na Tabela 1.

Tabela 1 – Resumo dos compósitos de PANi/Grafite pesquisados.

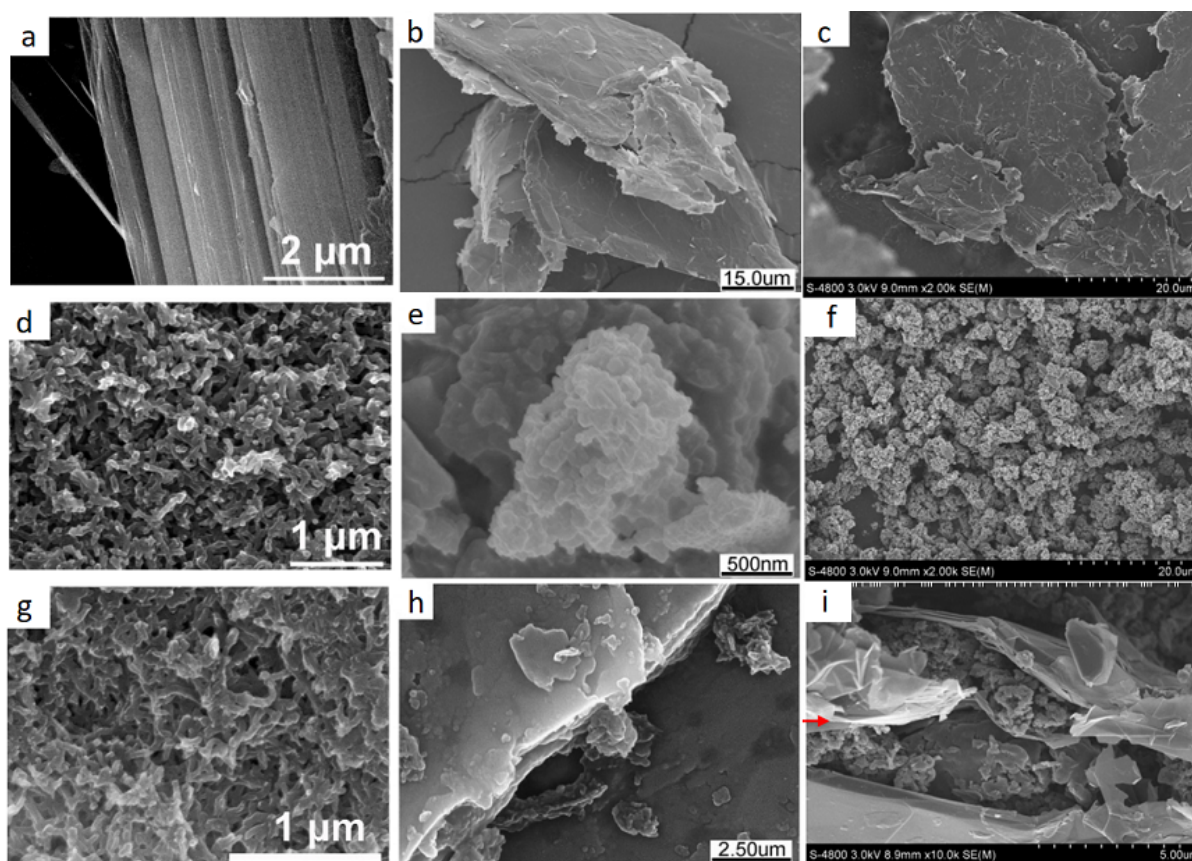
Referência	Dopante	Persulfato	Forma de Carbono	Fração de grafite
¹	-	-	Óxido de Grafeno	aprox. 13%vol.
¹	-	-	Grafeno (RGO)	aprox. 13%vol.
²	Ácido Dodecilbenzeno sulfônico	De amônia	Expandido (EG)	10%, 20%, 50% (em massa)
³	Ácido Clorídrico	De sódio	Nanoplaquetas	31%, 72%, 85%, 91% (em massa)
⁴	Ácido Clorídrico	De amônia	Expandido (EG)	15%, 25%, 35%, 45%, 50% (em massa)
⁵	Ácido Bórico	De amônia	Comum (G)	2%, 5%, 10% (em massa)
⁶	Ácido Clorídrico	De sódio	Agulha-placa (GNPs)	aprox. 50% (em massa)

Fonte: ¹ Liu e Gong (1999); ² Xiang *et al.* (2010); ³ Bourdo, Warford e Viswanathan (2012); ⁴ Pan *et al.* (2015);

⁵ Ahlatcioğlu Özerol, Şenkal e Okutan (2015); ⁶ Rathnayake *et al.* (2017)

Os autores utilizam ferramentas como difração de raios-X (DRX) e FTIR para caracterizar as fases e ligações químicas; MEV para avaliar a microestrutura; análise termogravimétrica (TGA) para avaliar a estabilidade em altas temperaturas; e eletrômetro com método quatro pontas para avaliar a condutividade elétrica. Além disso, Xiang *et al.* (2010) fazem uma análise do fator de perda dielétrica; Rathnayake *et al.* (2017) fazem análises de corrosão utilizando voltametria cíclica e de varredura linear; Ahlatcioğlu Özerol, Şenkal e Okutan (2015) utilizam um analisador de impedância para avaliar as propriedades elétricas em corrente alternada; e Bourdo, Warford e Viswanathan (2012) determinam a dependência da condutividade em função da temperatura para a faixa criogênica.

Figura 6 – MEV do grafite (a, b, c), polianilina (d, e, f) e compósitos ~50%PA_{ni}/GNP (g), 40%EG/PA_{ni} (h), 50%EG/PA_{ni} (i).



Fonte: Rathnayake *et al.* (2017), Xiang *et al.* (2010), Pan *et al.* (2015)

O aspecto microestrutural obtido em geral pelos autores foi de placas de grafite recobertas por polianilina, como se pode observar pela Figura 6. Percebe-se que a polianilina pura tem aspecto filamentoso, com estruturas curtas ramificadas e de pontas arredondadas. O grafite tem morfologia de placas de pequena espessura, com espaço entre elas no qual a polianilina consegue se depositar. Esta deposição pode ocorrer durante a síntese na presença do grafite (Fig. 6g,h) ou depois da síntese por solução (Fig. 6i). Nos compósitos mostrados pode-se perceber que o grafite atua como substrato para o crescimento de anilina, formando uma estrutura tipo “sanduíche” que, segundo Pan *et al.* (2015), pode ser causada pelas fortes

interações $\pi-\pi$ entre os anéis de PAni e os planos basais do grafite. O trabalho que não utilizou grafite expandido registrou uma microestrutura um pouco diferente, com grafite disperso em matriz de polianilina e polianilina aderida ao grafite (AHLATCIOĞLU ÖZEROL; ŞENKAL; OKUTAN, 2015).

Tabela 2 – Resumo dos resultados de condutividade elétrica para os compósitos de PAni e Grafite.

Referência	Material	Condutividade ($S m^{-1}$)
¹	PAni+13%v.GO	0,145
¹	PAni+13%v.RGO	3,73
²	PAni	17
⁴	PAni	23
³	PAni	450
²	EG	11050
³	G	46000
²	PANI+10%EG	618
⁴	PANI+15%EG	~1500
²	PANI+20%EG	1800
⁴	PANI+25%EG	~3100
²	PANI+30%EG	9346
³	PANI+31%G	4000
⁴	PANI+35%EG	~7800
²	PANI+40%EG	29851
⁴	PANI+45%EG	~10000
²	PANI+50%EG	3442
⁴	PANI+50%EG	11600
³	PANI+72%G	25000
³	PANI+85%G	57000
³	PANI+91%G	88000

Fonte: ¹ Liu e Gong (1999); ² Xiang *et al.* (2010);

³ Bourdo, Warford e Viswanathan (2012); ⁴ Pan *et al.* (2015).

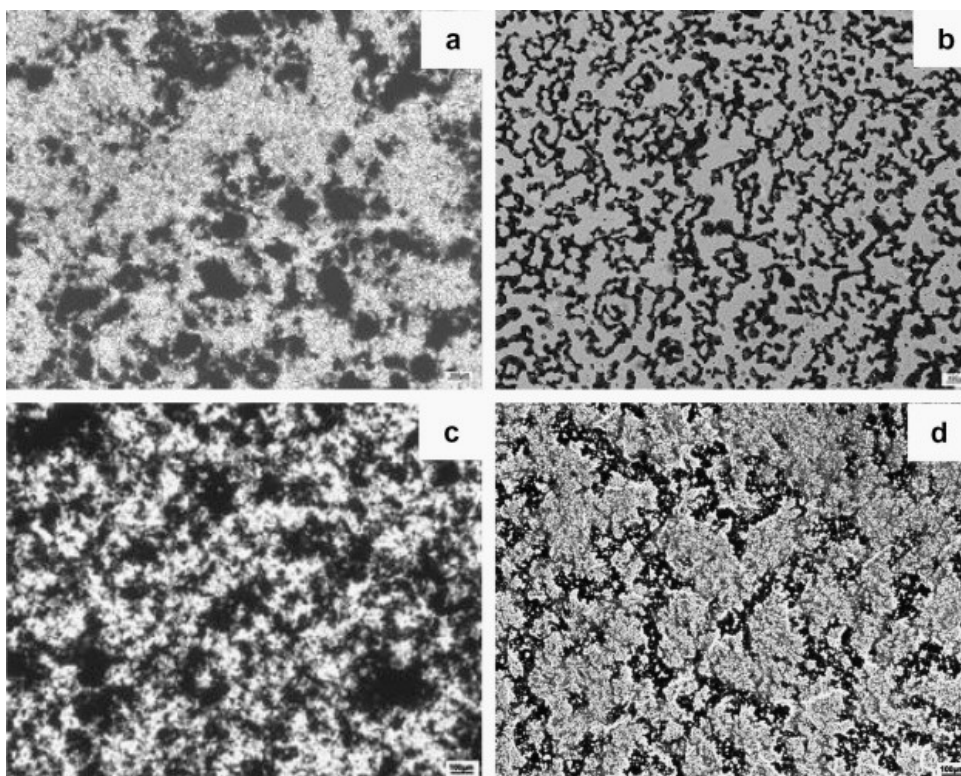
Os compósitos de grafite e polianilina apresentaram, em geral, um comportamento sinérgico em relação a condutividade elétrica. Reuniram-se na Tabela 2 os resultados apresentados pelos autores. Nota-se que há uma variação nos resultados, possivelmente devido a diferenças na síntese polimérica e na natureza do material. O grafite expandido, por exemplo, tem menor condutividade que o grafite comum. Porém, menores quantidades de grafite expandido são capazes de gerar efeitos parecidos com os resultantes da adição de grande quantidade de grafite comum. Nota-se também que Xiang *et al.* (2010) conseguiram melhores resultados de condutividade comparados aos resultados de Pan *et al.* (2015), com teores semelhantes de grafite expandido. A diferença pode estar na mistura da polianilina com grafite, pois Xiang *et al.* (2010) a fizeram durante a síntese enquanto Pan *et al.* (2015) fizeram após. No entanto, o pico de condutividade obtido por Xiang *et al.* (2010) foi de $29851 S m^{-1}$ para 40% de grafite expandido, enquanto Pan *et al.* (2015) obtiveram crescimento linear até 50%, possivelmente

conseguindo resultados ainda melhores com teores mais altos. Do mesmo modo, Bourdo, Warford e Viswanathan (2012) utilizaram teores mais altos de grafite, até 91%, e seus valores de condutividade foram os maiores registrados, na ordem de 88000 S m^{-1} .

2.4.2 Poliuretano e Polianilina

Khatoon e Ahmad (2017) publicaram um artigo de revisão em 2017 acerca dos principais estudos envolvendo matriz de poliuretano e enchimento de polímeros condutores, formando blendas poliméricas. Para eles, dentre as matrizes isolantes, como resina epóxi, resina alquídica, poliacrilatos, PU, entre outras, a de poliuretano é a mais importante por sua natureza versátil. Ainda segundo os autores, foi observada a sinergia entre os polímeros condutores e a matriz de PU, melhorando sua processabilidade, estabilidade, solubilidade, e propriedades térmicas, elétricas, mecânicas e ópticas. Algumas blendas de poliuretano e polianilina sintetizados por Vicentini *et al.* (2007) estão representados na Figura 7.

Figura 7 – Micrografias das blendas de PU e PANi. a) Método de solução, 15 % PANi; b) Método *in situ*, 15 % PANi; c) Método de solução, 30 % PANi; e d) Método *in situ*, 30 % Pani.



Fonte: Vicentini *et al.* (2007)

Há três principais formas de processamento de blendas PU/polímero condutor, segundo a revisão de Khatoon e Ahmad (2017). Primeiro, por mistura em fusão, pela qual pós secos de polímero condutor são acrescidos à matriz fundida de PU. A mistura é feita por extrusora de dupla rosca, permitindo a dispersão pelo amolecimento da matriz polimérica. Esta técnica é econômica e segura, sendo utilizada para produção industrial em larga escala. A segunda

técnica é a mistura por solução. Consiste em três estágios: i) os enchimentos de polímero condutor são dispersos em solvente por técnica de ultrassom; ii) esta solução, quando bem dispersa, é misturada na matriz de PU (que também é dissolvida) sob agitação contínua até que se obtenha uma mistura homogênea; iii) removem-se os solventes por destilação ou evaporação. Esta técnica tem a desvantagem de ter uma menor produtividade e normalmente se utilizam solventes altamente voláteis e potencialmente tóxicos. A terceira opção de processamento é a polimerização *in-situ*. Ou seja, a preparação da blenda é feita pela adição do monômero do polímero condutor e um oxidante no polioliol, e então curado pelo isocianato; ou pela adição de polímero condutor em pó ao polioliol, seguido da polimerização com o isocianato. Estes processos devem ser feitos logo antes do vazamento ou injeção em molde, uma vez que após a cura a peça adquire sua forma final.

Uma série de autores pesquisou as propriedades das blendas de poliuretanos com polianilina, especificamente. Os resultados encontrados por estes autores inspiraram a utilização do poliuretano como matriz neste trabalho. De acordo com Khatoon e Ahmad (2017), as blendas de poliuretano com polianilina são as mais estáveis e facilmente processáveis dentre as diferentes blendas de polímeros condutores em matriz de PU. Isso se deve à formação de ligações de hidrogênio entre o grupo amina ($-NH$) da polianilina e o grupo uretano ($-NHCOO-$) do PU, levando a maior miscibilidade entre os polímeros. Por este motivo, altas concentrações de PANi ou suas formas derivadas (75 – 90%) podem ser dispersas na matriz de PU. Análises de difração de raios-X demonstram um aumento na cristalinidade do PU com a adição de polianilina (NASEEM *et al.*, 2015). A Tabela 3 reúne uma síntese dos materiais pesquisados por diversos autores.

Tabela 3 – Resumo das blendas de PU/PAni pesquisados.

Referência	Método	Tipo de PU	Dopagem PANi	Observação
¹	Solução	Elastollan (BASF)	CSA	Blindagem de micro-ondas
²	Solução / <i>In situ</i>	Termoplástico	DBSA	Comparação entre métodos
³	Solução / <i>In situ</i>	TPU / Óleo de mamona	TSA	Membranas para eletrodialise
⁴	<i>In situ</i>	Blenda com PMMA	HCl/H ₂ SO ₄ /TSA/CSA	Rede polimérica interpenetrante
⁵	<i>In situ</i>	Nanofibras	Dopada com HCl	Tecido condutor de nanofibras de PU.

Fonte: ¹ Biscaro *et al.* (2005); ² Vicentini *et al.* (2007); ³ Almeida Júnior *et al.* (2013); ⁴ Naseem *et al.* (2015); ⁵ Tian *et al.* (2016)

Vicentini *et al.* (2007) mostraram que o método de síntese pode impactar diretamente na condutividade e limiar de percolação. Isso ocorre pela modificação da morfologia da blenda, mostrada na Figura 7. Nota-se que para o método *in situ* (b, d) há formação de uma rede interligada de polianilina (fase escura), o que não ocorre para o método de solução (a, c). Isso facilita a percolação e melhora a condutividade do material, que no caso de Vicentini *et al.* (2007) passa de $1,5 \text{ S m}^{-1}$ para 12 S m^{-1} nas blendas com 30% de polianilina.

Almeida Júnior *et al.* (2013) demonstraram a síntese de uma blenda de poliuretano e polianilina, utilizando dois tipos de poliuretano. Um deles foi encontrado comercialmente, sendo uma resina de poliuretano termoplástico; o outro, sintetizado pelos autores, é baseado em óleo de mamona e HMDI. Para ambas as blendas, a proporção de polianilina foi de 10% em peso.

A blenda com óleo de mamona, processada *in-situ*, demonstrou aumento na temperatura de degradação em relação ao PU puro. Enquanto isso, a blenda de TPU, processada por solução, não demonstrou nenhuma variação. Os autores afirmam que ocorreram ligações de hidrogênio entre os polímeros na primeira blenda, enquanto no segundo isso não ocorreu. Houve também, para a blenda de óleo de mamona, um aumento significativo na temperatura de transição vítrea – algo que também não foi observado para a blenda de TPU. Os autores não conseguiram atingir um nível de condução maior que $5 \times 10^{-3} \text{ S m}^{-1}$ para as blendas, embora a polianilina tenha apresentado valores tão altos quanto 110 S m^{-1} . Eles atribuem esse resultado à possível desdopagem da PANi em contato com o solvente utilizado para o TPU, e à distribuição das partículas na blenda de PU de óleo de mamona.

Naseem *et al.* (2015) investigaram os efeitos dos dopantes da polianilina nas propriedades mecânicas, químicas e elétricas das blendas com PU e polimetilmetacrilato (PMMA). Estes dois polímeros formam uma blenda especial denominada rede polimérica interpenetrante, uma vez que as cadeias dos dois polímeros estão mecanicamente interconectadas mas não há ligações cruzadas ou enxertos. Foram incluídos no estudo os seguintes dopantes: ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido tolueno sulfônico (TSA), e ácido canforsulfônico (CSA). As blendas dopadas com ácidos orgânicos (TSA e CSA) demonstraram comportamento mecânico mais dúctil, com menor dureza, menor módulo de elasticidade e maior alongamento em relação às blendas dopadas com ácidos inorgânicos (HCl e H_2SO_4). Os autores explicam que as moléculas menores dos ácidos inorgânicos facilitam o empacotamento das cadeias pelo aumento na quantidade de ligações de hidrogênio por unidade de volume entre PANi e a matriz PU/PMMA, tornando os materiais mais duros, com maior cristalinidade e menor mobilidade molecular. Por outro lado, as moléculas maiores dos ácidos orgânicos agem como plasticizantes nas blendas estudadas. No entanto, todas as blendas apresentaram valores de dureza maiores que as blendas sem adição de polianilina, bem como menores valores de alongamento. Além disso, não se observaram alterações substanciais na resistência a tração das blendas. A resistência química foi analisada pela alteração de massa da blenda em contato com vários solventes durante sete dias. Em geral, observou-se menor acréscimo de massa para todas as blendas. Quanto à condutividade, as blendas apresentaram valores de 3×10^{-4} a $8 \times 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$, sete ordens de grandeza maiores que a blenda de PU/PMMA sem adição de polianilina (que apresentou condutividade de aproximadamente $3 \times 10^{-11} \text{ S m}^{-1}$).

Tian *et al.* (2016) realizaram a síntese de polianilina sobre o substrato de nanofibras de poliuretano, previamente formadas por eletrofiacção. Essa solução foi desenvolvida para a aplicação em sensores de deformação mecânica, por efeito *strain gauge*, em que uma deformação é traduzida em uma alteração da resistência do material. O tempo ótimo de polimerização de polianilina, de 120 minutos, forneceu uma condutividade máxima de 43 S m^{-1} .

Os resultados de propriedades mecânicas e elétricas observados por todos os autores pesquisados foram reunidos na Tabela 4.

Tabela 4 – Resumo dos resultados obtidos para as blendas de PU/PAni pesquisados.

Ref.	Método	Condutividade	Limiar de Percolação	Resistência a Tração (MPa)	<i>E</i> (MPa)	Alongamento
1	Solução	2740 S m ⁻¹	0,195%PAni	–	–	–
2	Solução	max. 1.5 S m ⁻¹	2,7%PAni	–	–	–
2	In-situ	max. 12 S m ⁻¹	2%PAni	–	–	–
3	Solução	<5 × 10 ⁻³ S m ⁻¹	–	–	–	–
3	In-situ	<5 × 10 ⁻³ S m ⁻¹	–	–	–	–
4	In-situ	10 ⁻⁴ S m ⁻¹	–	máx. 14	máx. 98	máx. 72%
5	In-situ	43 S m ⁻¹	–	93	–	114%

Fonte: ¹ Biscaro *et al.* (2005); ² Vicentini *et al.* (2007); ³ Almeida Júnior *et al.* (2013); ⁴ Naseem *et al.* (2015); ⁵ Tian *et al.* (2016)

2.4.3 Poliuretano e Grafite

Sengupta *et al.* (2011) trazem em sua revisão diversos polímeros combinados com grafites e grafites modificados (GICs, GOs, EGs, GNPs). Dentre eles, há espuma rígida de poliuretano, combinada com grafite expandido para retardação de chama (SHI *et al.*, 2006); TPU combinado com folhas de grafeno funcionalizado, com aumento de 7 ordens de grandeza da condutividade em temperatura ambiente (NGUYEN *et al.*, 2009); e TPU combinado com nanoplaquetas de grafite (QUAN *et al.*, 2009). Os autores identificaram três técnicas utilizadas para a manufatura dos nanocompósitos polímero/grafite: polimerização *in situ*, composição por solubilização e mistura por fusão. Os autores também observaram que há casos de combinação entre estas técnicas de mistura para composição de um método.

Diversos outros autores trabalharam com poliuretanos e diferentes derivados do grafite. A maior parte dos trabalhos utiliza poliuretano termoplástico (TPU), seja ele elastomérico ou não. Os materiais de adição são normalmente nanométricos (abaixo de 100 nm de espessura) e vão de óxidos de grafeno e nanoplaquetas de grafite até formas modificadas destes materiais. A Tabela 5 reúne um resumo destes artigos, especificando os materiais e métodos utilizados.

Tabela 5 – Resumo dos compósitos de PU/Grafite pesquisados.

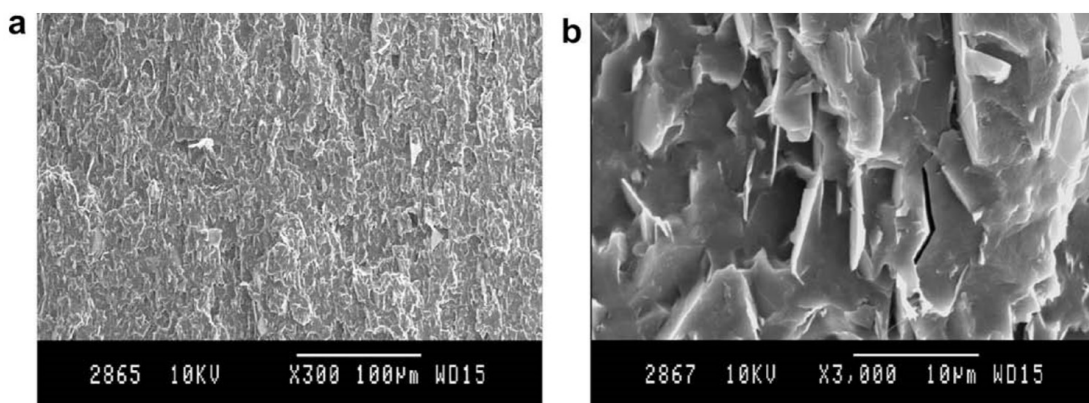
Referência	Método	Tipo de PU	Forma de Carbono	Observação
1	Solubilização e fusão	Termoplástico	GNPs	Máximo de 5,7% em volume de GNPs
2	Solubilização	Termoplástico	Folhas de GO (GONPs)	Máximo de 7% em peso de GONPs
3	Solubilização / <i>in situ</i> / fusão	Termoplástico Elastômero	Flake / GO / GO modificado / RGO	Máximo 2% em vol. de material de adição
4	Solubilização	Termoplástico Elastômero	GNPs / GONPs	Máximo 3% em peso de material de adição
5	Solubilização <i>in situ</i>	Termoplástico Elastômero	GO / RGO	Máximo 0,2% em peso de material de adição

Fonte: ¹ Quan *et al.* (2009); ² Nguyen *et al.* (2009); ³ Kim, Miura e Macosko (2010); ⁴ Menes *et al.* (2012); ⁵ Bera e Maji (2017)

Quan *et al.* (2009) utilizaram a técnica de solubilização em conjunto com a técnica de mistura por fusão, para gerar compósitos de TPU e GNPs. Segundo eles, a técnica é mais fácil por utilizar apenas um solvente para todo o processo. Os autores conseguiram, com este método, obter compósitos de GNPs com boa dispersão na matriz de TPU, como é mostrado na Figura 8. Nela, pode-se ver a superfície de fratura criogênica do compósito com 2,7% vol. de GNPs, onde as regiões mais claras são as extremidades das nanoplaquetas de grafite. No maior aumento, os autores apontam que é possível observar que as nanoplaquetas possuem espessura na faixa de 100 nm.

Menes *et al.* (2012) utilizaram poliuretano termoplástico elastomérico, juntamente com

Figura 8 – MEV mostrando a estrutura do compósito de TPU com 2,7% vol. de GNPs na superfície de fratura criogênica: (a) Aumento: 100×; (b) Aumento 1000×.



Fonte: Quan *et al.* (2009)

o que chamam de grafite ultrafino. Este material de adição é um grafite comercial com 1 – 1,5 µm de diâmetro e 15 - 20 nm de espessura. Considera-se que este material seja equivalente às nanoplaquetas de grafeno discutidas anteriormente. Os autores realizaram um procedimento adicional ao material comercial, reagindo o grafite com ácidos sulfúrico e nítrico por 24 horas a 110°C. O resultado foram nanoplaquetas de óxido de grafeno (GONPs), que também foram utilizadas para gerar compósitos com o TPU. Assim como no artigo de Quan *et al.* (2009), Menes *et al.* (2012) reportaram um aumento no módulo de armazenamento e na temperatura de transição vítrea com a adição dos particulados. Em análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC), os autores notaram a formação de um segundo pico de cristalização quando da adição de GNPs ou GONPs, indicando que as partículas agem como nucleadoras para as cadeias fundidas de TPU. A cristalinidade, no entanto, permaneceu inalterada ao considerar o calor de fusão dos materiais baseados em GNPs, em comparação ao TPU puro. Os compósitos com GONPs, por sua vez, apresentaram uma redução substancial no grau de cristalinidade. Os autores atribuem esse resultado à presença de grupos funcionais e defeitos na superfície destas partículas, o que aumenta o tamanho dos segmentos macios do TPU. A estabilidade térmica também foi avaliada por TGA, e apresentou resultados melhores que os de Quan *et al.* (2009), com um aumento de cerca de 50°C na temperatura de início da degradação dos compósitos em relação ao TPU puro.

Bera e Maji (2017) pesquisaram compósitos de poliuretano termoplástico com adição de GO e RGO, avaliando as propriedades superficiais e termomecânicas. A técnica de produção dos compósitos foi de polimerização por solução *in situ*, ou seja, o poliuretano foi pré-polimerizado em solução de N,N-dimetilformamida (DMF), depois houve a adição da suspensão de GO ou RGO em DMF, que foi levada previamente ao ultrassom. Depois, a mistura foi polimerizada com a adição do restante dos reagentes e do catalizador, formando o nanocompósito. Compósitos de até 0,2% em peso de GO ou RGO foram obtidos desta maneira. Os autores afirmam que as cadeias de poliuretano foram enxertadas diretamente sobre a superfície das partículas de

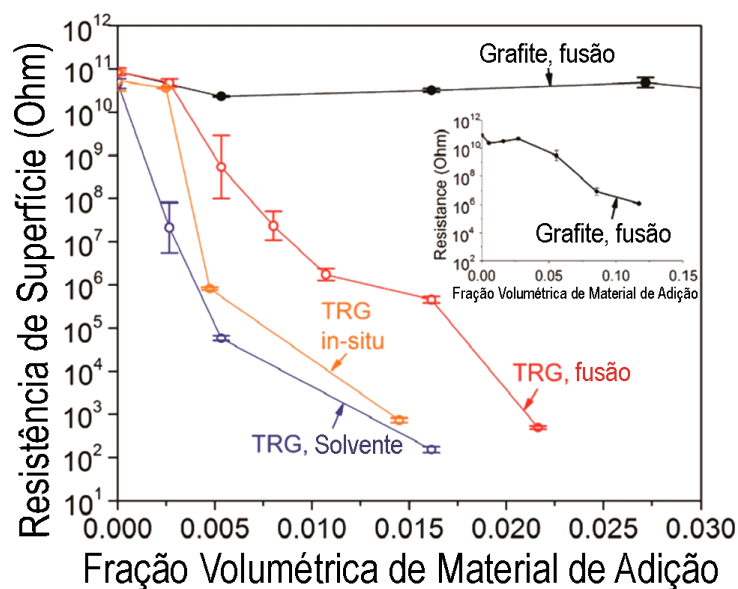
GO e RGO, através da reação química entre o grupo NCO dos isocianatos encontrados no prepolímero e os grupos hidroxila e carboxila encontrados nas partículas. Este fenômeno ocorre mais nas partículas de GO que em partículas de RGO, visto que estes grupos são mais presentes nas primeiras. Isso levou a propriedades mecânicas levemente inferiores nos compósitos de RGO. Os autores afirmam que a baixa concentração de GO ou RGO nos compósitos dificultou a visualização destas reações através de análise FTIR, mas evidenciou que a intensidade dos picos de absorção dos grupos carbonila ligados a hidrogênio (1707 cm^{-1}) foi menor em todos os compósitos em relação ao TPU puro. Isso indica uma interação forte entre os grupos carbonila do TPU e grupos hidroxila do GO e RGO. Por análise de DRX, os autores identificaram um aumento na cristalinidade dos compósitos devido ao efeito nucleador das partículas de GO, e especialmente das partículas de RGO. Isso contrapõe os resultados de Menes *et al.* (2012), nos quais a cristalinidade permaneceu constante (GNPs) ou decresceu (GONPs). Estudos de DSC ainda confirmam estes resultados, indicando um aumento significativo na cristalinidade dos compósitos de RGO em comparação aos de GO. Os máximos valores encontrados para as propriedades mecânicas e de estabilidade térmica foi para os compósitos com 0,1% de material de adição, sendo que os que levam GO em sua composição apresentaram os maiores valores. Por estudo da molhabilidade através do ângulo de contato, os autores concluíram que os compósitos de GO se tornam mais hidrofílicos, enquanto os compósitos de RGO se tornam mais hidrofóbicos.

Nguyen *et al.* (2009) realizaram a síntese de poliuretano termoplástico com folhas de grafeno funcionalizado. Eles utilizaram este termo para definir as GONPs com apenas um átomo de espessura, ou seja, sem empilhamento ordenado de camadas de óxido de grafeno. Isso ficou evidenciado pela análise dos padrões de difração de raios-x, em que os picos, detectados para o grafite e para óxido de grafeno, desapareceram completamente nas folhas de grafeno funcionalizado. Os compósitos tiveram o máximo de 7 % de GONPs. A cristalinidade do segmento macio do PU foi deteriorada pela adição das partículas, evidenciado pela análise de DRX e de DSC, corroboradas pela DMA. Isso está em consonância com os resultados de Menes *et al.* (2012), que também apresentaram redução da cristalinidade com GONPs. As composições intermediárias apresentaram melhor estabilidade térmica, porém para maiores teores de GONPs houve redução das temperaturas de perda de massa em relação ao TPU puro. Isso contrapõe os trabalhos de Menes *et al.* (2012) e Quan *et al.* (2009), que apresentaram melhora quase linear na estabilidade térmica dos compósitos. Como os materiais de adição são bastante semelhantes, essa diferença pode se dever às diferentes matrizes poliméricas, que embora sejam todas poliuretanos termoplásticos, possuem grandes diferenças de composição e método de síntese. As propriedades dinâmico-mecânicas também foram avaliadas pelos autores. A adição das partículas tem o efeito de diminuir a T_g , determinada a partir do pico de $\tan\delta$. Na faixa entre T_g e a temperatura de amolecimento do segmento macio (T_m), o módulo de armazenamento é menor nos compósitos. No entanto, fora dessa faixa o comportamento se inverte, o que indica que as partículas reforçam a matriz – mas este reforço fica obscurecido

quando a resistência do segmento macio é mais alta, entre T_g e T_{ms} . Os resultados mais interessantes trazidos pelos autores são das propriedades elétricas dos materiais. Enquanto o poliuretano puro apresentou condutividade de $4,58 \times 10^{-9} \text{ S m}^{-1}$, os compósitos a partir de 2% de GONPs apresentaram condutividade maior que 10^{-2} S m^{-1} . O máximo observado foi de $9,16 \times 10^{-2} \text{ S m}^{-1}$, para o compósito com 5% de GONPs. O limiar de percolação foi de cerca de 1,5% de GONPs.

Kim, Miura e Macosko (2010) fizeram uma extensa análise dos nanocompósitos de TPU elastomérico e três tipos de partículas derivadas do óxido de grafeno, utilizando e comparando os métodos de composição *in situ*, por fusão e por solubilização. A Figura 9 mostra a resistência elétrica de superfície média, obtida com medidor de resistência elétrica de superfície em corrente contínua (PRS-801, Prostat), dos compósitos de grafite e RGO (na figura indicados como TRG). A resistência elétrica de superfície cai com o aumento na fração de material de adição. Nota-se que a percolação é atingida para frações muito pequenas das nanopartículas, de 0,3 a 0,8% em volume, enquanto só é atingida por volta de 2,7% para o grafite natural (representado em outra escala no gráfico menor). Isso se dá, segundo os autores, pela elevada razão de aspecto destas partículas (a razão entre o diâmetro e a espessura). Segundo eles, para discos aleatoriamente orientados, o limiar de percolação é inversamente proporcional à razão de aspecto das partículas.

Figura 9 – Resistência elétrica de superfície dos compósitos de TPU/Grafite e TPU/RGO.



Fonte: Kim, Miura e Macosko (2010), traduzida pelo autor

Os resultados de diversos autores das propriedades mecânicas e elétricas de seus compósitos foram reunidos na Tabela 6.

Tendo em vista o que foi exposto até agora, entende-se que a escolha de uma formulação e processamento de compósitos com PU, PANi e GNPs é bastante complexa. Visto que o PU

Tabela 6 – Resumo dos resultados obtidos para compósitos de PU/Grafite pesquisados.

Referência	Condutividade	Limiar de percolação	Resistência Mecânica	Módulo de elasticidade	Alongamento
1	–	2,1% vol.	26 MPa (Tração)	40 MPa	>600%
2	$9,16 \times 10^{-2} \text{ S m}^{-1}$	1,5% peso	18,9 MPa (Tração)	657 MPa	779%
3	$10^2 \Omega$ (resistência de superfície)	0,3 – 0,8% vol.	45 MPa (Tração)	69,1 MPa	1500%
4	–	–	–	110 MPa (Armazenamento)	–
5	–	–	32.13 MPa (Tração)	6,39 MPa	1006%

Fonte: ¹ Quan *et al.* (2009); ² Nguyen *et al.* (2009); ³ Kim, Miura e Macosko (2010); ⁴ Menes *et al.* (2012); ⁵ Bera e Maji (2017)

pode possuir diversas formulações com muito distintas propriedades, é preferível para este estudo que a forma escolhida seja de fácil processamento e que permita a mistura com os componentes sólidos para a síntese *in-situ* das blendas e compósitos. Este método de processamento, como foi demonstrado por Vicentini *et al.* (2007), pode facilitar a percolação e evita o problema de desdopagem da PANi por uso de solvente, como visto por Almeida Júnior *et al.* (2013). Para isso, uma resina de cura rápida foi escolhida. Este material permite a fabricação de corpos de prova rapidamente e sem a necessidade de equipamentos de processamento sofisticados. O dopante da polianilina foi escolhido de modo a não fragilizar o compósito, ou seja, foi escolhido um ácido orgânico que tende a reduzir a dureza e aumentar o alongamento do material resultante (NASEEM *et al.*, 2015). Isso foi feito por conta da dureza inicial da resina de poliuretano escolhida, na faixa de 77 Shore D segundo dados do fabricante, que é bastante alta. Um incremento nesta dureza poderia tornar o material frágil, portanto foi escolhido o ácido dodecilbenzosulfônico (DBSA) como dopante para a PANi. A matéria prima e processamento do grafite para a geração de GNPs foram escolhidos tendo em vista reduzir custos e facilitar a produção. Escolhendo um grafite expansível, disponível no mercado nacional, e realizando sua expansão e esfoliação em laboratório seguindo os métodos estudados (XIANG *et al.*, 2010; QUAN *et al.*, 2009; PAN *et al.*, 2015; FUKUSHIMA *et al.*, 2006; BELLIS *et al.*, 2011), é possível obter um material com propriedades muito interessantes a custos relativamente baixos.

2.5 DESGASTE DE POLÍMEROS E COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Diversos mecanismos podem governar o desgaste induzido pela ação de deslizamento entre dois ou mais materiais, como abrasão, adesão, fadiga, transferência, tribocorrosão, erosão e delaminação (DASARI; YU; MAI, 2009). Estes mecanismos quase nunca ocorrem isoladamente, e dependem de inúmeros fatores, o que torna os fenômenos de desgaste bastante complexos. Além disso, no caso particular dos polímeros e compósitos poliméricos, a ocorrência de múltiplas transições em temperaturas muito mais baixas que em metais – além das menores condutividades térmicas destes materiais – favorecem o amolecimento, fusão, oxidação e pirólise na superfície (ZHANG; LU; FRIEDRICH, 1997).

Os processos de desgaste, particularmente para polímeros, podem ser agrupados em duas categorias: coesivos e interfaciais (DASARI; YU; MAI, 2009). Enquanto os processos coesivos envolvem uma porção maior de material sub-superficial, os processos interfaciais acontecem em camadas muito finas da superfície, sendo assim processos de mais alta densidade energética

e, portanto, maior temperatura. Ou seja, os processos coesivos dependem das propriedades mecânicas dos corpos, englobando mecanismos de abrasão, fadiga e *fretting*; os processos interfaciais, além das propriedades mecânicas, também dependerão da estrutura e propriedades químicas, sendo exemplos deste grupo os desgastes tribocorrosivos e por transferência. Para avançar a discussão de desgaste em polímeros e compósitos poliméricos, será feita uma breve revisão dos principais mecanismos de desgaste.

Adesão. No contato de dois materiais, as asperezas de suas superfícies se tocam e se deformam, elástica ou plasticamente, até que a área real de contato seja suficiente para acomodar a carga (DAVIS, 2001). Com carregamentos usuais de componentes mecânicos, a área de contato das asperezas é muito pequena; com o aumento do carregamento, há um aumento do número de asperezas que se tocam - em vez de um aumento na área individual de cada contato (STACHOWIAK; BATCHELOR, 2001). Isso quer dizer que a pressão real no contato dessas asperezas é muito maior do que a pressão aparente de contato, obtida pela razão entre a força normal e a área total da superfície. Em metais, essa pressão pode ser suficiente para gerar uma soldagem localizada. Em polímeros, as interações químicas (como ligações de hidrogênio e ligações de van der Waals) e físicas (pelo amolecimento e fusão localizados) também geram estas chamadas junções. Com o movimento relativo entre os materiais, essas junções são fraturadas e podem se formar partículas de desgaste, quando a força de junção excede a resistência interna das asperezas. Neste caso, a formação e ruptura das junções controlam a componente de adesão do atrito (DASARI; YU; MAI, 2009). Existe uma proposta empírica baseada em Archard (1953) para a modelagem deste mecanismo de desgaste. Considera-se que o volume total desgastado é proporcional ao carregamento normal e a distância de deslizamento, e inversamente proporcional à dureza do material desgastado. No entanto, deve-se notar que esta relação é bastante simplificada e não envolve nenhuma propriedade relacionada à interação entre as superfícies, como a energia de superfície, por exemplo. Aghababaei, Warner e Molinari (2016) estudaram os mecanismos que geram o desgaste por adesão, simulando o desgaste a nível atômico, eliminando assim a necessidade de coeficientes empíricos. Os autores se baseiam na proposta de Rabinowicz (1958) e determinam um tamanho mínimo de junção, em função de diversas propriedades de superfície, em que há transição de um alisamento das asperezas para a remoção efetiva de partículas de desgaste. No entanto, estes estudos ainda não contemplam os materiais poliméricos e compósitos, que possuem uma maior complexidade na escala molecular e atômica.

Abrasão. É definida como o desgaste que ocorre quando partículas ou asperezas duras são pressionadas e deslizam sobre uma superfície sólida (DAVIS, 2001). Pode ser subdividida em abrasão a dois e a três corpos. No desgaste de polímeros, ocorre abrasão a dois corpos no deslizamento contra metais e cerâmicas, que são naturalmente muito mais

duros. Abrasão a três corpos, por sua vez, ocorre na presença de partículas presas na interface entre os corpos, sejam elas partículas provenientes do próprio desgaste ou de contaminantes ambientais de elevada dureza. Segundo Dasari, Yu e Mai (2009), este é o tipo mais comum de desgaste, particularmente em compósitos poliméricos. Os mecanismos de desgaste abrasivo são microcorte, microsulcamento, microfatura e microfadiga. No microcorte, há remoção efetiva de material pelas partículas ou asperezas duras; no microsulcamento, o material é empurrado para as laterais do risco, ou em alguns casos para a frente (formação de proa); as microfaturas são específicas de materiais frágeis e ocorre remoção de material em pequenas lascas; por fim, a microfadiga é a consequência de repetidos microsulcamentos na mesma região, finalmente levando a propagação de trinca e destacamento do material (DAVIS, 2001). Uma propriedade importante para o desgaste abrasivo é a dureza ao riscamento. Enquanto a dureza a indentação é considerada quase-estática, a dureza ao riscamento é dinâmica, por conta do carregamento ser suportado apenas pela parte frontal do indentador (e parcialmente ou não suportada pela parte traseira). A equação da dureza ao riscamento (SINHA; CHONG; LIM, 2007) é dada na Eq. (2.2), onde q pode variar de 1 (contato totalmente elástico) a 2 (contato totalmente plástico).

$$H_s = \frac{4q \times F_N}{\pi d^2} \quad \text{onde:} \quad \begin{cases} H_s \text{ é a dureza ao riscamento} \\ F_N \text{ é a força normal aplicada} \\ d \text{ é a largura do risco} \\ q \text{ é um coeficiente relacionado à natureza do contato} \end{cases} \quad (2.2)$$

Outro importante parâmetro no estudo do desgaste abrasivo é o fator de abrasão. Ele indica o quão próximo do microcorte ou do microsulcamento está o desgaste. Considerando que um risco possui uma área de seção transversal (A_v), mas existem ao mesmo tempo áreas de seção transversal do material acumulado aos lados (A_1 e A_2), o fator de abrasão é dado pela equação:

$$f_{ab} = \frac{A_v - (A_1 + A_2)}{A_v} \quad (2.3)$$

Para polímeros, existem relações empíricas entre o volume de desgaste abrasivo e algumas

propriedades dos materiais, como a demonstrada por Ratner *et al.* (1964) na Eq. (2.4).

$$V_d = \frac{c\mu F_N}{H\varepsilon\zeta} \quad \text{onde:} \quad \left\{ \begin{array}{l} V_d \text{ é o volume de desgaste} \\ \mu \text{ é o coeficiente de atrito} \\ F_N \text{ é a força normal} \\ H \text{ é a dureza a indentação} \\ \zeta \text{ é a resistência à tração em ruptura} \\ \varepsilon \text{ é o alongamento na ruptura} \\ c \text{ é uma constante de proporcionalidade} \end{array} \right. \quad (2.4)$$

Esta equação se aplica a polímeros, mas não aos seus compósitos, para os quais vários estudos mostraram que não há correlações fixas entre o desgaste e as propriedades mecânicas (DASARI; YU; MAI, 2009).

Delaminação. Segundo Dasari, Yu e Mai (2009), a delaminação é mais frequentemente observada em metais e cerâmicas, mas também foi reportada por vários pesquisadores em polímeros e compósitos poliméricos. Ela é vista em polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE), resinas epóxi e politetrafluoretileno (PTFE) – bem como em TPU elastomérico (da SILVA; da SILVA; MEDEIROS, 2007). Ela consiste num processo de propagação de trincas subsuperficiais no contato entre as asperezas do material mais duro e a superfície já desgastada do material mais macio. Este contato induz deformação plástica em cisalhamento, que se acumula com carregamentos repetidos, e induz a nucleação de vazios ao redor de inclusões. Estes vazios subsuperficiais se alongam devido aos carregamentos cíclicos e coalescem em trincas mais longas e quase paralelas à direção de deslizamento. Quando estas trincas se propagam para a superfície, placas finas e longas se delaminam produzindo partículas de desgaste na forma de flocos. A espessura destas placas é controlada pela localização das trincas superficiais, que dependem do carregamento normal e tangencial na superfície (DASARI; YU; MAI, 2009).

Fadiga. A deformação superficial de modo repetido e cíclico leva a nucleação e propagação de trincas (DASARI; YU; MAI, 2009). Estas trincas podem se originar na porção subsuperficial do material, acontecendo o desgaste por fadiga em conjunto com a delaminação, explicada anteriormente, com destacamento de partículas maiores.

Transferência. Esse tipo de desgaste, um caso especial do desgaste por adesão, é caracterizado pela transferência de material entre os elementos do tribossistema. Pode ocorrer em sistemas polímero-polímero, polímero-cerâmica e polímero-metal. Enquanto nos dois últimos a transferência sempre se dá do polímero para o contra-corpo, as transferências entre polímeros são mais complexas, sendo difícil determinar qual polímero atua como doador e qual atua como receptor do material transferido. A adesão entre os materiais, junto ao cisalhamento subsuperficial promovido pelo deslizamento, são os fatores que

propiciam a ocorrência do desgaste por transferência. Há diferentes mecanismos de adesão propostos, como forças eletrostáticas de Coulomb, forças de van der Waals e ligações de origem química. Vários parâmetros influenciam a formação dos filmes e sua influência nos processos de desgaste e atrito. Pode-se citar as condições de deslizamento como força normal, velocidade, atmosfera e temperatura; a estrutura polimérica em relação a sua flexibilidade de cadeia, ligações laterais, cristalinidade, rugosidade superficial, reatividade química da superfície e presença de enchimentos; espessura e estabilidade do filme de transferência; a coesão entre as camadas do filme; e a força de adesão entre o filme e o contra-corpo (DASARI; YU; MAI, 2009).

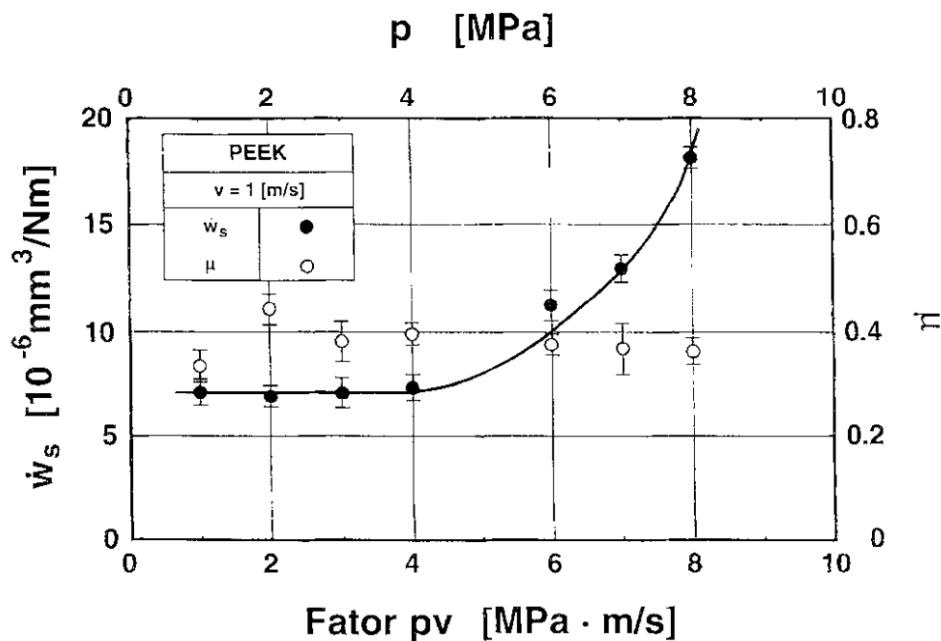
Outros. Outras formas de desgaste são indicadas por Dasari, Yu e Mai (2009). Elas são menos comuns e incluem reações químicas, fretting e erosão. Reações químicas em polímeros podem se dar por oxidação, hidrólise e dissolução, por exemplo. Estas reações podem levar a quebra das macromoléculas e diminuição do peso molecular. Fretting ocorre entre superfícies que oscilam com pequena amplitude e altas frequências. As partículas de desgaste, se presas na interface, podem levar ao aumento da pressão de contato e conseqüentemente a um travamento. Por outro lado, se as partículas de desgaste conseguem escapar do contato, pode levar a uma perda de ajuste do acoplamento e conseqüente aumento nas vibrações. Erosão é causada por gases e líquidos, carregando ou não partículas sólidas.

Uma variável de grande importância para o estudo do desgaste em polímeros é a condição PV. Ele é obtido pela multiplicação da pressão aparente de contato e a velocidade de deslizamento, fornecendo uma relação quantitativa da severidade do contato. Como os materiais poliméricos possuem, em geral, baixa condutividade térmica, as temperaturas no contato estão muito suscetíveis à estes dois fatores, pressão e velocidade, de forma que o produto entre eles encontra uma boa relação com as temperaturas médias de contato. Muitas vezes se estabelecem limites PV acima dos quais o polímero ou composto deteriora sua resistência e assume taxas de desgaste consideradas severas. No gráfico da Figura 10, nota-se o aumento significativo na taxa de desgaste específica do poli(éter-éter-cetona) (PEEK) a partir de determinado valor de PV.

Segundo Bhushan (2013), alguns polímeros, como acetal, policarbonato e resina fenólica, exibem aumento no limite PV ao receberem adição de PTFE. Outros, ao receberem adição de grafite (como poliamida e poli-imida) não alteram seu limite PV. Por fim, alguns materiais de adição podem reduzir este limite, como é o caso da poliamida-imida com PTFE e grafite, evidenciando que nem sempre um material de adição atua como reforço em todas as características. Deve-se atentar, também, para os valores de temperatura máxima de operação, fator determinante no estabelecimento do limite PV para cada material.

Os diferentes mecanismos de desgaste explicados anteriormente podem ser identificados

Figura 10 – Taxas de desgaste específicas e coeficientes de atrito em função da condição PV e pressão aparente de contato



Fonte: Zhang, Lu e Friedrich (1997), traduzido pelo autor.

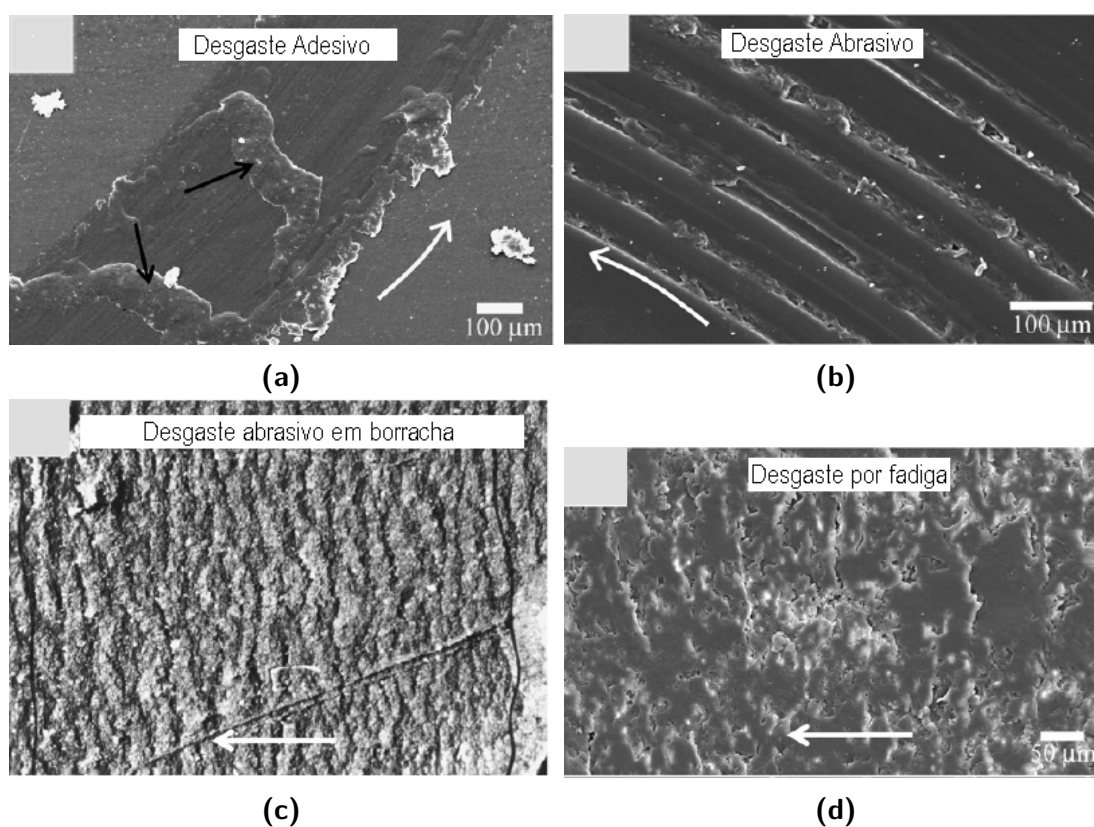
pela aparência da superfície de desgaste. A Figura 11 mostra diferentes superfícies com predominância de certos tipos de desgaste. Em (a), vemos o desgaste adesivo de polipropileno após deslizamento de esfera de nitreto de silício. As setas pretas indicam os fragmentos aderidos à superfície, segundo Dasari, Yu e Mai (2009). Essa adesão pode ocorrer após a transferência para o contra-corpo e re-deposição na superfície. Em (b) e (c), pode-se ver os riscos característicos do desgaste abrasivo. Nota-se que há grande diferença entre o desgaste abrasivo de um compósito de poliamida e argila (b), e de uma borracha (c). Em (d), vemos uma superfície de resina epóxi que sofreu desgaste por fadiga após deslizamento contra esfera de nitreto de silício.

Os estudos de mecanismos de desgaste para compósitos de PU, PANi e GNPs, especificamente, são escassos. Em relação à polianilina, poucos estudos de suas características tribológicas são realizados. Lin *et al.* (2021) realizaram a síntese in-situ de nanofibras de polianilina em matriz de poli-imida sobre um substrato de tecido de carbono, utilizando compatibilizante de poli(ácido âmico) para melhorar a adesão entre o tecido de carbono e a poli-imida. A inserção das nanofibras de polianilina melhorou as propriedades mecânicas e reduziu o desgaste devido ao inter-travamento mecânico promovido. No entanto, houve aumento no coeficiente de atrito.

As nanoplaquetas de grafite são muito estudadas como aditivos em lubrificantes (BERTOLINI *et al.*, 2020; LIÑEIRA DEL RÍO; LÓPEZ; FERNÁNDEZ, 2020; IBRAHIM *et al.*, 2020; YILDIRIM, 2020; BAG *et al.*, 2020; SINGH *et al.*, 2020), onde atuam como redutoras de

atrito e desgaste e como dissipadoras de calor; como aditivos em revestimentos poliméricos (CLAUSI *et al.*, 2020) e metálicos (VENTURI; PULSFORD; HUSSAIN, 2020; RANJAN *et al.*, 2020), onde atuam principalmente como dissipadoras de calor, mas também como redutoras de atrito e desgaste; como revestimento em substrato metálico (DERELIZADE *et al.*, 2020), atuando como lubrificante; e como material de adição em compósitos metálicos (CHAK; CHATTOPADHYAY, 2020), cerâmicos (ZHANG; YAMASHITA; KITA, 2020) e poliméricos (KAZEMI-KHASRAGH *et al.*, 2020; PUÉRTOLAS *et al.*, 2019; LAHIRI *et al.*, 2014). Nos compósitos metálicos, as GNPs atuam como redutoras do tamanho de grão da liga de alumínio, aumentando resistência mecânica e dureza e, também, reduzindo o coeficiente de atrito por ação lubrificante e aumentando a resistência ao desgaste. Em cerâmicas, foi reportado que a redução de atrito por adição de GNPs não é significativa, havendo por vezes aumento do coeficiente de atrito por conta do aumento da adesão no contato. No entanto, há redução no desgaste por conta da formação de tribo-filmes. Nos compósitos poliméricos, por outro lado, as GNPs atuam reduzindo atrito e desgaste, nas matrizes de UHMWPE, PEEK e epóxi. O compósito de PEEK e GNPs apresentou mecanismos de desgaste adesivo e abrasivo, em deslizamento de esfera-sobre-plano com lubrificação com água deionizada. No compósito de UHMWPE, a nanotribologia foi avaliada, demonstrando que mesmo nesta escala a adição de GNPs reduz o desgaste. Por fim, no compósito de matriz epoxídica, que também teve adição de montmorillonita, foi constatada redução do atrito e do desgaste. Foram observados os mecanismos de transferência de filme, bem como o desgaste abrasivo a três corpos pela ação das partículas de desgaste, e a presença trincas superficiais. Além disso, as ondas na superfície de desgaste sugerem também mecanismos de adesão.

Figura 11 – Aparência típica das superfícies de desgaste. a) Desgaste adesivo; b) Desgaste abrasivo; c) Desgaste abrasivo em borracha; d) Desgaste por fadiga. Setas brancas sinalizam a direção de deslizamento.

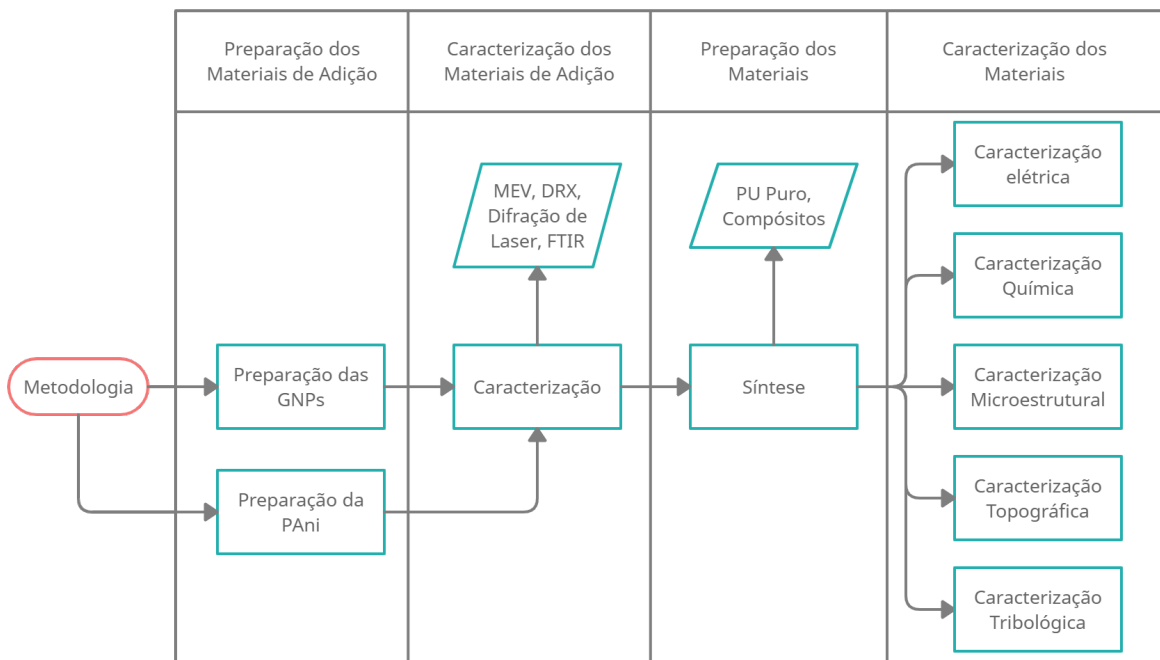


Fonte: Dasari, Yu e Mai (2009), traduzido pelo autor.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os métodos utilizados neste trabalho foram esquematizados na Figura 12. Iniciou-se pela preparação dos materiais de adição: nanoplaquetas de grafite e polianilina. As nanoplaquetas de grafite foram obtidas pelo método de esfoliação por ultrassom do grafite expandido visando a obtenção de partículas de elevada razão de aspecto que sejam capazes de promover a percolação elétrica em baixas concentrações. A polianilina foi sintetizada quimicamente e dopada com DBSA, visando a obtenção de compósitos dúcteis e condutores, e preparada por moagem em moinho de bolas para redução do tamanho de partícula. Estes materiais foram caracterizados, utilizando MEV, DRX, granulometria por difração de laser e FTIR. Depois, foi feita a síntese do PU puro e dos compósitos e blendas contendo diferentes frações de GNPs e PANi, seguindo um planejamento centroide-simplex com três pontos adicionais. Por fim, os materiais foram submetidos às caracterizações elétrica, química, microestrutural, topográfica e tribológica. Nas próximas seções estas etapas são discutidas com maior profundidade.

Figura 12 – Fluxograma das atividades realizadas neste trabalho segundo a metodologia proposta.



Fonte: o autor.

3.1 PREPARAÇÃO DAS NANOPLAQUETAS DE GRAFITE

Grafite expansível intercalado (GIC) foi fornecido pela empresa Nacional de Grafite LTDA, na forma de flocos de tamanho superior a 200# (75 μm). A denominação comercial deste

material é Grafexp 95200-110. Foi feita a expansão do GIC em forno mufla, com temperatura de 1000 °C por três minutos em cadinho de alumina. Testes preliminares determinaram que a morfologia final do grafite expandido é independente da temperatura usada, desde que esta seja superior a 500 °C.

Cerca de 100 mL do grafite expandido obtido foi então misturado a um volume de 50 mL de acetona e levado à cuba ultrassônica, sendo submetido a duas horas de esfoliação a 40 kHz e 55 W (RMS), com agitação manual em intervalos de cerca de 10 minutos para liberação dos gases desprendidos. Em seguida, a mistura foi filtrada e a parte sólida foi seca em ar quente, a cerca de 60 °C por 30 minutos, até a total evaporação da acetona residual. Essa etapa foi repetida para gerar algumas bateladas de nanopartículas, em quantidade suficiente para confeccionar todas as amostras necessárias, em seguida sendo misturadas e homogeneizadas entre si.

3.2 PREPARAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE POLIANILINA

A polianilina foi sintetizada quimicamente segundo procedimento descrito na patente requerida N.º BR102012005950-9, conforme descrita por Santos *et al.* (2012). Em resumo, foi feita a síntese em meio aquoso conforme o seguinte procedimento. Inicialmente, o DBSA (10,8 g) foi adicionado a 300 mL de água e 0,1 g de melamina. A mistura foi homogeneizada sob agitação mecânica constante por 15 minutos, em temperatura ambiente. Em seguida, a anilina previamente destilada (3,0 mL) foi adicionada, gota a gota, mantendo agitação constante por mais 2 horas. A dispersão anilina-DBSA foi resfriada até 0 °C e a solução do agente oxidante, persulfato de amônio (7,5 g), dissolvido em 25 mL de água, foi adicionada gota a gota para iniciar a polimerização, com agitação constante por 5 horas. Ao final da síntese, adicionou-se 250 mL de metanol para precipitação do polímero, o qual foi filtrado em funil de Büchner, sob vácuo, lavando-se com uma mistura de água e metanol na razão de 1:1 (500 mL). Depois, o filtrado foi lavado com água em abundância até que se tornasse incolor e sem acidez, com pH em torno de 7. Para a desdopagem, foi misturada à PANi-DBSA uma solução aquosa de hidróxido de amônio (0,1 mol L⁻¹), sob agitação por 16 horas. Em seguida, o polímero foi filtrado, lavado e seco sob vácuo a 60 °C por 24 horas.

Após a síntese e secagem, a polianilina foi pré-moída em gral e pistilo, manualmente, até se tornar um pó fino. Este pó foi levado para moagem em moinho de bolas já desenvolvido e testado pela equipe do Laboratório de Superfícies e Contato (LASC) (PINHEIRO; VALENTE; da SILVA, 2020). A moagem se deu por 8 horas com esferas de diâmetro 8 mm e mais 8 horas com esferas de diâmetro 3 mm.

Os tempos de moagem foram validados com a moagem de pó de baquelite, cujos resultados indicaram a diminuição de 291,6 µm para 59,11 µm de diâmetro médio. Essa redução de quase cinco vezes confirmou a eficácia do moinho desenvolvido (PINHEIRO; VALENTE; da SILVA, 2020).

O moinho consiste em uma câmara cilíndrica de PVC, denominada vaso, com comprimento e diâmetro internos de 100 mm. O vaso tem cerca de 30% de seu volume ocupado por esferas de aço cromo, considerando que as esferas se dispõem com fator de empacotamento de 68%, e 50 a 60% do volume dos espaços intersticiais das esferas é preenchido com o material a ser moído. Este volume foi calculado com base na densidade estimada da PAni de $1,4 \text{ g cm}^{-3}$. A velocidade crítica, calculada com a Eq. (3.1), é de 135 a 139 rpm e corresponde à velocidade em que as esferas são centrifugadas. Na Equação (3.1), g é a aceleração da gravidade em (m/s^2), ϕ_m é o diâmetro interno do moinho em (m) e ϕ_e é o diâmetro das esferas em (m). A Tabela 7 mostra os valores utilizados para calcular a velocidade crítica do moinho.

$$V_{crit}[\text{RPM}] = \frac{60}{2\pi} \sqrt{\frac{2g}{(\phi_m - \phi_e)}} \quad (3.1)$$

Tabela 7 – Entradas e saídas da Eq. (3.1)

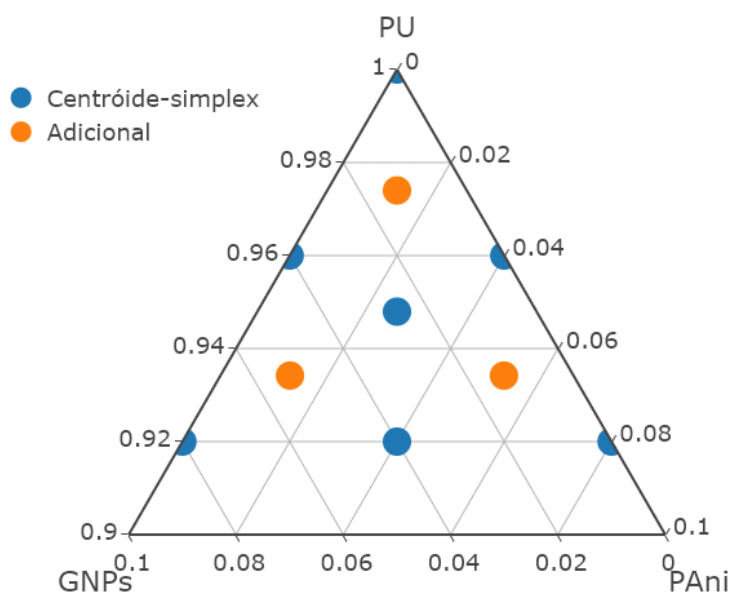
π	ϕ_m	ϕ_e	g	V_{crit}	$0,85V_{crit}$
3,14	0,1	0,008	9,81	139,5	118,5
3,14	0,1	0,003	9,81	135,8	115,4

Fonte: o autor.

Utilizou-se velocidade de 115 rpm, referente a 85% da menor velocidade crítica, baseada nas recomendações de Beraldo (1987) e em testes preliminares do moinho.

3.3 SÍNTESE DO POLIURETANO E DOS COMPÓSITOS E BLENDS

Seguiu-se um planejamento centroide-simplex, mostrado na Figura 13, para determinar as composições dos polímeros, compósitos e blends a serem sintetizados. O PU puro foi sintetizado conforme as instruções do fabricante Sika-Axson. O material utilizado foi a resina de vazamento (*casting*) Axson F160. Foram utilizadas frações mássicas iguais dos componentes A (Poliol) e B (Isocianato baseado em difenilmetano diisocianato (MDI), segundo informações do fabricante). Estes componentes já possuem, além dos monômeros, todos os catalisadores, aditivos e modificadores necessários para obter um poliuretano de vazamento rápido. A mistura foi agitada manualmente com uma haste descartável durante 30 segundos e vazada em moldes abertos de silicone. Compósitos e blends de matriz do mesmo poliuretano comercial foram obtidos com teores de 0 a 20% de partículas, sendo elas nanoplaquetas de grafite ou pó de polianilina obtidas de acordo com a descrição nas Seções 3.1 e 3.2. Foram utilizadas frações mássicas iguais dos componentes A (Poliol) e B (Isocianato), cada uma delas misturadas à uma fração correspondente de GNPs, PAni ou ambos, seguindo o planejamento da Tabela 8. Estas pré-misturas do componente A com partículas, e componente B com partículas, serão denominadas A_p e B_p na sequência.

Figura 13 – Planejamento de compósitos e blendas produzidos seguindo o modelo centroide-simplex com três pontos adicionais.

Fonte: o autor

Tabela 8 – Resumo dos compósitos e blendas obtidos.

Fração mássica de PU (%)	Fração mássica de GNP (%)	Fração mássica de PAni (%)	Denominação
100	0	0	PU puro
96	4	0	GP4
92	8	0	GP8
90	10	0	GP10
96	0	4	PP4
92	0	8	PP8
90	0	10	PP10
80	0	20	PP20
97,4	1,3	1,3	GPP11
94,8	2,6	2,6	GPP22
92	4	4	GPP44
96	5,3	1,3	GPP51
96	1,3	5,3	GPP15

Fonte: o autor.

As duas misturas, A_p e B_p , foram levadas ao ultrassom por 20 minutos para garantir a homogeneidade da dispersão das partículas. Depois, A_p e B_p foram misturadas e agitadas manualmente com uma haste descartável durante 30 segundos, e depois a mistura foi vazada em moldes abertos de silicone. Todas as amostras tiveram tempo de endurecimento de alguns minutos e cura completa em 72 horas em temperatura ambiente. Os corpos-de-prova são paralelepípedos retos de arestas 30 mm x 30 mm x 5 mm.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DIMENSIONAL DAS PARTÍCULAS

As partículas de grafite expansível (GIC), de grafite expandido, nanoplaquetas de grafite e os pós de polianilina, antes e após a moagem, foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), no equipamento Zeiss modelo EVO-MA15. Por serem condutoras, as partículas não foram metalizadas. As imagens foram obtidas pela equipe do Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) da UTFPR. A distribuição dimensional das partículas foi medida com granulômetro de difração de laser, Microtrac S3500, com célula de amostra de via seca e alimentador TurboTrac. Foram utilizadas as configurações padrão do *software* para partícula irregular e totalmente absorvente, em todas as medições. O relatório estatístico foi gerado pelo *software* Microtrac FLEX versão 11.1.0.4.

A espessura das nanoplaquetas de grafeno foi estimada através do método de determinação de tamanho de grão cristalino por DRX, por meio da equação de Debye-Scherrer, Eq. (3.2). Considerando que uma nanoplaqueta é constituída de um único cristal ao longo da direção perpendicular a sua superfície, o tamanho de domínio cristalino L obtido através da equação, para o pico referente a direção cristalográfica $C(002)$, está diretamente relacionado a sua espessura. O tamanho do domínio cristalino, neste caso, é a medida de comprimento no sentido perpendicular ao plano cristalino. Na Equação, K depende da geometria do grão cristalino, sendo $K = 1$ convencionalmente utilizado para o grafite (IWASHITA, 2016); λ é o comprimento de onda do raio-x utilizado, no caso de um pico não diferenciável entre $Cu_{K\alpha}$ e $Cu_{K\beta}$, convencionou-se utilizar $\lambda_m = 0,1541838$ nm; θ é o ângulo de Bragg em radianos; e β é a largura em meia altura (FWHM, *full width at half maximum*) do pico, também em radianos. Os valores utilizados foram tabelados na Tabela 9. Para determinar β , é feito um ajuste de curva ao pico, geralmente uma curva gaussiana, ou encontra-se geometricamente a largura no ponto médio da altura do pico.

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3.2)$$

Tabela 9 – Entradas da Eq. (3.2)

K [-]	λ [nm]
1	0,1541838

Fonte: o autor.

Os parâmetros, usados no difratômetro de raios-X Shimadzu XRD-7000, foram: alvo de cobre; varredura contínua de 2 graus por minuto, com amostragem a cada 0,02 graus; e intervalo de 2θ de 10 a 40 graus.

3.5 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

Os materiais desenvolvidos foram fraturados e observados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). O procedimento consistiu no resfriamento em dióxido de carbono (CO₂) solidificado (gelo seco), que possui temperatura inferior a -78 °C. As amostras foram armazenadas junto ao gelo seco em uma câmara termicamente isolada durante 15 minutos, e posteriormente fraturadas com auxílio de uma lâmina. A superfície foi então preparada com recobrimento de ouro em equipamento metalizador a vácuo Leica EM ACE200. A subsequente observação em MEV foi feita no microscópio Zeiss EVO-MA15.

3.6 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

Os materiais utilizados neste trabalho foram caracterizados com uso de FTIR. O equipamento utilizado é um espectrômetro de infravermelhos com transformada de Fourier, Varian 640-IR. Este equipamento foi gentilmente disponibilizado pelo DAQBI da UTFPR para uso neste trabalho. Foi realizada a medida tipo *attenuated total reflection* (ATR), com cristal de seleneto de zinco (ZnSe) com ângulo de 45°, com média de 5 medições realizada pelo próprio equipamento. Os espectros gerados foram traduzidos em gráficos e a interpretação dos picos e vales foi realizada para determinação das bandas de transmissão e absorção. A presença de um pico de absorção indica a presença de um tipo de ligação, e a interpretação de qual ligação depende de vários fatores, como o material analisado, a região do pico e a presença de outros picos que indicam o mesmo tipo de ligação.

Adicionalmente, foi realizado um ensaio para determinação da resistência química, colocando corpos de prova dos materiais PU puro, GP8 e PP8 em acetona com 99,5% de pureza (P. A.) durante 24 horas. Com isso, foi analisado o inchamento dos corpos de prova, tanto do ponto de vista dimensional quanto mássico. As dimensões antes e após o período de absorção de acetona foram medidas com um paquímetro universal de resolução 0,05 mm, ao passo que a massa foi aferida com balança de resolução 0,001 g.

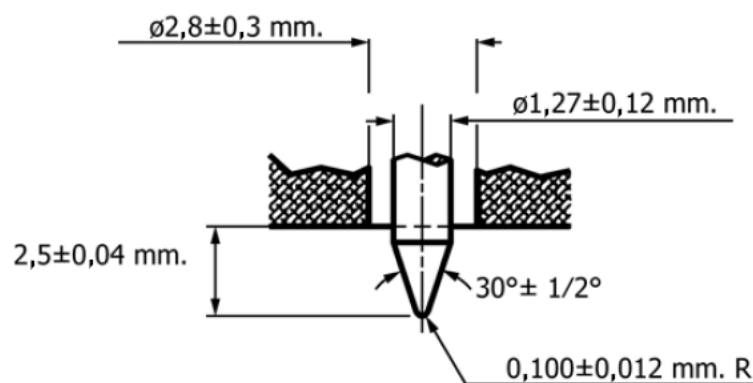
3.7 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

Ensaio de DSC e TGA foram realizados simultaneamente, no equipamento SDT Q-600 da TA Instruments. Os ensaios foram realizados pela Central de Análises - UTFPR Campus Pato Branco, e utilizaram atmosfera de nitrogênio com fluxo de 100 mL min⁻¹, taxa de aquecimento de 20 °C min⁻¹ e intervalo de temperatura de 30 °C (temperatura ambiente) a 900 °C, para os polímeros, blendas e compósitos, e até 1200 °C para os pós de grafite. As amostras foram de cerca de 3 mg, retiradas dos corpos de prova no caso do PU, dos compósitos e das blendas. Foi realizada a primeira derivada das curvas de TGA para obtenção das curvas de Termogravimetria derivada (DTG).

3.8 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

A dureza dos materiais foi obtida com durômetro Shore D portátil digital modelo MTK-1041 da MetroTokyo. Este dispositivo tem resolução de 0,5 Shore D e exatidão de 1 Shore D dentro da faixa entre 20 e 90 Shore D. O indentador Tipo D segue a norma ASTM D2240-15e1 (American Society for Testing and Materials, 2015), e é mostrado na Figura 14. O ensaio foi realizado manualmente e o valor foi registrado no momento que a base de apoio foi totalmente assentada. Foram realizadas seis medições por material.

Figura 14 – Representação do indentador Shore, tipo D utilizado para obter os valores de dureza dos materiais desenvolvidos.



Fonte: Adaptado de American Society for Testing and Materials (2015)

Um ensaio para avaliar a deformação viscosa dos materiais foi realizado no mesmo equipamento dos ensaios tribológicos, o tribômetro Bruker CETR-UMT, com célula de carga de 200 N e resolução de 10 mN. Foi aplicada uma deformação constante de 0,25 mm com uma esfera de aço cromo de 5 mm durante 30 minutos. Por efeito da viscoelasticidade e viscoplasticidade, a força normal apresenta um relaxamento ao longo do tempo, sendo este medido e comparado entre os diferentes materiais.

Com o objetivo de obter valores médios representativos, o ensaio foi realizado em duplicata para todos os materiais. A curva de força normal em função do tempo, registrando um alívio durante o período de 30 minutos, foi ajustada por regressão linear com o método de mínimos quadrados ordinários. Utilizou-se a Eq. (3.3) para obter os coeficientes a e b , que foram convertidos para os coeficientes F_0 e s através da Eq. (3.4). Estes coeficientes são representativos do fenômeno físico, sendo F_0 uma medida relacionada à resistência a penetração e s uma medida do relaxamento viscoelástico.

$$\ln F_N = a + b \cdot \ln T/T_0 \quad (\text{com } T_0 = 1 \text{ (s)}) \quad (3.3)$$

$$F_N = F_0 \cdot T^s \quad (\text{com } F_0 = e^a \text{ e } s = b) \quad (3.4)$$

3.9 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

Foi utilizado um potenciostato PalmSens EMStat3+, em conjunto com o *software* PSTrace5, em modo de cronoamperometria com tensão constante de 3V durante 10 segundos para aferição da corrente elétrica. Como se observou um comportamento capacitivo-resistivo, considerou-se a média da corrente nos últimos 8 segundos de ensaio para o cálculo da resistência elétrica. Cada ensaio foi repetido três vezes e foram tomados os valores médios. Os eletrodos foram pressionados contra faces planas opostas das amostras de polímero, blenda ou compósito, sendo assim determinado o valor de resistência (R), resistividade (ρ) e condutividade (σ) volumétricas utilizando as Eqs. (3.5), (3.6) e (3.7). Nelas, U representa a tensão elétrica [V]; i representa a corrente elétrica [A]; A_e representa a área da seção do eletrodo [m²]; e z representa a espessura do corpo-de-prova [m]. Os valores utilizados como entradas para os cálculos utilizando estas equações estão relacionados na Tabela 10.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3.5)$$

$$\rho = \frac{R \cdot A_e}{z} \quad (3.6)$$

$$R = \frac{U}{i} \quad (3.7)$$

Tabela 10 – Entradas das Eqs. (3.5), (3.6) e (3.7)

U [V]	A_e [m ²]	z [m]	Amostra
3	$7,785 \times 10^{-4}$	$\sim 5 \times 10^{-3}$	Materiais poliméricos
0,01	$7,785 \times 10^{-4}$	$\sim 5 \times 10^{-3}$	Grafite expandido prensado
0,001	$7,785 \times 10^{-4}$	$6,5 \times 10^{-4}$	PAni prensada

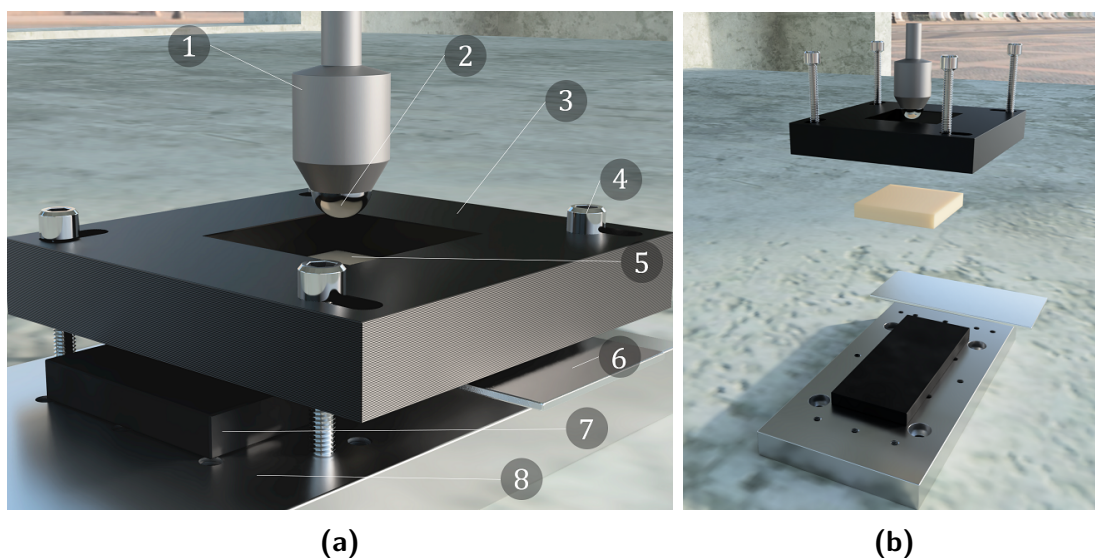
Fonte: o autor.

Foram medidas as condutividades dos materiais indicados na Tabela 8, além dos corpos-de-prova de polianilina pura e de grafite expandido. O pó de grafite expandido foi prensado a frio a 80 MPa em uma câmara cilíndrica com 30 mm de diâmetro, obtendo-se um corpo-de-prova com 0,65 mm de espessura. Da mesma forma, o pó de PAni foi prensado sob a mesma pressão para confeccionar um corpo-de-prova de diâmetro 30 mm e espessura 5 mm. Nestes materiais, por serem mais condutores, a tensão imposta foi de 10 mV e 100 mV, respectivamente para o grafite expandido e a polianilina. Isso foi necessário devido à limitação de corrente máxima do potenciostato utilizado.

3.10 CARACTERIZAÇÃO TRIBOLÓGICA

Os ensaios tribológicos foram realizados em tribômetro Bruker CETR-UMT, com célula de carga para aferição da força normal (F_N) e da força de atrito (F_X), com capacidade máxima de 20 N e resolução de 0,1 mN. Os ensaios foram do tipo esfera-contra-placa com movimento recíproco sem lubrificação. O contra-corpo escolhido foi esfera de aço cromo CR52100 de 4 mm de diâmetro. A dureza prevista para este material é entre 62 e 64 Rockwell C (HRC). As variáveis estudadas foram força normal, frequência (f) e fração mássica de GNPs ($GNP\%$) e PANi ($PAni\%$). A montagem do experimento foi planejada para a medição da corrente elétrica através do corpo e contra-corpo ao longo do ensaio, conforme o esquema da Figura 15. A lista de peças está relacionada na Tabela 11. Os eletrodos de referência e contra-eletródo do potenciostato foram ligados à peça 6 (eletrodo), enquanto o eletrodo de trabalho foi ligado à peça 1 (porta-esfera) e o eletrodo de terra foi ligado à estrutura do tribômetro. Deste modo, foi realizada a medida de corrente elétrica com a aplicação de potencial elétrico de 3 V entre o contra corpo e o eletrodo (6). Isso foi feito com o mesmo equipamento de medição de condutividade, o potenciostato PalmSens EMStat3+.

Figura 15 – Montagem (a) e vista explodida (b) do experimento no tribômetro.



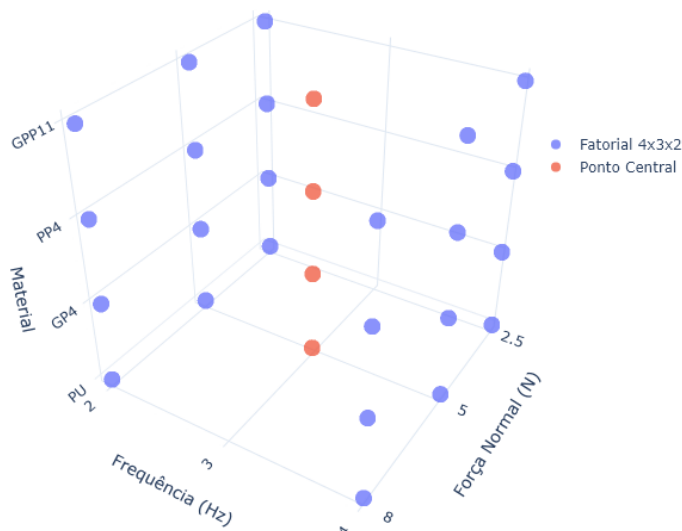
Fonte: o autor.

O planejamento de ensaios resumido está reunido na Tabela 12 e representado pela Figura 16, sendo que a ordem dos ensaios foi aleatorizada para evitar a influência de variáveis não controláveis. A ordem real dos experimentos está mostrada na coluna “Ordem” da Tabela 12, enquanto a coluna “Ensaio” indica a sequência do planejamento em ordem crescente de frequência. Para todos os ensaios, a distância total de deslizamento foi de 30 metros e o comprimento de *stroke* foi de 4,66 mm. Antes de cada ensaio, o contra-corpo foi limpo com algodão embebido em álcool isopropílico e inspecionado visualmente para garantir a ausência de qualquer contaminante.

Tabela 11 – Lista de peças para montagem do experimento tribológico.

Peça	Descrição	Quantidade	Observação
1	Porta-esfera	1	Para esfera de 4mm
2	Esfera	1	Contra-corpo
3	Fixador da amostra	1	Impressão 3D
4	Parafuso	4	9/64"
5	Corpo-de-Prova	16	4 CPs/material
6	Eletrodo	1	Alumínio
7	Isolante	1	Borracha Natural
8	Base	1	Módulo <i>reciprocating</i>

Fonte: o autor.

Figura 16 – Representação gráfica do planejamento de ensaios tribológicos.

Fonte: o autor.

Os ensaios seguiram um planejamento fatorial 4x3x2, com quatro níveis de fração mássica de GNPs, três níveis de força normal e dois níveis de frequência, todos com duas repetições. Além disso, foram realizados quatro ensaios em níveis centrais de força normal e frequência. Estes ensaios foram realizados com a finalidade de aumentar a máxima ordem possível da equação de regressão linear a ser ajustada. Estimou-se que a pressão máxima de contato, calculada utilizando a teoria Hertziana de contato (BHUSHAN, 2013), Eq. (3.8), foi de 57,7 MPa a 91,5 MPa. Estes valores são aproximações, uma vez que o contato possui características viscoelásticas e viscoplásticas, e foram utilizados valores de módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson aproximados. Estes valores estão reunidos na Tabela 13. Com isso, o fator PV foi calculado com base na máxima velocidade de deslizamento e está

Tabela 12 – Resumo do planejamento de ensaios tribológicos.

Material	Frequência (Hz)	Força Normal (N)	Ensaio	Ordem
PU puro	2	2,5	1, 2	10 / 13
PU puro	2	5,0	3, 4	5 / 16
PU puro	2	8,0	5, 6	9 / 14
PU puro	3	5,17	7 a 10	6/7/8/12
PU puro	4	2,5	11, 12	1 / 3
PU puro	4	5,0	13, 14	2 / 11
PU puro	4	8,0	15, 16	4 / 15
GP4	2	2,5	1, 2	13 / 4
GP4	2	5,0	3, 4	10 / 11
GP4	2	8,0	5, 6	1 / 8
GP4	3	5,17	7 a 10	2/5/6/7
GP4	4	2,5	11, 12	9 / 12
GP4	4	5,0	13, 14	3 / 16
GP4	4	8,0	15, 16	14 / 15
PP4	2	2,5	1	4
PP4	2	5,0	2	5
PP4	2	8,0	3	2
PP4	3	5,17	4, 5	1 / 7
PP4	4	2,5	6	8
PP4	4	5,0	7	3
PP4	4	8,0	8	6
GPP11	2	2,5	1, 2	13 / 14
GPP11	2	5,0	3, 4	4 / 11
GPP11	2	8,0	5, 6	1 / 16
GPP11	3	5,17	7 a 10	3/6/8/15
GPP11	4	2,5	11, 12	9 / 12
GPP11	4	5,0	13, 14	2 / 5
GPP11	4	8,0	15, 16	7 / 10

Fonte: o autor.

sendo mostrado na na Tabela 14.

$$p_{max} = \frac{3F_N}{2\pi a^2}; a = \sqrt[3]{\frac{3F_N (1 - \nu_1^2)/E_1 + (1 - \nu_2^2)/E_2}{8 (1/d_1 + 1/d_2)}} \quad (3.8)$$

Tabela 13 – Entradas utilizadas para as equações de contato Hertziano e respectivos resultados

F_N [N]	$E_{CR52100}$ [GPa]	E_{PU} [GPa]	$\nu_{CR52100}$ [-]	ν_{PU} [-]	$d_{CR52100}$ [mm]	d_{PU}	a [mm]	p_{max} (MPa)
2,5	210 ¹	1,289 ²	0,3 ¹	0,4 ³	4	∞	0,135	65,5
5	210 ¹	1,289 ²	0,3 ¹	0,4 ³	4	∞	0,170	82,5
5,13	210 ¹	1,289 ²	0,3 ¹	0,4 ³	4	∞	0,171	83,2
8	210 ¹	1,289 ²	0,3 ¹	0,4 ³	4	∞	0,198	96,5

Fonte: ¹ MatWeb LLC (2021); ² Dados do fabricante; ³ Firmino (2017).

Todos os corpos-de-prova foram lixados previamente até granulometria mesh #1500. A superfície preparada foi avaliada com rugosímetro Taylor-Hobson Surtronic S-100, utilizando *cut-off* de 2,5 μm , apresentando rugosidade Ra média de 0,20 μm e desvio padrão de 0,04 μm .

Tabela 14 – Fator PV_{max} para as diferentes condições de ensaios tribológicos

F_N [N]	p_{max} [MPa]	f [Hz]	V_{max} [mm/s]	PV_{max} [MPa m s ⁻¹]
2,5	65,5	2	59	3,8
5	82,5	2	59	4,8
8	96,5	2	59	5,6
5,13	83,2	3	88	7,3
2,5	65,5	4	117	7,6
5	82,5	4	117	9,6
8	96,5	4	117	11,3

Fonte: o autor.

Os resultados mais detalhados de rugosidade estão apresentados na Seção 4.3.6. O desgaste foi avaliado por meio da largura de desgaste, que foi aferida com o auxílio de microscopia óptica. Cada sulco foi medido em sua porção central e em cada uma das extremidades, em três micrografias que foram processadas digitalmente para determinar a largura média. A objetiva utilizada teve ampliação de 20x, resultando em uma ampliação total de 200x para aferição dos sulcos. O processamento digital da imagem foi realizado com *script* na linguagem Python e está disponível no Apêndice C. Adicionalmente, os sulcos foram aferidos com rugosímetro Taylor-Hobson Surtronic S-100, com medição única no centro de cada sulco para determinar o fator de abrasão e a profundidade máxima do risco.

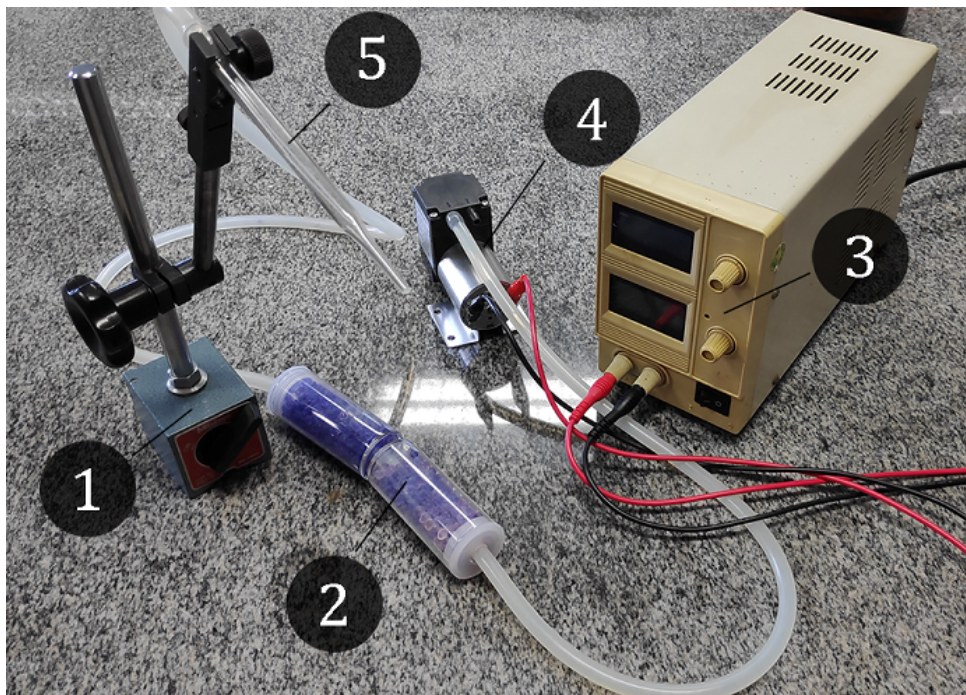
Foi realizado o controle de umidade na região do contato, por meio de um aparato desenvolvido para este fim (Figura 17). O aparato consiste em uma bomba peristáltica (4), acionada por uma fonte de tensão variável (3), que insufla ar através de mangueiras e uma coluna de sílica-gel (2) por uma ponta de pipeta (5) que direciona o fluxo de ar para a superfície do corpo-de-prova, com regulagem da posição através de uma base magnética (1). O fluxo aproximado de ar utilizado, aferido por rotâmetro, foi de 5,5 L/min.

A aferição da umidade e temperatura no entorno do contato foi feita com sensor HTU21D, ligado a um microcontrolador Arduino Uno (Figura 18). A calibração foi realizada utilizando atmosferas controladas com soluções aquosas de cloreto de sódio (NaCl), cloreto de potássio (KCl) e cloreto de magnésio (MgCl) conforme norma ASTM E104-20. Os dados foram lidos e armazenados em um computador através da ligação serial e *software* livre CoolTerm, com taxa de aquisição de 1 s⁻¹. O sistema de controle foi posicionado no fixador da amostra conforme é mostrado na Figura 19. Nela, observa-se o fixador da amostra (1), a amostra (2), o sensor fixado com fita adesiva isolante (3) e o microcontrolador, acoplado com um módulo de *display* (4).

O controle da umidade em torno do contato foi avaliado em relação aos resultados prévios desta pesquisa, apresentados na Qualificação. Esta comparação foi realizada no Apêndice B.

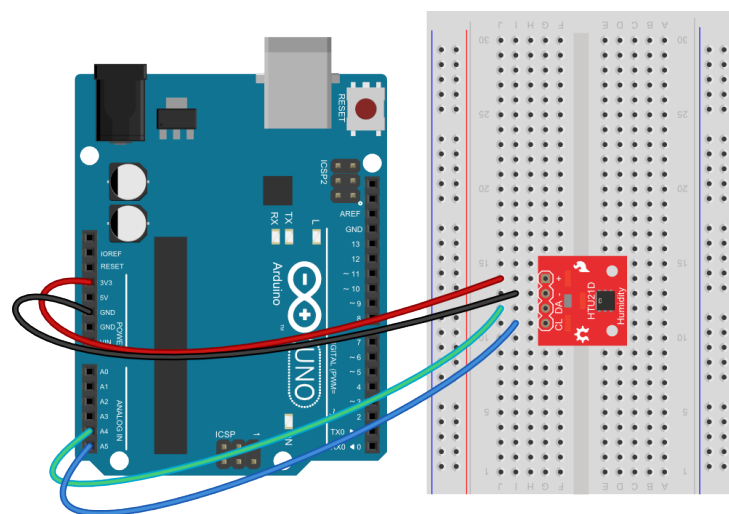
O coeficiente de atrito cinético foi dividido em duas regiões, o *running-in* ou amaciamento

Figura 17 – Aparato para insuflar ar seco sobre a região de contato



Fonte: o autor.

Figura 18 – Esquema de ligação do sensor HTU21D ao microcontrolador Arduino Uno.



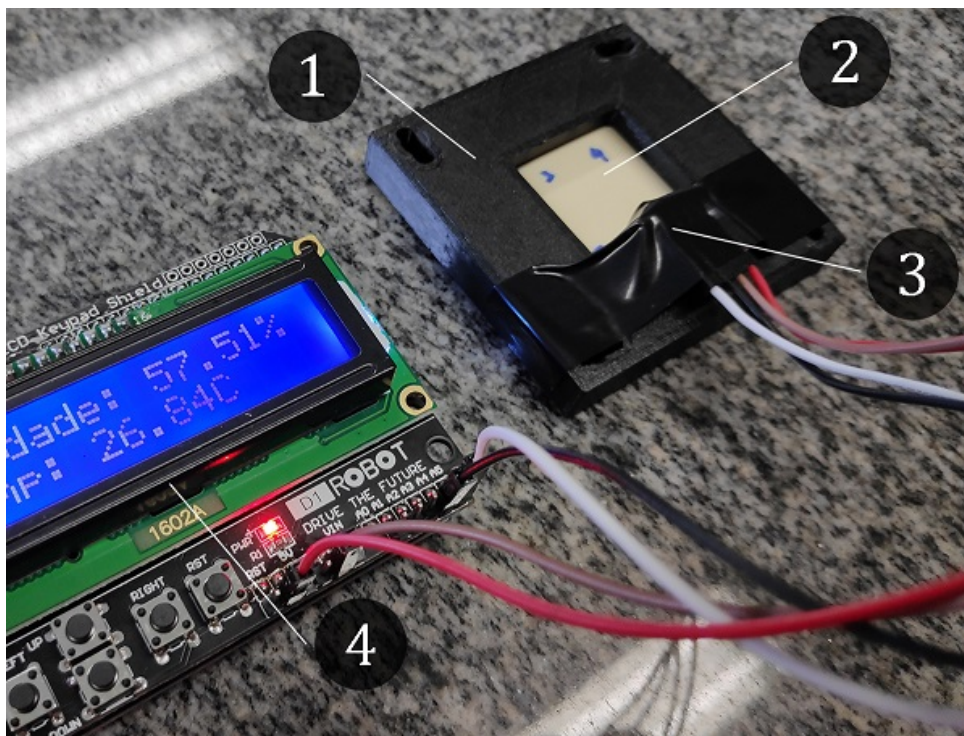
Made with Fritzing.org

Fonte: SparkFun Electronics (2021).

e o *steady-state* ou estado estacionário. Na primeira, há grandes flutuações do coeficiente de atrito, pois o tribossistema ainda se altera ao longo do tempo. Na segunda região, estas variações do tribossistema se estabilizam e o coeficiente de atrito permanece em um patamar. Foi considerado, para os ensaios deste trabalho, que o *steady-state* foi atingido para os últimos 7,5 m de deslizamento. Nesta região foram tomados os valores médios do coeficiente de atrito para os cálculos posteriores.

Além disso, os dados de coeficiente de atrito foram visualizados em gráficos chamados

Figura 19 – Posicionamento do sensor HTU21D do sistema de controle de umidade com microcontrolador Arduino Uno.



Fonte: o autor.

de triboscopia 3D. Neles, o eixo x representa a posição da esfera em relação à trilha de desgaste, o eixo y descreve o tempo e o eixo z apresenta o valor instantâneo do coeficiente de atrito cinético. Assim, é possível estudar o comportamento do coeficiente de atrito nas porções centrais do sulco, em que a velocidade é mais alta, e nas extremidades, onde a velocidade tende a zero, ao longo de toda a duração do ensaio.

Os resultados foram analisados estatisticamente com *scripts* desenvolvidos em linguagem Python, com auxílio dos módulos Numpy, Pandas e Scipy, enquanto os gráficos foram gerados com os módulos Plotly e Seaborn. Estes códigos-fonte são apresentados no Apêndice C. Foi realizada regressão linear com ajuste por mínimos quadrados ordinários e análise de variância seguindo o procedimento descrito por Barros Neto, Scarminio e Bruns (2010), tanto para o coeficiente de atrito quanto para a largura de desgaste. Esse procedimento buscou aproximar um modelo matemático que relacionasse as variáveis do processo, como a força normal, a frequência de oscilação e a composição dos materiais utilizados às respostas observadas, de coeficiente de atrito cinético e largura de desgaste. Este modelo não visa prever resultados fora da faixa estudada, mas é útil para melhor entender as variáveis de maior importância nos processos que regem o atrito e o desgaste nos materiais estudados.

As equações matriciais utilizadas para a solução do modelo foram obtidas de Barros Neto, Scarminio e Bruns (2010). Os coeficientes b do modelo são calculados com a Eq. (3.9),

enquanto a variância de cada coeficiente é calculada a partir da Eq. (3.10).

$$b = (\mathbf{X}^T \cdot \mathbf{X})^{-1} \cdot \mathbf{X}^T \cdot y \quad (3.9)$$

$$V(b) = (\mathbf{X}^T \cdot \mathbf{X})^{-1} \sigma_P^2 \quad (3.10)$$

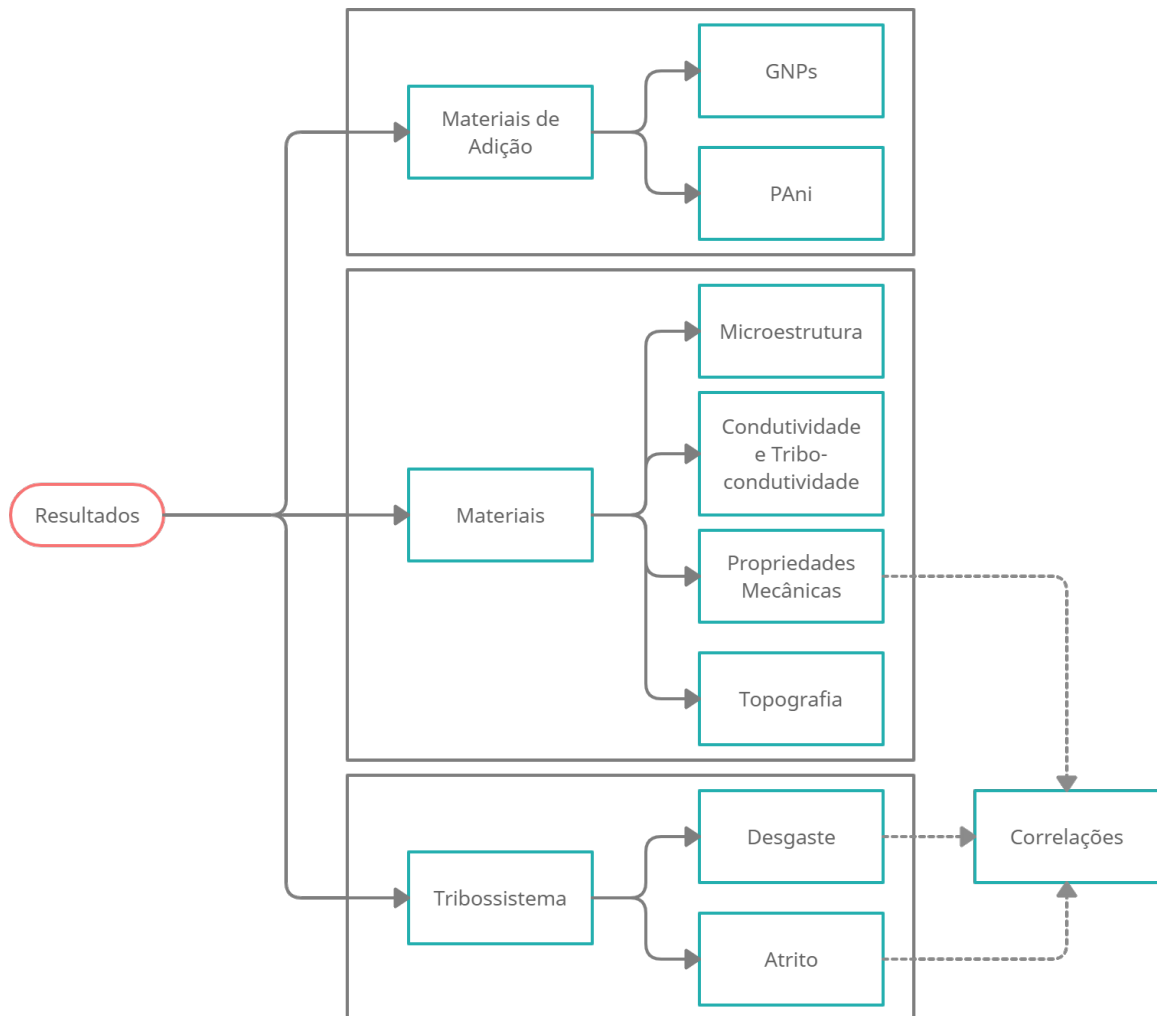
Onde \mathbf{X} é a matriz de parâmetros que, para o caso de um modelo que leva em consideração apenas força normal (F_N), frequência de oscilação (f) e a interação entre estas variáveis, é dada pela Eq. 3.11. O vetor \mathbf{y} é a coluna de respostas (largura de desgaste ou coeficiente de atrito), e σ_P é o desvio-padrão populacional, que foi estimado com base nas repetições dos ensaios. O processo de obtenção do modelo é iterativo. Quando um coeficiente b_i é menor que $1,96\sqrt{V(b_i)}$, é considerada a hipótese nula de que $b_i = 0$ e, portanto, o parâmetro i é retirado do modelo e todo o processo é recalculado com o novo conjunto de parâmetros.

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} 1 & F_N & f & F_N \cdot f \\ 1 & 2,5 & 2 & 5 \\ 1 & 2,5 & 4 & 10 \\ 1 & 5 & 2 & 10 \\ 1 & 5 & 4 & 20 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & 5,17 & 3 & 15,51 \\ 1 & 8 & 2 & 16 \\ 1 & 8 & 4 & 32 \end{bmatrix} \quad (3.11)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos serão apresentados de acordo com a estrutura proposta na Figura 20. Os resultados são divididos em três diferentes grupos. O primeiro, referente aos materiais de adição, estará detalhado nas Seções 4.1 e 4.2. O segundo, exposto na Seção 4.3, se refere aos polímeros, compósitos e blendas sintetizados com os materiais de adição em matriz de PU. Depois, os resultados do tribossistema (desgaste e atrito) são mostrados na Seção 4.4. Por fim, são traçadas correlações entre os resultados de atrito, desgaste e propriedades mecânicas na Seção 4.5.

Figura 20 – Fluxograma da estrutura de apresentação dos resultados.

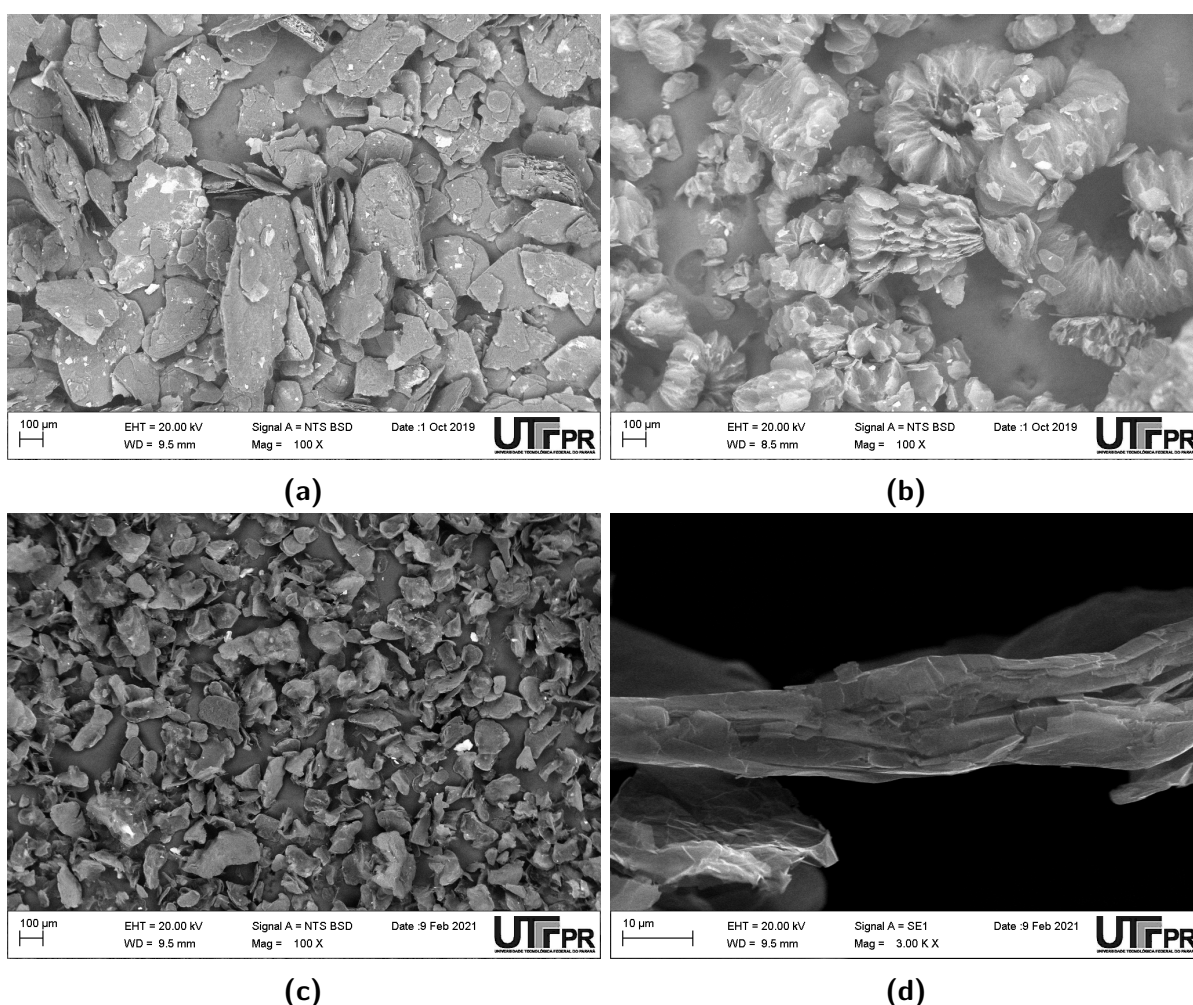


Fonte: o autor.

4.1 MORFOLOGIA E CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DAS PARTÍCULAS DE GRAFITE

As Figuras 21 e 22 mostram a morfologia dos diferentes estágios da produção das nanopartículas, desde o material em estado de fornecimento (21-a, GIC), o grafite expandido (21-b, EG) e o material resultante, as nanoplaquetas de grafite (21-c e 22, GNPs).

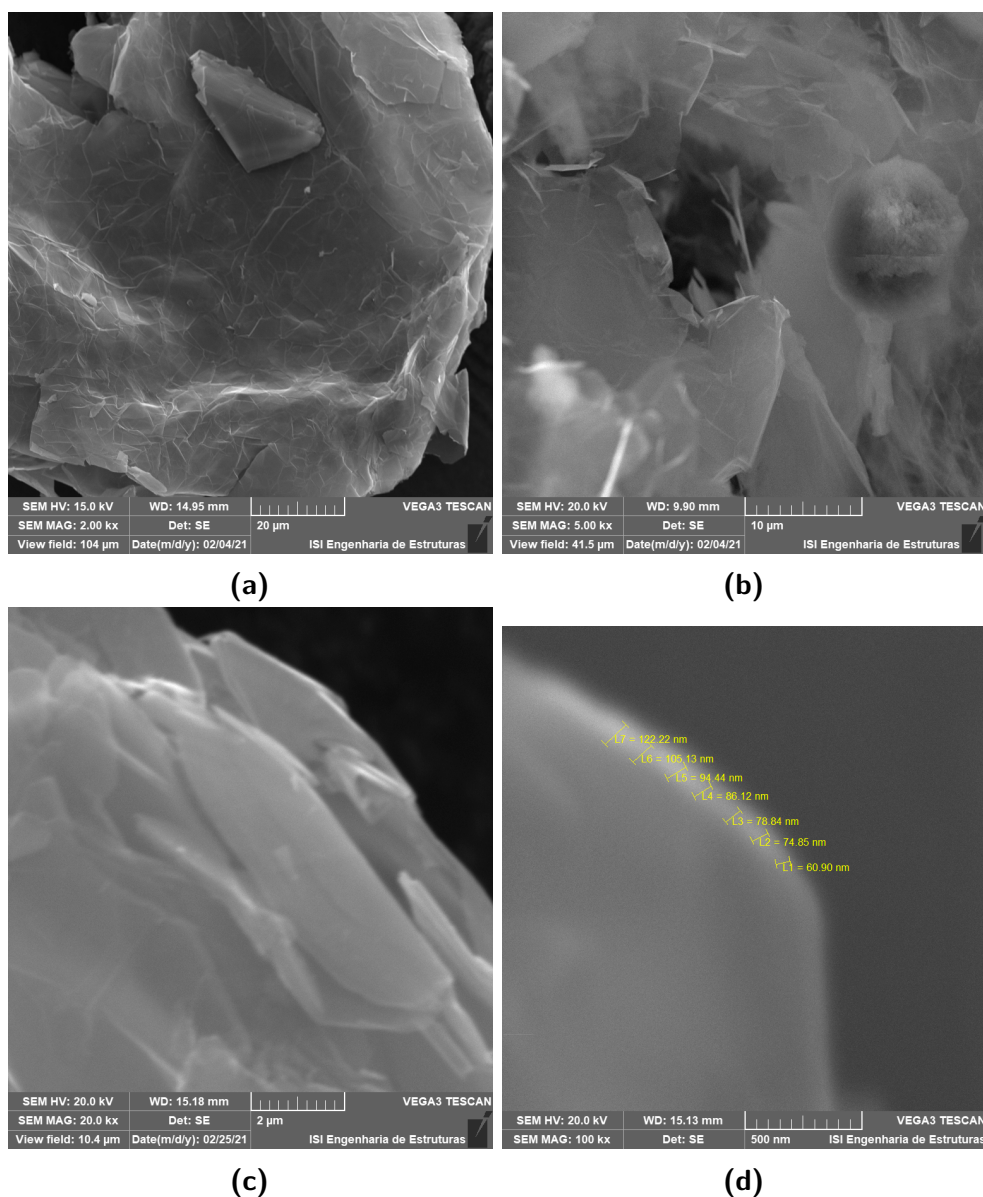
Figura 21 – Morfologia do grafite em diferentes etapas visto ao MEV. a) Grafexp 95200-110, composto intercalado de grafite (GIC), em estado de fornecimento; b) Após expansão térmica; c) Após expansão e esfoliação por ultrassom; d) O mesmo que (c), com maior ampliação em um conjunto de partículas vistas de topo.



Fonte: o autor.

O primeiro processo, de (a) para (b), consiste na expansão térmica do composto intercalado de grafite. Nesta etapa há expansão das partículas na direção perpendicular, gerando uma morfologia vermicular característica. O índice de expansão típico informado pelo fabricante é de 122 mL/g. O espaço entre as lâminas de grafeno é preenchido pelos gases que foram volatilizados durante o aquecimento em mufla. Durante a etapa seguinte, de (b) para (c), estas lâminas são separadas umas das outras por ultrassom, e os gases aprisionados são

Figura 22 – Morfologia das nanoplaquetas de grafite vistas ao MEV de alta resolução. a) Ampliação de 2000x; b) Ampliação de 5000x; c) Ampliação de 20000x; d) Ampliação de 100000x

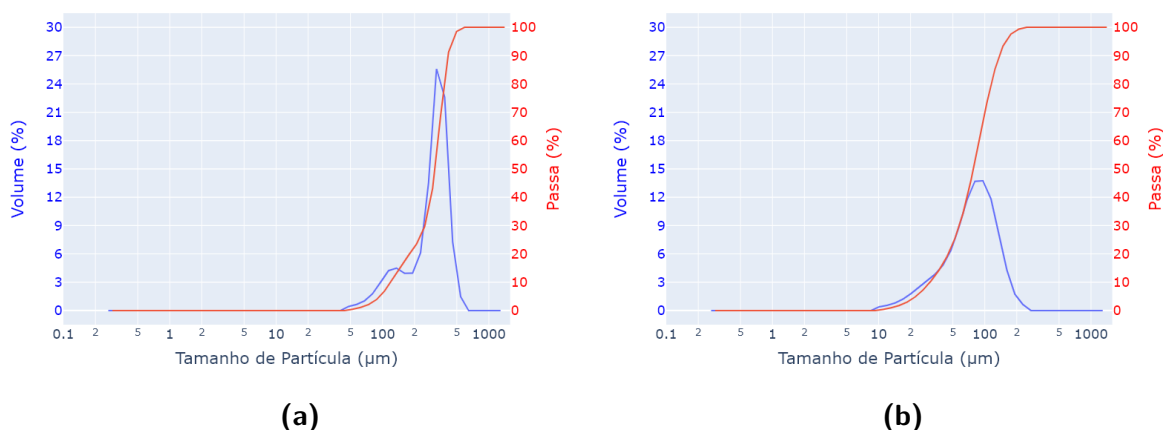


Fonte: o autor.

liberados, havendo assim uma redução de volume. Pode-se ver, pela Figura 21-d, que muitas nanoplaquetas se empilham de forma desorganizada, mostrando uma tendência de aglomeração. A resolução do microscópio eletrônico de varredura não permite mensurar a espessura individual das partículas, de modo que o que se vê são plaquetas empilhadas. O melhor método para visualizar a espessura é a microscopia eletrônica de transmissão, que requer um cuidadoso preparo da amostra a ser visualizada. No entanto, também é possível visualizar espessuras maiores que 50 nm ao microscópio eletrônico de varredura de alta resolução. Isso foi realizado na Figura 22-d, onde se pode ver que a espessura de borda de uma nanoplaqueta está na faixa de 60,9 a 122,22 nm. Esta medida confirma a possibilidade de obtenção de plaquetas de dimensão nanométrica, mas não foi possível, no escopo deste trabalho, realizar um conjunto

de medições suficiente para estimar uma espessura média e sua distribuição.

Figura 23 – Resultados de distribuição de tamanho de partícula para grafite expandido a 1000°C (a); e para nanoplaquetas de grafeno, após expansão a 1000°C e 2 horas de ultrassom (b).

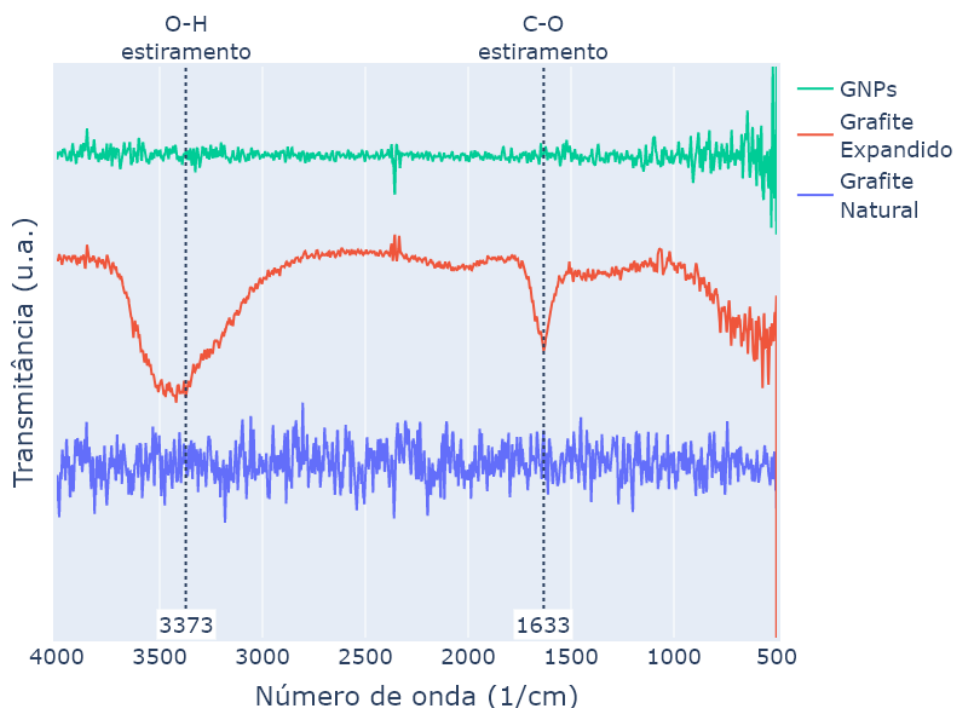


Fonte: o autor.

O tamanho de partícula, avaliado por análise de difração de laser (Figura 23), revelou que as partículas de grafite expandido apresentam diâmetro d_{50} de 321,2 μm . Isso quer dizer que, da amostra analisada, 50% do volume possui diâmetro inferior a 321,2 μm e 50% superior a esse valor. O diâmetro d_{50} , portanto, é uma medida de mediana da distribuição de tamanho de partículas. A distribuição se mostrou bimodal, com um pico em 109 μm (referente a 15,6% vol. das partículas) e outro em 328,4 μm (84,4% vol.). Depois do processo de esfoliação por ultrassom, a distribuição passou a ser mais próxima de uma distribuição normal, com pico único em 78,05 μm , média de 81,97 μm e $d_{50} = 78,05 \mu\text{m}$. Estes valores de diâmetro, em função da natureza do experimento, denotam uma média do diâmetro visto em todas as direções da seção da partícula. Ou seja, não há como saber a rotação da partícula quando atingida pelo feixe de laser, assim sendo impossível a avaliação da espessura da partícula separadamente do diâmetro da maior seção transversal. No entanto, estes valores podem ser usados em caráter comparativo com outras partículas de morfologia semelhante, e associados à visualização no MEV para obter uma clara compreensão da redução de tamanho promovida pela expansão e esfoliação do grafite.

O espectro de FTIR (Figura 24) realizado nas amostras de GIC, EG e GNPs, revelou que não há diferenças significativas na composição química das partículas durante o processo de expansão. O espectro do grafite natural, que não apresenta picos por não ser funcionalizado, foi adicionado para comparação entre um material puro e os materiais que foram utilizados neste trabalho. Foi encontrada uma região entre 2900 e 3750 cm^{-1} , apenas no grafite expandido, que corresponde a água adsorvida pelas partículas. Um pico em 1633 cm^{-1} , de estiramento de ligações C–O, também foi observado para EG. Isso indica algum grau de oxidação do grafite, ou na etapa de intercalação (realizada pela Nacional do Grafite Ltda) ou na expansão em mufla.

Figura 24 – Espectros de FTIR para grafite natural, grafite expandido e nanoplaquetas de grafite.



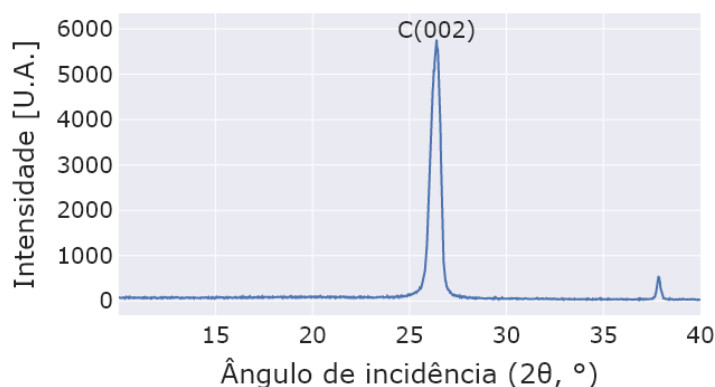
Fonte: o autor.

Estes picos estão de acordo com o encontrado por (BORAH; DHAKATE, 2016), que também encontram alguns picos na região de 400 a 800 cm^{-1} , de difícil visualização nos espectros deste trabalho. Com a esfoliação, estes grupos contendo oxigênio não são mais identificáveis no espectro, sugerindo que eles foram eliminados nas etapas de aplicação do ultrassom, filtragem e secagem. Deste modo, identifica-se que as GNPs tem estrutura química próxima ao grafite natural, sem funcionalização.

O padrão de difração de raios-X para as nanoplaquetas de grafite está representado na Figura 25. Deve-se lembrar das hipóteses elencadas na Seção 3.4, ou seja, considera-se que a espessura de uma nanoplaqueta esteja diretamente relacionada ao tamanho de domínio cristalino obtido pela Equação de Debye-Scherrer. Assim, pode-se estimar uma espessura média das nanoplaquetas baseada nesta hipótese.

Deste modo, obteve-se um valor de 15,06 nm com o método geométrico e 16,03 nm com o método de ajuste de curva gaussiana. Fica claro, neste caso, que os domínios cristalinos das nanoplaquetas de grafite são da ordem nanométrica. Se considerarmos que ao longo da direção cristalográfica $C[002]$, perpendicular ao plano $C(002)$ referente ao pico em 26° , há apenas um domínio cristalino, então o valor 15 a 16 nm corresponde a espessura da nanoplaqueta de grafite. Essa hipótese deve ser comprovada por outro método, como por microscopia eletrônica de transmissão, uma vez que podem haver múltiplos domínios cristalinos ao longo da espessura de cada partícula.

Figura 25 – Padrão de difração de raios-X para as nanoplaquetas de grafite utilizadas nos compósitos.



Fonte: o autor.

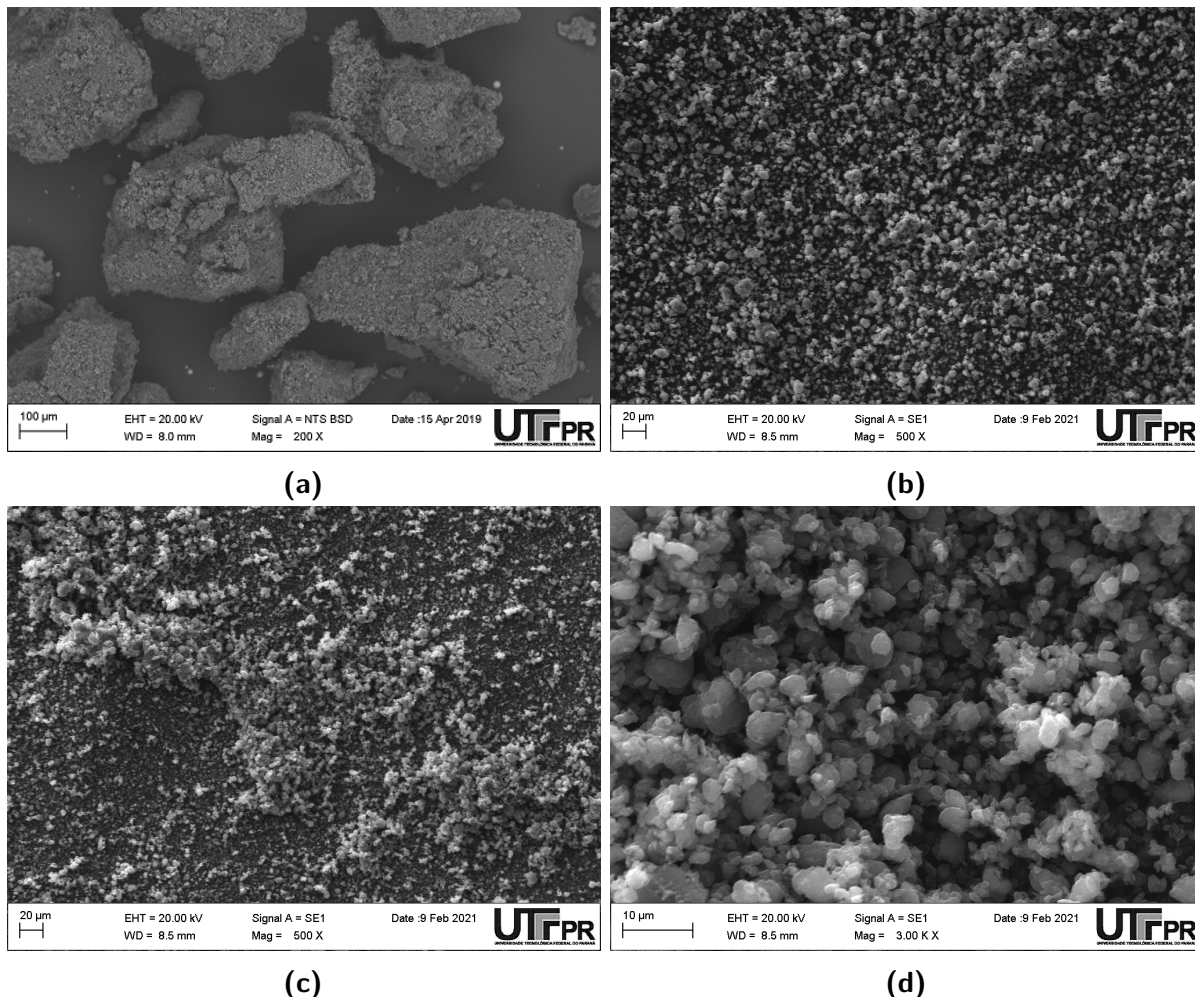
4.2 MORFOLOGIA E CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DAS PARTÍCULAS DE POLIANILINA

A Figura 26 representa a morfologia das partículas de PANi, mostrando seu estado após a moagem em gral e pistilo (a), e após moagem no moinho de bolas (b, c). Nota-se a clara diminuição do tamanho de partícula com a moagem, e observa-se uma tendência maior a aglomeração em (c), com menor tamanho de partícula. Essa redução foi quantificada por análise de difração de laser. Em (d), percebe-se a morfologia do polímero, um conjunto de nódulos arredondados. Essa morfologia é compatível com aquelas encontradas na literatura, vistas na Figura 6-d a 6-f (RATHNAYAKE *et al.*, 2017; XIANG *et al.*, 2010; PAN *et al.*, 2015).

Os resultados de difração de laser comprovam a acentuada redução no tamanho médio e na distribuição de tamanhos de partículas de polianilina. A Figura 27 reúne os gráficos de distribuição de tamanho de partícula para a PANi ao longo dos processos.

Inicialmente, sendo moída manualmente em gral e pistilo, a PANi apresentou diâmetro d_{50} igual a 180,5 μm . A distribuição é bastante inclinada para os tamanhos maiores, com uma longa cauda que se estende até tamanhos menores de 22 μm , valor este que corresponde ao limite superior do primeiro decil. Isso demonstra a heterogeneidade da moagem manual, um dos grandes problemas desta técnica. Ao realizar a moagem deste pó no moinho de bolas durante 8 horas com as esferas de 8 mm, observa-se que a distribuição muda de forma, assumindo uma característica mais simétrica em torno do diâmetro d_{50} de 9,96 μm . Nesta etapa, apenas 5% do volume de partículas possui tamanho superior a 51,97 μm . Por fim, ao realizar mais 8 horas de moagem com as esferas de 3 mm, foi obtida a terceira distribuição. Pode-se ver que a distribuição se torna bimodal, com um pico em 11,46 μm correspondente a 58,8% do volume das partículas e outro pico em 2,01 μm , que corresponde a uma parcela de 41,2% do volume das partículas. Este efeito provavelmente decorre da adesão das partículas às paredes do moinho, que foi observada nas etapas intermediárias do processo de moagem (Figura 28). Este processo, que ocorre gradativamente durante as 8 horas, acaba por excluir uma parte das

Figura 26 – MEV da PAni moída na sequência de operações. a) Gral e pistilo; b) Moinho de bolas durante 8 horas com esferas de 8 mm; c) Moinho de bolas durante 16 horas, sendo 8 h com esferas de 8 mm e 8 h com esferas de 3 mm; d) Detalhe da última, com aumento de 3000x.

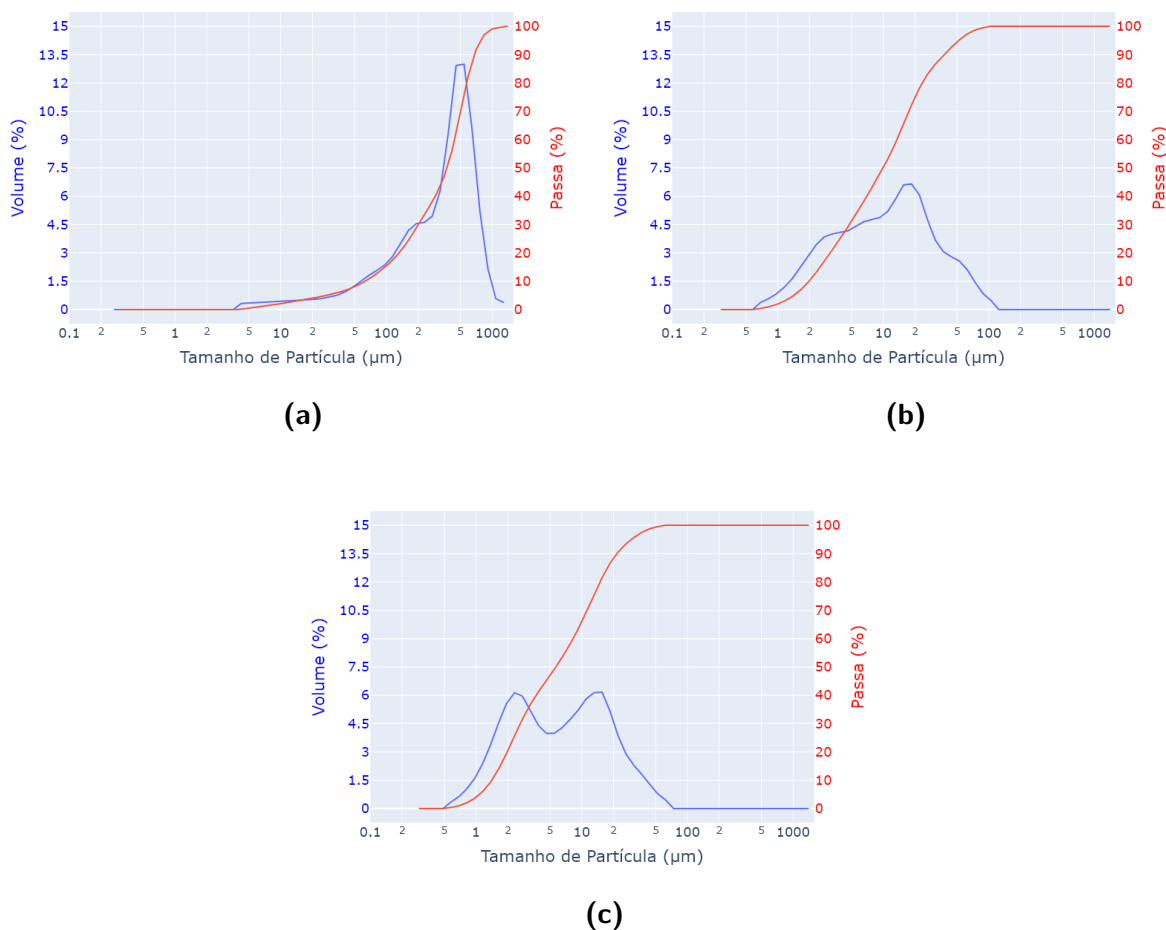


Fonte: o autor.

partículas do meio efetivo de moagem, uma vez que elas estão presas às paredes. Supõe-se, então, que a parcela aderida pertence à distribuição de maior tamanho, enquanto a parcela não aderida, que participou do processo de moagem por um tempo mais longo, pertence à parte da distribuição com menor tamanho de partícula.

Os resultados da análise química por FTIR podem ser vistos na Figura 29. Nos diversos espectros analisados, verificou-se naqueles contendo isocianato puro e isocianato misturado com a polianilina, a banda característica do grupo isocianato em 2248 cm^{-1} . Essa banda de absorção é proveniente do estiramento dos grupos $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ presentes nos isocianatos, que na polimerização tem a ligação dupla quebrada para formar as cadeias mais longas. Tendo em vista que os espectros verde e vermelho apresentados na Figura 29-a mantém elevado grau de semelhança, é possível deduzir que o conjunto isocianato-PAni não apresenta diferentes ligações, pelo menos em seus grupos funcionais característicos e responsáveis pela polimerização.

Figura 27 – Resultados de granulometria por difração de raios-X da PANi moída na sequência de operações. a) Gral e pistilo; b) Moinho de bolas por 8h com esferas de 8 mm; c) Moagem por 8h com esferas de 8 mm mais 8 h com esferas de 3 mm.



Fonte: o autor.

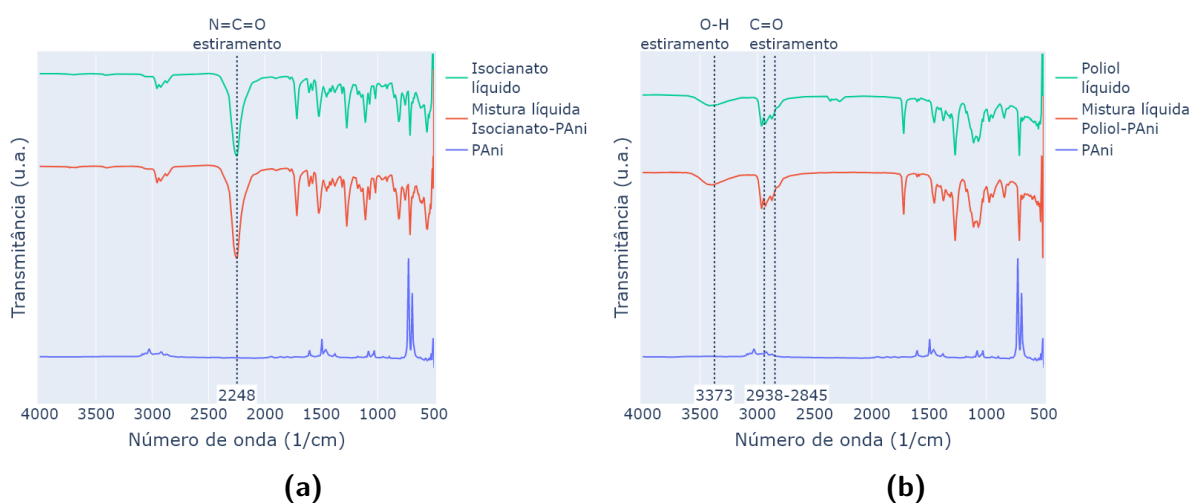
Da mesma forma como tratado na análise das curvas de isocianato, os espectros verde e vermelho da Figura 29-b também são bastante semelhantes. Isso demonstra que a PANi não interfere no poliol, visto que a banda característica correspondente ao grupamento hidroxila (O-H), que aparece em 3373 cm^{-1} , permanece inalterada. Nestes espectros também são notadas bandas características de grupamentos carbonila (C=O) entre 2938 cm^{-1} e 2845 cm^{-1} que podem ter origem na oxidação natural do poliol.

Figura 28 – Vaso do moinho de bolas após a moagem durante 8 horas de PANi com esferas de 8 mm, evidenciando a adesão de partículas às paredes.



Fonte: o autor

Figura 29 – Espectros de infravermelho para PANi, Polioli, Isocianato e suas misturas



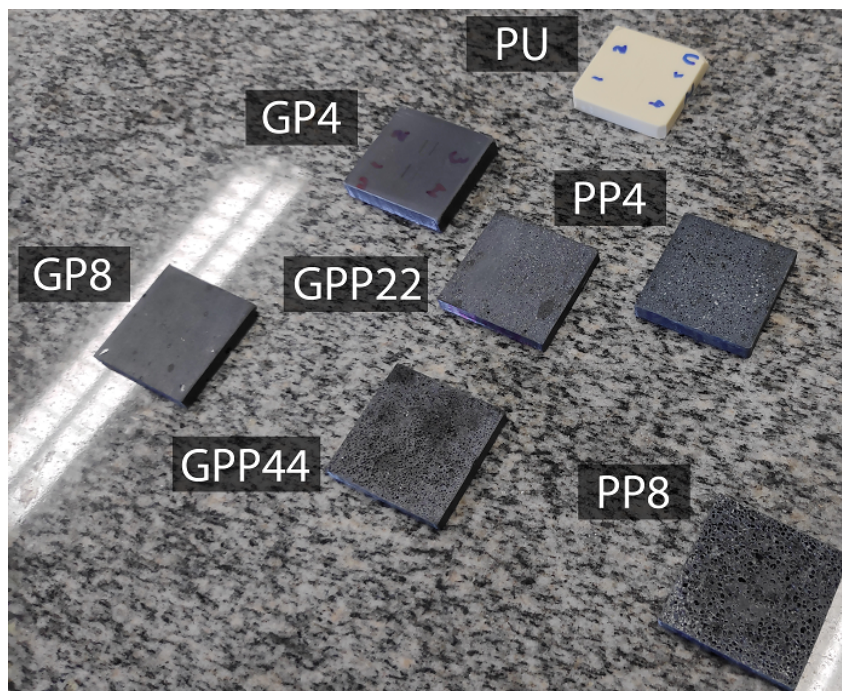
Fonte: o autor

4.3 COMPÓSITOS E BLENIDAS

Todos os compósitos e blendas relacionados na Tabela 8 foram obtidos. A aparência macroscópica de alguns destes compósitos e blendas pode ser vista na Figura 30. Foram omitidos os pontos adicionais do planejamento.

Percebe-se que as amostras que contêm polianilina apresentam uma estrutura porosa, de uma espuma rígida com células grandes e heterogêneas. Isso pode ter ocorrido devido à presença de hidrogênios ativos nas moléculas de polianilina, uma vez que as terminações de suas cadeias possuem NH_2 . O isocianato do PU reage com estas terminações e há formação

Figura 30 – Alguns compostos e blendas sintetizados



Fonte: o autor.

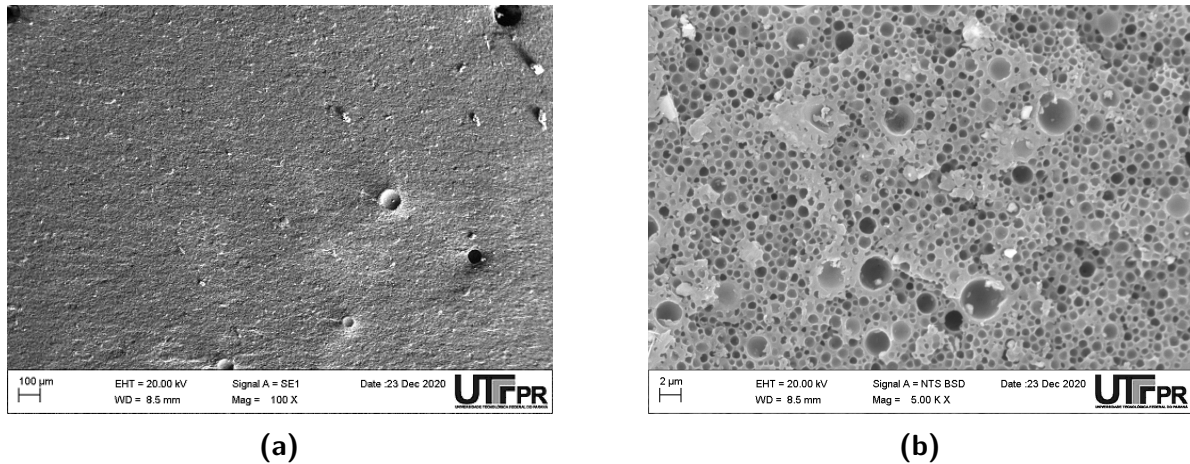
de gases que formam a espuma. Mesmo assim, decidiu-se realizar a análise elétrica, mecânica e tribológica destes materiais porosos, uma vez que suas propriedades não são conhecidas e poderiam demonstrar resultados melhores que o esperado. A porosidade não se apresentou, excepcionalmente, para o composto GPP11, que contém somente 1,3% de PANi. Neste caso, a quantidade de PANi não é suficiente para gerar uma quantidade visível de bolhas.

4.3.1 Microestruturas

As Figuras 31, 32 e 33 mostram a superfície de fratura criogênica obtida para os materiais com composições extremas no planejamento. Ou seja, PU puro, PU com 8% de GNPs e PU com 8% de PANi.

Nota-se na Figura 31-a que a superfície de fratura é bastante lisa, exceto por alguns pontos nos quais se observou alguns poros. Estas bolhas provavelmente foram inseridas durante a etapa de mistura entre os componentes Polioliol e Isocianato, mas não formam um grande número e nem possuem grandes dimensões. Sua origem também pode estar relacionada à presença de umidade dissolvida no polioliol, que é altamente higroscópico. Na Figura 31-b, no entanto, podemos ver que a microestrutura do poliuretano puro não é homogênea. Este material adquire uma estrutura microcelular, com vazios na ordem de 1 μm . Esta informação é muito interessante e não constava em nenhuma documentação do material. Segundo Vilar (2002), poliuretanos microcelulares são compostos de um isocianato do tipo MDI difuncional ou com modificação carbodiimida, o que vai ao encontro da informação dada pelo fornecedor sobre o componente isocianato. Além disso, Vilar (2002) ainda complementa que dimetilsiloxanos

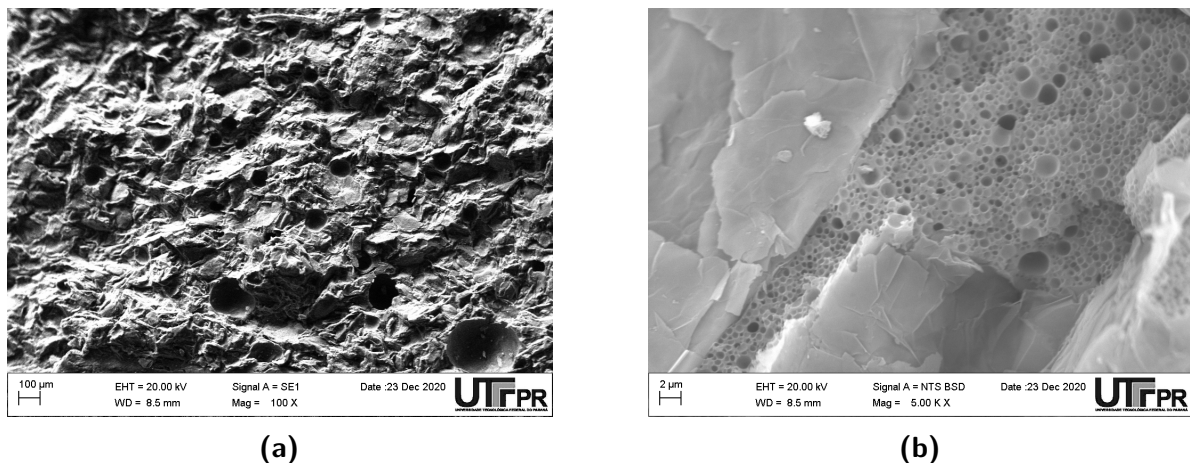
Figura 31 – Superfície de fratura criogênica da amostra de PU puro. a) Ampliação de 100x; b) Ampliação de 5000x



Fonte: o autor.

de cadeia curta são utilizados nestes materiais com frequência, para promover a nucleação e estabilização das pequenas bolhas que se formam para a geração da microespuma. Isso corrobora o resultado de espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (EDS), que mostrou pequenas quantidades de silício espalhadas no volume do material. Essa microestrutura tem a vantagem de ser menos densa, permitindo a fabricação de peças resistentes de menor peso.

Figura 32 – Superfície de fratura criogênica da amostra de GP8. a) Ampliação de 100x; b) Ampliação de 5000x

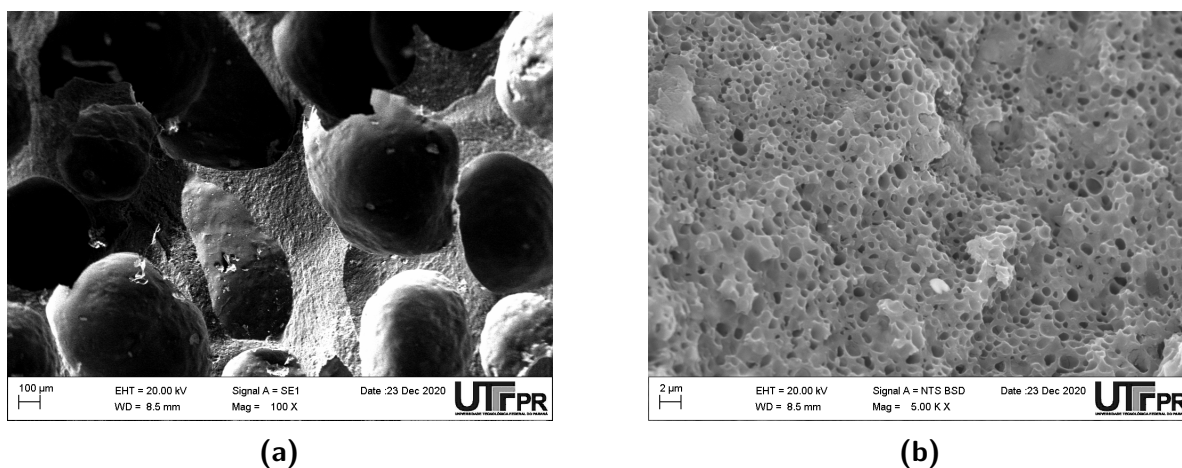


Fonte: o autor.

Na Figura 32-a, por outro lado, vemos uma superfície de fratura muito rugosa. Isso se deve à presença das nanoplaquetas de grafite, que fornecem um caminho preferencial para o cisalhamento na fratura frágil, na direção paralela aos seus planos de grafeno. Na Figura 32-b, pode-se ver que a superfície do grafite fica exposta. Isso quer dizer que a fratura ocorre preferencialmente dentro das plaquetas de grafite, devido a maior tenacidade da matriz de poliuretano. É possível ver, também, várias bolhas maiores que as observadas para o PU puro. Como a única diferença entre os materiais é a presença do grafite, supõe-se que este material

atua de modo a coalescer as bolhas menores e torná-las macroscópicas. Na blenda com 8% de PANi, as bolhas são ainda maiores. Na Figura 33-a, pode-se notar claramente a presença de bolhas quase milimétricas. Neste material, formou-se uma espuma rígida, provavelmente devido a interação das terminações NH_2 da PANi com o componente isocianato, conforme foi comentado anteriormente. Na Figura 33-b, percebe-se que no nível microscópico a estrutura é muito semelhante ao PU puro. Existe a presença de regiões mais fechadas, que provavelmente são partículas de PANi, mas não é possível distingui-las claramente da matriz. Isso indica que a interface entre as partículas e matriz possui boa adesão, corroborando o que foi visto na literatura.

Figura 33 – Superfície de fratura criogênica da amostra de PP8. a) Ampliação de 100x; b) Ampliação de 5000x



Fonte: o autor.

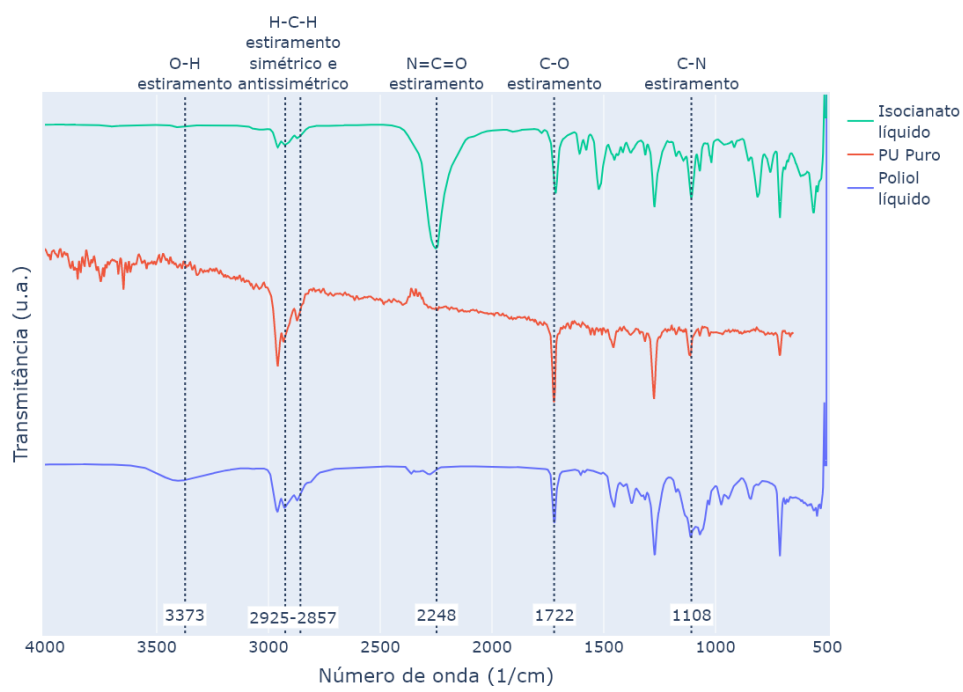
4.3.2 Análise FTIR

A Figura 34 mostra os espectros de FTIR obtidos para os materiais puros e suas misturas. Os espectros correspondentes às amostras de poliuretano puro (Figura 34-a) e poliuretano contendo GNP e PANi (Figura 34-b), mostram-se quase idênticos. Nestes espectros verifica-se o desvanecimento da banda característica da hidroxila do poliálcool em 3373 cm^{-1} e o desaparecimento da banda atribuída ao grupo isocianato, em 2248 cm^{-1} . Fatos esses já previstos, uma vez que para a polimerização ambos os grupos reagem para produzir o material polimérico.

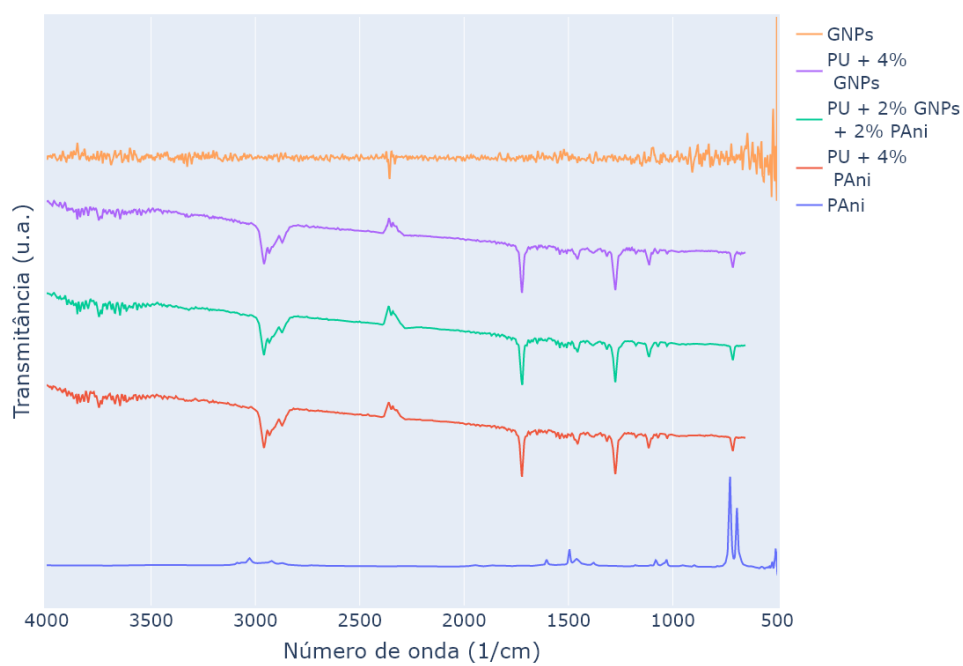
Os picos característicos do PU Puro encontram semelhança aos identificados por Ibrahim, Ahmad e Mohamed (2015). O pico de absorção em 1108 cm^{-1} , devido ao estiramento da ligação C–N está presente nos componentes poliálcool e isocianato e permanecem no polímero sintetizado. As bandas em 1722 cm^{-1} , características de ligações C=O presentes nos grupos uretano são, por sua vez, maiores no polímero sintetizado, indicando aumento na presença dessas ligações que se formam na polimerização. Por fim, os picos conjuntos na faixa de 2925 a 2857 cm^{-1} indicam vibrações simétricas e antissimétricas do grupo CH_2 .

Um detalhe a ser destacado refere-se ao fato das bandas particulares da polianilina não aparecerem nas diversas combinações com polioliol, isocianato e poliuretano. Atribui-se este resultado ao fato de haver uma pequena quantidade (4%) de PANi nas misturas, sendo então esta espécie pouco detectável em relação ao sinal dos outros componentes.

Figura 34 – Espectros FTIR para PU em (a) e GP4, PP4 e GPP22 em (b)



(a)



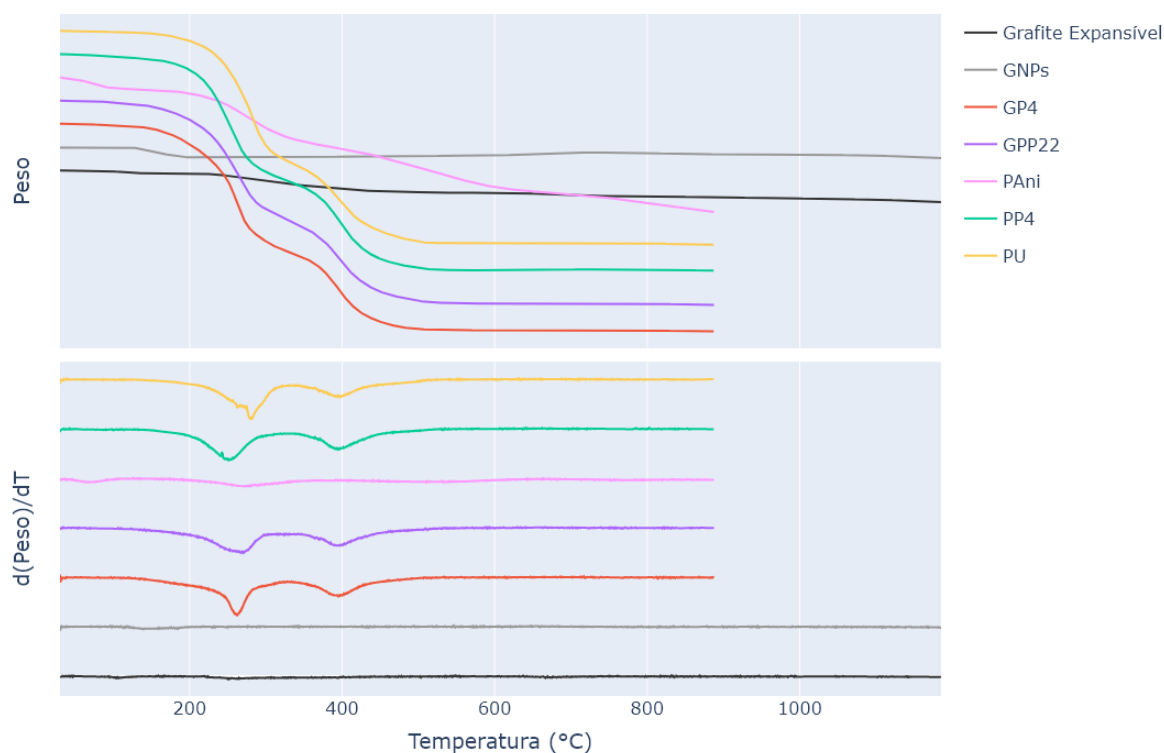
(b)

Fonte: o autor.

4.3.3 Análise DSC e TGA

As curvas de TGA estão reunidas na Figura 35, onde se pode ver a variação da massa em função da temperatura e também a primeira derivada desta variação. Nota-se que a temperatura de degradação do PU puro em que a massa decai mais rapidamente (ponto máximo na curva derivada) é de 280 °C. Depois, outro estágio de degradação ocorre em 397 °C. Esse mesmo comportamento, com duas temperaturas de degradação, ocorre para os compósitos e blendas. No entanto, a temperatura da primeira degradação destes materiais é reduzida em relação ao material puro. Adicionando 4% de PAni, há um decréscimo de 30 °C; quando se adiciona 4% de GNPs, por outro lado, a redução é de 19 °C; quando se analisa o compósito com 2,3% de cada material de adição, há a menor redução, de 10 °C, embora o pico tenha aspecto mais achatado, o que significa que a degradação ocorre numa mais larga faixa de temperaturas.

Figura 35 – Análise termogravimétrica para PU, PAni, Grafite expansível, GNPs, GP4, PP4 e GPP22.



Fonte: o autor.

Ao analisar as partículas de grafite, tanto o expansível quanto as GNPs, nota-se que a perda de massa nestes materiais é bastante moderada até 1200 °C. Há um decaimento de massa das GNPs que se inicia aos 130 °C e termina aos 180 °C, totalizando 4% de perda de massa. Para o grafite expansível, o primeiro decaimento inicia aos 90 °C até os 135 °C, com

apenas 1% de redução da massa. Depois, o grafite expansível inicia um novo decaimento a partir de cerca de 230 °C, que continua até 1200 °C, com um total de 14% de redução de massa. Como a atmosfera utilizada é de nitrogênio, essa perda de massa deve ser consequência da volatilização dos compostos intercalados, que expandem o grafite. Por outro lado, as GNPs tem uma recuperação de massa que se inicia lentamente em cerca de 250 °C e tem seu pico de velocidade em 650 °C. Essa recuperação deve ser proveniente de alguma reação do material com a atmosfera de N₂, gerando compostos nitrogenados sólidos.

Todos os materiais analisados apresentaram um resíduo ao final do experimento, seja a 900 °C para os polímeros, blendas e compósitos, ou 1200 °C para as partículas de grafite. Os valores percentuais desses resíduos em relação à massa inicial foram reunidos na Tabela 15. Nota-se que as partículas de grafite expansível volatilizaram 13,6% de sua massa inicial, enquanto as GNPs volatilizaram apenas 4,6%. Isso significa que no tratamento do grafite expansível a 1000 °C para geração de GNPs foi volatilizado cerca de 9% da massa total ou 66% da massa de voláteis do grafite expansível. Por outro lado, os polímeros, blendas e compósitos apresentaram um resíduo muito pequeno, na ordem de 7 a 16 %. Nota-se que a blenda teve o menor resíduo, enquanto os compósitos que possuem maior teor de grafite tiveram os maiores resíduos. Essa maior quantidade de resíduo corresponde ao grafite, que tem pequena redução de massa até a temperatura de 900 °C.

Tabela 15 – Resíduos dos materiais após análise de termogravimetria.

Material	Temperatura final (°C)	Resíduo (%)
GNPs	1200	95,4
Grafite expansível	1200	86,4
PAni	900	42,2
GPP44	900	15,5
GP8	900	14,9
GPP11	900	14,0
GPP22	900	12,2
GP4	900	10,8
PU Puro	900	8,1
PP4	900	7,0

Fonte: o autor.

As curvas de DSC para os materiais poliméricos estão reunidas na Figura 36, sendo que as curvas foram artificialmente separadas no eixo das ordenadas para facilitar a visualização. Nota-se que não há picos endotérmicos característicos da fusão ou amolecimento dos materiais até a temperatura de 280 °C em que inicia a degradação. Portanto, os materiais em questão não apresentam temperatura de fusão ou de amolecimento e são considerados termorrígidos. Para confirmar este resultado, foi realizado um teste de dissolução dos materiais em acetona. Ou seja, se o material apresentar ligações cruzadas, mesmo em pequena quantidade, ele não irá se dissolver, mas apenas apresentará um inchamento. Quanto menor este inchamento,

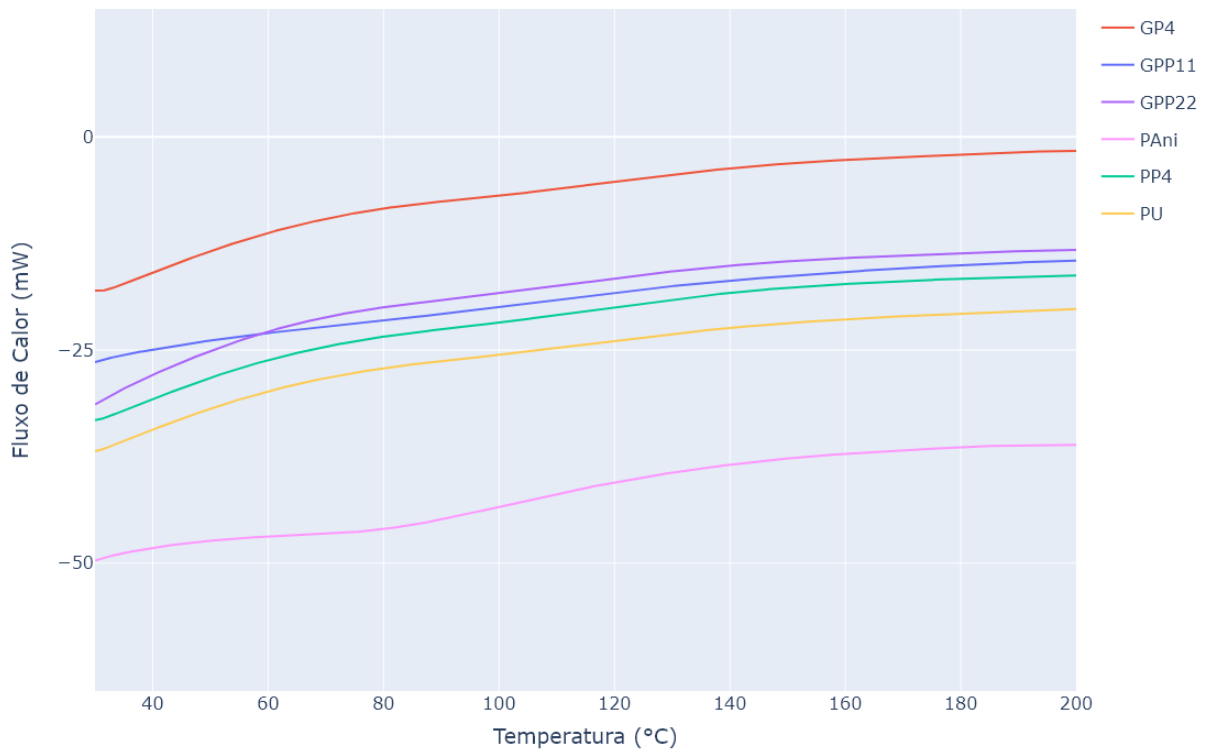
maior é a quantidade de ligações cruzadas presentes (SZYCHER, 2012). Todos os materiais testados apresentaram inchamento sem dissolução ao permanecer 24 horas submersos em acetona. Isso confirma a obtenção de poliuretano termorrígido e seus compósitos e blendas. No entanto, os graus de inchamento foram bastante distintos no polímero puro em comparação ao compósito GP8 e a blenda PP8, conforme mostrado na Figura 37 e na Tabela 16. Observa-se na Figura que o poliuretano puro sofreu um ataque muito mais intenso, chegando a perder sua integridade estrutural, enquanto os outros materiais apresentaram inchamento e distorção geométrica. Vemos, pelos resultados da Tabela, que o PU puro absorveu acetona equivalente a 24,9% de sua massa inicial, cerca de 5% a mais que o compósito GP8. Isso indica que as nanoplaquetas de grafite possuem uma qualidade de aumentar a resistência química do poliuretano, ao mesmo tempo em que mantém a integridade estrutural da peça mesmo com a absorção de grande quantidade de acetona. A polianilina também foi capaz de impedir a desintegração do corpo de prova, mas se observou um grande acréscimo de massa. Isso se deve à sua estrutura porosa, que deve ter permitido a reserva de acetona dentro de seus poros. Observando-se o acréscimo volumétrico, é possível ver que a PAni é ainda mais efetiva que as nanoplaquetas de grafite na redução da absorção de acetona pela matriz polimérica. Mais estudos são necessários para avaliar a resistência química dos compósitos e blendas em outros solventes, uma vez que os resultados aqui apresentados indicam uma positiva influência destes materiais de adição nessa propriedade.

Tabela 16 – Resultados do ensaio de inchamento em acetona durante 24 horas.

Material	Dimensão inicial			Dimensão final			Massa inicial [g]	Massa final [g]	Acréscimo volumétrico %	Acréscimo mássico %
	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]	[mm]				
PU Puro	29,85	29,60	3,8	Não mensurável			3,046	3,805	-	24,9
GP8	29,85	29,70	3,7	30,55	30,55	4,50	3,333	3,992	28,0	19,8
PP8	30,10	30,00	4,9	32,30	32,10	5,20	1,902	2,847	21,85	49,7

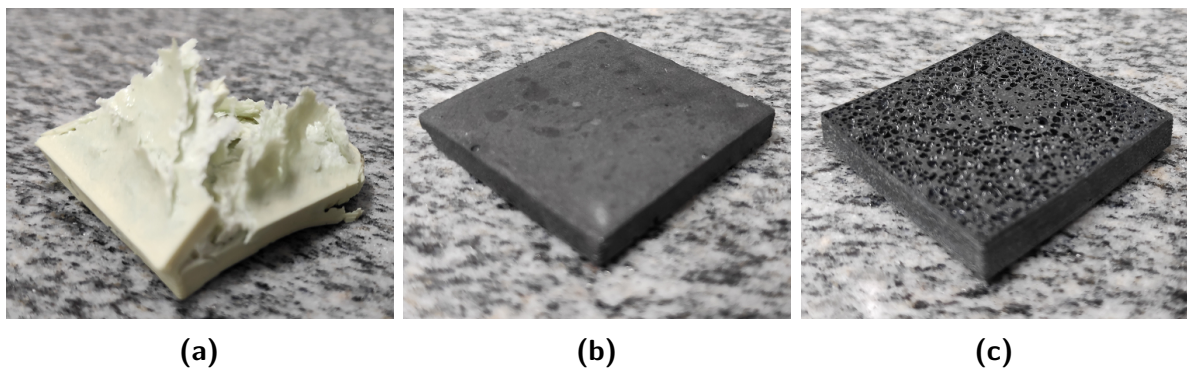
Fonte: o autor.

Figura 36 – Análise de calorimetria exploratória diferencial para PU, PAni, GP4, PP4 e GPP22.



Fonte: o autor.

Figura 37 – PU puro (a), GP8 (b) e PP8 (c) após 24 horas embebidos em acetona.



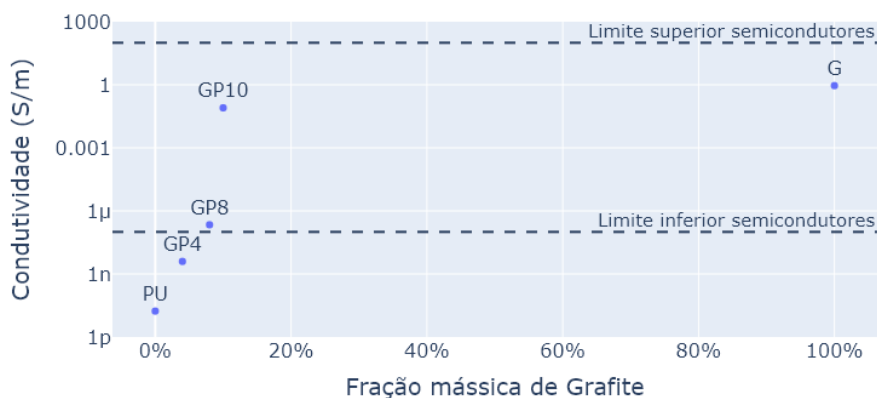
Fonte: o autor.

4.3.4 Condutividade elétrica

Nas Figuras 38 e 39 estão representados os valores medidos de condutividade elétrica, em S/m, para as diferentes concentrações de 0 a 100% de material de adição em poliuretano, respectivamente para grafite e PAni. O ponto de 100% de grafite se refere a um corpo-de-prova que foi prensado a frio a partir do grafite expandido, antes da esfoliação por ultrassom. Igualmente, o ponto de 100% PAni refere-se a um corpo-de-prova de polianilina prensada a

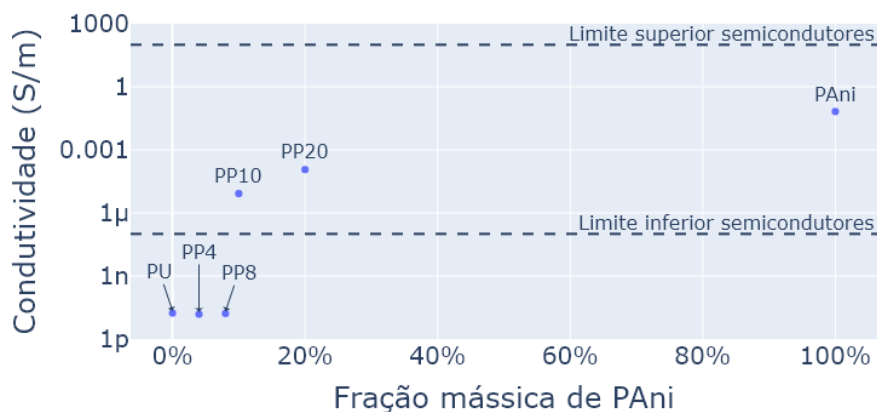
frio, mas após a moagem.

Figura 38 – Visualização da condutividade e do limiar de percolação para os compósitos de PU + GNPs.



Fonte: o autor.

Figura 39 – Visualização da condutividade e do limiar de percolação para as blendas de PU + PANi.



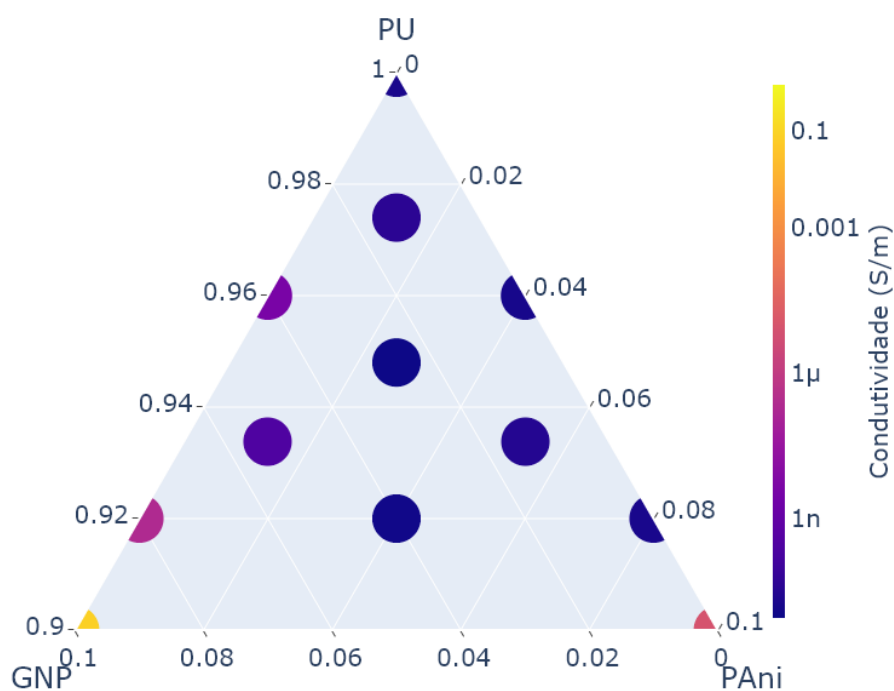
Fonte: o autor.

Nota-se que o valor de condutividade cresce rapidamente para os compósitos de 4 a 10% de GNPs, podendo-se dizer que a percolação ocorre na faixa de 8 a 10% de GNPs. A polianilina, adicionada em até 8% no poliuretano não causa aumento da condutividade do material. No entanto, ao adicionar mais 2%, chegando ao total de 10% de PANi, a condutividade aumenta 50000 vezes. Depois, aumenta apenas mais 13,8 vezes até 20% de material de adição. Neste caso, o limiar de percolação está entre 8 e 10%. Pode-se ver que os dois materiais se comportam de maneiras distintas em relação ao crescimento da condutividade. As nanoplaquetas de grafite conferem condutividade ao adicionar pequenas frações de material, crescendo quase linearmente (na escala logarítmica) até 10%. Por outro lado, a polianilina

causa um crescimento muito súbito na condutividade em uma faixa estreita, com pouco ou nenhum aumento fora dessa faixa.

Segundo Wypych e Pionteck (2016), a faixa de semicondutores é de 10^{-7} S m^{-1} a 100 S m^{-1} (indicada com as linhas tracejadas nos gráficos). Isso quer dizer que os compósitos com 8 a 10% de GNPs e blendas com 10 a 20% de PANi estão dentro desta faixa, sendo considerados semicondutores. No entanto, essas informações não são suficientes para uma visão geral do comportamento elétrico dos compósitos de poliuretano, GNPs e PANi. Na Figura 40 pode-se ver a resposta de condutividade para os compósitos e blendas mostrados anteriormente, bem como para os compósitos ternários. Ou seja, aqueles que possuem tanto PANi quanto GNPs em sua composição.

Figura 40 – Gráfico ternário das misturas PU-GNP-PANi, com indicação da condutividade elétrica atingida para cada material.



Fonte: o autor.

Quanto mais à esquerda e abaixo no gráfico, maior a concentração de GNPs, até o máximo de 10% no vértice. Quanto mais à direita e abaixo, maior a concentração de PANi, igualmente até a concentração máxima de 10%. O vértice superior representa o poliuretano puro. Nota-se que a maior condutividade observada neste gráfico está exatamente sobre o vértice inferior esquerdo, correspondendo ao compósito de PU + 10% GNPs. Na faixa horizontal de compósitos com 8% de material de adição, o compósito à esquerda apresenta a maior condutividade, enquanto o compósito ternário (PU + 4% GNPs + 4% PANi) e a blenda de 8% de PANi são isolantes. Ao observar a faixa de 4% de material de adição, o compósito de GNPs ainda apresenta condutividade. Ou seja, quando adicionadas somente as nanoplaquetas, observa-se condutividade a partir de 4%, mas quando há nanoplaquetas associadas à mesma

quantidade de PANi, essa condutividade é perdida. Esse efeito, como visto na Fundamentação Teórica, é denominado anti-sinergia. Ele se apresenta sistematicamente, dentro da faixa de 0 a 8% de material de adição, sendo também confirmado pelo ponto GPP51, que possui 5,3% de GNPs e condutividade menor que o material GP4. Isso representa uma grande desvantagem na utilização destes dois materiais de adição em conjunto, ao contrário do que se esperava. Pode-se ver que o método de síntese e mistura afetam fortemente as respostas, uma vez que vários outros autores reportaram sinergia entre nanoplaquetas de grafite e polianilina, mas realizaram suas sínteses ou misturas de outras formas. Dois métodos que poderiam ser utilizados são a síntese in-situ da polianilina com adição de GNPs na etapa de polimerização; ou a mistura por solução da PANi em N-metil-2-pirrolidona (NMP) com as GNPs. Estes métodos não foram utilizados neste trabalho por opção. O primeiro, por não ser possível executar dentro da data limite, uma vez que a síntese da polianilina é um processo longo e teria que ser reavaliado para incluir as nanopartículas no processo, possivelmente com diversas iterações. O segundo, por que a dissolução da polianilina costuma reduzir sua condutividade, podendo trazer poucos benefícios no contexto geral.

Os valores tabelados de condutividade para os materiais estudados estão reunidos na Tabela 17. Percebe-se que a maior condutividade observada para um compósito, de $8,0 \times 10^{-2} \text{ S m}^{-1}$ é bem próxima à da polianilina pura ($6,7 \times 10^{-2} \text{ S m}^{-1}$). Estes valores são intermediários aos encontrados em compósitos de PU e PANi por Vicentini *et al.* (2007) e Almeida Júnior *et al.* (2013), e estão na mesma faixa de Nguyen *et al.* (2009), com compósitos de PU e GONPs.

Tabela 17 – Resultados de condutividade elétrica para os materiais estudados, em ordem crescente de condutividade.

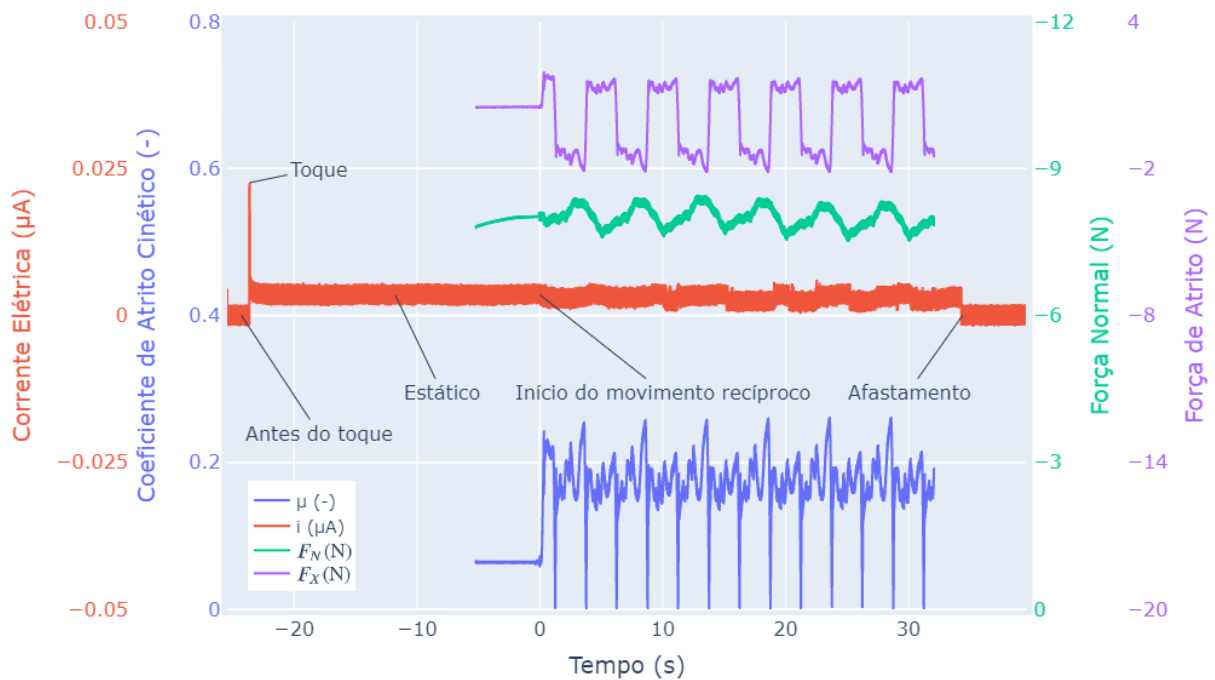
Material	Descrição	Condutividade (S/m)
GPP22	PU + 2,6% GNP + 2,6% PANi	$9,1 \times 10^{-12}$
GPP44	PU + 4% GNP + 4% PANi	$1,1 \times 10^{-11}$
PP4	PU + 4% PANi	$1,5 \times 10^{-11}$
PP8	PU + 8% PANi	$1,6 \times 10^{-11}$
PU	Poliuretano	$1,7 \times 10^{-11}$
GPP51	PU + 5,3% EG + 1,3% PANi	$2,8 \times 10^{-11}$
GPP11	PU + 1,3% GNP + 1,3% PANi	$3,9 \times 10^{-11}$
GPP15	PU + 1,3% GNP + 5,3% PANi	$2,7 \times 10^{-10}$
GP4	PU + 4% GNP	$3,9 \times 10^{-9}$
GP8	PU + 8% GNP	$2,2 \times 10^{-7}$
PP10	PU + 10% PANi	$8,3 \times 10^{-6}$
PP20	PU + 20% PANi	$1,1 \times 10^{-4}$
PAni	Polianilina	$6,7 \times 10^{-2}$
GP10	PU + 10% GNP	$8,0 \times 10^{-2}$
G	Grafite expandido prensado	$9,1 \times 10^{-1}$

Fonte: o autor.

4.3.4.1 Medição *In-Situ*

A corrente elétrica fluindo através da amostra foi medida durante o ensaio tribológico de um contra-corpo de GP10, que apresentou o maior valor de condutividade. Foi aplicado um potencial de 3 V entre o contra-corpo e o eletrodo de alumínio sob o corpo-de-prova, medindo a corrente ao longo do tempo durante um ensaio. Este ensaio, para facilitar a leitura de corrente elétrica, foi realizado com frequência de oscilação de 0,5 Hz e força normal de 8 N. Deste modo, foram obtidas curvas de corrente elétrica, coeficiente de atrito, força normal e força de atrito como as mostradas na Figura 41. Na Figura, são indicadas as etapas do ensaio.

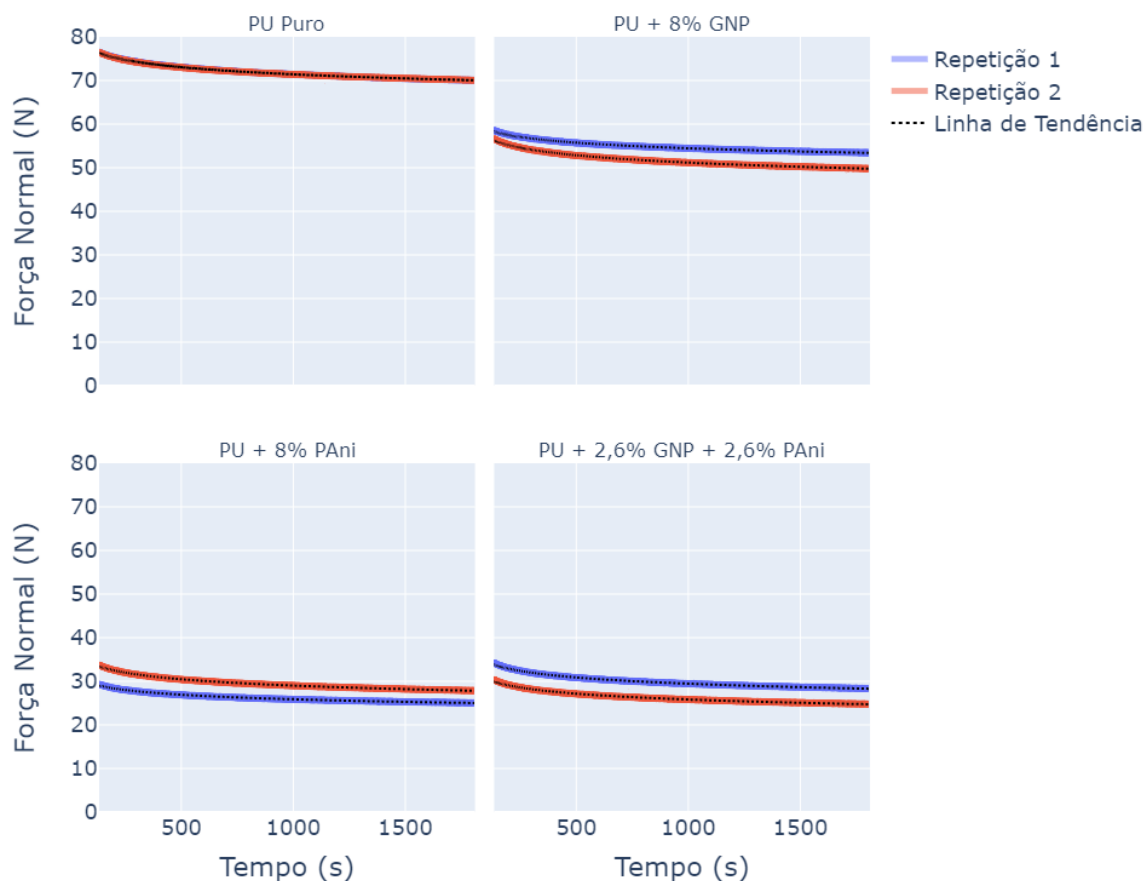
Figura 41 – Curvas de corrente elétrica (vermelha), coeficiente de atrito cinético (azul), força normal (verde) e força de atrito (roxa) em função do tempo em um ensaio *reciprocating* com 8 N e 0,5 Hz.



Fonte: o autor.

Inicialmente, o contra-corpo ainda não tocou a amostra e a corrente medida é igual a zero. Por conta do ruído de medição, a curva (vermelha) oscila simetricamente entre valores positivos e negativos. Cerca de 24 segundos antes do início do ensaio, começa a aplicação da força normal. Observa-se um pico de corrente ao fechar o circuito, com o toque do contra-corpo no corpo-de-prova. Em seguida, a corrente se estabiliza em um valor na ordem de $3,5 \times 10^{-3} \mu\text{A}$. Quando se inicia o movimento recíproco (tempo zero), observa-se que a corrente elétrica passa a ter pequenas flutuações que parecem acompanhar a força normal instantânea. Ao final, quando o contra-corpo é afastado do corpo-de-prova, a corrente retorna para zero. Percebe-se que a característica de condutividade se mantém mesmo quando há deslizamento, permitindo o uso deste compósito em aplicações em que é necessária a condução e deslizamento simultâneos.

4.3.5 Propriedades mecânicas

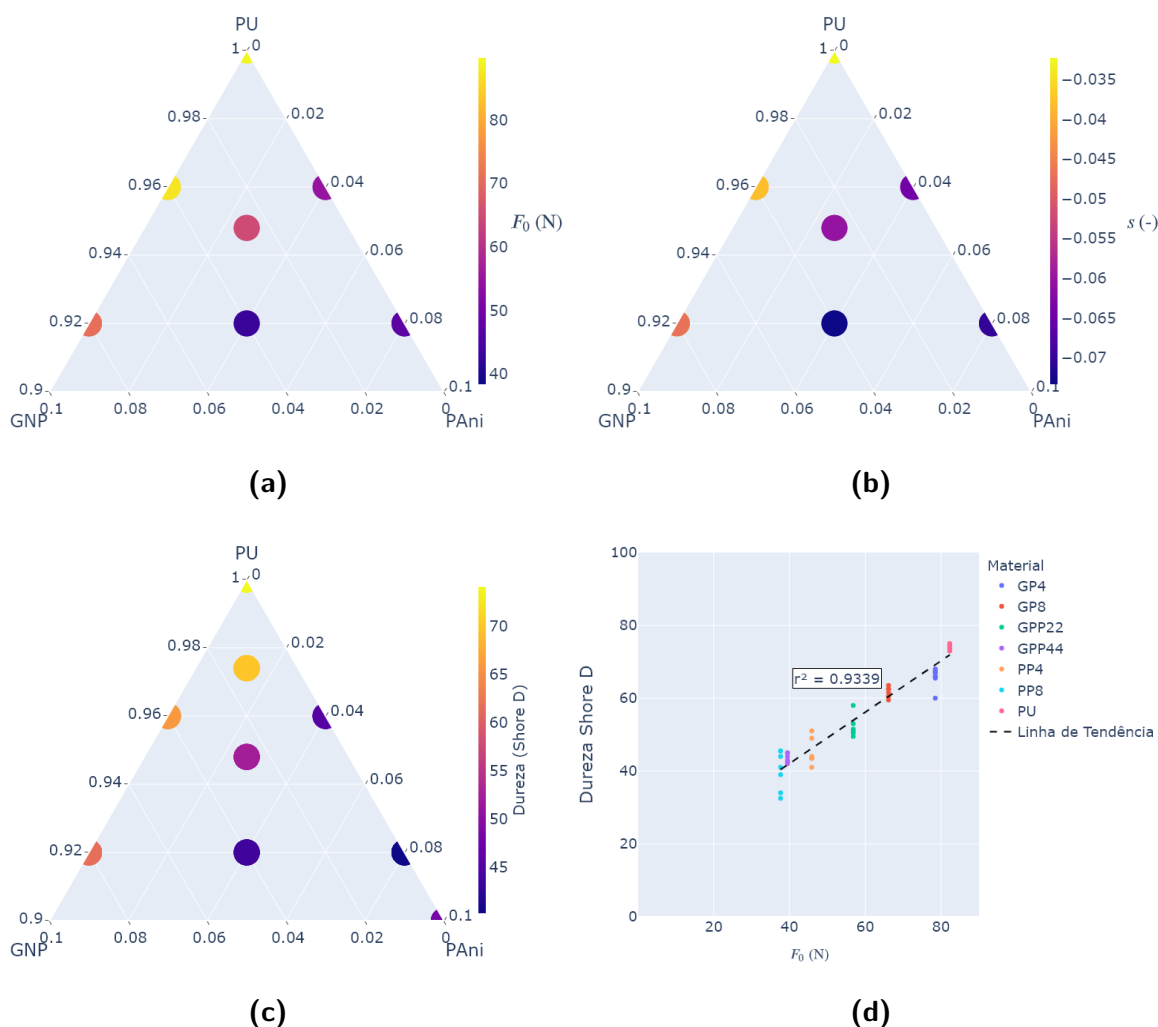
Figura 42 – Curvas de relaxação da força normal em relação ao tempo.

Fonte: o autor.

Sendo o PU um material viscoelástico, sua resposta viscosa é muito importante. A relaxação de tensão, ou relaxação da força normal, é uma das características do comportamento viscoso que os materiais poliméricos apresentam. Sendo assim, é interessante avaliar esta característica nos materiais desenvolvidos. Os resultados do ensaio de relaxação da força normal estão representados na Figura 42. Nota-se que a relaxação da força normal devido ao escoamento viscoso ocorre tanto para o material puro, quanto para os compósitos e blendas. No entanto, o efeito da adição das nanopartículas pode ser visto de duas formas. Primeiro, a força normal necessária para atingir a deformação de 0,25 mm é menor para os compósitos e blendas, indicando que eles possuem menor rigidez. Segundo, quando se considera a força após mais de 133 segundos, pode-se ajustar com coeficiente de determinação $r^2 \approx 0,994$ a equação (3.4) representada no gráfico pela linha pontilhada em preto. O tempo de 133 segundos foi obtido iterativamente até obter o máximo valor para a média de r^2 do conjunto de curvas de diferentes materiais. A inclinação reta no gráfico logarítmico da força ao longo do tempo, representada pelo parâmetro s , dá uma medida da intensidade dos fenômenos viscoelásticos no material. Ou seja, quanto maior o valor absoluto de s , mais viscoelasticidade

o material apresenta. Enquanto isso, o valor de F_0 representa uma medida da força normal no “tempo zero”. Esse valor calculado não é o mesmo, mas está diretamente relacionado com a força máxima medida durante o ensaio. Assim, é um valor relacionado à resistência contra a penetração no material, ou seja, similar a uma medida de dureza. Medidas de dureza Shore D também foram realizadas para avaliar as propriedades mecânicas destes materiais. No geral, para as misturas ternárias de PU-GNP-PAni, obtiveram-se os valores de F_0 , s e dureza Shore D mostrados na Figura 43 e tabelados na Tabela 18. Percebe-se uma forte correlação entre os valores de dureza e o coeficiente F_0 , expressa como uma linha de tendência com $r^2 = 0,9339$ no gráfico da Figura 43-d. Isso é esperado, visto que, como discutido anteriormente, o valor de F_0 representa a resistência à penetração da esfera, enquanto a dureza é uma medida da resistência à penetração do indentador Shore D.

Figura 43 – Coeficientes F_0 (a) e s (b) de resposta de relaxação da força normal e dureza Shore D (c) das misturas ternárias PU-GNP-PAni, bem como a correlação entre F_0 e dureza (d).



Fonte: o autor.

Pode-se perceber novamente o efeito de anti-sinergia, dessa vez menos pronunciada, uma vez que o compósito ternário com 4% de GNPs e 4% de PAni propriedades inferiores

que o esperado pela Regra das Misturas. Quando é usado apenas um tipo de material, os valores de F_0 são maiores e s , menores em módulo. A redução de propriedades mecânicas está fortemente relacionada à presença das bolhas macroscópicas. Os materiais que apresentam a maior redução de resistência são aqueles em que houve formação de espuma, ou seja, aqueles que possuem maior teor de polianilina.

Tabela 18 – Resultados de dureza e relaxação da força normal para os materiais estudados. Médias e desvios-padrão calculados sobre seis repetições nas medidas de dureza e duas repetições nas medidas de relaxação da força normal.

Material	Descrição	Dureza (Shore D)	F_0 (N)	s (-)	r^2 (-)
		\bar{x} / s_a	\bar{x} / s_a	\bar{x} / s_a	\bar{x} / s_a
PU	Poliuretano	74,1 / 0,7	82,27 / 0,15	-0,033 / 0,001	0,997 / 0,000
GP4	PU + 4% GNP	65,9 / 2,5	78,46 / 0,66	-0,038 / 0,000	0,997 / 0,000
GP8	PU + 8% GNP	61,7 / 1,5	66,12 / 2,83	-0,04 / 0,009	0,993 / 0,002
PP4	PU + 4% PAni	45,3 / 3,8	45,87 / 2,87	-0,06 / 0,007	0,993 / 0,002
PP8	PU + 8% PAni	40,2 / 5,3	37,65 / 3,88	-0,064 / 0,009	0,991 / 0,004
PP10	PU + 10% PAni	48,1 / 4,2	-	-	-
PP20	PU + 20% PAni	43,2 / 3,6	-	-	-
GPP11	PU + 1,3% GNP + 1,3% PAni	69,9 / 1,9	-	-	-
GPP22	PU + 2,6% GNP + 2,6% PAni	52,3 / 3,0	56,81 / 0,06	-0,059 / 0,002	0,995 / 0,001
GPP44	PU + 4% GNP + 4% PAni	43,6 / 1,3	39,47 / 2,33	-0,071 / 0,003	0,992 / 0,001

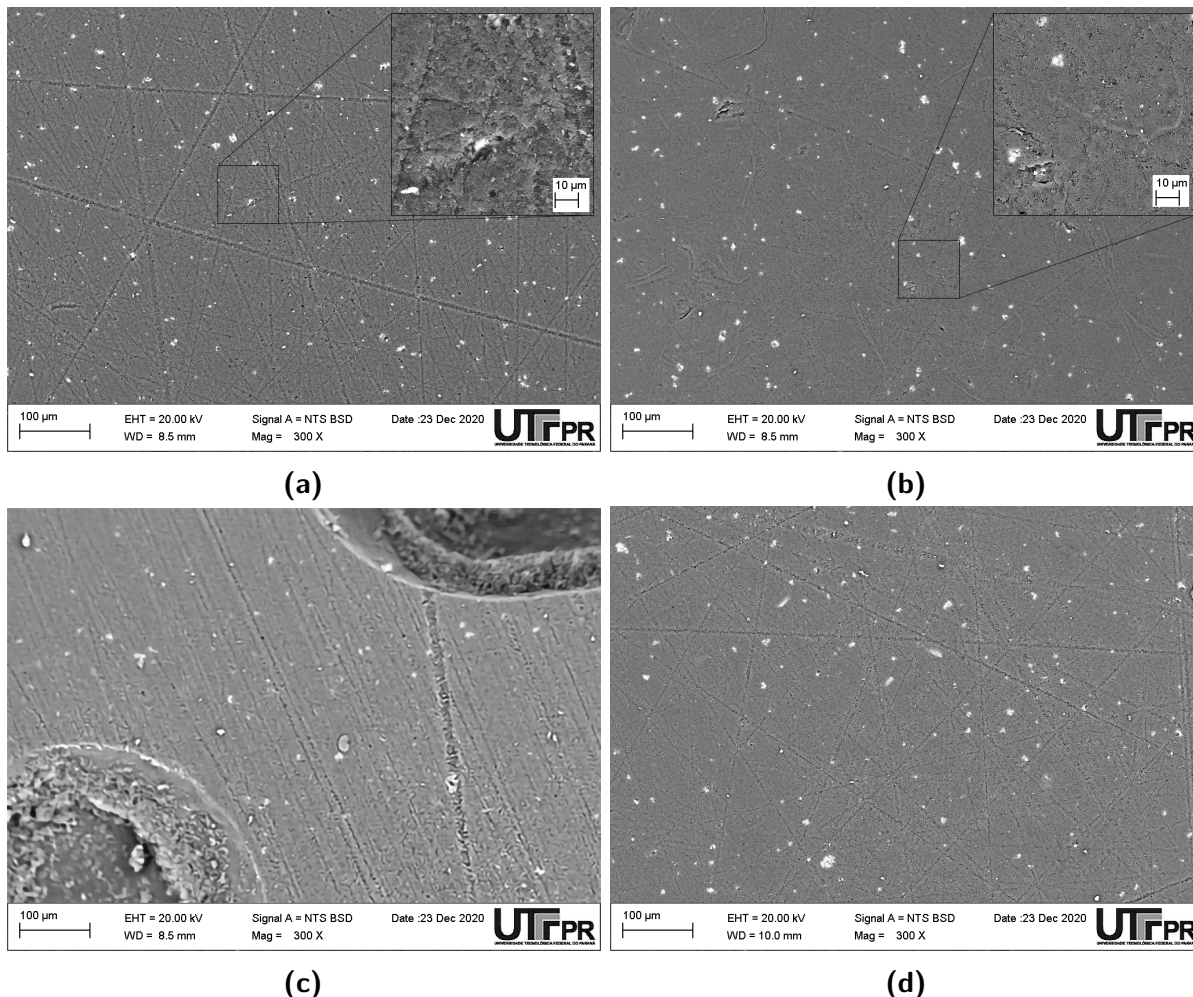
Fonte: o autor.

4.3.6 Características topográficas

As superfícies típicas antes dos ensaios estão representadas na Figura 44.

Foi possível notar dois tipos de achados não esperados nas superfícies de todos os materiais. Primeiro, algumas regiões brancas que são vistas mais claramente em análise de elétrons retro-espalhados. Segundo, algumas partículas incrustadas na superfície e provenientes, provavelmente, do processo de lixamento. Mesmo com a limpeza em ultrassom das peças, essas partículas continuaram aderidas. As regiões mais claras também podem ser vistas na superfície de fratura (Figura 31-b), o que indica estarem dentro do material como um todo. A Figura 45 mostra a superfície preparada, evidenciando uma das partículas da lixa que ficou aderida, com a indicação de análise EDS desta partícula aderida (1) e de uma região branca (2) referente às partículas distribuídas no interior do material. Na partícula aderida foi observado alumínio e silício, além do carbono e oxigênio, indicando que esta seja uma partícula de alumina (Al_2O_3) ou carbetto de silício (SiC). Na região branca foi possível detectar a presença de alumínio, silício, cálcio, sódio e potássio – além do carbono, nitrogênio e oxigênio vistos no material como um todo. Cloro e magnésio também apareceram em menor quantidade. Estes elementos podem ser aditivos da resina comercial Sika-Axson F160. Há cinco aditivos usados em poliuretanos, segundo Vilar (2002), que podem explicar a ocorrência destes elementos: 1) silano (SiH_4) é utilizado em PUs como agente de acoplamento para facilitar a dispersão de cargas e aditivos sólidos; 2) carbonato de cálcio ($CaCO_3$) é usado como carga para reduzir custo e tem efeito catalítico; 3) alumina tri-hidratada ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) é utilizada para inibir a propagação de

Figura 44 – Superfície típica após preparação por lixamento dos corpos-de-prova de PU puro (a), GP4 (b), PP4 (c) e GPP11 (d), observadas em MEV com detector de elétrons retroespalhados. Detalhes (em a e b) observados com detector de elétrons secundários



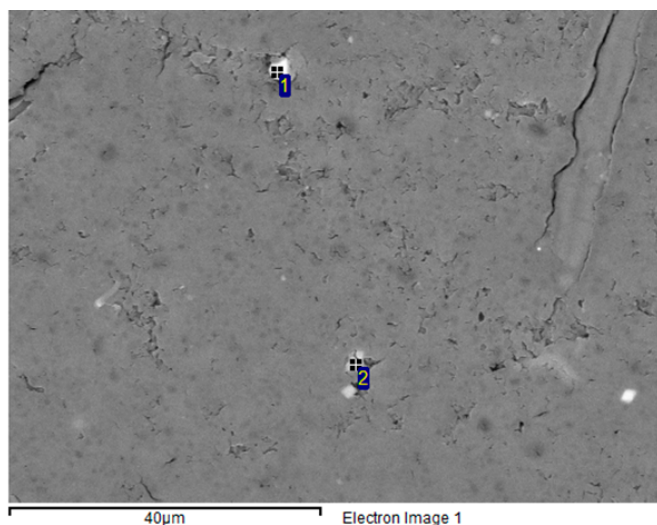
Fonte: o autor.

chamas; 4) bentonitas (que podem ser ricas em K, Na, Ca ou Al) são utilizadas para controlar a fluidez da resina; e 5) Parafinas cloradas ($C_nH_{2n-4}Cl_6$) são usadas para reduzir a viscosidade e custo da resina. Estes aditivos não podem ser removidos e devem ser tratados como parte integrante da matriz.

Uma nova análise EDS do isocianato puro determinou a presença dos mesmos elementos encontrados para o poliuretano puro, como sódio (Na), alumínio (Al), silício (Si), cloro (Cl), potássio (K) e cálcio (Ca). Isso corrobora a hipótese de que esses elementos são provenientes dos aditivos utilizados na resina Sika-Axson F-160, e não são elementos provenientes de contaminação dos materiais utilizados neste trabalho. Todos os resultados de análise EDS foram reunidos na Tabela 19, onde são mostrados os valores percentuais mínimos e máximos para diversas amostras e regiões de medição dos diferentes materiais.

Percebe-se na Figura 44-b a presença de pequenas linhas, quase imperceptíveis, que

Figura 45 – Imagem da superfície lixada do corpo-de-prova de GP4 evidenciando os pontos nos quais realizou-se análise EDS.



Fonte: o autor.

Tabela 19 – Resultados de análise de espectroscopia de raios-X por dispersão em energia.

Material	Valor	C	N	O	S	Na	Al	Si	Cl	K	Ca
PU	Mín.	30,2	0	9,76	0	0	0	0	0	0	0
	Máx.	89,96	8,79	63,24	0	2,47	11,85	13,06	0,29	1,85	7,16
Isocianato	Mín.	55,75	0	11,20	0	0	0	0	0,14	0	0
	Máx.	88,36	0	40,80	0,67	0,73	0,18	0,24	1,45	0,56	6,82
PAni	Mín.	56,07	9,18	17,01	4,49	0	0	0	0	0	0
	Máx.	57,73	14,16	27,77	7,75	0	0	0	0	0	0
PP4	Mín.	33,05	0	14,03	0	0	0	0	0	0	0
	Máx.	70,4	14,76	35,72	0	1,42	17,86	23,79	0	2,38	7,47
GP4	Mín.	34,25	0	11,54	0	0	0	0	0	0	0
	Máx.	88,46	10,22	34,40	0,67	2,59	11,03	12,04	1,29	1,00	4,83
GPP11	Mín.	25,32	0	16,71	0	0	0	0	0	0	0
	Máx.	72,43	12,00	39,06	0	3,66	13,58	15,41	0,57	1,10	3,87

Todos os resultados em porcentagem mássica.

Fonte: o autor.

são as nanoplaquetas de grafite em corte transversal. Como sua espessura é muito pequena, é possível ver apenas uma linha mais clara (no detalhe da Figura 44-b) na observação por elétrons retro-espalhados. Essa morfologia é essencialmente diferente daquela observada em compósitos de grafite natural, que apresentam partículas facilmente detectáveis mesmo com baixa ampliação, como os estudados anteriormente pelo autor (VALENTE *et al.*, 2020). No compósito da Figura 44-d é ainda mais difícil observar essas estruturas, uma vez que há somente 1,3% de GNPs. Novamente na blenda de 4% de PAni (Figura 44-c) não é possível diferenciar as partículas de polianilina da matriz de poliuretano, mas as bolhas macroscópicas são distribuídas por toda a

superfície. Em todas as superfícies, vemos as marcas de riscamento promovido pelo lixamento. Os riscos de preparação das amostras tem caráter aleatório e multidirecional, característico do lixamento manual realizado. A Tabela 20 reúne alguns parâmetros de rugosidade medidos nesta superfície lixada. Os únicos parâmetros que apresentaram diferença estatisticamente relevante, com 95% de confiança, foram a curtose e assimetria (Rku e Rsk, respectivamente) entre PU puro e GPP11.

Tabela 20 – Parâmetros de rugosidade da superfície preparada para o ensaio tribológico

Material	Parâmetro	Ra (μm)	Rq (μm)	Rsk (-)	Rku (-)	RSm (mm)
		\bar{x} / s_a	\bar{x} / s_a	\bar{x} / s_a	\bar{x} / s_a	\bar{x} / s_a
GP4		0,17 / 0,03	0,25 / 0,04	-1,6 / 0,6	8,1 / 3,7	0,32 / 0,08
GPP11		0,21 / 0,05	0,32 / 0,11	-1,4 / 0,4	7,8 / 1,9	0,26 / 0,02
PU		0,21 / 0,03	0,28 / 0,06	-0,9 / 0,4	4,9 / 1,4	0,26 / 0,03

Fonte: o autor.

Esse resultado permite afirmar que o acabamento superficial antes do ensaio era, em geral, muito semelhante entre os diferentes materiais e corpos de prova. Isso é importante para igualar as condições experimentais do início do ensaio tribológico. Assim, pode-se isolar o efeito das variáveis que realmente se deseja estudar. Observa-se que a assimetria (Rsk) negativa, entre -0,9 e -1,6, indica que as rugosidades estão mais concentradas em alturas mais baixas, ou seja, mais vales do que picos na distribuição de rugosidades. Isso está em sintonia com o observado nas micrografias, que mostram uma superfície aproximadamente plana com muitos sulcos e riscos de abrasão da lixa. O valor de curtose (Rku) de 4,9 a 8,1 indica uma distribuição de rugosidades leptocúrtica. Ou seja, a distribuição está mais concentrada em um conjunto estreito de valores de altura, característico de asperezas mais agudas. Avaliando os dois parâmetros em conjunto, percebe-se que há vales com formatos mais agudos, típicos do lixamento ao qual a superfície foi submetida. O parâmetro RSm, por sua vez, indica a separação média entre cada pico e vale de uma aspereza.

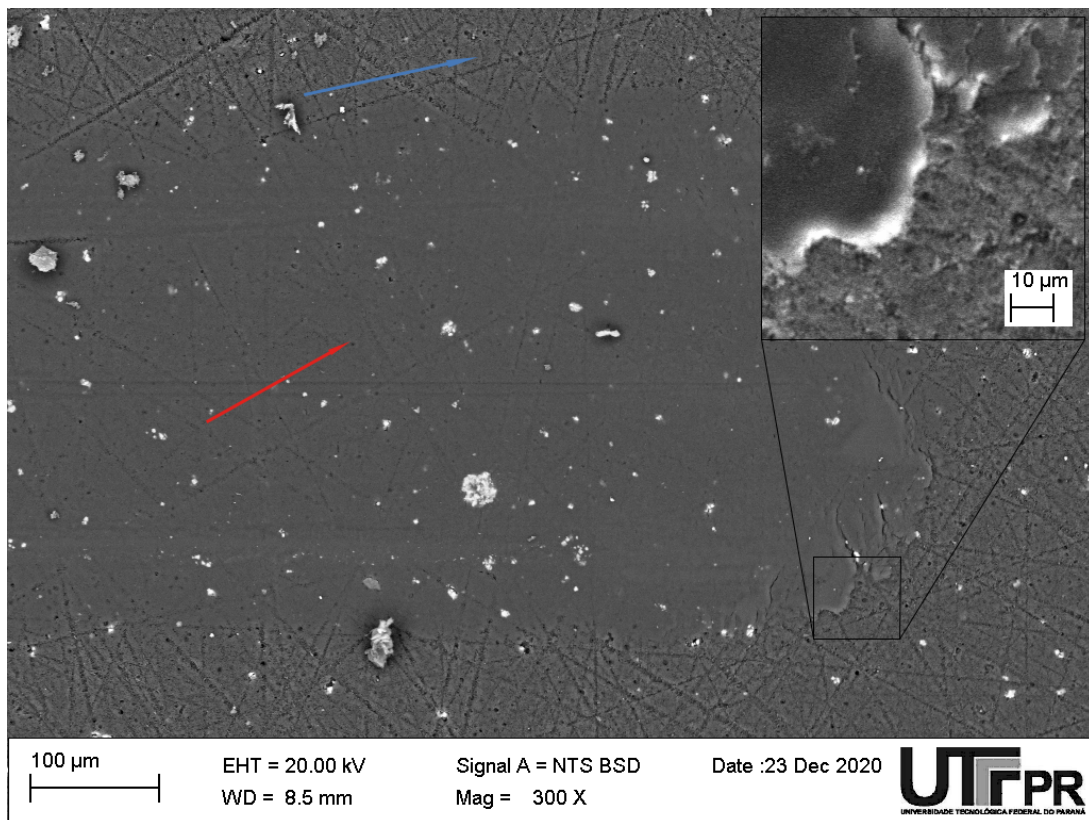
4.4 CARACTERÍSTICAS TRIBOLÓGICAS

4.4.1 Desgaste

As pistas de desgaste típicas deixadas após o ensaio tribológico podem ser vistas nas Figuras 46, 47, 48 e 49, respectivamente para PU puro, PU + 4% GNPs, PU + 4% PAni e PU + 1,3% GNPs + 1,3% PAni.

O desgaste nas condições utilizadas neste trabalho foi bastante moderado, não havendo destacamento de partículas de desgaste em quantidade visível. O processo dominante, portanto, foi o de sulcamento. A superfície do contra-corpo, sendo de aço cromo, de muito maior dureza que o corpo-de-prova, não apresentou sinais de desgaste nem de adesão de filme ou de partículas de material destacado.

Figura 46 – Superfície típica após ensaio tribológico dos corpos-de-prova de PU puro. A superfície vista aqui se trata de um ensaio com 8 N de força normal e frequência de oscilação de 4 Hz.



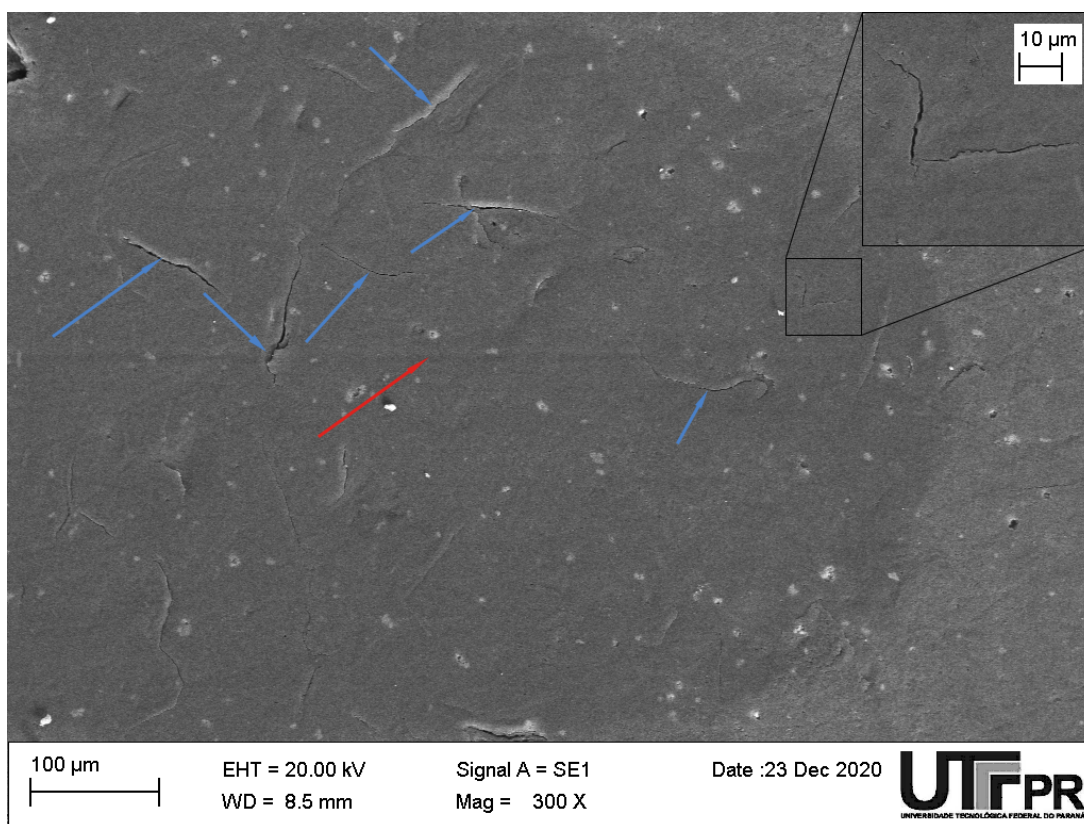
Fonte: o autor.

Nota-se inicialmente para o poliuretano puro, na Figura 46, que há uma região deformada pelo ensaio tribológico (seta vermelha), em que a estrutura microporosa vista na fratura e na região fora do sulco (seta azul) se apresenta altamente deformada. Essa região não possui na mesma intensidade os riscos de lixamento vistos fora da pista. Percebe-se, portanto, que houve um alisamento promovido pela esfera durante o deslizamento. Esse alisamento é o fenômeno que propicia a fácil visualização do risco na microscopia óptica, pois a região lisa é muito mais refletiva que a parte microporosa.

Na extremidade da pista de desgaste percebe-se acúmulo de material, evidenciada no detalhe da Figura 46. O material de dentro da pista é deformado plasticamente na direção do movimento e se acumula sobre a micro-espuma característica do material. Esse processo foi observado na maior parte das extremidades das trilhas de desgaste do PU puro. Pode-se ver a presença de trincas nessa porção de material deformado, evidenciando a deformação cíclica que este recebeu no ensaio de movimento recíproco. Dentro da pista ainda podemos ver riscos e sulcos alinhados com a direção de deslizamento, o que é sinal característico de fenômenos abrasivos. Estes riscos são paralelos, ao contrário daqueles provenientes da preparação do corpo-de-prova que podem ser vistos dentro e fora da pista de desgaste.

O compósito com 4% de GNPs apresentou, também, sulcos paralelos à direção de

Figura 47 – Superfície típica após ensaio tribológico dos corpos-de-prova de GP4. A superfície vista aqui se trata de um ensaio com 8 N de força normal e frequência de oscilação de 2 Hz.

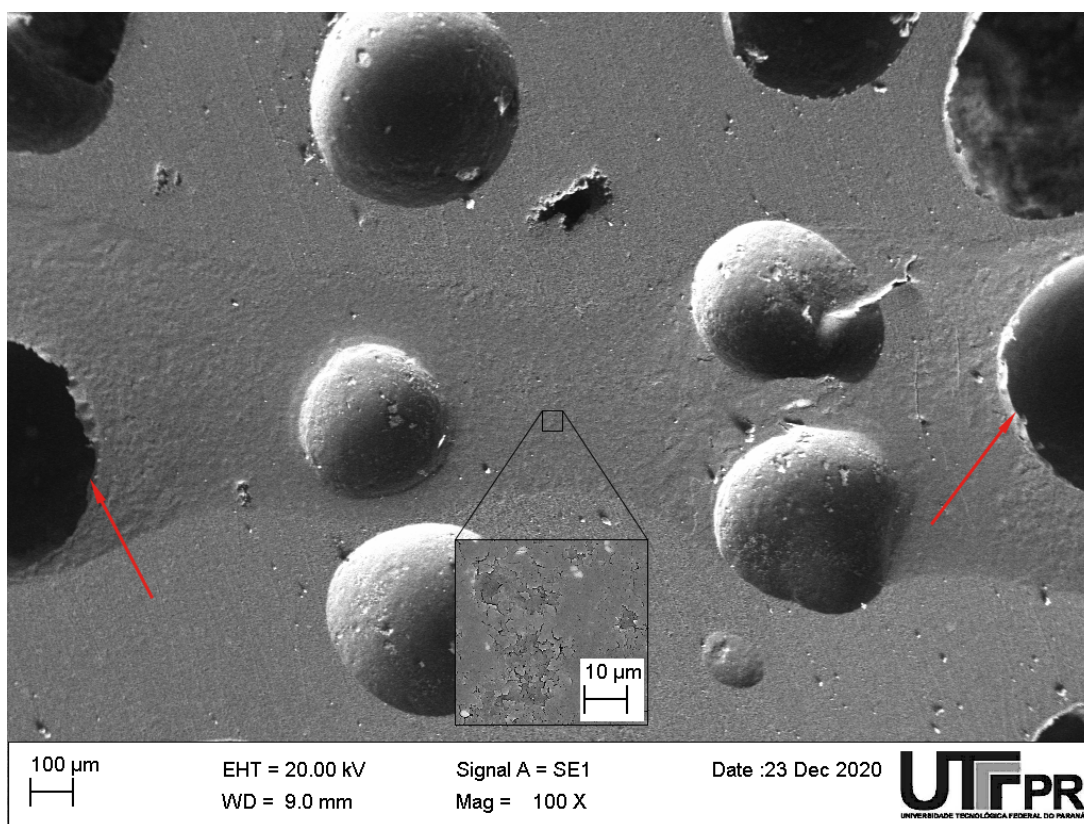


Fonte: o autor.

deslizamento e alisamento no interior da trilha de deslizamento (Figura 47, seta vermelha). Por outro lado, não se vê o acúmulo de material na extremidade do sulco. Isso deve estar relacionado aos menores valores de coeficiente de atrito que foram observados para este material, uma vez que é a força de atrito que deforma o material na direção das extremidades da trilha de deslizamento. Em contrapartida, as nanoplaquetas de grafite estão gerando trincas ao longo de toda a pista de desgaste (setas azuis). O formato das trincas é bastante semelhante ao formato das plaquetas observadas fora da trilha de desgaste, o que reforça a percepção de que são as plaquetas que, por possuírem baixa adesão à matriz, geram estes defeitos que podem atuar como concentradores de tensão. Estas trincas podem promover arrancamento de material, mas houve poucas ocorrências para a distância total de deslizamento de 30 metros, como será mostrado mais adiante.

A blenda de PU + 4% PAni apresentou bolhas que se desenvolveram em todo seu volume. Por consequência, a pista de deslizamento se mostrou extremamente instável (Figura 48). As regiões com bolhas possuem uma resistência muito menor, e nelas se observou um elevado alargamento da pista. Assim como no PU puro, observou-se que dentro da pista de desgaste há um alisamento da superfície, deformando a estrutura microporosa do PU e gerando uma superfície mais refletiva vista na microscopia óptica. Nota-se que há uma deformação

Figura 48 – Superfície típica após ensaio tribológico dos corpos-de-prova de PP4. A superfície vista aqui se trata de um ensaio com 8 N de força normal e frequência de oscilação de 2 Hz.



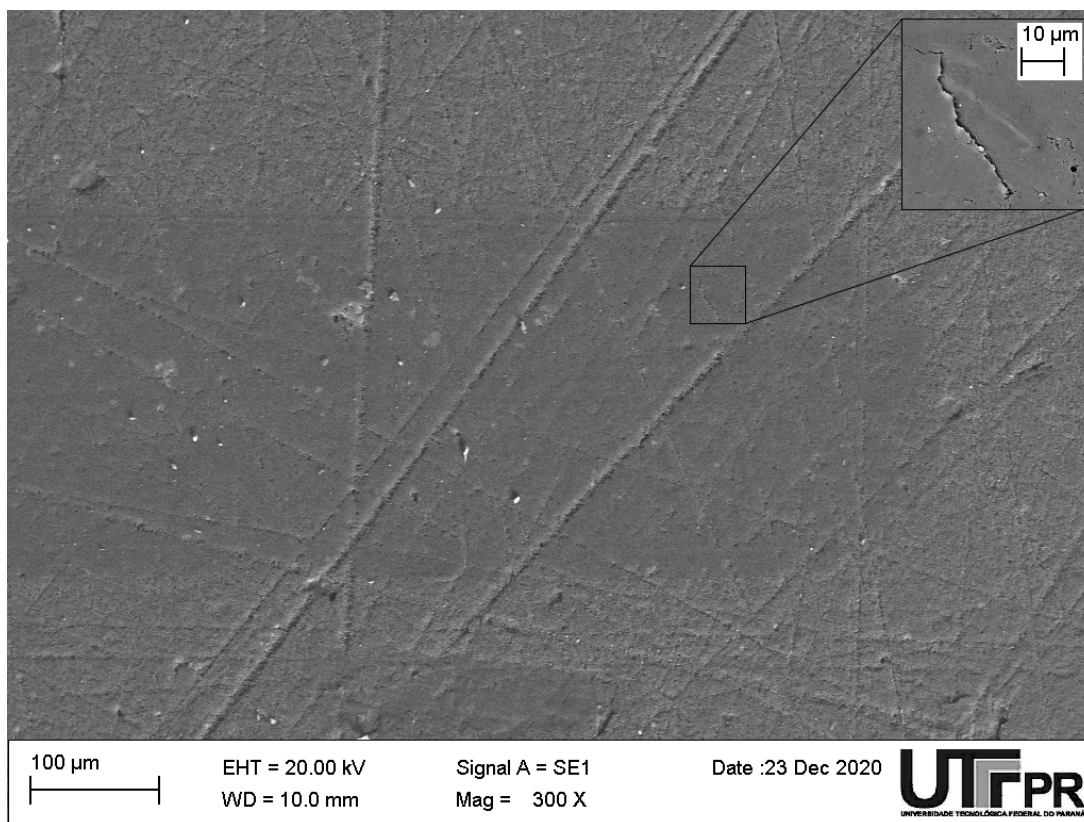
Fonte: o autor.

plástica na borda das bolhas, apresentada como uma fina lâmina de material indicada pelas setas vermelhas. Como se pode ver pelo detalhe na Figura 48, algumas regiões da superfície apresentaram imperfeições micrométricas. Isso pode ser um sinal do desgaste das partículas de polianilina, que se dá de maneira diferenciada da matriz devido às diferenças nas propriedades mecânicas dos dois materiais. Nota-se que a superfície desgastada não é tão alisada quanto aquela observada para o PU puro. Pode-se perceber, também, o acúmulo de material na extremidade dos sulcos deste material, de forma muito semelhante à que foi vista na micrografia do poliuretano puro (Figura 46).

Por fim, observa-se a superfície de desgaste do compósito ternário GPP11, que contém 1,3% de GNPs e 1,3% de PAni, mostrada na Figura 49. Observou-se para esse material as mesmas trincas que foram vistas no compósito GP4, porém em menor quantidade. Pode-se perceber uma destas trincas no detalhe da Figura 49. Isso era esperado, uma vez que a quantidade de nanoplaquetas neste compósito é quase três vezes menor. Outra semelhança é a não ocorrência do acúmulo de material na extremidade do sulco, que está sendo inibida pela presença das partículas de grafite. Assim como todos os outros compósitos, o GPP11 apresentou alisamento dentro da pista de desgaste, aumentando a refletância da superfície.

Observa-se, portanto, para todos os materiais estudados, que os fenômenos de desgaste

Figura 49 – Superfície típica após ensaio tribológico dos corpos-de-prova de GPP11. A superfície vista aqui se trata de um ensaio com 8 N de força normal e frequência de oscilação de 2 Hz.

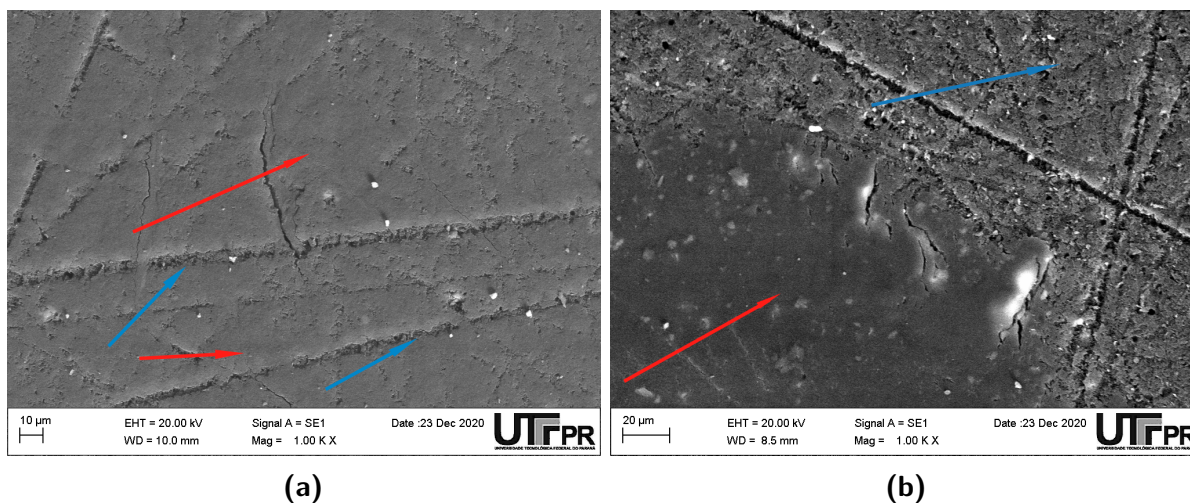


Fonte: o autor.

observados não foram severos. A geometria do contra-corpo, uma esfera de baixa rugosidade, e as condições de contato impostas, de baixa tensão, não favoreceram mecanismos abrasivos de corte. Os processos principais de desgaste, nesse caso, são governados por fenômenos de desgaste adesivo e por sulcamento. Na Figura 50, pode-se ver que o acabamento lixado, microporoso (setas azuis), foi recoberto por deformação plástica (setas vermelhas). Por outro lado, o fundo dos riscos provenientes do processo de lixamento (Figura 50-a, setas azuis) permanece com a microestrutura porosa. Estes apontamentos demonstram um alisamento da superfície de desgaste, observado como uma diminuição da rugosidade dentro do sulco.

Outros fenômenos de desgaste se apresentaram em menor quantidade ou na iminência de ocorrer, como mostrado na Figura 51. Em (a), é possível ver que a falta de compatibilidade entre a matriz e uma nanoplaqueta de grafite gera uma trinca no material. Essa trinca é um concentrador de tensões que, com a aplicação cíclica de tensão ao longo de um tempo maior pode levar ao destacamento de grandes partículas. Isso está na iminência de ocorrer em alguns pontos dos compósitos GP4 e GPP11 (Figura 51-b,c). Foi observada apenas uma ocorrência deste destacamento (Figura 51-d) nas superfícies de desgaste observadas em MEV. Neste ponto ocorreu a remoção de uma grande partícula de material, restando apenas uma cratera com formato semelhante ao das nanoplaquetas de grafite. Na distância total de deslizamento

Figura 50 – Superfície alisada após ensaio tribológico dos corpos-de-prova de GPP11 com 8 N de força normal e frequência de oscilação de 2 Hz (a) e PU puro com 5 N de força normal e frequência de oscilação de 4 Hz (b).

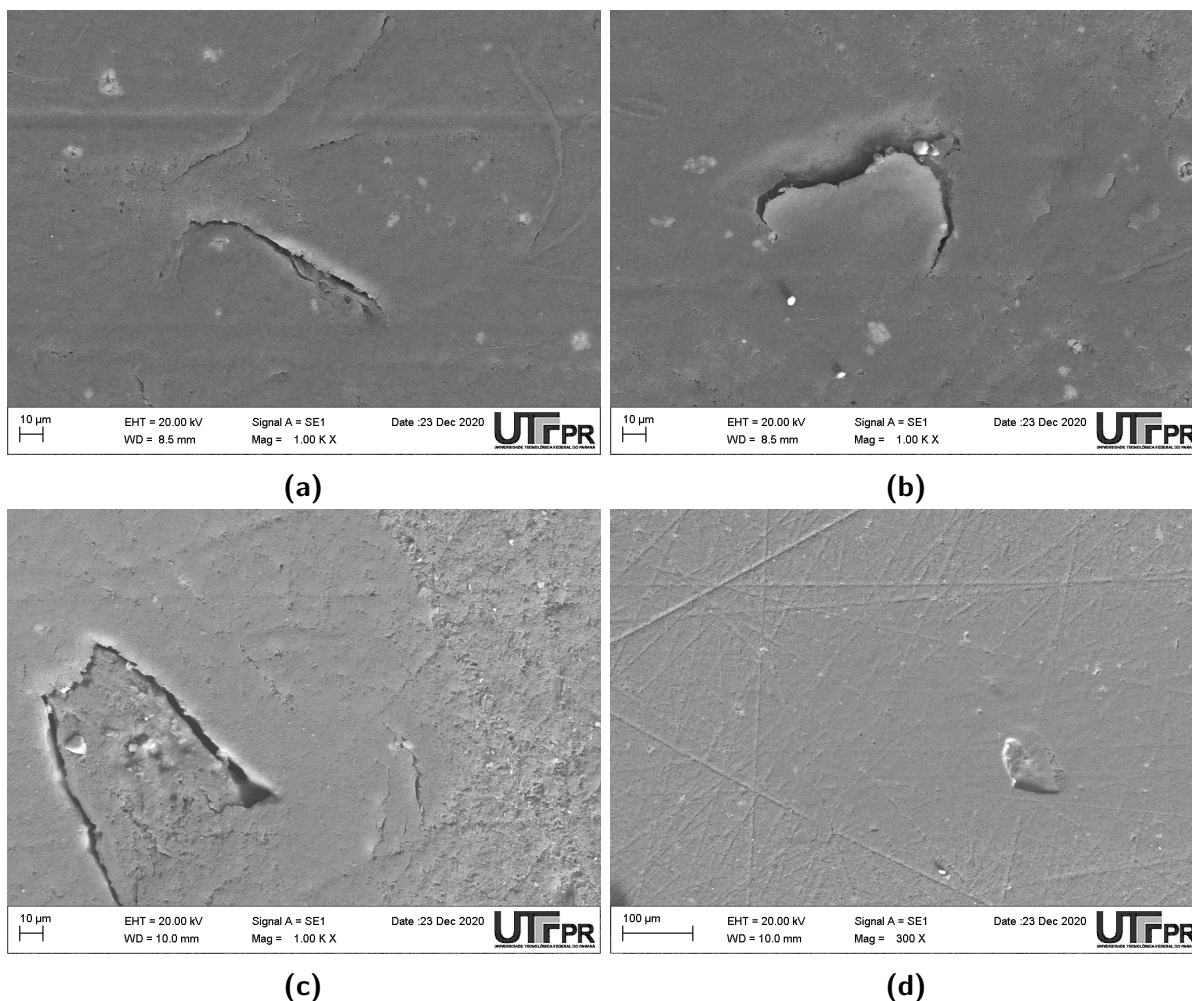


Fonte: o autor.

de 30 metros, utilizada neste trabalho, não houve ciclos de aplicação e remoção de carga suficientes para propagar as trincas para a matriz em quantidade significativa. Entende-se que, em tempos mais longos de trabalho, o modo de desgaste por fadiga seja mais atuante. Assim, para melhorar a resistência ao desgaste destes materiais, recomenda-se o estudo da utilização de compatibilizantes que promovam uma melhor adesão entre o material de adição e a matriz. É essencial para se obter um material de maior durabilidade garantir a adesão das partículas na matriz. O uso de compatibilizantes ou a funcionalização dos materiais de adição foram reportados na literatura com bons resultados (NGUYEN *et al.*, 2009; LIU *et al.*, 2014; LIU; LIU, 2018) para grafite e outros materiais de adição em matrizes de PU ou outros polímeros. O compatibilizante é um terceiro elemento que atua na interface da matriz com o material de adição, interagindo com ambos e ancorando um ao outro. A funcionalização, por sua vez, é a introdução de cadeias funcionais por reação química, tornando o grafite mais compatível pela adição de segmentos que interagem com a matriz.

Outra forma de caracterizar o desgaste é pela geometria do sulco avaliada com auxílio de um rugosímetro. Devido à profundidade de desgaste menor que $1\ \mu\text{m}$ para forças normais menores que 8 N, só foi possível avaliar com esta técnica os sulcos gerados nos ensaios com 8 N de força normal. Ou seja, nos sulcos com menos de 8 N de força normal, a profundidade observada era próxima da rugosidade média da superfície antes do ensaio, dificultando a identificação do início e final do sulco. Para sulcos de maior dimensão foi possível, então, determinar sua profundidade e calcular o fator de abrasão em função do material. A Figura 52 mostra o perfil típico de um sulco, dividido em duas regiões. A primeira, em azul, corresponde ao material que foi deformado para as laterais do sulco (áreas $A_1 + A_2$ da Eq. (2.3)). A segunda, em vermelho, corresponde ao sulco propriamente dito. A Tabela 21 reúne os valores médios de $A_1 + A_2$, A_v e f_{ab} , além da profundidade máxima encontrada para o sulco, com o

Figura 51 – Superfícies de desgaste dos corpos de prova GP4 (a-b) e GPP11 (c-d), mostrando a ocorrência de fenômenos de desgaste por fadiga.



Fonte: o autor.

desvio-padrão indicado após o sinal de “±”.

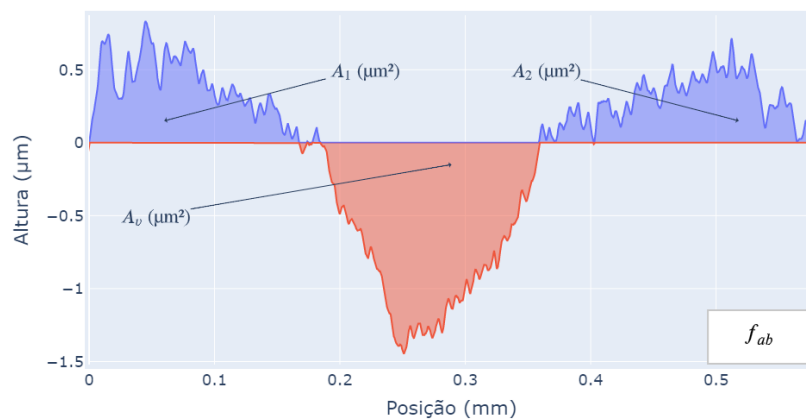
Tabela 21 – Resultados de medição com rugosímetro dos sulcos dos ensaios tribológicos com 8 N de força normal.

Material	Profundidade (μm)	$A_1 + A_2$ (μm^2)	A_v (μm^2)	f_{ab} (-)
GP4	1,94 ± 0,92	189,22 ± 54,83	280,23 ± 69,39	0,32 ± 0,14
GPP11	1,14 ± 0,28	89,84 ± 33,14	137,22 ± 17,67	0,35 ± 0,2
PU	1,15 ± 0,27	102,37 ± 40,38	127,91 ± 30,79	0,23 ± 0,17

Fonte: o autor.

É possível dizer que, embora as áreas médias do compósito GP4 tenham se apresentado maiores que as dos outros dois materiais (considerando um teste de diferença de médias com nível de confiança de 95%), o fator de abrasão permanece relativamente igual para todos os materiais. Isso quer dizer que os mecanismos de desgaste permanecem os mesmos, independentes do material. O maior volume deslocado de material, observado para o compósito com 4% de GNPs, indica que a severidade do desgaste foi maior neste compósito. A profundidade máxima

Figura 52 – Sulco típico de ensaio tribológico com 8 N de força normal avaliado por rugosímetro

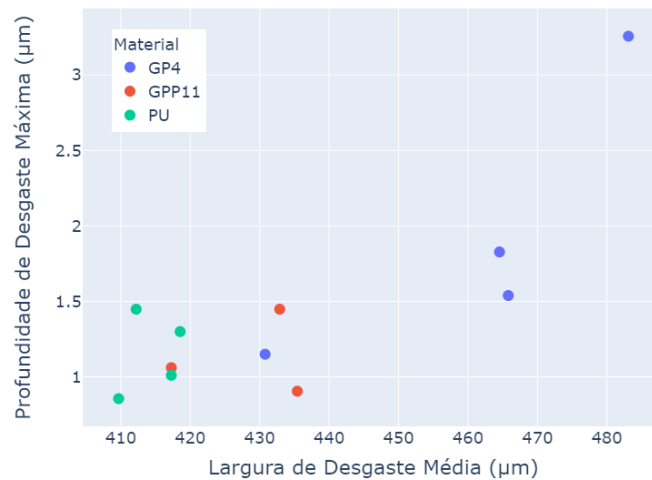


Fonte: o autor.

do sulco se mostrou mais variável no compósito GP4, com desvio-padrão três vezes maior que o observado para os outros dois materiais. No teste estatístico de diferença de médias, no entanto, observou-se que os três materiais são equivalentes, em um nível de confiança de 95%. Isso indica a ocorrência de algum fenômeno esporádico no material GP4, mas que não afetou fortemente a média das medições.

Na Figura 53, se observa a profundidade de desgaste máxima medida em função da largura de desgaste média observada. Há, na Figura 53, uma certa tendência dos pontos que indicam uma correlação, mas ela não é linear. Isso pode ter relação com a recuperação viscoelástica que o material sofre, diminuindo a profundidade de desgaste medida sem afetar a largura de desgaste. Para pequenas variações de largura, entre 410 e 435 µm, se observa pouco crescimento da profundidade de desgaste. Quando se observa o material GP4, que possui maior variabilidade de larguras, entre 430 e 485 µm, fica mais claro o crescimento conjunto das duas respostas de desgaste.

Figura 53 – Correlação entre a largura de desgaste e a profundidade de desgaste medidas com carregamento de 8 N



Fonte: o autor.

4.4.1.1 Tratamento Estatístico dos Resultados

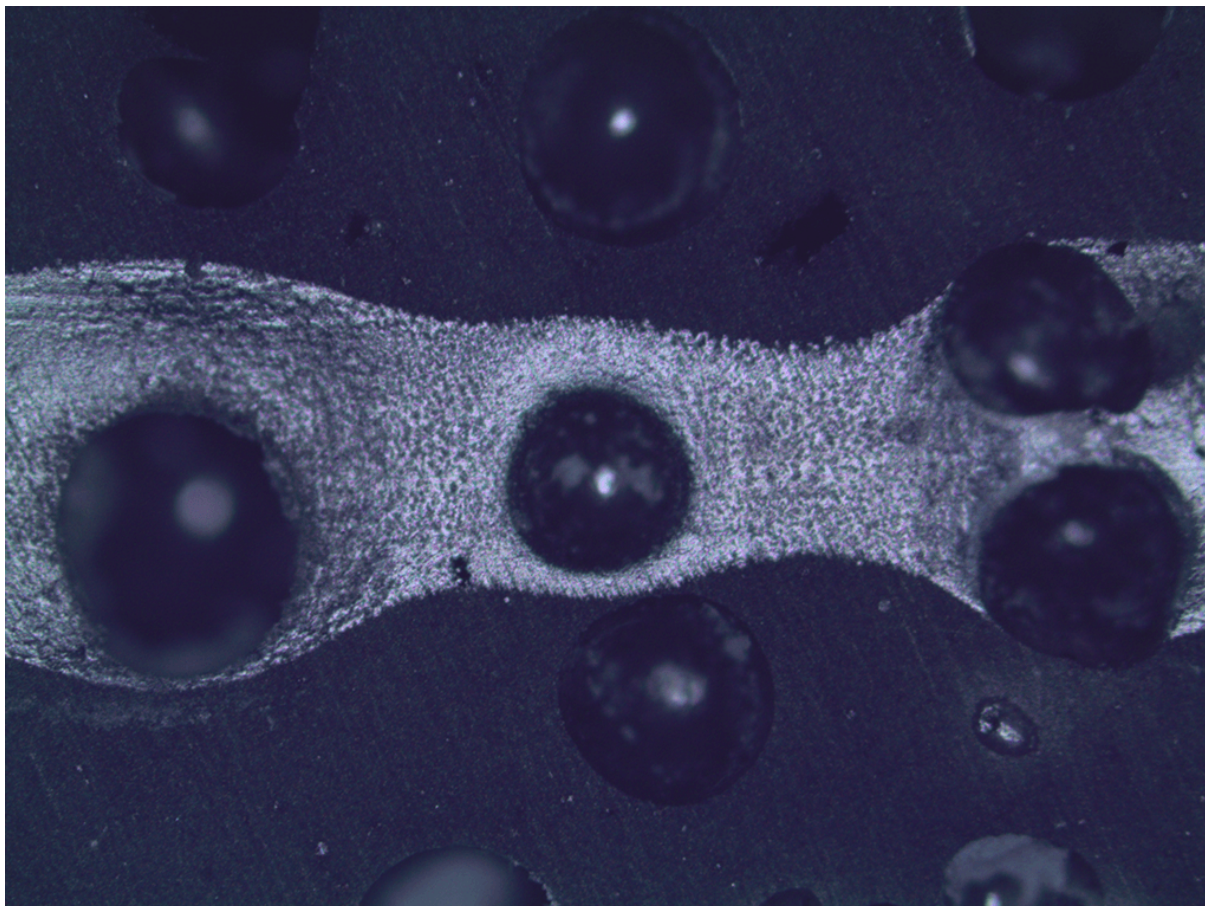
A primeira etapa do tratamento estatístico foi estabelecer uma estimativa do desvio padrão experimental (s). Isso foi realizado obtendo o desvio padrão dentro de cada combinação i de parâmetros (s_i), com $N_i - 1$ graus de liberdade (GL_i), onde N_i é o número de repetições na i -ésima combinação de parâmetros. Depois, as variâncias foram combinadas, realizando-se a média ponderada de acordo com o número de graus de liberdade de cada uma. Assim, foi estabelecida a Eq. (4.1), onde M é o número de combinações de parâmetros realizadas.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^M s_i^2 \cdot GL_i}{\sum_{i=1}^M GL_i}} \quad (4.1)$$

O valor do desvio-padrão obtido foi $s = 16 \mu\text{m}$, que é um valor bastante razoável visto que a faixa de larguras de desgaste foi entre 227 e 615 μm . Isso indica que o coeficiente de variação é, no máximo, na ordem de 7%. O ajuste da resposta de largura de desgaste por regressão linear foi feito usando a Eq. (3.9). O cálculo da variância dos coeficientes, considerando a estimativa s do desvio padrão populacional, foi feito com a Eq. (3.10). Eliminando iterativamente os coeficientes estatisticamente irrelevantes, quatro parâmetros foram considerados: força normal, interação entre força normal e quantidade de GNPs, interação entre força normal e quantidade de PANi e interação entre frequência e quantidade de PANi. No entanto, ao realizar a análise da variância (ANOVA) desta regressão, observou-se que há uma grande falta de ajuste. Essa falta de ajuste foi ocasionada pela resposta de largura de desgaste da blenda PP4, que por possuir bolhas não apresentou uma largura homogênea ao longo da trilha de desgaste, como se pode ver na Figura 54. Assim, não foi possível obter uma medida segura de largura de desgaste para este material. As análises subsequentes de largura

de desgaste consideram apenas os materiais PU puro, GP4 e GPP11.

Figura 54 – Superfície típica após ensaio tribológico dos corpos-de-prova de PP4. Micrografia óptica (8 N de força normal e 2 Hz de frequência de oscilação).



Fonte: o autor.

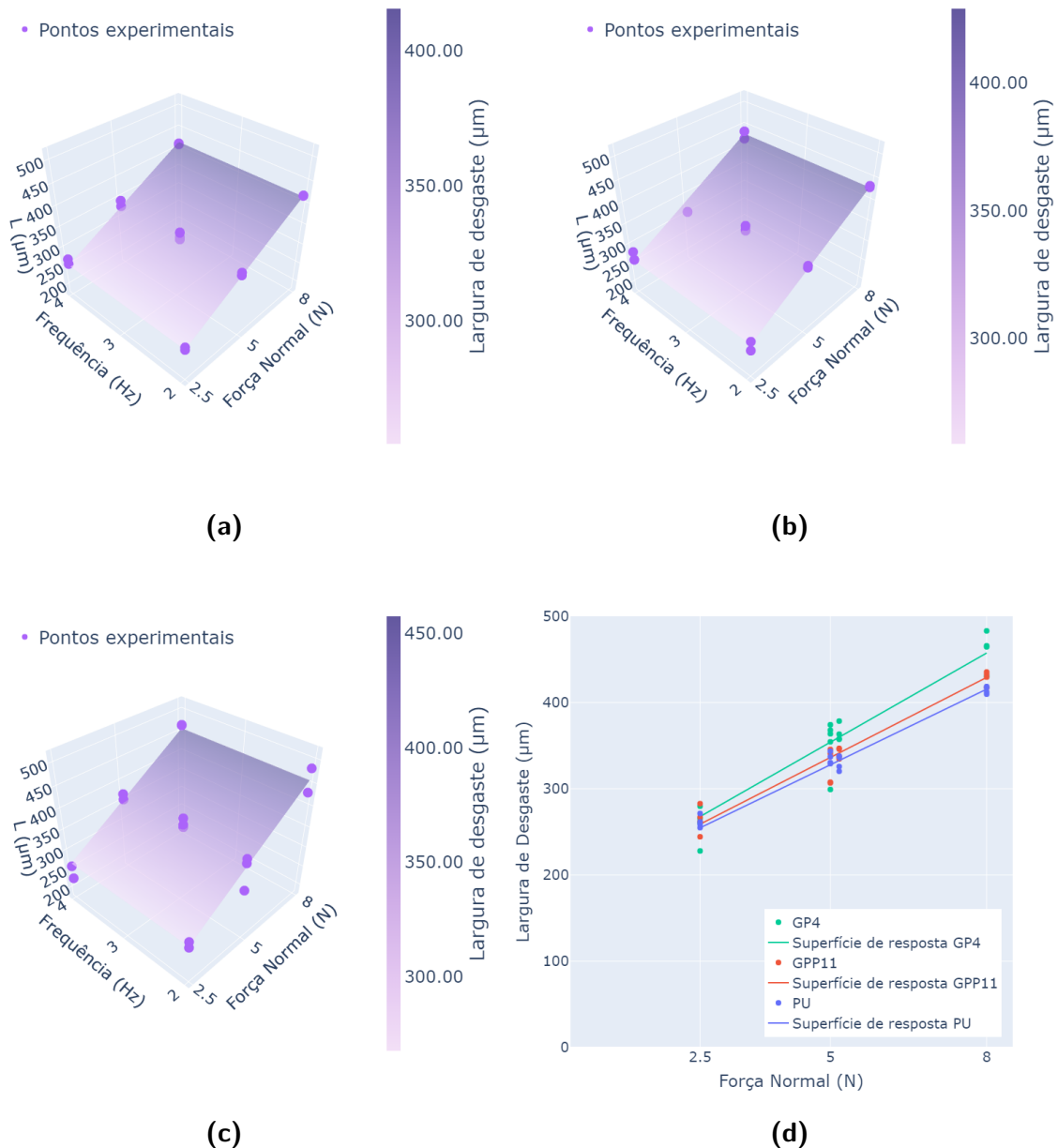
Ao ajustar por regressão linear (Figura 55) uma equação, com os resultados destes três materiais, observou-se que a largura de desgaste pode ser modelada pela Eq. (4.2), com coeficiente de determinação $r^2 = 0,9433$. Nela, F_N e $GNP\%$ representam, respectivamente, a força normal (em newtons) e a porcentagem mássica (em %) de nanoplaquetas de grafite.

$$L = \frac{181}{\pm 13} + \frac{29}{\pm 2} F_N + \frac{1,3}{\pm 0,5} F_N \cdot GNP\% \quad (4.2)$$

Percebe-se, inicialmente, que a quantidade de PANi não influenciou significativamente a largura de desgaste. A quantidade de GNPs, por outro lado, tem uma interação positiva com a força normal. Ou seja, quanto maior a força normal, mais a quantidade de GNPs aumenta a largura de desgaste. No entanto, o fator de maior influência é a força normal em si, controlando quase que exclusivamente a resposta de largura de desgaste. Em resumo, a equação estabelece que, para cada newton aplicado de força, entre 2,5 N e 8 N, a largura de desgaste aumenta em média 29,3 μm para PU puro, e 34,5 μm para um compósito com 4% de GNPs. Pelos gráficos da Figura 55, percebe-se que a inclinação da superfície depende quase exclusivamente da força

normal, mas fica levemente mais inclinada ao aumentar para 4% a porcentagem mássica de GNPs.

Figura 55 – Resultados de largura de desgaste (pontos) e superfície 3D indicando a previsão do modelo de regressão para PU puro (a), GPP11 (b) e GP4 (c). Resultados em função da força normal em 2D são mostrados em (d).



Fonte: o autor.

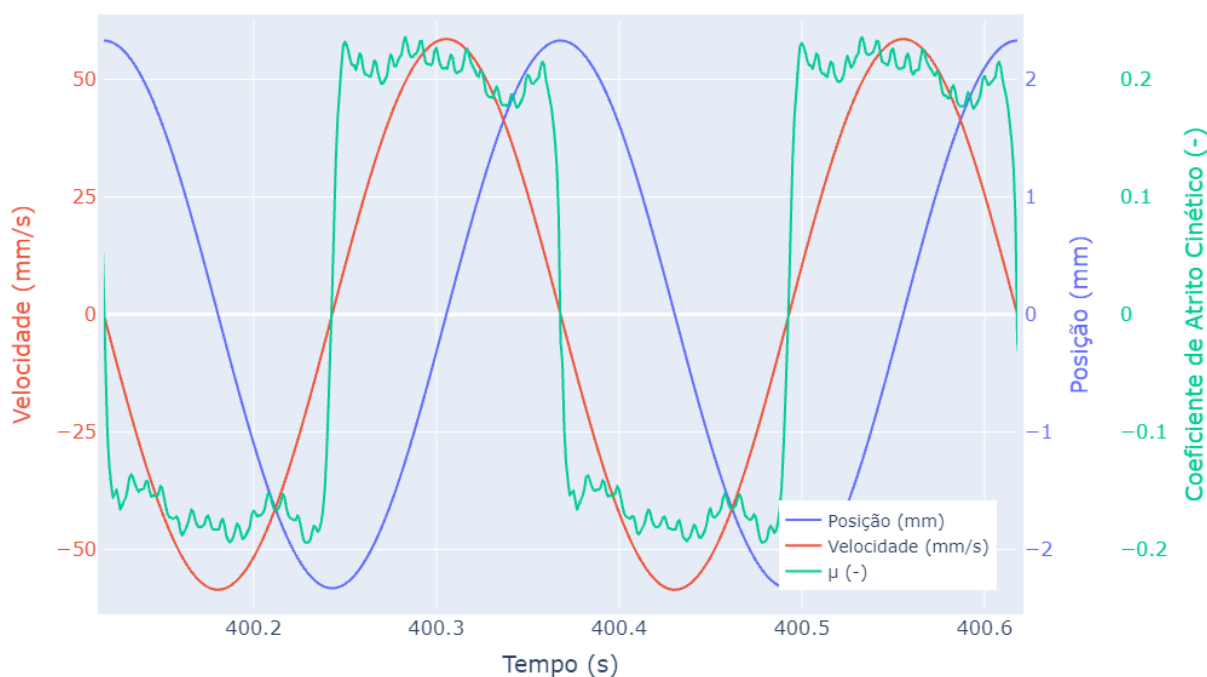
Estes resultados estão consonantes com os aqueles do ensaio de relaxação da força normal, que determinaram uma redução da resistência mecânica com a adição de GNPs. Isso deve ter se dado pela falta de coesão na interface, percebida nas imagens de microscopia eletrônica. A presença das trincas, e o fato da fratura criogênica ter se dado ao longo das nanoplaquetas de grafite são fortes indicadores que a interface possui baixa resistência. Por

outro lado, é possível perceber que a velocidade de deslizamento, controlada pela frequência, não influencia a largura de desgaste. Visto que essa grandeza está fortemente relacionada à geração de calor no contato, isso indica que os carregamentos e velocidades utilizados neste trabalho não são elevados o suficiente para aumentar a temperatura de contato ao nível de potencializar os efeitos de desgaste. Se isso ocorresse, seria identificada uma interação positiva entre frequência de oscilação e força normal.

4.4.2 Atrito

Uma curva típica de coeficiente de atrito cinético em função do tempo para um ensaio de movimento recíproco está representada na Figura 56. Observa-se a evolução do coeficiente de atrito na escala de tempo de dois ciclos de deslizamento.

Figura 56 – Curva típica de atrito em função do tempo para dois ciclos. Esta curva se refere ao ensaio de GPP11 com 5 N e 4 Hz



Fonte: o autor.

Nota-se que a velocidade e a posição variam de forma senoidal. Quando a posição é central ($y = 0$, curva azul), a velocidade instantânea (curva vermelha) é máxima. Quando a posição é um dos extremos ($y = 2,33$ ou $y = -2,33$, curva azul), a velocidade instantânea (curva vermelha) é zero. Nestes pontos, em alguns casos, houve um aumento expressivo do coeficiente de atrito, devido ao seu valor tender ao observado para o coeficiente de atrito estático. Por este motivo, decidiu-se utilizar, para os gráficos de superfície de resposta e para os resultados analisados estatisticamente, apenas os dados dos pontos em que a velocidade instantânea era maior que a velocidade média, excluindo-se os pontos em que a velocidade é muito baixa. Deste modo se está considerando, prioritariamente, o coeficiente de atrito cinético.

Nota-se também que o coeficiente de atrito cinético assume valores positivos e negativos, dependendo da direção em que a força de atrito atua. Este valor foi tomado em módulo para realizar todas as análises subsequentes.

A Figura 57 mostra os ensaios tribológicos dividido em duas regiões de importância para a análise do atrito. À esquerda da linha preta, fica a denominada região de *running-in* ou de amaciamento. Nesta etapa, as condições como a geometria do sulco, rugosidade das superfícies, desenvolvimento de filmes e temperatura variam, de modo que o tribossistema e o coeficiente de atrito se alteram com o tempo. Na segunda, à direita da linha preta, há o período de *steady-state*, em que já houve tempo para as condições se estabilizarem e o coeficiente de atrito converge para um patamar estável. Essa estabilidade não se observou em todos os ensaios com 30 metros de deslizamento, mas foram considerados nas médias os últimos 7,5 m de deslizamento (região à direita da linha preta). Observou-se que a estabilidade não foi atingida especialmente nos ensaios de menor carregamento, conforme pode ser visto na Figura 57. Os valores médios obtidos nos 7,5 m finais de deslizamento, e os respectivos desvios-padrão, estão reunidos na Tabela 22.

De modo geral para os compósitos de PU+GNPs, o coeficiente de atrito apresentou valores que diminuíram durante os primeiros ciclos de deslizamento até chegar em um patamar relativamente estável. O PU puro e os compósitos e blendas contendo PANi, por outro lado, apresentaram muitas vezes um continuado crescimento do coeficiente de atrito ao longo do tempo de ensaio. Ou seja, observou-se que o período de *steady-state* foi atingido para a maioria dos ensaios com compósitos de GNPs, enquanto o atrito do polímero puro continuou aumentando por um tempo muito maior (Figura 57-a). Isso pode ter relação com a menor condutividade térmica prevista para o poliuretano puro em comparação aos compósitos com GNPs, o que provoca maiores temperaturas no contato e pode aumentar os efeitos viscosos de perda de energia ao longo do tempo. Embora neste trabalho não tenha sido medida, a condutividade térmica tende a aumentar em polímeros com adição de GNPs. Este efeito foi estudado por Fukushima *et al.* (2006) e Chatterjee *et al.* (2012), para poliamidas, polipropileno e epóxi, e pode ser estendido por analogia para o caso do PU. Outro fator que pode influenciar nesta questão é o efeito de lubrificação das nanoplaquetas de grafite. Conforme o desgaste ocorre, as nanoplaquetas atuam como lubrificantes sólidos na interface de contato, estabilizando o coeficiente de atrito em valores mais baixos. Isso também pode ter relação com a diferença na estabilização para maiores ou menores forças normais. É possível notar, na Figura 57-b, que as curvas azuis e algumas vermelhas, referentes respectivamente à força normal de 2,5 N e 5 N, estão mais inclinadas que as demais. Ou seja, uma força maior cria mais rapidamente o efeito de lubrificação proporcionado pelas GNPs.

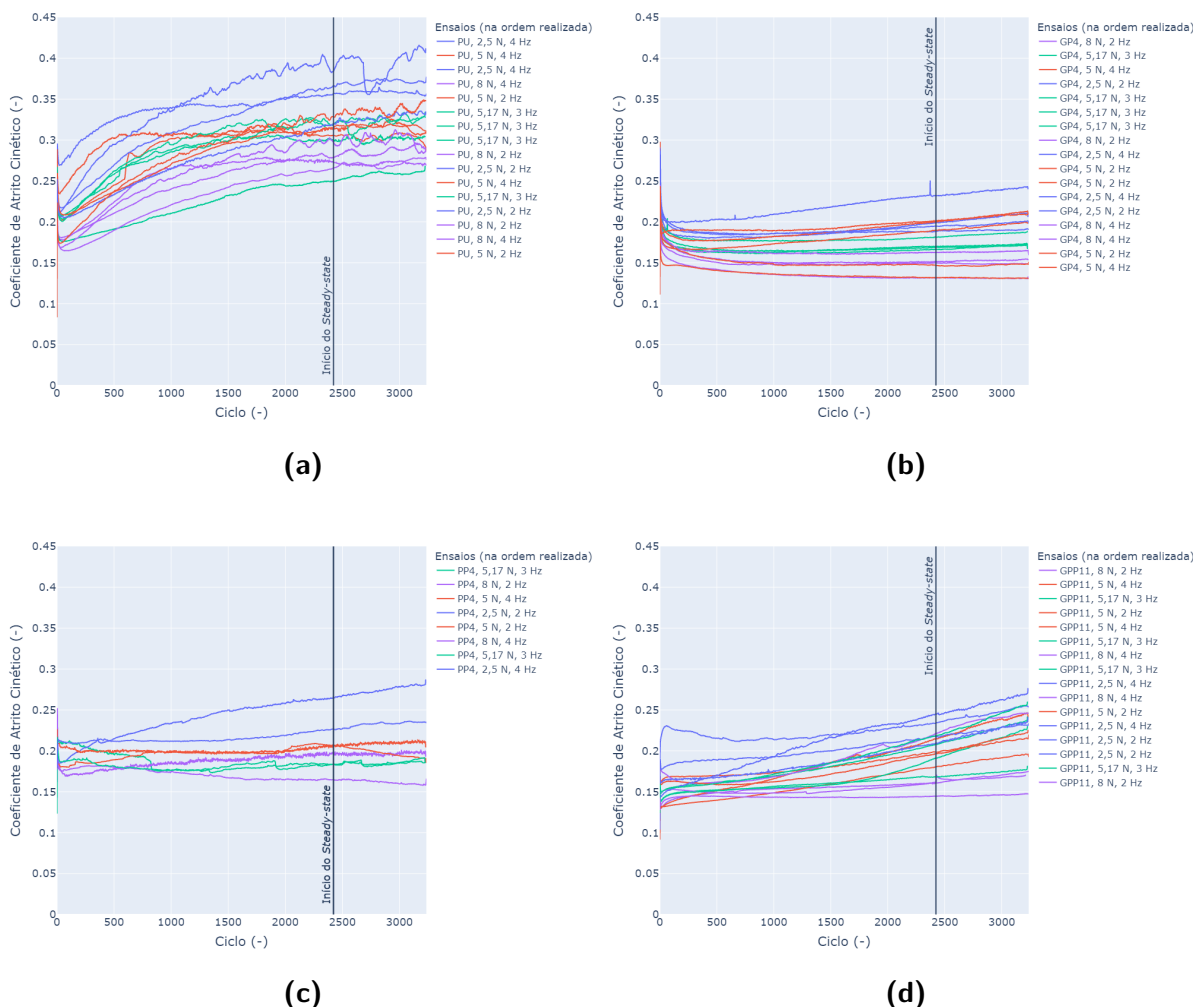
Para melhor entender o desenvolvimento do atrito ao longo do deslizamento, construiu-se os gráficos mostrados na Figura 58, denominados de triboscopia 3D. Nestes gráficos, um dos eixos representa a posição da esfera ao longo da trilha de desgaste, entre -2,33 e +2,33

Tabela 22 – Resultados médios de coeficiente de atrito cinético.

Material	Força Normal (N)	Frequência (Hz)	Coeficiente de Atrito Cinético Médio (-)
PU Puro	2,50	4,0	0,39 ± 0,02
PU Puro	5,00	4,0	0,33 ± 0,01
PU Puro	2,50	4,0	0,41 ± 0,02
PU Puro	8,00	4,0	0,29 ± 0,01
PU Puro	5,00	2,0	0,32 ± 0,02
PU Puro	5,17	3,0	0,36 ± 0,01
PU Puro	5,17	3,0	0,34 ± 0,01
PU Puro	5,17	3,0	0,31 ± 0,01
PU Puro	8,00	2,0	0,29 ± 0,01
PU Puro	2,50	2,0	0,43 ± 0,03
PU Puro	5,00	4,0	0,36 ± 0,01
PU Puro	5,17	3,0	0,29 ± 0,01
PU Puro	2,50	2,0	0,37 ± 0,02
PU Puro	8,00	2,0	0,33 ± 0,01
PU Puro	8,00	4,0	0,29 ± 0,01
PU Puro	5,00	2,0	0,37 ± 0,01
GP4	8,00	2,0	0,12 ± 0,03
GP4	5,17	3,0	0,19 ± 0,02
GP4	5,00	4,0	0,13 ± 0,02
GP4	2,50	2,0	0,23 ± 0,03
GP4	5,17	3,0	0,19 ± 0,03
GP4	5,17	3,0	0,18 ± 0,02
GP4	5,17	3,0	0,19 ± 0,02
GP4	8,00	2,0	0,16 ± 0,02
GP4	2,50	4,0	0,24 ± 0,02
GP4	5,00	2,0	0,23 ± 0,02
GP4	5,00	2,0	0,20 ± 0,02
GP4	2,50	4,0	0,24 ± 0,02
GP4	2,50	2,0	0,28 ± 0,02
GP4	8,00	4,0	0,17 ± 0,04
GP4	8,00	4,0	0,15 ± 0,03
GP4	5,00	2,0	0,20 ± 0,03
GP4	5,00	4,0	0,16 ± 0,02
PP4	5,17	3,0	0,18 ± 0,05
PP4	8,00	2,0	0,19 ± 0,05
PP4	5,00	4,0	0,18 ± 0,04
PP4	2,50	2,0	0,27 ± 0,04
PP4	5,00	2,0	0,19 ± 0,05
PP4	8,00	4,0	0,18 ± 0,04
PP4	5,17	3,0	0,17 ± 0,04
PP4	2,50	4,0	0,27 ± 0,06
GPP11	8,00	2,0	0,18 ± 0,02
GPP11	5,00	4,0	0,22 ± 0,01
GPP11	5,17	3,0	0,25 ± 0,02
GPP11	5,00	2,0	0,26 ± 0,02
GPP11	5,00	4,0	0,24 ± 0,02
GPP11	5,17	3,0	0,26 ± 0,02
GPP11	8,00	4,0	0,19 ± 0,01
GPP11	5,17	3,0	0,19 ± 0,02
GPP11	2,50	4,0	0,29 ± 0,02
GPP11	8,00	4,0	0,26 ± 0,02
GPP11	5,00	2,0	0,24 ± 0,03
GPP11	2,50	4,0	0,29 ± 0,02
GPP11	2,50	2,0	0,26 ± 0,02
GPP11	2,50	2,0	0,31 ± 0,02
GPP11	5,17	3,0	0,27 ± 0,02
GPP11	8,00	2,0	0,14 ± 0,02

Fonte: o autor.

Figura 57 – Curvas de atrito em função do número de ciclos para PU puro (a), GP4 (b), PP4 (c) e GPP11 (d).

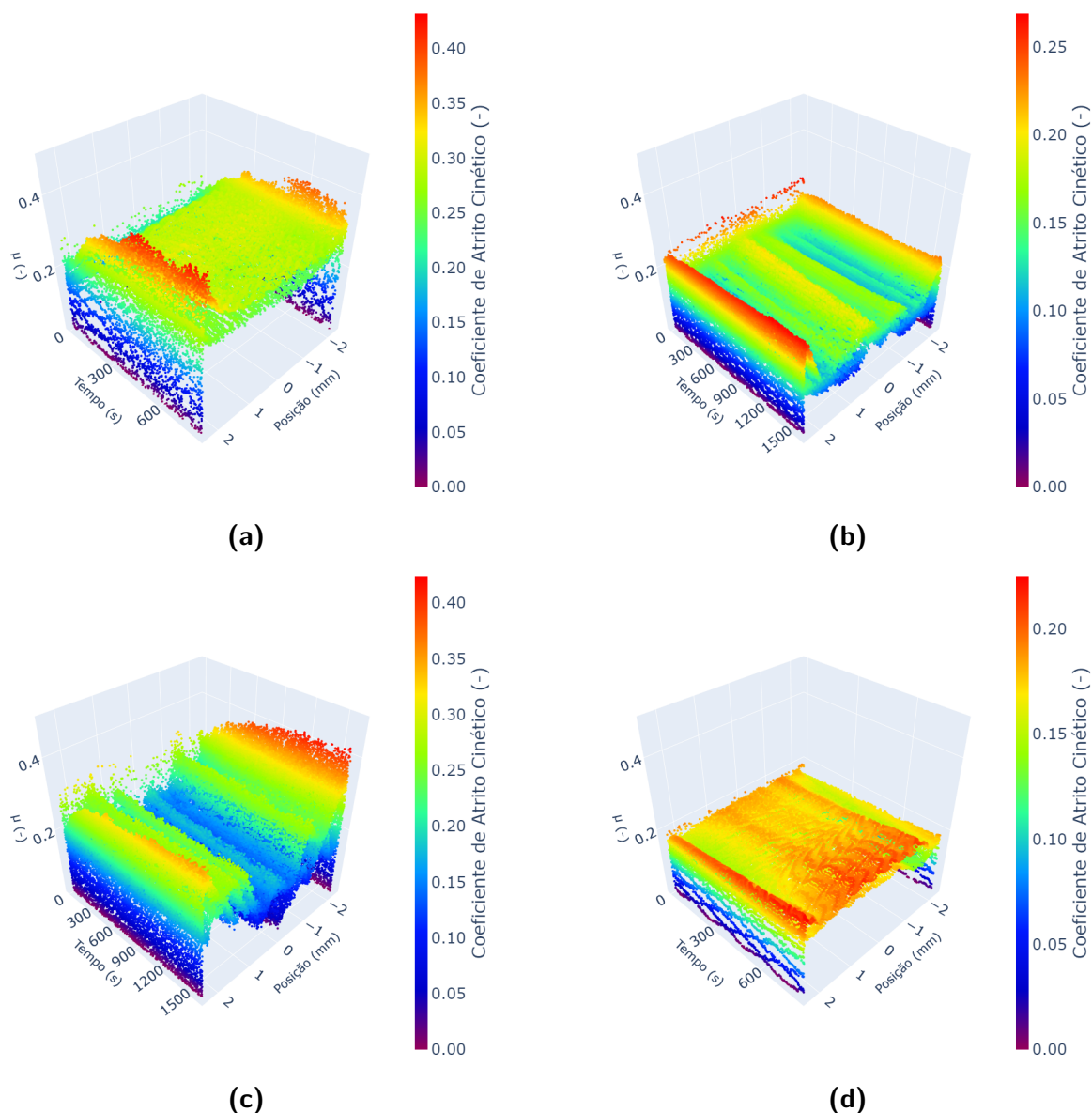


Fonte: o autor.

mm. Os demais gráficos de triboscopia 3D estão reunidos no Apêndice A.

Foi possível observar, na Figura 58, que as laterais do gráfico apresentam, em geral, os maiores valores de coeficiente de atrito para todos os materiais. Isso é esperado, visto que nessas regiões a velocidade de deslizamento tende a zero e o coeficiente de atrito tende ao valor do coeficiente de atrito estático, que normalmente é maior que o coeficiente de atrito cinético. Nos ensaios com PU puro observou-se que os valores de atrito nas posições entre -1,8 e +1,8 mm são bastante estáveis, ao contrário do que ocorreu para os compósitos e blendas. A blenda com 4% de PAni, principalmente, apresentou grandes variações ao longo da trilha de desgaste. Este resultado pode ser explicado pela natureza intermitente do contato da esfera com o material. Ao passar sobre um vazio, a esfera sai parcialmente do contato muitas vezes ao longo da trilha. Isso fez com que os valores médios observados para o coeficiente de atrito nesse material fossem mais baixos, já que os vazios não podem exercer força de atrito. Isso levou, depois, a erros na modelagem de regressão linear quando levando em consideração este

Figura 58 – Coeficiente de atrito em função da posição da esfera na trilha de desgaste e tempo de ensaio. a) PU puro, 8 N / 4 Hz; b) GP4, 8 N / 2 Hz; c) PP4, 8 N / 2 Hz; e d) GPP11, 8 N / 4 Hz.



Fonte: o autor.

material. Novamente, o material PP4 teve de ser excluído das análises estatísticas.

Os valores máximos de atrito, no entanto, foram muito superiores para o polímero puro e a blenda com 4% de PAni. Utilizando os resultados de ensaios com 8,0 N de força normal como base, pode-se traçar as seguintes comparações, válidas também para os outros níveis de carregamento. O PU puro apresentou um patamar estável de atrito em torno de 0,34, enquanto a blenda PP4 apresentou picos elevados na ordem de 0,26 a 0,36. Em comparação, os compósitos com 1,3% GNPs + 1,3% PAni e 4% GNPs apresentaram coeficientes de atrito cinético na ordem de 0,20 a 0,21.

Ao observar o desenvolvimento do atrito ao longo do outro eixo, o do tempo, percebemos

que o compósito de 4% de GNPs apresentou estabilidade, em geral, muito mais rapidamente que o material puro. Como já foi discutido, isso significou um menor tempo para o final do período de *running-in*.

Os resultados observados para o compósito ternário, de 1,3% de GNPs e 1,3% de PANi, foram interessantes. Embora o coeficiente de atrito tenha sido menor, como no compósito com 4% GNPs, se observou, como no polímero puro, uma maior estabilidade no eixo da posição e se atingiu mais lentamente o *steady-state*.

Com os valores médios dos últimos 7,5 m de deslizamento, dados na Tabela 22, procedeu-se para o ajuste da superfície de resposta com método de regressão linear. Iterativamente, excluindo os parâmetros que não se apresentaram estatisticamente relevantes, foi obtida a Eq. (4.3), apenas considerando um modelo linear nos parâmetros, com $r^2 = 0,8805$.

$$\mu = \underbrace{0,44}_{\pm 0,02} - \underbrace{0,018}_{\pm 0,004} F_N - \underbrace{0,038}_{\pm 0,005} GNP\% - \underbrace{0,042}_{\pm 0,012} PANi\% \quad (4.3)$$

Esse valor de r^2 não foi satisfatório, então recorreu-se a ANOVA para determinar o motivo dessa baixa correlação. Foi possível determinar que a média quadrática de falta de ajuste foi mais alta que a média quadrática devida ao erro puro. Isso significa que as variações aleatórias dos experimentos não são a maior causa do baixo valor de r^2 , e que o modelo pode ser melhorado. Outro modelo foi escolhido para representar o coeficiente de atrito, dado pela Eq. (4.5). Nessa equação, a força normal está elevada a uma potência $-k$. Esse coeficiente foi obtido por Archard (1957), que postula que a força de atrito é proporcional ao carregamento normal elevado a um valor entre $\frac{2}{3}$ e $\frac{3}{4}$ (Eq. 4.4).

$$F_X \propto F_N^\kappa, \text{ com } \kappa \in \left[\frac{2}{3}, \frac{3}{4} \right] \quad (4.4)$$

$$\frac{F_X}{F_N} = \mu \propto F_N^{-k}, \text{ com } k \in \left[\frac{1}{4}, \frac{1}{3} \right]$$

Ao dividir os dois lados pela força normal, obtém-se que o coeficiente de atrito é proporcional a força normal elevada a $-k$, com k na faixa entre $\frac{1}{4}$ e $\frac{1}{3}$. O valor de $k = \frac{1}{3}$ foi escolhido. A influência do material de adição foi modelado com um decaimento exponencial, visto que o coeficiente de atrito cai muito rapidamente já no compósito GPP11 e depois, no compósito GP4, não há uma redução tão significativa do atrito.

$$\mu = b_0 + b_1 \cdot F_N^{-k} + e^{b_2 - GNP\%} + e^{b_3 - PANi\%} \quad (4.5)$$

Com este modelo obtiveram-se os parâmetros representados na Eq. (4.6), com coeficiente de determinação $r^2 = 0,8833$ e média quadrática de falta de ajuste mais próxima da média quadrática devida ao erro puro. Este valor de r^2 ainda não é ideal, mas foi o melhor

possível com os dados disponíveis. Ressalta-se que o objetivo não é estabelecer um modelo que preveja com exatidão os valores de coeficiente de atrito cinético, mas que ajude a compreender os fenômenos e as tendências em função dos parâmetros. É possível que com a inclusão de parâmetros relacionados às propriedades mecânicas essa correlação fosse melhorada, trabalho este que pode ser realizado futuramente. Com as novas considerações, o coeficiente b_3 , relativo à porcentagem de polianilina na mistura, não foi relevante estatisticamente.

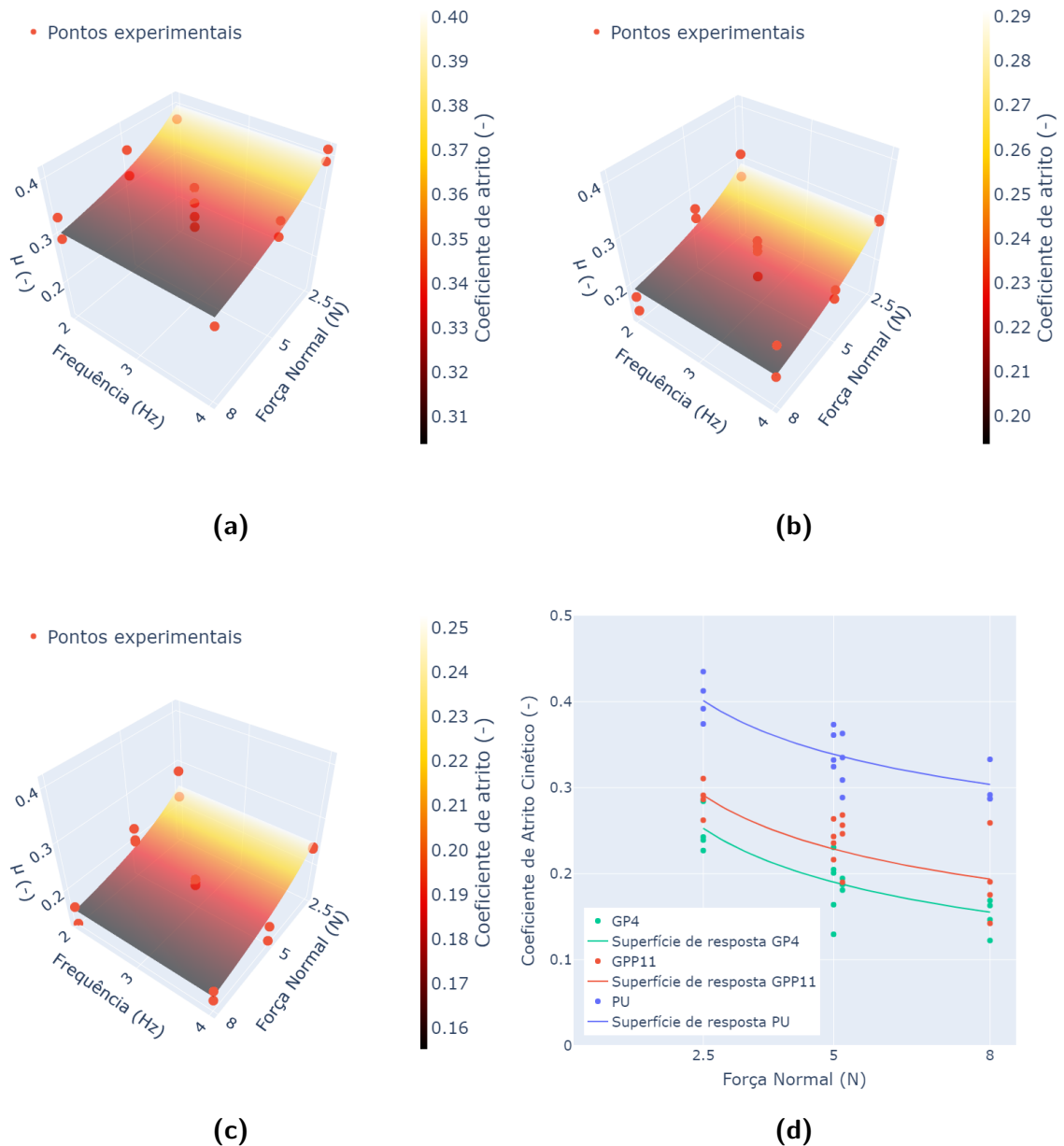
$$\mu = \underbrace{-0,05}_{\pm 0,05} + \underbrace{0,48}_{\pm 0,09} F_N^{-\frac{1}{3}} + e^{\frac{\pm 0,001}{-1,888} - GNP\%} \quad (4.6)$$

Deste modo, pode-se concluir que a quantidade de PANi também não influencia fortemente o coeficiente de atrito cinético para os materiais considerados. Novamente, lembra-se também que os termos relativos a frequência de oscilação e às interações entre os fatores não tiveram relevância estatística, sendo desconsiderados na última iteração do modelo. O modelo obtido está representado graficamente, junto com os pontos experimentais, na Figura 59.

Observa-se que, de (a) para (b) há uma grande diminuição geral do coeficiente de atrito para todas as combinações de parâmetros de força normal e frequência de oscilação. Essa queda representa um coeficiente de atrito cinético 30,2% menor. Aumentando a quantidade de nanoplaquetas para 4% em (c), há uma redução menor, mas ainda significativa, de 19,7%. Ou seja, para cada 1% de GNPs adicionados até 1,3%, o coeficiente de atrito cinético reduz em 23,2%; enquanto que entre 1,3% e 4% de GNPs, o coeficiente de atrito reduz 7,3% a cada 1% de nanopartículas adicionadas. Esses valores são médias, e estão refletidos no modelo pelo uso da função de decaimento exponencial. Cabe ressaltar que a curvatura da superfície na direção da força normal, dada pelo expoente k de Archard (1957), condiz com os resultados experimentais. Os pontos mostrados na Figura 59-d seguem a curvatura do modelo, dentro das considerações de erro aleatório experimental.

Os resultados obtidos para o comportamento de atrito são compatíveis com aqueles observados por Elleuch *et al.* (2007). Estes pesquisadores realizaram a avaliação do coeficiente de atrito cinético de um TPU comercial (PEARLTHANE D11T92EM) contra esfera de aço cromo CR52100 de 13 mm de diâmetro, sob carregamentos de 0,5 N a 5 N, com movimento recíproco de amplitude 2 mm e velocidade de 0,25 mm/s. O coeficiente observado por eles foi de 0,35 com força normal de 5 N e 0,4, com força normal de 2 N. Embora o fator PV dos autores tenha sido muito menor que o deste trabalho, os valores do coeficiente de atrito são muito próximos aos observados com 5 e 5,17 N (de 0,29 a 0,36), e os registrados para 2,5 N (de 0,37 a 0,43) com o PU puro. Os autores também observaram que o coeficiente de atrito diminui com o aumento da força normal, e não foi fortemente afetado com variação da velocidade de deslizamento.

Figura 59 – Resultados de coeficiente de atrito cinético (pontos) e superfície 3D indicando a previsão do modelo de regressão para o coeficiente de atrito cinético para PU puro (a), GPP11 (b) e GP4 (c). Resultados em função da força normal em 2D são mostrados em (d)



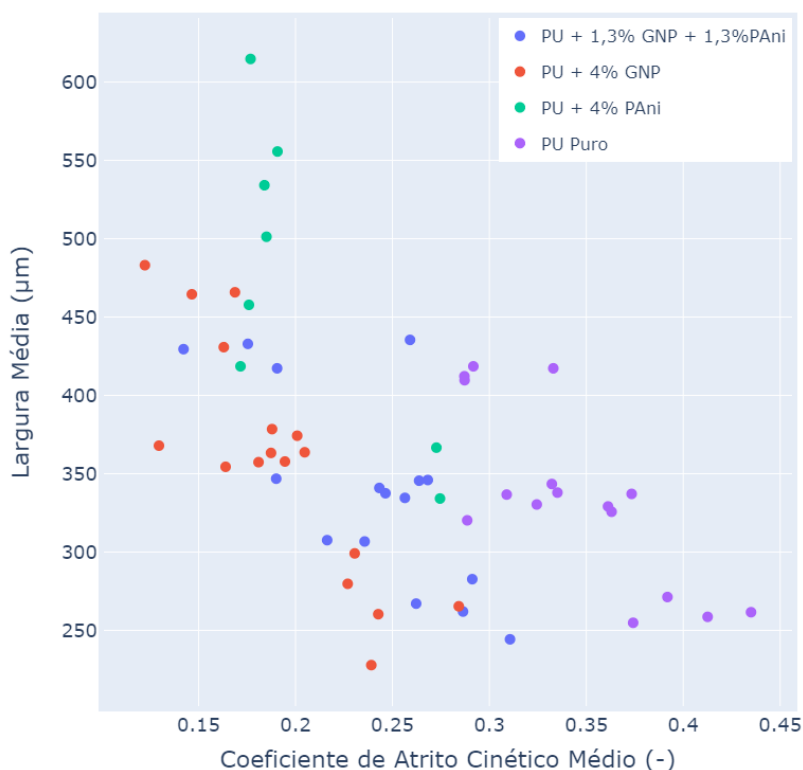
Fonte: o autor.

4.5 CORRELAÇÕES DE RESULTADOS

Correlações entre alguns resultados obtidos ao longo do trabalho foram observadas, podendo auxiliar na compreensão de alguns dos fenômenos de atrito e desgaste. A Figura 60 mostra os pontos experimentais do ensaio tribológico, com os resultados de largura de desgaste em função do coeficiente de atrito cinético.

Observa-se que há uma tendência de alinhamento dos pontos em uma correlação

Figura 60 – Distribuição dos pontos experimentais, considerando a largura de desgaste em função do coeficiente de atrito cinético.



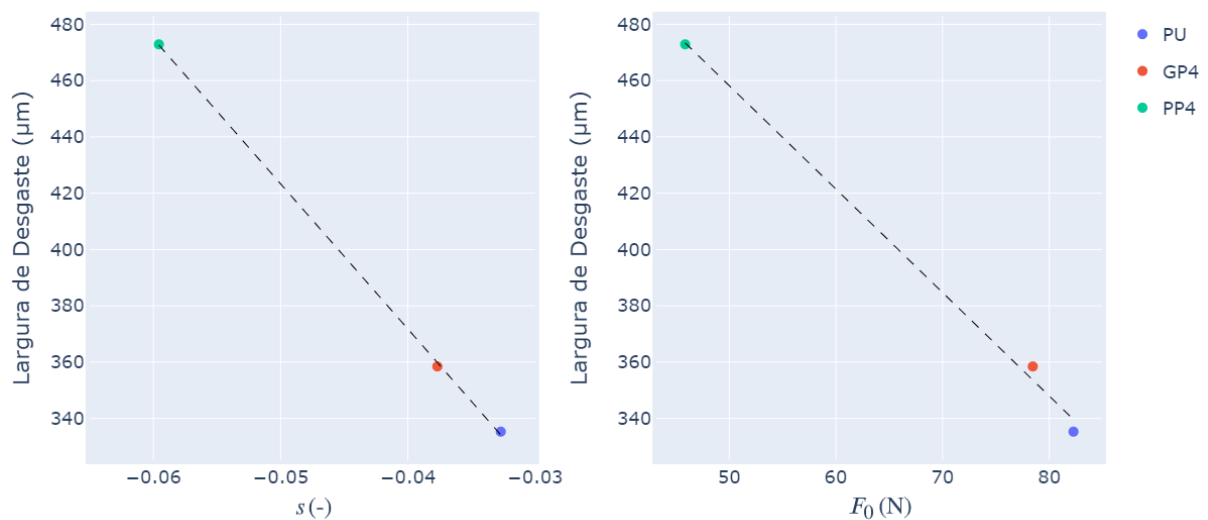
Fonte: o autor.

negativa entre o coeficiente de atrito cinético e a largura de desgaste. Ou seja, quanto menor o atrito, maior é a largura de desgaste. Este fenômeno é observado em outro material, o PTFE, por conta de uma relação causal: com o fácil cisalhamento de sua estrutura o desgaste é maior e há formação de um tribofilme que reduz o atrito (VALENTE *et al.*, 2020). No caso deste trabalho, no entanto, não há um fenômeno único que explique essa correlação. O que está ocorrendo é que as duas respostas estão sendo influenciadas, em sentidos opostos, pela mesma variável. O coeficiente de atrito cinético é reduzido com maiores teores de GNPs, que também são responsáveis por um aumento na largura de desgaste, especialmente para forças normais maiores. Pelo gráfico da Figura 60, pode-se observar esse efeito através da posição dos pontos referentes ao PU puro, PU + 1,3% GNPs + 1,3% PAni e PU + 4% GNPs, que progressivamente se deslocam mais à esquerda e tornam-se mais distribuídos para cima, na direção de larguras maiores. A blenda de PU + 4% PAni, por outro lado, mostra pontos fora da região, o que indica claramente que há uma maior diferença desta blenda para os outros compósitos. Essa diferença é a formação de espuma que se observou apenas para este material, dentre os quatro representados no gráfico. A inclinação que se observa dentro de um mesmo material, também no sentido negativo da correlação entre coeficiente de atrito cinético e largura de desgaste, é ocasionada pela força normal. A força normal diminui o atrito, mas aumenta a largura de desgaste. Os pontos possuem uma dispersão aleatória devido às

flutuações de variáveis não controladas. Pequenas variações geométricas, de propriedades mecânicas, de umidade relativa do ar, entre outras, são fatores que podem ocasionar a dispersão dos resultados.

Outra correlação importante de ser ressaltada é aquela entre as respostas de relaxação da força normal e de largura de desgaste. A Figura 61 representa os gráficos da largura de desgaste em função das respostas s e F_0 . A linha preta tracejada representa uma linha de tendência de mínimos quadrados ordinários.

Figura 61 – Distribuição dos pontos experimentais, considerando a largura de desgaste em função dos parâmetros s e F_0 de relaxação da força normal.



Fonte: o autor.

Percebe-se claramente a correlação entre as respostas de relaxação da força normal e a largura de desgaste. Quanto maiores os valores de s e F_0 , que indicam um material de maior resistência, menor é a largura de desgaste. Aqui a relação causal é mais certa, pois quanto mais resistente o material, menor será seu desgaste. Isso reforça que os mecanismos de desgaste observados estão relacionados à deformação plástica sofrida pelo material.

5 CONCLUSÕES

Nanoplaquetas de grafite foram geradas a partir de grafite intercalado comercial com método de esfoliação por ultrassom, atingindo diâmetro médio de cerca de 82 μm e espessura nanométrica, estimada em 16 nm. Polianilina foi sintetizada a partir do método químico e dopado na forma de sal esmeraldina (verde). Foi obtido um pó deste material através da moagem manual com gral e pistilo seguida de moagem em moinho de bolas, atingindo uma distribuição bimodal de diâmetros, com picos em 11,46 μm e 2,01 μm .

Utilizando estas partículas, foram sintetizados compósitos poliméricos condutores e isolantes eletrônicos, com matriz de poliuretano (PU) comercial. Os métodos de mistura e homogeneização se mostraram adequados para as GNPs, mas não permitiram a obtenção de blendas maciças de PU e PAni devido à reação química entre isocianato e PAni. A presença de pequenas bolhas foi vista em alguns compósitos, mas não atrapalhou a análise tribológica. Estes defeitos podem ser minimizados por meio de melhorias nos processos de fabricação e na utilização de aditivos no poliuretano. Estas melhorias precisam ser estudadas em trabalhos futuros. Compósitos e blendas com 2,3% a 30% de polianilina formaram uma estrutura macroscópica de espuma rígida. Isso deteriorou suas propriedades mecânicas, reduzindo intensamente a força máxima observada no ensaio de relaxação da força normal, e dificultou a avaliação tribológica destes materiais. Em geral, as propriedades viscoelásticas e viscoplásticas também sofreram deterioração com a adição de GNPs, embora em menor intensidade em relação à diminuição promovida pela formação de espuma.

Não se recomenda o uso de compósitos ternários de GNPs e PAni em matriz de PU obtidos pelo método de polimerização do PU em presença das partículas condutoras, devido à anti-sinergia observada tanto nas propriedades mecânicas quanto elétricas para todos os compósitos ternários. Essa anti-sinergia não era esperada, visto que a literatura relata o contrário entre estes materiais. Mais estudos devem ser realizados quanto a outros métodos de síntese que se provem mais vantajosos.

Embora tenha se observado um comportamento anti-sinérgico na condutividade dos compósitos ternários de PU-GNPs-PAni, constatou-se que a condutividade cresce exponencialmente com a adição de GNPs ou PAni isoladamente, respectivamente acima de 4% ou 10%, seguindo a teoria geral da percolação. O valor de condutividade da polianilina pura foi equivalente à do compósito de PU + 10% GNPs. A faixa atingida, para estes compósitos com mais de 8% de GNPs ou 10% de PAni, corresponde à de semicondutores.

Embora os materiais mais condutores não tenham se mostrado apropriados para aplicações tribológicas, devido a sua morfologia de espuma rígida, outras aplicações podem se aproveitar da baixa densidade destes materiais aliada à sua alta condutividade. Estas aplicações

podem incluir blindagem eletromagnética de baixo peso, embalagens para componentes sensíveis à estática, entre outras aplicações que requeiram baixo peso e alta condutividade.

Por fim, pode-se concluir que foi desenvolvido um compósito condutor, PU + 4% GNPs, que possui baixo atrito em deslizamento a seco, possibilitando seu uso em aplicações tribológicas. Deve-se levar em consideração a diminuição de resistência ocasionada pela baixa adesão da interface das partículas. No entanto, essa desvantagem pode ser corrigida posteriormente com a adição de compatibilizantes. Este material possui condutividade suficiente para dissipar cargas estáticas, tendo assim aplicação em várias áreas em que essas cargas podem causar acidentes ou danos a equipamentos.

6 TRABALHOS FUTUROS

Como foi estabelecido ao longo da dissertação, alguns estudos podem ser realizados para avançar o conhecimento sobre os compósitos condutores eletrônicos de matriz de poliuretano. São eles:

- a) Os parâmetros de expansão e esfoliação das partículas de grafite expansível não foram otimizados neste trabalho. Sugere-se que a temperatura de expansão, o tempo, potência e meio de esfoliação sejam estudados mais a fundo para determinar os melhores parâmetros para geração das nanopartículas. Sugere-se também a análise em microscópio eletrônico de transmissão ou microscópio eletrônico de varredura de alta resolução, para investigar mais a fundo a estrutura e espessura das nanoplaquetas.
- b) A síntese da polianilina foi feita de forma convencional, devido aos limites de tempo impostos a um trabalho de mestrado. Sugere-se a avaliação da utilização de nanoplaquetas de grafite no meio de síntese da polianilina, a fim de crescer o polímero na superfície das nanoplaquetas. Esse tipo de síntese tem se provado promissor devido a sinergia entre esses dois materiais, que não foi vista no método de síntese convencional.
- c) A resina comercial de poliuretano usada neste trabalho tem uso na prototipagem rápida e na fabricação de pequenas peças e moldes. A fabricação de peças em larga escala normalmente é dificultada pela utilização deste tipo de resina. Sugere-se o estudo de compósitos com a mesma composição de materiais de adição, porém com o processo de fabricação por fusão da matriz de poliuretano termoplástico. Esse estudo pode aproximar estes novos materiais de usos industriais.
- d) A umidade relativa do ar se mostrou uma variável de grande importância no estudo tribológico. Sugere-se o aprimoramento do aparato de controle de umidade para estreitar a faixa de umidade no ensaio para $\pm 5\%$, como prevê a norma ASTM G133-05. Também se sugere o estudo da resposta do coeficiente de atrito cinético com a variação da umidade relativa do ar.

REFERÊNCIAS

AGHABABAEI, Ramin; WARNER, Derek H.; MOLINARI, Jean-François. Critical length scale controls adhesive wear mechanisms. **Nature Communications**, v. 7, n. 1, p. 11816, Jun 2016. ISSN 2041-1723. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/ncomms11816>>.

AHLATCIOĞLU ÖZEROL, E.; ŞENKAL, B.F.; OKUTAN, M. Preparation and characterization of graphite composites of polyaniline. **Microelectronic Engineering**, v. 146, p. 76 – 80, 2015. ISSN 0167-9317. Nanostructured Materials and Green Nanotechnology for future Electronics, photonics, and Nanosystems 2014. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167931715002002>>.

ALMEIDA, Célia Leandro de *et al.* Síntese e caracterização de poliuretanos segmentados contendo blocos de peso molecular controlado. Parte 2: correlações entre morfologia e comportamentos e mecânico. **Polímeros**, scielo, v. 10, p. 193 – 201, 12 2000. ISSN 0104-1428. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282000000400006&nrm=iso>.

ALMEIDA JÚNIOR, José Humberto Santos *et al.* Castor oil and commercial thermoplastic polyurethane membranes modified with polyaniline: a comparative study. **Materials Research**, v. 16, p. 860–866, 08 2013.

American Society for Testing and Materials. **ASTM D 2240-15e1: Standard Test Method for Rubber Property – Durometer Hardness**. West Conshohocken: ASTM International, 2015. Disponível em: <<http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D2240-15e1>>.

ARCHARD, John Frederick. Contact and rubbing of flat surfaces. **Journal of Applied Physics**, v. 24, n. 8, p. 981–988, 1953. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1721448>>.

_____. Elastic deformation and the laws of friction. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, The Royal Society London, v. 243, n. 1233, p. 190–205, 1957.

ASHBY, Michael Farries. Chapter 12 - case studies: Hybrids. In: ASHBY, Michael Farries (Ed.). **Materials Selection in Mechanical Design (Fourth Edition)**. 4. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2011. p. 341 – 366. ISBN 978-1-85617-663-7. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781856176637000126>>.

ASMATULU, Ramazan; KHAN, Waseem S. Chapter 9 - electrospun nanofibers for nanosensor and biosensor applications. In: ASMATULU, Ramazan; KHAN, Waseem S. (Ed.). **Synthesis and Applications of Electrospun Nanofibers**. Elsevier, 2019, (Micro and Nano Technologies). p. 175 – 196. ISBN 978-0-12-813914-1. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128139141000092>>.

BAG, Rabinarayan *et al.* A brief study on effects of nano cutting fluids in hard turning of AISI 4340 steel. **Materials Today: Proceedings**, v. 26, p. 3094 – 3099, 2020. ISSN 2214-7853. 10th International Conference of Materials Processing and Characterization. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221478532031395X>>.

BARROS NETO, Benício de; SCARMINIO, Ieda Spacino; BRUNS, Roy Edward. **Como Fazer Experimentos - 4.ed.: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. Grupo A - Bookman, 2010. ISBN 9788577807130. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=FDnT9yge0ccC>>.

BELLIS, Giovanni de *et al.* Electromagnetic properties of composites containing graphite nanoplatelets at radio frequency. **Carbon**, v. 49, n. 13, p. 4291 – 4300, 2011. ISSN 0008-6223. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000862231100443X>>.

BERA, Madhab; MAJI, Pradip. Effect of structural disparity of graphene-based materials on thermo-mechanical and surface properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites. **Polymer**, v. 119, 05 2017.

BERALDO, José Luiz. **Moagem de Minérios em Moinhos Tubulares**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 1987.

BERTOLINI, R. *et al.* Graphene nanoplatelets-assisted minimum quantity lubrication in turning to enhance inconel 718 surface integrity. **Procedia CIRP**, v. 87, p. 71 – 76, 2020. ISSN 2212-8271. 5th CIRP Conference on Surface Integrity (CSI 2020). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212827120301190>>.

BHATTI, Haq; AHMAD, Ijaz; ZIA, Khalid Mahmood. Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review. **Reactive & Functional Polymers**, v. 67, p. 675–692, 08 2007.

BHUSHAN, Bharat. **Introduction to Tribology**. Wiley, 2013. (Tribology in Practice Series). ISBN 9781118403228. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=DJDv5jVwC2UC>>.

BINDUMADHAVAN, Kartick; SRIVASTAVA, Suneel; SRIVASTAVA, Indrajit. Green synthesis of graphene. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 13, p. 4320–4, 06 2013.

BISCARO, Rogério S *et al.* Blendas de poliuretano e PANi-CSA altamente condutoras e sua aplicação na blindagem de microondas (8-18 GHz). In: **8º Congresso Brasileiro de Polímeros**. Águas de Lindóia: Associação Brasileira de Polímeros, 2005. p. 1135–1136.

BLAU, P.J. **Friction Science and Technology: From Concepts to Applications, Second Edition**. CRC Press, 2008. (Mechanical Engineering). ISBN 9781420054101. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=5pIpV1LY5HMC>>.

BORAH, Munu; DHAKATE, Sanjay. **Expanded Graphite Composite Based Bipolar Plate for PEM Fuel Cell: Development of Low Density and Low Cost Composite Bipolar Plate for Proton Exchange Membrane Fuel Cell**. [S.l.: s.n.], 2016. ISBN 978-3-659-92073-8.

BOURDO, Shawn E.; WARFORD, Brock A.; VISWANATHAN, Tito. Electrical and thermal properties of graphite/polyaniline composites. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 196, p. 309 – 313, 2012. ISSN 0022-4596. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459612004136>>.

CAMPBELL, F.C. **Structural Composite Materials**. ASM International, 2010. ISBN 9781615031405. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=D3Wta8e07t0C>>.

CHAK, Vineet; CHATTOPADHYAY, Himadri. Fabrication and heat treatment of graphene nanoplatelets reinforced aluminium nanocomposites. **Materials Science and Engineering: A**, v. 791, p. 139657, 2020. ISSN 0921-5093. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509320307358>>.

CHATTERJEE, Sanjukta *et al.* Size and synergy effects of nanofiller hybrids including graphene nanoplatelets and carbon nanotubes in mechanical properties of epoxy composites. **Carbon**, v. 50, n. 15, p. 5380 – 5386, 2012. ISSN 0008-6223. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622312006057>>.

CLAUSI, Marialaura *et al.* Thermally conductive PVDF-graphene nanoplatelet (GnP) coatings. **Applied Surface Science**, v. 529, p. 147070, 2020. ISSN 0169-4332. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433220318274>>.

da SILVA, Ruthilene C. Lima; da SILVA, Carlos Henrique; MEDEIROS, João Telésforo N. Is there delamination wear in polyurethane? **Wear**, v. 263, n. 7, p. 974 – 983, 2007. ISSN 0043-1648. 16th International Conference on Wear of Materials. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043164807003547>>.

DASARI, Aravind; YU, Zhong-Zhen; MAI, Yiu-Wing. Fundamental aspects and recent progress on wear/scratch damage in polymer nanocomposites. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 63, n. 2, p. 31 – 80, 2009. ISSN 0927-796X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X08001009>>.

DAVIS, Joseph R. **Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance**. ASM International, 2001. ISBN 9781615030729. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=Lt7WBiILHpYC>>.

DERELIZADE, K. *et al.* Structural changes of thermal sprayed graphene nano platelets film into amorphous carbon under sliding wear. **Applied Surface Science**, v. 528, p. 146315, 2020. ISSN 0169-4332. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433220310710>>.

ELLEUCH, Riadh *et al.* Tribological behavior of thermoplastic polyurethane elastomers. **Materials & Design**, v. 28, n. 3, p. 824 – 830, 2007. ISSN 0261-3069. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306905003067>>.

FINK, Johannes Karl. 2 - Poly(urethane)s. In: FINK, Johannes Karl (Ed.). **Reactive Polymers: Fundamentals and Applications**. 3. ed. William Andrew Publishing, 2018, (Plastics Design Library). p. 71 – 138. ISBN 978-0-12-814509-8. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978012814509800026>>.

FIRMINO, Aline Silva. **Efeito de uma malha de nylon contendo sílica como reforço em próteses parciais fixas em resina composta indireta**. Dissertação (Mestrado em Odontologia Restauradora) — Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista, São José dos Campos, 2017. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/150000>>.

FRIEDRICH, Klaus. Polymer composites for tribological applications. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, v. 1, n. 1, p. 3 – 39, 2018. ISSN 2542-5048. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2542504818300083>>.

FUKUSHIMA, H. *et al.* Thermal conductivity of exfoliated graphite nanocomposites. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 85, n. 1, p. 235–238, 2006. Disponível em: <<https://akademai.com/doi/abs/10.1007/s10973-005-7344-x>>.

HARPER, C. **Modern Plastics Handbook**. McGraw-Hill Education, 2000. ISBN 9780071500098. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=ysccasM1LLcC>>.

IBRAHIM, Ahmed Mohamed Mahmoud *et al.* Energy conservation and environmental sustainability during grinding operation of Ti–6Al–4V alloys via eco-friendly oil/graphene nano additive and minimum quantity lubrication. **Tribology International**, v. 150, p. 106387, 2020. ISSN 0301-679X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X20302243>>.

IBRAHIM, Salmiah; AHMAD, Azizan; MOHAMED, Nor Sabirin. Characterization of novel castor oil-based polyurethane polymer electrolytes. **Polymers**, v. 7, p. 747–759, 04 2015.

IWASHITA, Norio. Chapter 2 - X-ray powder diffraction. In: INAGAKI, Michio; KANG, Feiyu (Ed.). **Materials Science and Engineering of Carbon**. Butterworth-Heinemann, 2016. p. 7 – 25. ISBN 978-0-12-805256-3. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128052563000027>>.

JANG, B.; ZHAMU, A. Processing of nanographene platelets (NGPs) and NGP nanocomposites: a review. **Journal of Materials Science**, v. 43, p. 5092–5101, 08 2008.

KAZEMI-KHASRAGH, E. *et al.* The synergistic effect of graphene nanoplatelets–montmorillonite hybrid system on tribological behavior of epoxy-based nanocomposites. **Tribology International**, v. 151, p. 106472, 2020. ISSN 0301-679X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X2030308X>>.

KHATOON, Halima; AHMAD, Sharif. A review on conducting polymer reinforced polyurethane composites. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 53, p. 1 – 22, 2017. ISSN 1226-086X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X17301533>>.

KIM, Hyunwoo; MIURA, Yutaka; MACOSKO, Christopher W. Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity. **Chemistry of Materials**, v. 22, n. 11, p. 3441–3450, 2010. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cm100477v>>.

LAHIRI, Debrupa *et al.* Nanotribological behavior of graphene nanoplatelet reinforced ultra high molecular weight polyethylene composites. **Tribology International**, v. 70, p. 165 – 169, 2014. ISSN 0301-679X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X13003551>>.

LIN, Zhe *et al.* Improved mechanical/tribological properties of polyimide/carbon fabric composites by in situ-grown polyaniline nanofibers. **Materials Chemistry and Physics**, v. 258, p. 123972, 2021. ISSN 0254-0584. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058420313328>>.

LIÑEIRA DEL RÍO, José M.; LÓPEZ, Enriqueta R.; FERNÁNDEZ, Josefa. Synergy between boron nitride or graphene nanoplatelets and tri(butyl)ethylphosphonium diethylphosphate ionic liquid as lubricant additives of triisotridecyltrimellitate oil. **Journal of Molecular Liquids**, v. 301, p. 112442, 2020. ISSN 0167-7322. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732219354443>>.

LIU, Feng; LIU, Guodong. Enhancement of UV-aging resistance of UV-curable polyurethane acrylate coatings via incorporation of hindered amine light stabilizers-functionalized TiO₂-SiO₂ nanoparticles. **Journal of Polymer Research**, v. 25, n. 2, p. 59, Feb 2018. ISSN 1572-8935. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10965-018-1466-x>>.

LIU, Haoran *et al.* 10 - Advanced biomaterials for biosensor and theranostics. In: YANG, Lei; BHADURI, Sarit B.; WEBSTER, Thomas J. (Ed.). **Biomaterials in Translational Medicine**. Academic Press, 2019, (Woodhead Publishing Series in Biomaterials). p. 213 – 255. ISBN 978-0-12-813477-1. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128134771000104>>.

LIU, Pinggui; GONG, Kecheng. Synthesis of polyaniline-intercalated graphite oxide by an in situ oxidative polymerization reaction. **Carbon**, v. 37, p. 706–707, 03 1999.

LIU, Tian *et al.* Synergistic effects of hybrid graphitic nanofillers on simultaneously enhanced wear and mechanical properties of polymer nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 55, p. 210 – 221, 2014. ISSN 0014-3057. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001430571400127X>>.

MATWEB LLC. AISI E 52100 steel (100Cr6, SUJ2, UNS G52986). <http://www.matweb.com/>, 04 2021.

MCWILLIAMS, Andrew. **Conductive Polymers: Technologies and Global Markets: PLS043D**. Wellesley, MA, 2016. 125 p. Disponível em: <<https://www.bccresearch.com/market-research/plastics/conductive-polymers-technologies-markets.html>>.

MENES, Olivia *et al.* The effect of ultra-thin graphite on the morphology and physical properties of thermoplastic polyurethane elastomer composites. **Composites Science and Technology**, v. 72, n. 13, p. 1595 – 1601, 2012. ISSN 0266-3538. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0266353812002400>>.

MOLLER, K.; BEIN, T. Internal modification of ordered mesoporous hosts. In: BONNEVIOT, L. *et al.* (Ed.). **Mesoporous Molecular Sieves 1998**. Elsevier, 1998, (Studies in Surface Science and Catalysis, v. 117). p. 53 – 64. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167299198809774>>.

NASEEM, Sajid *et al.* Effect of dopant type on the properties of polyaniline filled PU/PMMA conducting interpenetrating polymer networks. **Progress in Rubber Plastics Recycling Technology**, v. 32, 07 2015.

NGUYEN, Duc Anh *et al.* Morphological and physical properties of a thermoplastic polyurethane reinforced with functionalized graphene sheet. **Polymer International**, v. 58, n. 4, p. 412–417, 2009. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pi.2549>>.

NOH, Hyeon-Jun *et al.* Investigations of FeCl₃ adducted n-heterocyclic carbene complex as curing-delayed action catalyst for polyurethane polymerization. **Journal of Catalysis**, v. 382, p. 77 – 85, 2020. ISSN 0021-9517. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951719306116>>.

OLSON, Donald W. **Mineral Commodity Summaries 2020**. Reston, VA, 2020. 200 p. Disponível em: <<https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020.pdf>>.

PADILLA, Ronald Marcos Arcos. **Estudo de Transporte de Carga de Polímeros de Polianilina**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) — Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

PAN, Cheng *et al.* A simple strategy to fabricate polyaniline/expanded graphite composites with improved power factor. **Materials Chemistry and Physics**, v. 167, p. 315 – 319, 2015. ISSN 0254-0584. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S025405841530417X>>.

PINHEIRO, Thiago Daroz; VALENTE, Caio Augusto Garcia Sampaio; da SILVA, Carlos Henrique. Dimensionamento de um moinho de bolas para a fabricação de compósitos poliméricos. **XXV Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica**, Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Câmpus Toledo, 2020.

POSPISIL, J.; KLEMCHUK, P.P. **Oxidation Inhibition in Organic Materials**. Taylor & Francis, 1989. ISBN 9780849347672. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=HEOnh9bgu0IC>>.

PUÉRTOLAS, J.A. *et al.* Tribological and mechanical properties of graphene nanoplatelet/peek composites. **Carbon**, v. 141, p. 107 – 122, 2019. ISSN 0008-6223. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622318308509>>.

QUAN, Hui *et al.* Facile preparation and thermal degradation studies of graphite nanoplatelets (GNPs) filled thermoplastic polyurethane (TPU) nanocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 40, n. 9, p. 1506 – 1513, 2009. ISSN 1359-835X. Special Issue: Repair. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X09001845>>.

RABINOWICZ, Ernest. The effect of size on the looseness of wear fragments. **Wear**, v. 2, n. 1, p. 4 – 8, 1958. ISSN 0043-1648. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0043164858903351>>.

RANJAN, Shreshtha *et al.* Microstructure, mechanical and high temperature tribological behaviour of graphene nanoplatelets reinforced plasma sprayed titanium nitride coating. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 40, n. 3, p. 660 – 671, 2020. ISSN 0955-2219. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221919307149>>.

RASHVAND, M; RANJBAR, Z; RASTEGAR, S. Nano zinc oxide as a UV-stabilizer for aromatic polyurethane coatings. **Progress in Organic Coatings**, Elsevier, v. 71, n. 4, p. 362–368, 2011.

RASMUSSEN, Seth. The path to conductive polyacetylene. **Bulletin for the history of chemistry / Division of the History of Chemistry of the American Chemical Society**, v. 39, p. 64–72, 09 2014.

RATHNAYAKE, R.M.N.M. *et al.* Graphite intercalated polyaniline composite with superior anticorrosive and hydrophobic properties, as protective coating material on steel surfaces. **Applied Surface Science**, v. 410, p. 445 – 453, 2017. ISSN 0169-4332. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433217307778>>.

RATNER, S. B. *et al.* Connection between wear resistance of plastics and other mechanical properties. **Soviet Plastics**, v. 7, p. 37 – 45, 1964.

SANTOS, Fabiana Cristina Mazetto dos *et al.* **Revestimento Anticorrosivo para Materiais Ferrosos**: BR 10 2012 005950 9 A2. 2012. 16 mar. 2012, 22 out. 2013.

SCHLECHTER, Melvin. **Conductive Polymers: Technologies and Global Markets: PLS043A**. Wellesley, MA, 2003. Disponível em: <<https://www.bccresearch.com/market-research/plastics/conductive-polymers-technologies-markets.html>>.

_____. **Conductive Polymers: Technologies and Global Markets: PLS043B**. Wellesley, MA, 2008. Disponível em: <<https://www.bccresearch.com/market-research/plastics/conductive-polymers-technologies-markets.html>>.

SENGUPTA, Rajatendu *et al.* A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 5, p. 638 – 670, 2011. ISSN 0079-6700. Special Issue on Conducting Polymers. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670010001231>>.

SHI, Lei *et al.* Flame retardancy of different-sized expandable graphite particles for high-density rigid polyurethane foams. **Polymer International**, v. 55, p. 862 – 871, 08 2006.

SINGH, Rupinder *et al.* Wear behavior of textured tools under graphene-assisted minimum quantity lubrication system in machining Ti-6Al-4V alloy. **Tribology International**, v. 145, p. 106183, 2020. ISSN 0301-679X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X2030027X>>.

SINHA, Sujeet K.; CHONG, W.L.M.; LIM, Seh-Chun. Scratching of polymers—modeling abrasive wear. **Wear**, v. 262, n. 9, p. 1038 – 1047, 2007. ISSN 0043-1648. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043164806003681>>.

SONG, Kee-Cheon; LEE, Sang-Mok; LEE, Dong-Ho. Influence of cell opener in high resilience molded polyurethane foam. **Journal of Cellular Plastics**, v. 38, n. 6, p. 507–522, 2002. Disponível em: <<https://doi.org/10.1177/002195502128791297>>.

SparkFun Electronics. **SparkFun Humidity and Temperature Sensor Breakout - HTU21D**. [S.l.]: GitHub, 2021. <https://github.com/sparkfun/HTU21D_Breakout>.

STACHOWIAK, G.W.; BATCHELOR, A.W. **Engineering Tribology**. Butterworth-Heinemann, 2001. ISBN 9780750673044. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=YW640G7fhQgC>>.

SZYCHER, M. **Szycher's Handbook of Polyurethanes**. 2. ed. Boca Raton: Taylor & Francis, 2012. ISBN 9781439839584. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=e-ecDSA58rYC>>.

TIAN, Mingwei *et al.* Electromechanical deformation sensors based on polyurethane/polyaniline electrospinning nanofibrous mats. **Synthetic Metals**, v. 219, p. 11 – 19, 2016. ISSN 0379-6779. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677916301436>>.

TOUCHET, Tyler J.; COSGRIFF-HERNANDEZ, Elizabeth M. 1 - Hierarchical structure–property relationships of segmented polyurethanes. In: COOPER, Stuart L.; GUAN, Jianjun (Ed.). **Advances in Polyurethane Biomaterials**. Woodhead Publishing, 2016. p. 3 – 22. ISBN 978-0-08-100614-6. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081006146000019>>.

- UDDIN, A. Jalal. 5 - Coatings for technical textile yarns. In: ALAGIRUSAMY, R.; DAS, A. (Ed.). **Technical Textile Yarns**. Woodhead Publishing, 2010, (Woodhead Publishing Series in Textiles). p. 140 – 184. ISBN 978-1-84569-549-1. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845695491500059>>.
- ULRICH, Henri *et al.* Recycling of polyurethane and polyisocyanurate foam. **Polymer Engineering & Science**, v. 18, n. 11, p. 844–848, 1978. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pen.760181103>>.
- _____. Recycling of thermoset polyurethane elastomers. **Journal of Elastomers & Plastics**, v. 11, n. 3, p. 208–212, 1979. Disponível em: <<https://doi.org/10.1177/009524437901100303>>.
- VALENTE, Caio Augusto Garcia Sampaio *et al.* Effect of graphite and bronze fillers on PTFE tribological behavior: A commercial materials evaluation. **Tribology Transactions**, Taylor & Francis, v. 63, n. 2, p. 356–370, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/10402004.2019.1695032>>.
- VENKATANARAYANAN, Anita; SPAIN, Elaine. 13.03 - Review of recent developments in sensing materials. In: HASHMI, Saleem *et al.* (Ed.). **Comprehensive Materials Processing**. Oxford: Elsevier, 2014. p. 47 – 101. ISBN 978-0-08-096533-8. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080965321013030>>.
- VENTURI, F.; PULSFORD, J.; HUSSAIN, T. A novel approach to incorporate graphene nanoplatelets to Cr₂O₃ for low-wear coatings. **Materials Letters**, v. 276, p. 128283, 2020. ISSN 0167-577X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X20309885>>.
- VICENTINI, Denice S. *et al.* Polyaniline/thermoplastic polyurethane blends: Preparation and evaluation of electrical conductivity. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 10, p. 4565 – 4572, 2007. ISSN 0014-3057. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0014305707003849>>.
- VILAR, Walter D. **Química e tecnologia dos poliuretanos**. Vilar Consultoria, 2002. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=rNATzQEACAAJ>>.
- WISSELER, Mathis. Graphite and carbon powders for electrochemical applications. **Journal of Power Sources**, v. 156, n. 2, p. 142 – 150, 2006. ISSN 0378-7753. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775306003430>>.
- WYPYCH, George; PIONTECK, Jurgen. **Handbook of Antistatics**. Elsevier Science, 2016. ISBN 9781927885147. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=OZQcCgAAQBAJ>>.
- XIANG, Chen *et al.* Expanded graphite/polyaniline electrical conducting composites: Synthesis, conductive and dielectric properties. **Materials Letters**, v. 64, n. 11, p. 1313 – 1315, 2010. ISSN 0167-577X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X10002193>>.
- YILDIRIM Çağrı Vakkas. Investigation of hard turning performance of eco-friendly cooling strategies: Cryogenic cooling and nanofluid based MQL. **Tribology International**, v. 144, p. 106127, 2020. ISSN 0301-679X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X19306413>>.

YUSOFF, Norazriena. Chapter 7 - Graphene-polymer modified electrochemical sensors. In: PANDIKUMAR, Alagarsamy; RAMESHKUMAR, Perumal (Ed.). **Graphene-Based Electrochemical Sensors for Biomolecules**. Elsevier, 2019, (Micro and Nano Technologies). p. 155 – 186. ISBN 978-0-12-815394-9. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128153949000078>>.

ZHANG, Ming Qiu; LU, Zai Ping; FRIEDRICH, Klaus. Thermal analysis of the wear debris of polyetheretherketone. **Tribology International**, v. 30, n. 2, p. 103 – 111, 1997. ISSN 0301-679X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X9600028X>>.

ZHANG, Wei; YAMASHITA, Seiji; KITA, Hideki. Progress in tribological research of sic ceramics in unlubricated sliding-a review. **Materials & Design**, v. 190, p. 108528, 2020. ISSN 0264-1275. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127520300617>>.

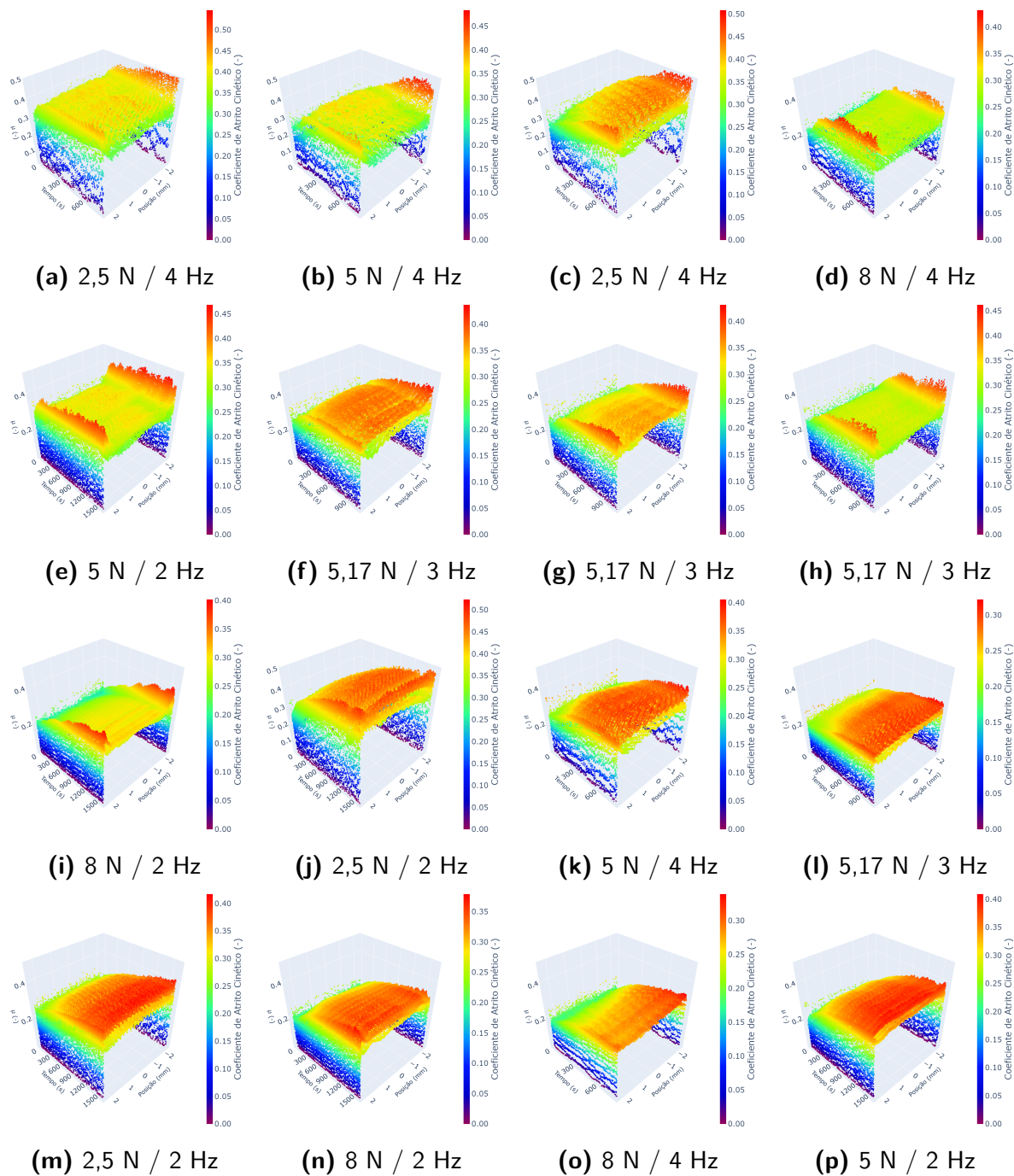
ZOPPEI, Reinaldo Takara. **Polianilina**: síntese, filmes, dopagem e condução DC. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) — Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.

APÊNDICES

APÊNDICE A – GRÁFICOS DE TRIBOSCOPIA 3D PARA TODOS OS ENSAIOS

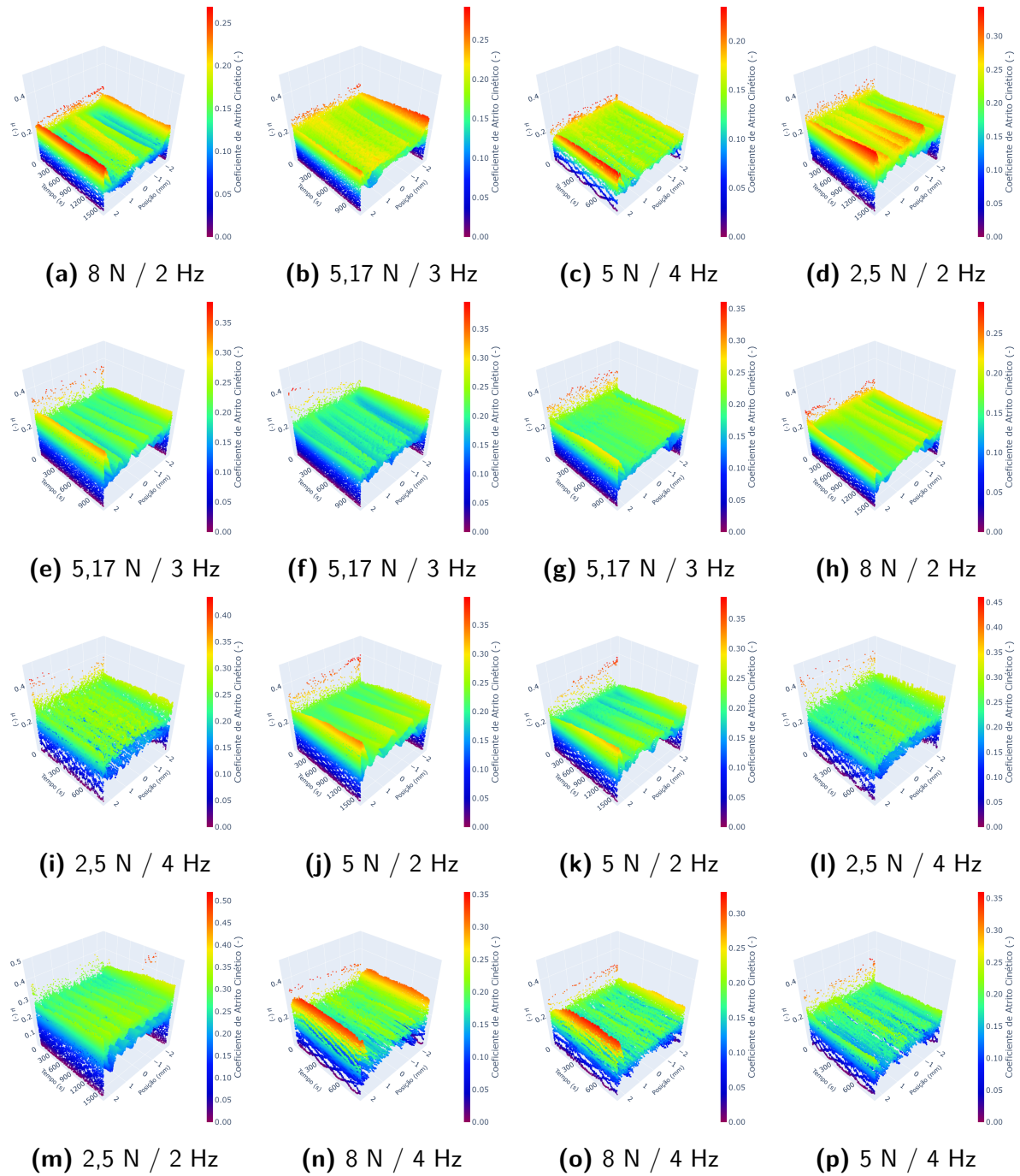
Os gráficos de triboscopia 3D aqui representados podem ser vistos interativamente em <https://caiovalente.pythonanywhere.com/cof/graph> sob a aba Triboscopia.

Figura 62 – Triboscopia 3D dos ensaios com PU puro.



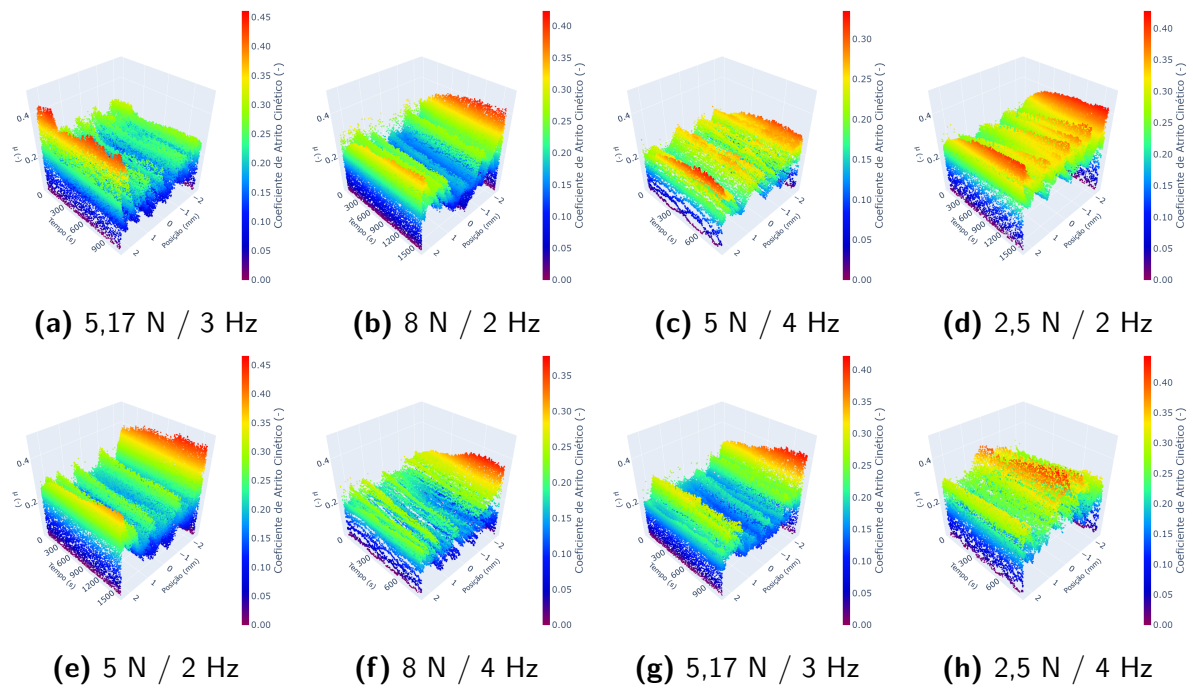
Fonte: o autor.

Figura 63 – Triboscopia 3D dos ensaios com GP4.



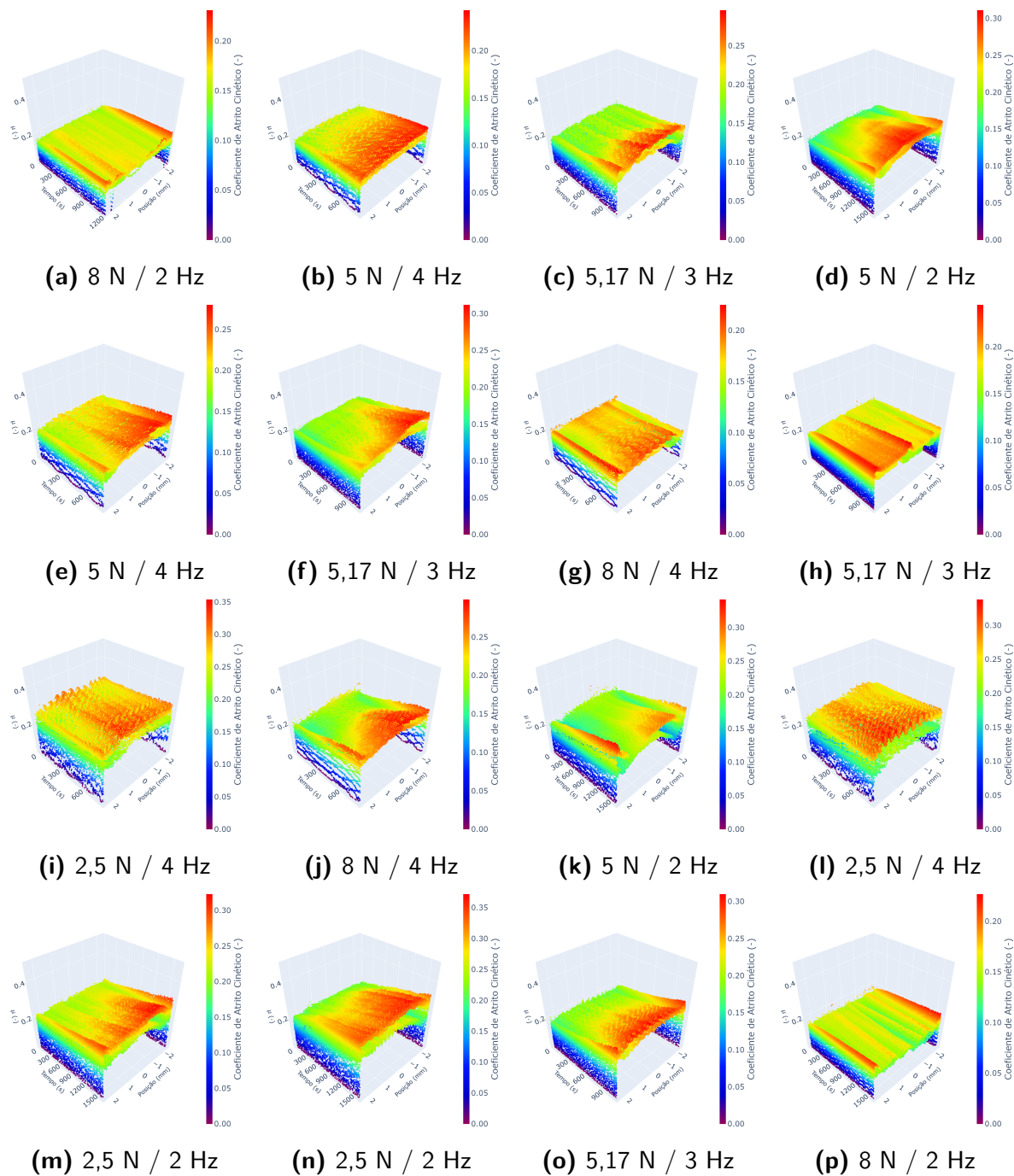
Fonte: o autor.

Figura 64 – Triboscopia 3D dos ensaios com PP4.



Fonte: o autor.

Figura 65 – Triboscopia 3D dos ensaios com GPP11.

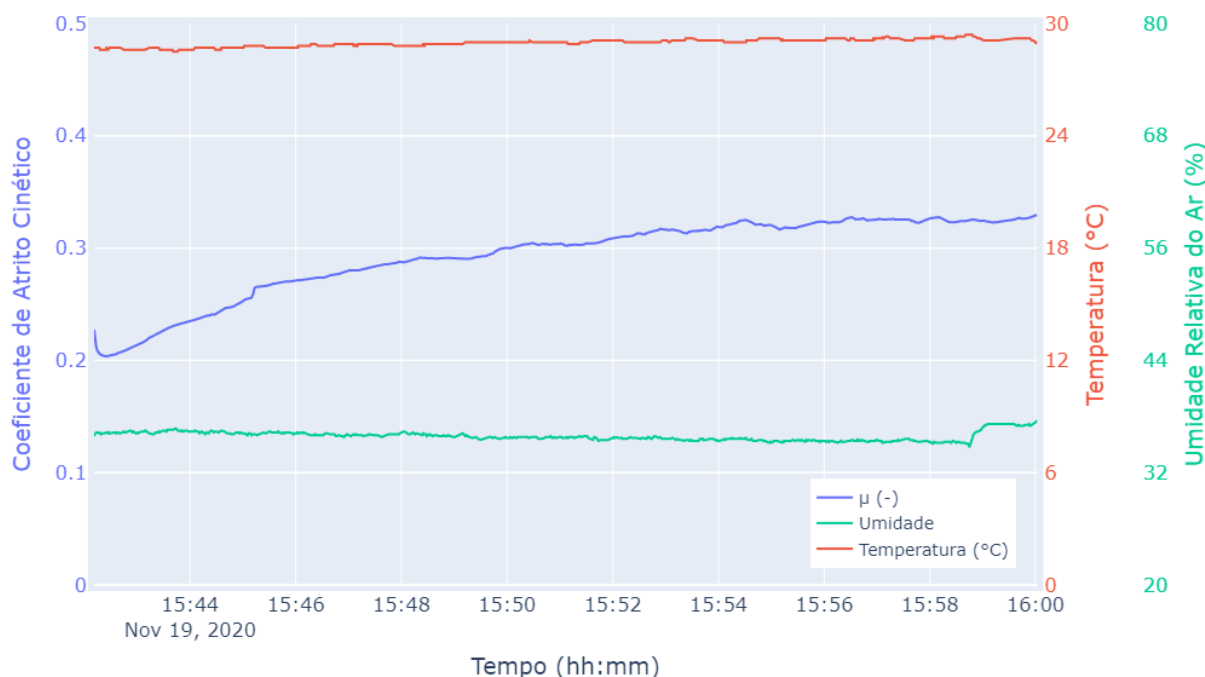


Fonte: o autor.

APÊNDICE B – RESULTADOS DO CONTROLE DE UMIDADE NO ENSAIO TRIBOLÓGICO

Os resultados demonstrados no corpo do trabalho utilizaram o aparato de controle de umidade para manter a umidade relativa do ar, no entorno do contato, em um patamar estável durante os ensaios e ao longo de diferentes dias de realização dos ensaios. A Figura 66 mostra a evolução da temperatura, umidade e coeficiente de atrito cinético durante um ensaio típico. O coeficiente de atrito cinético nesta figura é a média móvel a cada 1000 leituras (1 segundo). A umidade e temperatura foram coletadas uma vez a cada segundo pelo sensor posicionado na periferia do contato.

Figura 66 – Evolução típica da umidade, temperatura e coeficiente de atrito durante um ensaio tribológico. Especificamente, este gráfico se refere a um ensaio com PU puro, 5 N de força normal e 2 Hz de frequência de oscilação

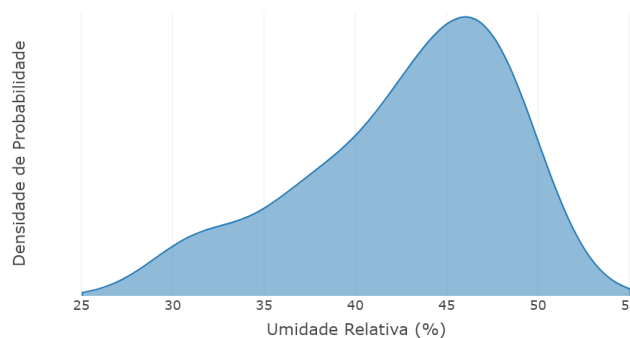


Fonte: o autor.

Foi possível notar pequenas variações de umidade durante os ensaios, conduzindo a desvios padrão (tomados durante o tempo de cada ensaio) entre 0,12% e 6,05%. Entre os diferentes ensaios, a umidade relativa média variou de 30,2 a 49,9%, com 50% dos casos caindo entre 39,3% e 47,3% (Figura 67). O aparato ainda não fornece um controle perfeito das condições de umidade no contato, mas é um avanço em relação à condição anterior em que não havia nenhum controle. Neste caso, a umidade variou tipicamente entre 50% e 75%, chegando esporadicamente em casos extremos de 100% de umidade relativa. Melhorias no

aparato podem levar a um controle mais refinado das condições, e são apresentadas como sugestões para trabalhos futuros.

Figura 67 – Distribuição estatística da umidade relativa do ar ao longo de todos os experimentos.



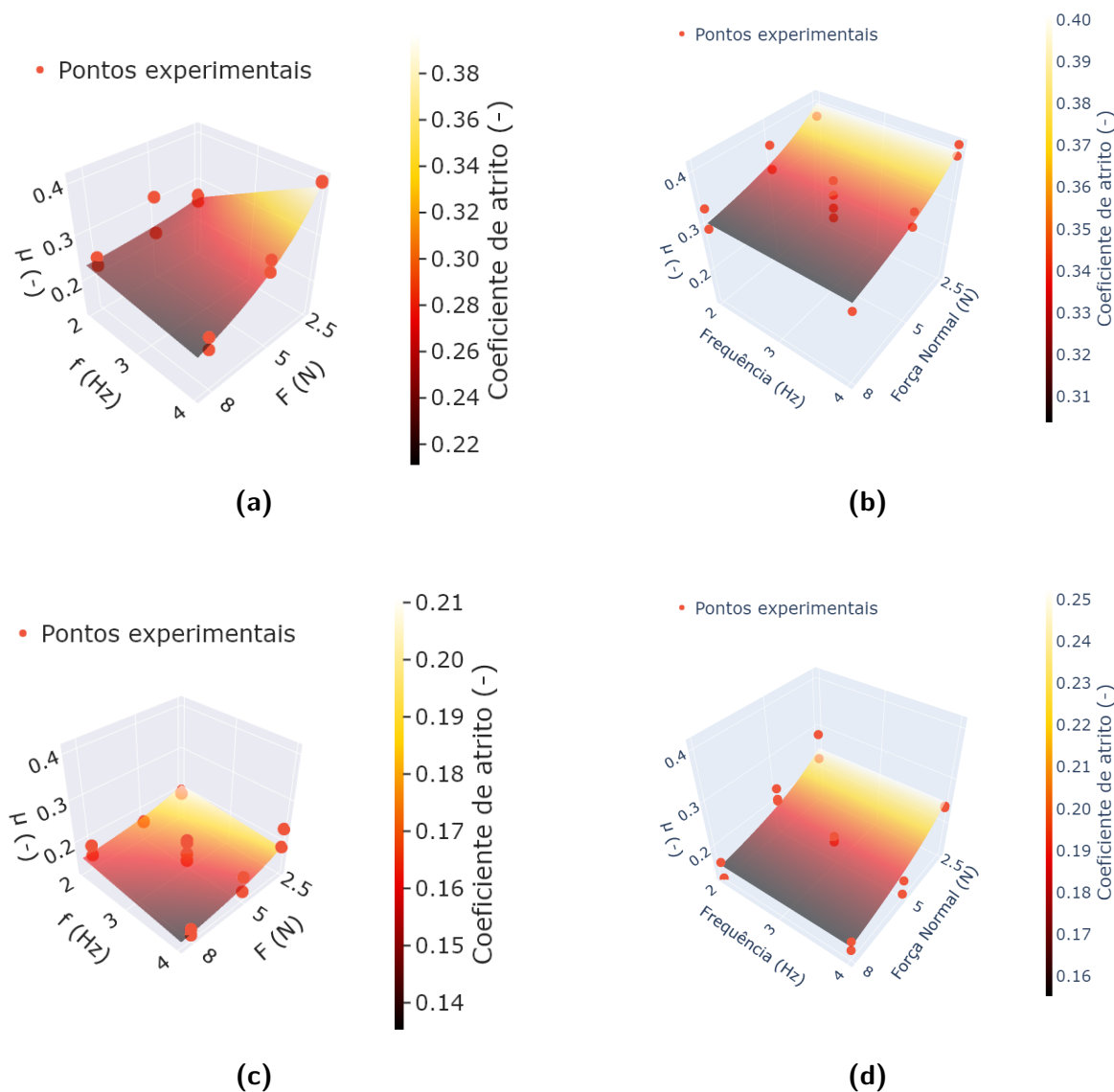
Fonte: o autor.

Estes ensaios realizados sem o controle da temperatura levaram aos resultados apresentados na etapa de Qualificação. É possível fazer uma comparação entre eles e os dados obtidos com controle de umidade para os materiais PU puro e GP4. Houve diferenças na resposta de atrito para as diferentes condições experimentais, formando uma superfície de resposta mais complexa. A comparação das superfícies de resposta podem ser vistas na Figura 68.

Observa-se que o coeficiente de atrito sofre mais influência da frequência de oscilação, inclinando a superfície na direção deste parâmetro. Os coeficientes de atrito também se encontram, em média, mais altos quando há o controle da umidade. Como esse controle manteve a umidade abaixo dos valores não controlados, os resultados são esperados. A umidade adsorvida nas superfícies tende a reduzir a componente adesiva do atrito no contato do polímero puro e auxilia no cisalhamento do grafite, melhorando sua lubricidade (BLAU, 2008). Outro efeito indesejado da falta de controle de umidade foi a confusão dessa variável invisível com as variáveis de interesse na modelagem estatística. O coeficiente de correlação obtido com os modelos anteriores, que ignoravam a variação de umidade, foi de, no máximo, $r^2 = 0,7722$, bem abaixo do $r^2 = 0,8833$ obtido após o controle de umidade. Fica claro que a umidade relativa do ar atua fortemente sobre o comportamento de atrito dos materiais estudados. A influência isolada dessa variável pode ser estudada futuramente, realizando ensaios em diferentes níveis de umidade relativa do ar e analisando os resultados.

Por outro lado, a influência do controle da umidade no desgaste foi menos intensa. Observa-se na Figura 69 uma comparação entre os pontos experimentais de desgaste para o PU puro e o compósito GP4. Não se observa grande diferença na tendência geral de distribuição dos pontos. A força normal permanece sendo o principal parâmetro, mas a média geral teve uma diminuição para o material GP4. Com uma menor umidade relativa do ar, o cisalhamento das camadas de grafeno é mais difícil (BLAU, 2008), o que aumentou o coeficiente de atrito com o controle de umidade e pode estar diminuindo o desgaste. Em níveis mais baixos de força

Figura 68 – Superfícies de resposta e pontos experimentais de coeficiente de atrito cinético para os materiais PU puro e GP4 com e sem controle de umidade. a) PU puro, sem controle de umidade; b) PU puro, com controle de umidade; c) GP4, sem controle de umidade; e d) GP4, com controle de umidade



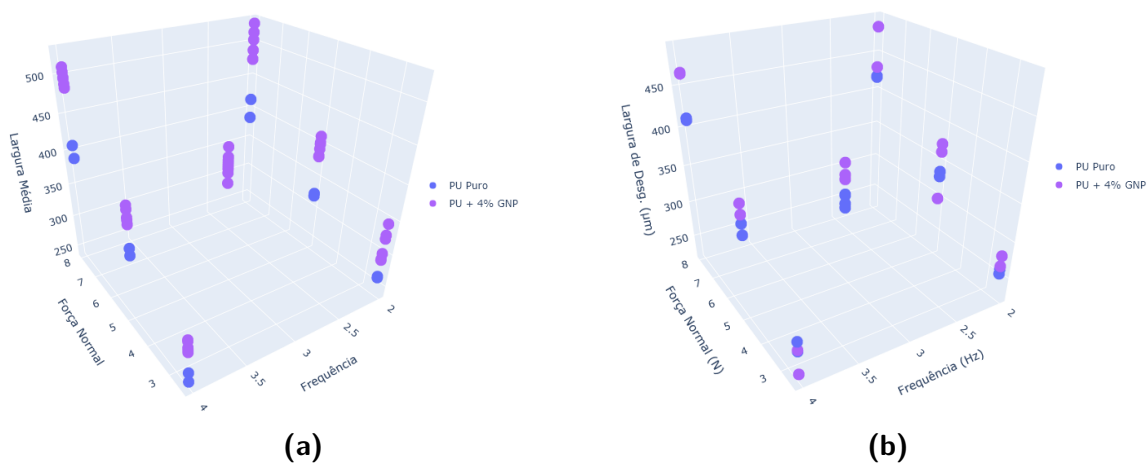
Fonte: o autor.

normal com controle de umidade, os pontos de PU puro e PU + 4% GNPs estão praticamente sobrepostos.

Conclusões

Observou-se que o comportamento dos materiais diferiu quando se fez o controle de umidade durante o ensaio tribológico, demonstrando que essa variável tem grande importância no estudo do poliuretano e seus compósitos com GNPs e PANi. Em geral, observaram-se maiores coeficientes de atrito para as umidades mais baixas, bem como menor desgaste para o

Figura 69 – Pontos experimentais de largura de desgaste média para os materiais PU puro e GP4 com (a) e sem (b) controle de umidade.



Fonte: o autor.

compósito com 4% GNPs. O controle de umidade também permitiu ajustar melhor o modelo estatístico aos dados coletados.

APÊNDICE C – CADERNOS JUPYTER DOS CÓDIGOS-FONTE CRIADOS

Os cadernos *Jupyter* transcritos aqui estão disponíveis no repositório *GitHub* do autor, onde podem ser visualizados os gráficos interativos, que também podem ser acessados via *Jupyter nbviewer*. Alternativamente, o leitor pode acessar os cadernos e compilá-los em tempo real na nuvem através do aplicativo *Binder*. Além disso, os resultados deste trabalho podem ser acessados via *website*, no endereço <https://caiovalente.pythonanywhere.com>.

- a) **GitHub:** <<https://github.com/caio-valente/jupyter>>
- b) **Jupyter nbviewer:** <<https://nbviewer.jupyter.org/github/caio-valente/jupyter/tree/master/>>
- c) **Binder:** <<https://mybinder.org/v2/gh/caio-valente/jupyter/HEAD>>

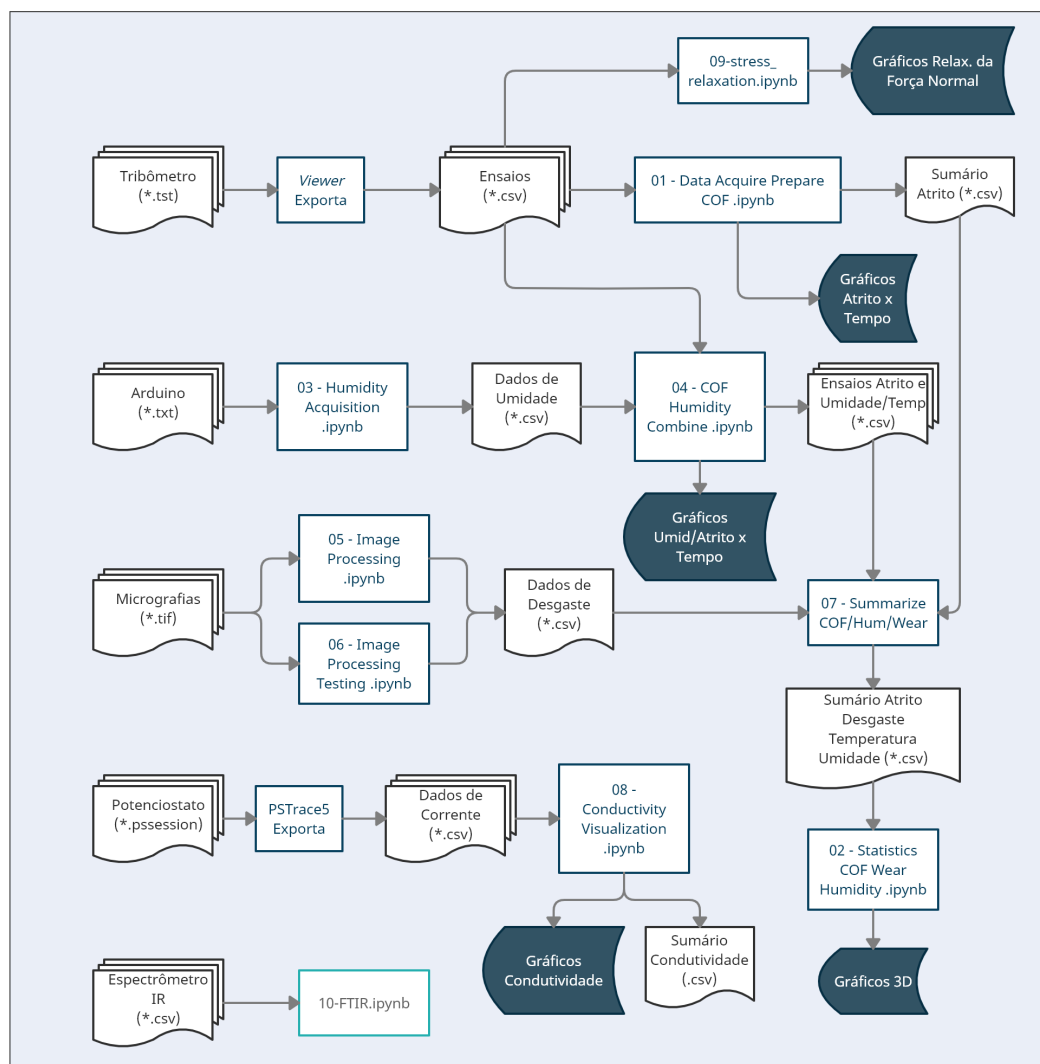
Aquisição, Preparo e Visualização dos Dados

Atenção! para acessar as funcionalidades dos Jupyter Notebooks, interativamente, você pode compilar e rodar o código no site Binder. Clique no emblema para seguir para lá!



Os dados utilizados neste trabalho são obtidos de fontes diversas. Cada uma delas possui uma particularidade para sua aquisição. Neste documento serão sumarizados os processos de aquisição de todos os dados utilizados no trabalho. Os dados foram adquiridos nas seguintes etapas: - Ensaio tribológico (durante) - Sinais da célula de carga - Temperatura e Umidade relativa do ar - Corrente elétrica através da amostra - Ensaio tribológico (após) - Largura de desgaste - Determinação da condutividade elétrica - Sinal de corrente elétrica (tensão constante) - Determinação da resistência mecânica - Sinal da célula de carga para força normal - Dados de microdureza Vickers - Espectroscopia de Infravermelhos com Transformada de Fourier

Todos os dados foram subsequentemente preparados para visualização. A estrutura geral da organização dos softwares, entradas e saídas, é dada pelo fluxograma:



Ensaio tribológico (durante)

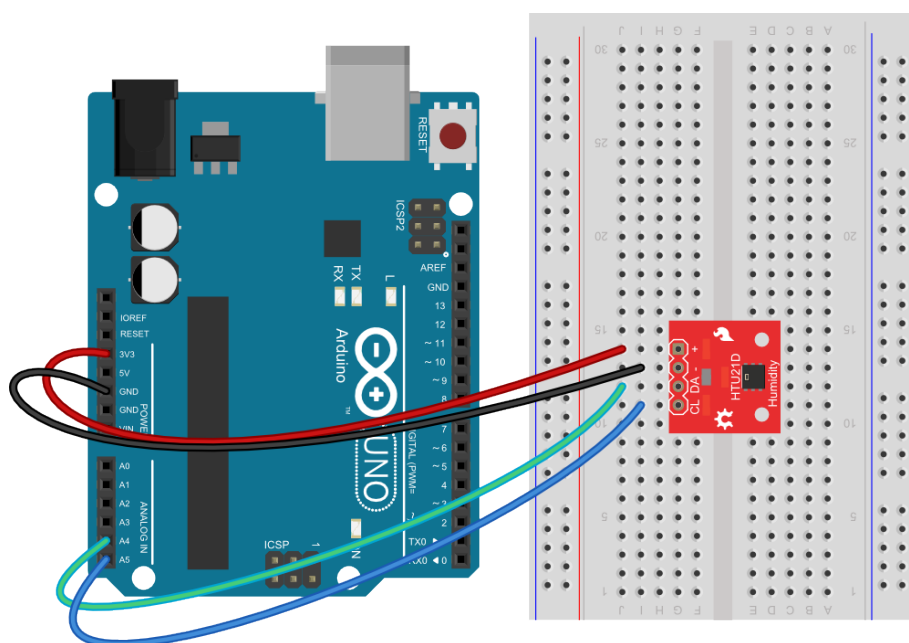
Sinais da Célula de Carga

Os dados obtidos diretamente do tribômetro foram tratados seguindo as etapas detalhadas em [Aquisição e Preparo de Dados - Atrito](#). Em resumo, foram compilados os dados de todos os ensaios em um único arquivo .csv com os valores médios e de desvio-padrão do coeficiente de atrito, bem como os dados do ensaio como força normal, frequência de oscilação, material e descrição do ensaio. Estes dados foram analisados estatisticamente junto aos dados de desgaste, no arquivo [Análise Estatística - Atrito/Desgaste](#).

Umidade e Temperatura

Os dados de umidade e temperatura foram adquiridos durante o ensaio tribológico através de um sistema Arduino ligado a um sensor HTU21D. O esquema de ligação do sensor pode ser visto na

imagem.



Made with  Fritzing.org

Fonte: Sparkfun Electronics

O [software](#) de controle foi baseado na [biblioteca](#) de código aberto da Sparkfun Electronics. Utilizou-se o software livre CoolTerm para Windows da [Roger Meier's Freeware](#) para gravar os dados enviados pelo Arduino pela porta serial. Estes dados foram salvos em um arquivo de texto para serem recuperados com a biblioteca pandas e mesclados aos dados de coeficiente de atrito.

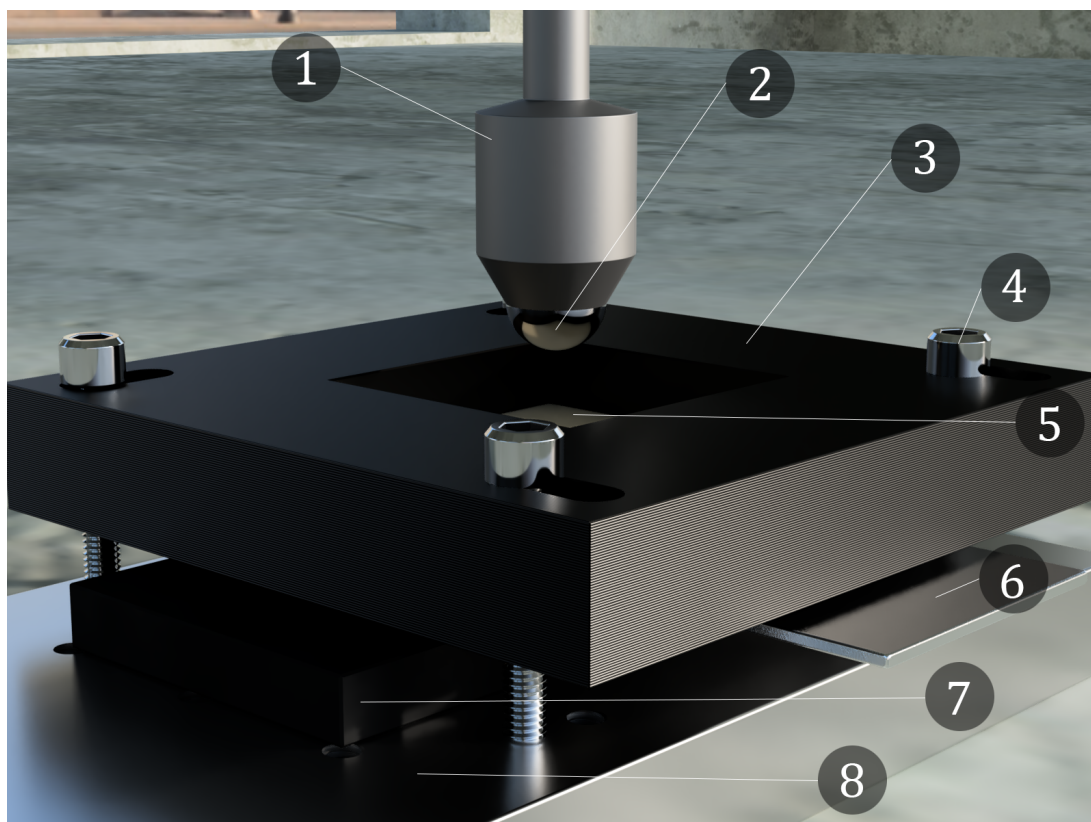
Combinação dos dados de diferentes arquivos Os dados foram adquiridos em diferentes dias em diferentes arquivos, e primeiramente foram combinados em um único .csv com todos os dados de temperatura e umidade. Este processo foi realizado no arquivo [Umidade - Aquisição](#).

Combinação dos dados de Umidade/Temperatura e Coeficiente de Atrito Na sequência, os dataframes de Umidade/Temperatura e Coeficiente de Atrito foram mesclados, de modo que se saiba a umidade e temperatura durante todos os ensaios, e descartando os dados de umidade e temperatura que foram coletados fora da duração do ensaio tribológico. Este processo foi realizado no arquivo [Combinando Dados - Umidade/Atrito](#).

Corrente Elétrica Através da Amostra

A corrente elétrica foi medida durante o ensaio para algumas amostras, que apresentavam melhor potencial de conduzir durante o ensaio tribológico. Essas amostras compreenderam o material de PU + 4% GNP, uma vez que foi o material mais condutor a ser testado tribologicamente. Os resultados não foram plenamente satisfatórios, devido a flutuações (ruído) do sistema devidas provavelmente à interferência eletromagnética.

A aquisição de dados foi feita através do software [PSTrace 5.7](#) da PalmSens, juntamente ao potenciostato EMStat3+. A montagem do ensaio tribológico pode ser vista na imagem abaixo, e o potenciostato foi ligado com o eletrodo de trabalho na peça 1 (porta-esfera) e os eletrodos de referência e contra-eletrodo ligados à peça 6 (eletrodo). O eletrodo de aterramento foi ligado ao aterramento do tribômetro. As demais peças são: - 1: Porta-esfera; - 2: Esfera (contra-corpo); - 3: Fixador da amostra; - 4: Parafusos de fixação - 5: Amostra; - 6: Eletrodo; - 7: Isolante de borracha; - 8: Base do módulo de ensaio *reciprocating*.



Tratamento e Análise de Dados O tratamento e análise dos dados foi realizado no arquivo [Visualização de resultados de corrente elétrica durante ensaio tribológico](#).

Ensaio Tribológico (Após)

Largura de Desgaste

A largura de desgaste foi obtida através da microscopia óptica das amostras após o ensaio tribológico. Para a automação da medição foi utilizado o programa [Processamento de Imagem](#), sendo que a calibração e validação da metodologia foi feita utilizando o programa [Testando o Processamento de Imagem](#).

Sumário de Resultados

Os resultados de atrito, desgaste, umidade e temperatura foram reunidos em um único DataFrame no arquivo [Sumário de Atrito, Umidade, Temperatura e Desgaste](#). Com estes dados foram real-

izadas as análises subsequentes.

Análise Estatística e Visualização

Os dados obtidos nas etapas anteriores foram analisados estatisticamente no programa [Visualização de Resultados](#). Várias visualizações dos dados tratados foram obtidas, de modo a serem vistas na página de resultados do [Website](#)

Condutividade Elétrica

O sinal foi adquirido pelo programa PStTrace 5.7, e exportado deste programa para a extensão .csv. Os dados foram lidos e preparados no programa [Visualização de dados de Condutividade](#), gerando como saída um DataFrame contendo todos os valores médios de condutividade observados para os diferentes compósitos. Na sequência, foram gerados os gráficos de visualização dos resultados gerais de condutividade para os materiais gerados neste trabalho.

Relaxação da Força Normal

Foi realizado um ensaio não padronizado de relaxação de força normal no tribômetro, semelhante a um ensaio de relaxação de tensão. O ensaio foi usado para avaliar a resposta viscosa dos materiais. Na primeira etapa, foi aplicada uma deformação constante de 0.25 mm, com taxa de deformação de 0.005mm/s. Depois, a deformação foi mantida fixa e foi observada a força normal ao longo do tempo. Esses dados foram preparados e visualizados no arquivo [Visualização dos Resultados de Relaxação da Força Normal](#).

FTIR

Os dados obtidos no espectrômetro foram exportados pelo software do equipamento para a extensão .csv, sendo lidos, preparados e visualizados no arquivo [FTIR](#)

Ensaio tribológico - Aquisição e Preparação dos Dados de Coeficiente de atrito

O sinal adquirido pelo computador ligado ao tribômetro é registrado em um arquivo de extensão `.tst`. Este arquivo é aberto e exportado para `.csv` por um software do mesmo fabricante do tribômetro, denominado *Viewer*. Deste modo, cada ensaio gerou um arquivo `nome_do_ensaio.csv` com os dados de tempo, força normal, força de atrito e demais informações gravadas do tribômetro ou pré-processadas pelo software.

Deste modo, foi necessária a aquisição dos dados individuais e preparação de uma base de dados com os valores médios e de dispersão dos valores de coeficiente de atrito, que são de central importância para este trabalho.

```
[1]: import pandas as pd
import numpy as np
pd.options.plotting.backend = 'plotly'
import plotly.graph_objects as go
```

Para esta etapa, usaremos as bibliotecas `pandas` e `numpy`. A última é uma biblioteca auxiliar, que possui funções matemáticas úteis para alguns procedimentos. A biblioteca `pandas` é responsável por abrir e salvar os arquivos de dados, sejam eles em valores separados por vírgula (`.csv`), Excel (`.xlsx`) ou outra forma de tabela de dados. Sua função `pandas.read_csv()` lê os arquivos `.csv` exportados pelo software *Viewer*, do tribômetro, criando um arquivo de dados tabelados do tipo `pandas.DataFrame()`. Como exemplo, vamos abrir o arquivo que será o resultado final da preparação dos dados do ensaio tribológico: `summary_df.csv`.

```
[2]: summary_df = pd.read_csv('src/summary_df.csv')
```

```
[3]: type(summary_df)
```

```
[3]: pandas.core.frame.DataFrame
```

A variável `summary_df` contém todos os dados médios de coeficiente de atrito, largura de desgaste, umidade e temperatura, além dos parâmetros usados no ensaio e sua data e horário de início. Podemos visualizar alguns desses dados com o método `.head()` e visualizar as colunas que desejamos com a indexação da variável com uma lista de colunas.

```
[4]: colunas_desejadas = ['Início', 'Material', 'COF Médio (-)', 'Largura Média_
→(µm)', 'Umidade Média (%)', 'Temperatura Média (°C)']
summary_df[colunas_desejadas].head()
```

```
[4]:
```

	Início	Material	COF Médio (-)	\
0	2020-12-03 16:06:59	PU + 1,3% GNP + 1,3%PA	0.175420	
1	2020-12-03 16:40:51	PU + 1,3% GNP + 1,3%PA	0.216317	
2	2020-12-03 17:03:24	PU + 1,3% GNP + 1,3%PA	0.246400	
3	2020-12-03 17:27:27	PU + 1,3% GNP + 1,3%PA	0.263756	
4	2020-12-03 18:04:08	PU + 1,3% GNP + 1,3%PA	0.235643	

	Largura Média (µm)	Umidade Média (%)	Temperatura Média (°C)
0	432.88992	49.533058	25.430434
1	307.57968	47.337574	25.845967


```

        'Força Normal: {:.1f} N\n'.format(float(self.
↪getForce())),
        'Frequência: {:.1f} Hz\n'.format(float(self.
↪getSpeed())),
        'Distância Total de Deslizamento: {:.1f} mm\n'.
↪format(float(self.getDistance())),
        'Stroke: 4.66 mm'))
    except AttributeError:
        string = 'Ensaio vazio'
    return string

def __repr__(self):
    return str(self)

def setName(self,name):
    '''Setter para string com local/nome do arquivo original.
    '''
    self.name = name

def setTimestamp(self, timestamp):
    '''Setter para a timestamp do início do ensaio
    '''
    self.timestamp = timestamp

def setSpeed(self,f):
    '''Setter para a frequência do ensaio
    '''
    self.f = f

def setForce(self,F):
    '''Setter para a força do ensaio
    '''
    self.F = F

def setData(self,data):
    '''Setter para o dataframe de dados do ensaio.
    Os dados originais, considerando apenas
    tempo, Força Normal e COF são recebidos em
    um DataFrame <data>.

```

A função encontra onde está o COF = 0,

```

onde há a reversão de velocidade, para determinar
a posição X e velocidade V instantâneas

Ela também salva o valor médio e desvio-padrão
do atrito cinético e estático.
'''
self.data = data.filter(items=['T', 'Fz', 'COF'])
#
self.zero = self.data.tail(n = self.getSize()//2).nsmallest(1, 'COF').
↪iat[0,0]
instant_position = 4.66/2 * np.cos(2.*np.pi*self.f*(self.data['T']-self.
↪zero))
instant_speed = - 4.66 * np.pi * self.f * np.sin((2.*np.pi*self.f*(self.
↪data['T']- self.zero)))
self.data = self.data.assign(V = instant_speed, X = instant_position)
self.meanCOF = self.getHighCOFstat().at['mean', 'COF']
self.stdCOF = self.getHighCOFstat().at['std', 'COF']
self.meanCOF_static = self.getHighCOFstat_static().at['mean', 'COF']
self.stdCOF_static = self.getHighCOFstat_static().at['std', 'COF']

def getName(self):
    '''Retorna o local/nome do arquivo do ensaio
    '''
    return self.name

def getTimestamp(self):
    '''Retorna o timestamp de data/hora do início do ensaio
    '''
    return self.timestamp

def getSpeed(self):
    '''Retorna um float com a frequência usada no ensaio
    '''
    return self.f

def getForce(self):
    '''Retorna um float com a força normal usada no ensaio
    '''
    return self.F

def getData(self):
    '''Retorna um DataFrame com os dados de ensaio

```

```

    '''
    return self.data

def getCOF(self):
    '''Retorna uma lista com [COF médio, Desvio-padrão do COF]
    '''
    COF = [self.meanCOF, self.stdCOF]
    return COF

def getSize(self):
    '''Retorna um int do número de pontos do ensaio
    '''
    size = self.data.shape[0]
    return size

def getDuration(self):
    '''Retorna um float da duração do ensaio em segundos
    '''
    duration = self.data['T'].max()
    return duration

def getDistance(self):
    '''Retorna um float da distância, em milímetros, total do ensaio
    '''
    d = self.getSpeed() * 2 * 4.66 * (self.getDuration())
    return d

def getCOFe(self):
    '''Retorna um float do coeficiente de atrito energético,
    como calculado por Vale, Silva e Pintaúde (2019).
    Disponível em: <https://doi.org/10.1108/ILT-08-2019-0324>
    '''
    self.data = self.data.assign(COFe = self.data['COF']*(abs(self.
↪data['V'])*0.001))
    return float(self.data['COFe'].sum()/self.getDistance())

def getVmed(self):
    '''Retorna um float da velocidade média
    do ensaio em milímetros por segundo
    '''

```

```

Vmed = round(self.getDistance() / self.getDuration(), 3)
return Vmed

def getupperdata(self):
    '''Retorna um DataFrame dos pontos acima da
    velocidade média (movimento de "ida").
    '''
    ud = self.data[self.data.V >= self.getVmed()]
    return ud

def getlowerdata(self):
    '''Retorna um DataFrame dos pontos abaixo da
    velocidade média negativa (movimento de "volta")
    '''
    ld = self.data[self.data.V <= -self.getVmed()]
    return ld

def getHighCOFdata(self, p):
    '''Retorna um DataFrame dos pontos cujo coeficiente
    de atrito médio é mais alto ("ida" ou "volta").

    Considera os pontos acima da velocidade média.
    '''
    A = self.getupperdata()[self.getupperdata()['T']>=(1-p)*float(self.
↪getDuration())]
    B = self.getlowerdata()[self.getlowerdata()['T']>=(1-p)*float(self.
↪getDuration())]
    if (A.describe().at['mean', 'COF']>=B.describe().at['mean', 'COF']):
        return A
    else:
        return B

def getupperdata_static(self):
    '''Retorna um DataFrame dos pontos com velocidade
    0 <= V < Vmedia
    '''
    ud = self.data[(self.data.V < self.getVmed())&(self.data.V>=0)]
    return ud

def getlowerdata_static(self):
    '''
    Retorna um DataFrame dos pontos com velocidade

```

```

-Vmedia < V <= 0
'''
ld = self.data[(self.data.V > -self.getVmed())&(self.data.V<=0)]
return ld

def getHighCOFdata_static(self, p):
    '''Retorna o DataFrame dos pontos cujo coeficiente
    de atrito médio é mais alto ("ida" ou "volta").

    Considera os pontos abaixo da velocidade média.
    '''
    A = self.getupperdata_static()[self.
↪getupperdata_static()['T']>=(1-p)*float(self.getDuration())]
    B = self.getlowerdata_static()[self.
↪getlowerdata_static()['T']>=(1-p)*float(self.getDuration())]
    if (A.describe().at['mean', 'COF']>=B.describe().at['mean', 'COF']):
        return A
    else:
        return B

def getHighCOFstat(self, p=0.25):
    '''Retorna um DataFrame das estatísticas dos pontos
    cujo coeficiente de atrito médio é mais alto.

    Considera os pontos acima da velocidade média.

    Considera apenas os últimos 7,5 m de deslizamento.
    '''
    return self.getHighCOFdata(p).describe()

def getHighCOFstat_static(self, p=0.25):
    ''' Retorna um DataFrame das estatísticas dos pontos
    cujo coeficiente de atrito médio é mais alto.

    Considera os pontos abaixo da velocidade média.

    Considera apenas os últimos 7,5 m de deslizamento.
    '''
    return self.getHighCOFdata_static(p).describe()

```

Deve-se notar que a Classe Test retorna alguns tipos de coeficiente de atrito, quais sejam:

- **Coefficiente de atrito cinético:** com a função `getHighCOFdata`, é obtido o coeficiente de atrito cinético dos pontos onde a velocidade instantânea é superior, em módulo, à velocidade média, em uma das direções de movimento (ida ou volta). A direção escolhida é aquela em que

se observou o maior coeficiente de atrito cinético médio. Ao obter a média e desvio-padrão, somente é considerada a porção final do ensaio, correspondendo aos 25% finais ou 7,5m de deslizamento.

- **Coeficiente de atrito quasi-estático:** com a função `getHighCOFdata_static`, é obtido o coeficiente de atrito na região onde a velocidade instantânea é mais baixa, em módulo, que a velocidade média. Este valor não foi utilizado nas próximas etapas de análise.
- **Coeficiente de atrito energético:** obtido com a função `getCOFe`, o coeficiente de atrito energético é uma média ponderada do atrito com a velocidade instantânea. Ou seja, valores de atrito nas posições de maior velocidade tem maior peso, enquanto aqueles nas regiões de menor velocidade têm menor peso. Essa metodologia foi desenvolvida por Vale, Silva e Pintaude (2019) no artigo *Energetic coefficient of friction applied to cylinder liners lab tests*.

Utilizando a Classe Test

Para utilizar a Classe criada, podemos inicializar um ensaio vazio.

```
[6]: new_test = Test()
```

```
[7]: new_test
```

```
[7]: Ensaio vazio
```

Agora podemos adicionar os dados ao teste. Precisaremos de quatro informações obtidas através do `.csv`: os dados de atrito, a velocidade utilizada no ensaio (frequência de oscilação), a força normal aplicada e o tempo do início do ensaio. Para isso, quatro funções são definidas.

```
[8]: def findData(filename):
    """
    Abre o CSV para recuperar os dados de ensaio,
    ignorando o cabeçalho.
    """
    df = pd.read_csv(filename,
                     header=17,
                     skiprows = [21],
                     dtype = np.float64)
    return df

def findSpeed(filename):
    """
    Abre o CSV para recuperar a frequência de oscilação
    do ensaio a partir do cabeçalho.
    """
    df = pd.read_csv(filename,
                     sep='\n',
                     skiprows=13,
                     nrows=5,
                     names=["Dados"],
                     dtype = 'string')
```

```

linha = df.at[1, "Dados"]
l = linha.replace(' ', '')
ldic = locals()
exec(l, globals(), ldic)
Velocity = ldic["Velocity"]
return float(Velocity)

def findForce(filename):
    """
    Abre o CSV para recuperar a força normal
    do ensaio a partir do cabeçalho.
    """
    df = pd.read_csv(filename,
                     sep='\n',
                     skiprows=13,
                     nrows=5,
                     names=["Dados"],
                     dtype = 'string')
    linha = df.at[2, "Dados"]
    l = linha.replace(' ', '')
    ldic = locals()
    exec(l, globals(), ldic)
    F = ldic["SetForce"]
    return float(-F)

def findTimestamp(filename):
    """
    Abre o CSV para recuperar tempo de início do ensaio
    a partir do cabeçalho.
    """
    df = pd.read_csv(filename,
                     sep=' date ',
                     skiprows=9,
                     nrows=1,
                     names=['trash', 'timestamp'],
                     engine = 'python',
                     dtype = 'string')
    time = df.at[0, 'timestamp']
    timestamp = pd.Timestamp(time)
    return timestamp

```

```

[9]: filename = 'src/PU_atrito/Umidade_FC_001.zip'
new_test.setSpeed(findSpeed(filename))
new_test.setForce(findForce(filename))
new_test.setData(findData(filename))

```



```
new_test.setName(filename)
new_test.setTimestamp(findTimestamp(filename))
```

O teste `new_test` foi populado com informações. Ele é representado por uma string que resume os principais dados contidos. Podemos usar a função `new_test.getData()` para visualizar a tabela de dados obtidas do arquivo `.csv`.

```
[10]: new_test
```

```
[10]: Ensaio: src/PU_atrito/Umidade_FC_001.zip
Método: Reciprocating
COF: 0.3919 +/- 0.0184
Força Normal: 2.5 N
Frequência: 4.0 Hz
Distância Total de Deslizamento: 30161.3 mm
Stroke: 4.66 mm
```

```
[11]: new_test.getData()
```

```
[11]:
```

	T	Fz	COF	V	X
0	0.000	-2.495	0.005	-50.957340	-1.148055
1	0.001	-2.525	0.005	-50.216150	-1.198644
2	0.002	-2.549	0.005	-49.443241	-1.248476
3	0.003	-2.571	0.007	-48.639104	-1.297520
4	0.004	-2.585	0.014	-47.804245	-1.345744
...
809044	809.044	-2.515	0.307	2.942271	-2.327057
809045	809.045	-2.544	0.342	4.411084	-2.323380
809046	809.046	-2.570	0.364	5.877110	-2.318236
809047	809.047	-2.582	0.350	7.339425	-2.311627
809048	809.048	-2.541	0.331	8.797103	-2.303559

```
[809049 rows x 5 columns]
```

Em seguida, foi criada uma função para criar uma lista de testes rapidamente, executando as funções descritas acima em uma série de arquivos sequenciais.

```
[12]: def createTestList(metodo, lista_arquivos):
    '''Cria uma lista de testes a partir de arquivos *.csv
    [...]
    '''
    testlist = []
    for filename in lista_arquivos:
        test_i = Test(method = metodo)
        test_i.setSpeed(findSpeed(filename))
        test_i.setForce(findForce(filename))
        test_i.setData(findData(filename))
        test_i.setName(filename)
```

```

    test_i.setTimestamp(findTimestamp(filename))
    testlist.append(test_i)
return testlist

```

Podemos, agora, executar o seguinte código para obter os ensaios referentes aos experimentos realizados com PU Puro e umidade controlada. Aqui, apenas 8 arquivos são processados, como exemplo.

```

[13]: filenames = [
    'src/PU_atrito/Umidade_FC_001.zip',
    'src/PU_atrito/Umidade_FC_002.zip',
    'src/PU_atrito/Umidade_FC_003.zip',
    'src/PU_atrito/Umidade_FC_004.zip',
    'src/PU_atrito/Umidade_FC_005.zip',
    'src/PU_atrito/Umidade_FC_006.zip',
    'src/PU_atrito/Umidade_FC_007.zip',
    'src/PU_atrito/Umidade_FC_008.zip'
]
lista_testes = createTestList('Reciprocating', filenames)

```

```

[14]: lista_testes

```

```

[14]: [Ensaio: src/PU_atrito/Umidade_FC_001.zip
Método: Reciprocating
COF: 0.3919 +/- 0.0184
Força Normal: 2.5 N
Frequência: 4.0 Hz
Distância Total de Deslizamento: 30161.3 mm
Stroke: 4.66 mm,
Ensaio: src/PU_atrito/Umidade_FC_002.zip
Método: Reciprocating
COF: 0.3322 +/- 0.0139
Força Normal: 5.0 N
Frequência: 4.0 Hz
Distância Total de Deslizamento: 30162.2 mm
Stroke: 4.66 mm,
Ensaio: src/PU_atrito/Umidade_FC_003.zip
Método: Reciprocating
COF: 0.4126 +/- 0.0172
Força Normal: 2.5 N
Frequência: 4.0 Hz
Distância Total de Deslizamento: 30163.2 mm
Stroke: 4.66 mm,
Ensaio: src/PU_atrito/Umidade_FC_004.zip
Método: Reciprocating
COF: 0.2872 +/- 0.0093
Força Normal: 8.0 N
Frequência: 4.0 Hz

```

```

Distância Total de Deslizamento: 30164.1 mm
Stroke: 4.66 mm,
Ensaio: src/PU_atrito/Umidade_FC_005.zip
Método: Reciprocating
COF: 0.3245 +/- 0.0156
Força Normal: 5.0 N
Frequência: 2.0 Hz
Distância Total de Deslizamento: 30104.5 mm
Stroke: 4.66 mm,
Ensaio: src/PU_atrito/Umidade_FC_006.zip
Método: Reciprocating
COF: 0.3631 +/- 0.0142
Força Normal: 5.2 N
Frequência: 3.0 Hz
Distância Total de Deslizamento: 30059.0 mm
Stroke: 4.66 mm,
Ensaio: src/PU_atrito/Umidade_FC_007.zip
Método: Reciprocating
COF: 0.3351 +/- 0.0128
Força Normal: 5.2 N
Frequência: 3.0 Hz
Distância Total de Deslizamento: 30058.4 mm
Stroke: 4.66 mm,
Ensaio: src/PU_atrito/Umidade_FC_008.zip
Método: Reciprocating
COF: 0.3089 +/- 0.0100
Força Normal: 5.2 N
Frequência: 3.0 Hz
Distância Total de Deslizamento: 30059.0 mm
Stroke: 4.66 mm]

```

Com isso, podemos reunir os principais dados em um dataframe, possibilitando a posterior análise destes dados em outra etapa. Para isso criaremos um novo dataframe com a função `pd.DataFrame()` e iremos montar os dados na forma longa. Ou seja, cada coluna corresponderá a um parâmetro e cada linha corresponderá a um ensaio.

```

[15]: material = 'PU Puro'
descricao = 'Umidade Controlada'
df = pd.DataFrame(columns = ["Início",
                             "Material",
                             "Força Normal (N)",
                             "Frequência (Hz)",
                             "Distância (m)",
                             "COF Médio (-)",
                             "COF Desv. Pad. (-)",
                             "COF Médio S (-)",
                             "COF Desv. Pad. S (-)",

```

```
"COF Energético (-)",
'Local'])
```

```
[16]: for ensaio in lista_testes:
      dic = {
          "Início": ensaio.getTimestamp(),
          "Material": material,
          "Descrição": descricao,
          "Força Normal (N)": ensaio.getForce(),
          "COF Médio (-)": ensaio.getCOF()[0],
          "COF Desv. Pad. (-)": ensaio.getCOF()[1],
          'Local': ensaio.getName(),
          "Distância (m)": ensaio.getDistance()//1000,
          "Frequência (Hz)": ensaio.getSpeed(),
          "COF Energético (-)": ensaio.getCOFe(),
          "COF Médio S (-)": ensaio.meanCOF_static,
          "COF Desv. Pad. S (-)": ensaio.stdCOF_static,
      }
      df = df.append(dic, ignore_index = True)
```

```
[17]: df
```

```
[17]:
```

	Início	Material	Força Normal (N)	Frequência (Hz)	\
0	2020-11-19 12:26:33	PU Puro	2.50	4.0	
1	2020-11-19 13:55:10	PU Puro	5.00	4.0	
2	2020-11-19 14:18:49	PU Puro	2.50	4.0	
3	2020-11-19 14:47:23	PU Puro	8.00	4.0	
4	2020-11-19 15:35:15	PU Puro	5.00	2.0	
5	2020-11-19 16:07:05	PU Puro	5.17	3.0	
6	2020-11-19 16:33:10	PU Puro	5.17	3.0	
7	2020-11-19 16:53:28	PU Puro	5.17	3.0	

	Distância (m)	COF Médio (-)	COF Desv. Pad. (-)	COF Médio S (-)	\
0	30.0	0.391869	0.018417	0.392966	
1	30.0	0.332230	0.013931	0.339033	
2	30.0	0.412585	0.017158	0.388892	
3	30.0	0.287215	0.009275	0.291097	
4	30.0	0.324453	0.015587	0.335845	
5	30.0	0.363054	0.014245	0.332598	
6	30.0	0.335115	0.012771	0.315983	
7	30.0	0.308932	0.010045	0.312032	

	COF Desv. Pad. S (-)	COF Energético (-)	Local	\
0	0.081895	0.347091	src/PU_atrito/Umidade_FC_001.zip	
1	0.074096	0.297532	src/PU_atrito/Umidade_FC_002.zip	
2	0.081370	0.334447	src/PU_atrito/Umidade_FC_003.zip	
3	0.080997	0.261241	src/PU_atrito/Umidade_FC_004.zip	

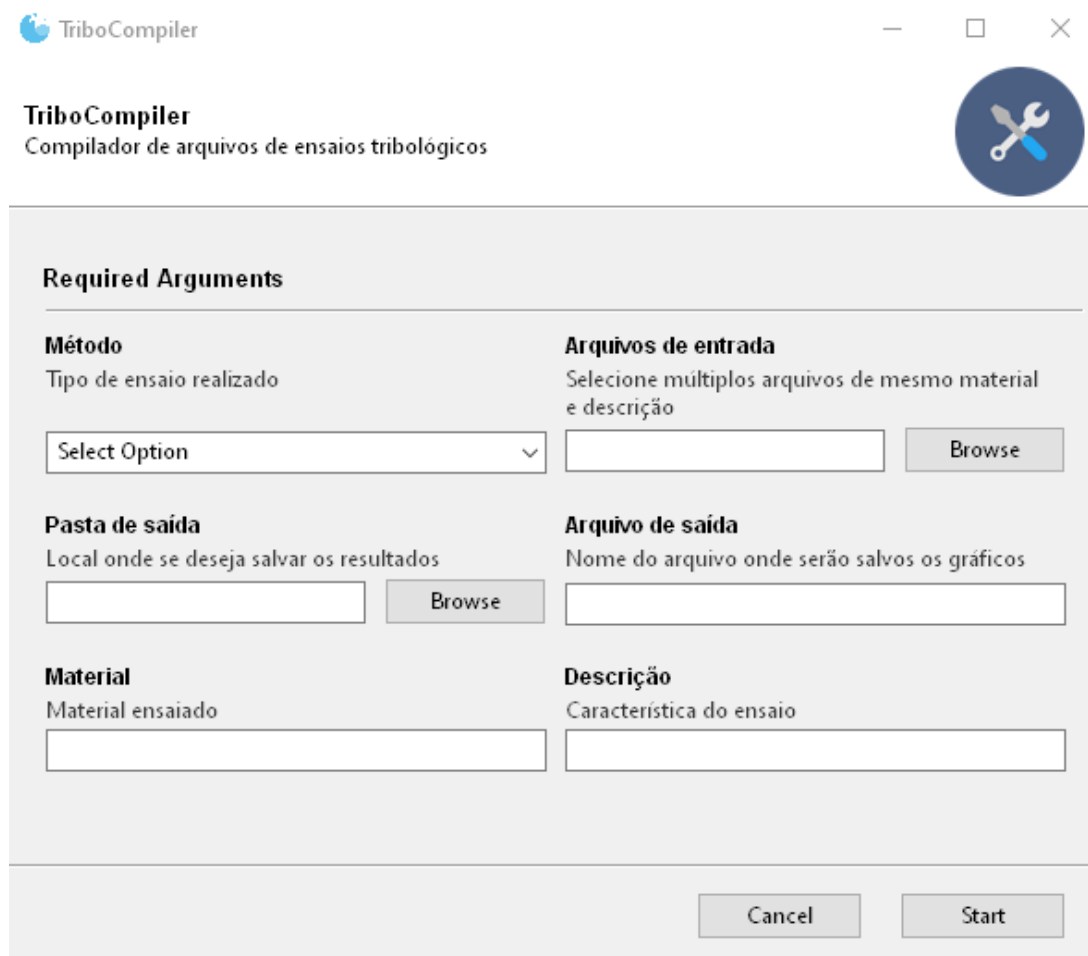
4	0.080062	0.307601	src/PU_atrito/Umidade_FC_005.zip
5	0.069298	0.310113	src/PU_atrito/Umidade_FC_006.zip
6	0.077308	0.302822	src/PU_atrito/Umidade_FC_007.zip
7	0.078581	0.290558	src/PU_atrito/Umidade_FC_008.zip

	Descrição
0	Umidade Controlada
1	Umidade Controlada
2	Umidade Controlada
3	Umidade Controlada
4	Umidade Controlada
5	Umidade Controlada
6	Umidade Controlada
7	Umidade Controlada

```
[18]: df.to_csv('src/summary_pu.csv')
```

O mesmo pode ser feito com os outros materiais e tipos de ensaio, de modo a obter um dataframe completo com todos os ensaios realizados. Este processo foi automatizado em um script, com a utilização da biblioteca Gooey para criar uma GUI (*Graphical User Interface*, ou interface gráfica para o usuário) e facilitar o uso do programa. Capturas de tela, abaixo, mostram o programa em funcionamento.

Tela Inicial Ao rodar o programa, será exibida a tela abaixo. O usuário deve inserir todas as informações antes de clicar em “Start” para executar o programa.





The image shows a screenshot of the TriboCompiler application window. The window title is "TriboCompiler" and the subtitle is "Compilador de arquivos de ensaios tribológicos". The main content area is titled "Required Arguments" and contains several input fields and buttons:

- Método**: Tipo de ensaio realizado. A dropdown menu is set to "Select Option".
- Arquivos de entrada**: Seleccione múltiplos arquivos de mesmo material e descrição. A text input field is empty, and a "Browse" button is next to it.
- Pasta de saída**: Local onde se deseja salvar os resultados. A text input field is empty, and a "Browse" button is next to it.
- Arquivo de saída**: Nome do arquivo onde serão salvos os gráficos. A text input field is empty.
- Material**: Material ensaiado. A text input field is empty.
- Descrição**: Característica do ensaio. A text input field is empty.

At the bottom right of the dialog, there are two buttons: "Cancel" and "Start".

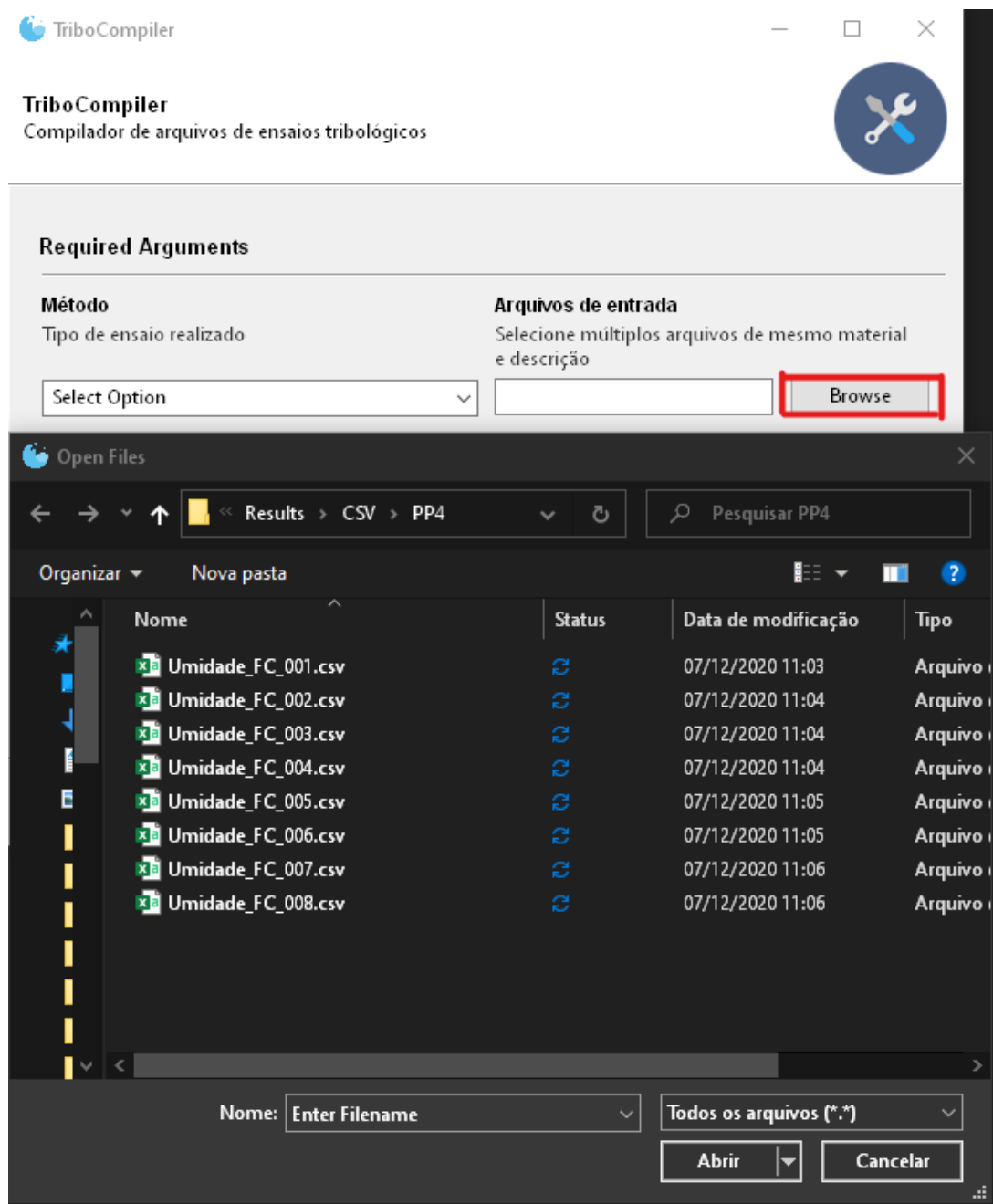
Seleção do Tipo de Ensaio O programa está configurado corretamente para ensaios Reciprocating, Pin-on-disk e Scratch Test

 Tribocompiler — □ ×

Tribocompiler
Compilador de arquivos de ensaios tribológicos 

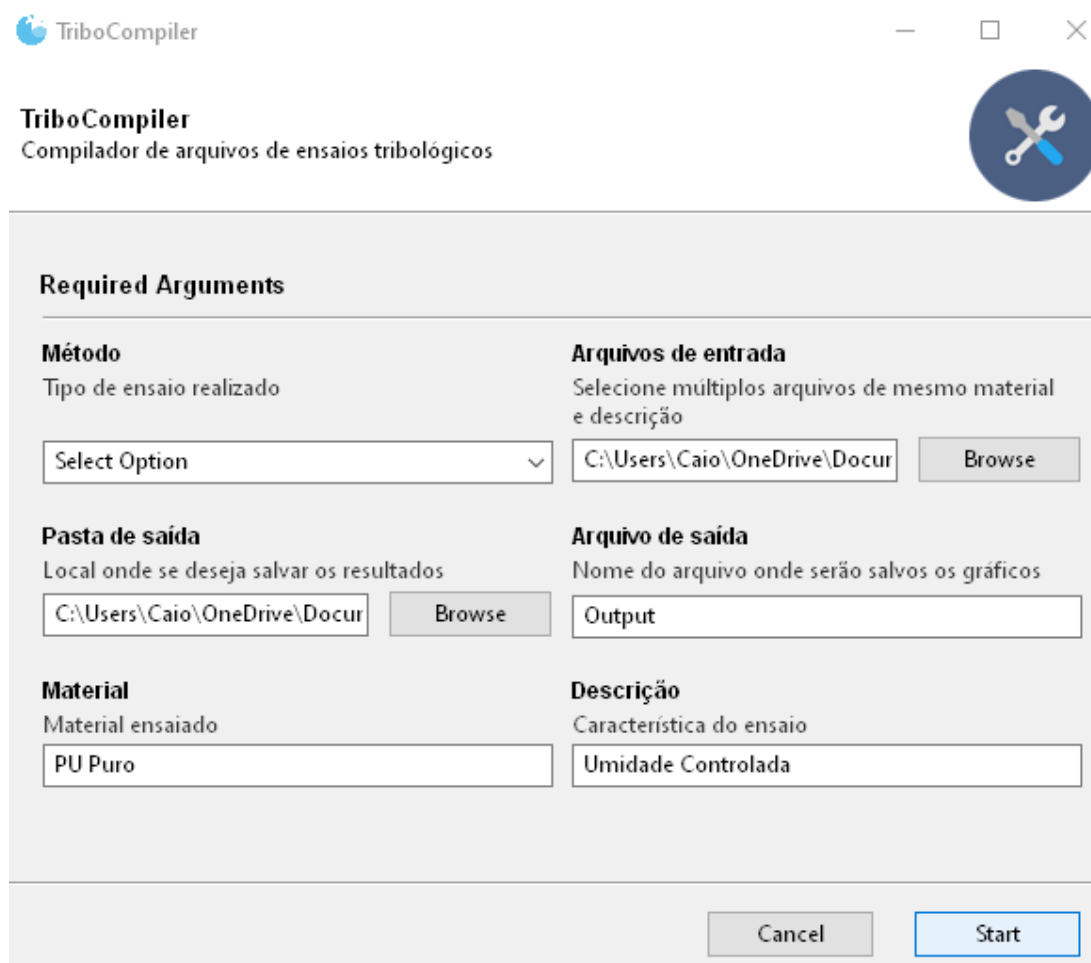
Required Arguments

Método Tipo de ensaio realizado	Arquivos de entrada Selecione múltiplos arquivos de mesmo material e descrição
<input type="text" value="Select Option"/> <input type="button" value="Browse"/>	<input type="text"/> <input type="button" value="Browse"/>
<input type="text" value="Select Option"/> Reciprocating Pin-on-disk Scratch	Arquivo de saída Nome do arquivo onde serão salvos os gráficos
<input type="text"/>	<input type="text"/>
Material Material ensaiado	Descrição Característica do ensaio
<input type="text"/>	<input type="text"/>



Seleção dos arquivos .csv

Outras informações do arquivo Cada grupo de testes deve ser feito separadamente, ou seja, apenas um material e uma descrição para cada vez que clicar em Start.

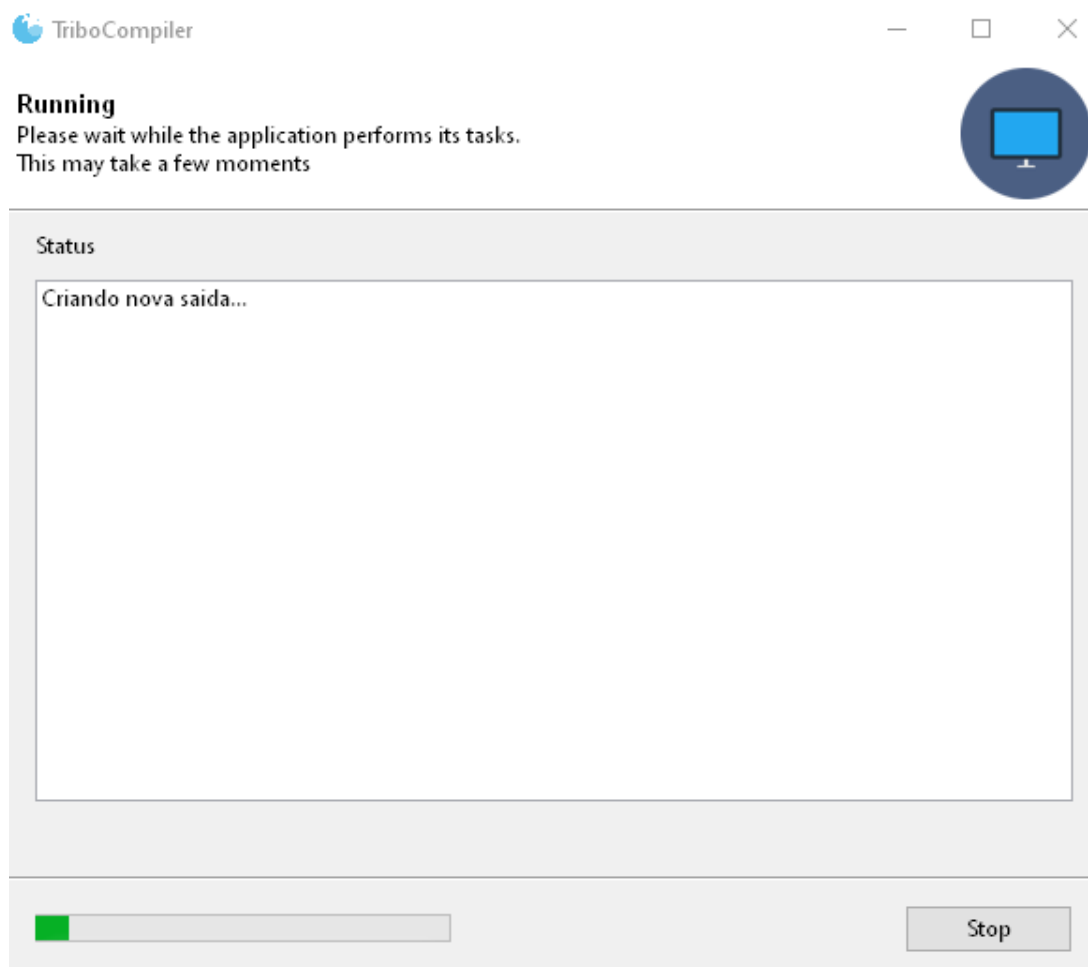


The image shows a screenshot of the TriboCompiler application window. The window title is "TriboCompiler" and it has standard Windows window controls (minimize, maximize, close). Below the title bar, the application name "TriboCompiler" and its description "Compilador de arquivos de ensaios tribológicos" are displayed. A circular icon with a wrench and screwdriver is visible in the top right corner. The main content area is titled "Required Arguments" and contains several input fields and buttons:

- Método**: Tipo de ensaio realizado. A dropdown menu is set to "Select Option".
- Arquivos de entrada**: Seleccione múltiplos arquivos de mesmo material e descrição. A text box contains "C:\Users\Caio\OneDrive\Docur" and a "Browse" button is next to it.
- Pasta de saída**: Local onde se deseja salvar os resultados. A text box contains "C:\Users\Caio\OneDrive\Docur" and a "Browse" button is next to it.
- Arquivo de saída**: Nome do arquivo onde serão salvos os gráficos. A text box contains "Output".
- Material**: Material ensaiado. A text box contains "PU Puro".
- Descrição**: Característica do ensaio. A text box contains "Umidade Controlada".

At the bottom right of the dialog, there are two buttons: "Cancel" and "Start".

Rodando O programa leva alguns minutos para processar os arquivos, dependendo do tamanho e quantidade de ensaios.



Finalizado Caso haja mais ensaios com outros materiais ou descrições, deve-se clicar em Edit e seleccionar os novos ensaios, mantendo a pasta e arquivo de saída inalterados.

Tribocompiler

**Finished**

All done! You may now safely close the program.



Status

Ensaio: \Python\Results\CSV\PP4\Umidade_FC_007.csv
Método: Reciprocating
COF: 0.1716 +/- 0.0389
Força Normal: 5.2 N
Frequência: 3.0 Hz
Distância Total de Deslizamento: 30058.3 mm
Stroke: 4.66 mm

Ensaio: Python\Results\CSV\PP4\Umidade_FC_008.csv
Método: Reciprocating
COF: 0.2727 +/- 0.0623
Força Normal: 2.5 N
Frequência: 4.0 Hz
Distância Total de Deslizamento: 30161.3 mm
Stroke: 4.66 mm

Edit Restart Close

Visualização de Resultados

Largura de desgaste e Coeficiente de Atrito

Foram realizados 56 ensaios, sendo eles: - 16 ensaios em PU puro comercial - Axson F160, sintetizado segundo as recomendações do fornecedor. - 16 ensaios em PU + 1,3% GNP + 1,3% PANi - 16 ensaios em PU + 4% GNP - 8 ensaios em PU + 4% PANi

Os ensaios foram realizados em dois níveis de frequência, três níveis de força normal e mais uma condição central, com o valor médio de frequência e força normal. Os níveis foram os seguintes: - Força Normal: - Alto: 8N - Médio: 5N - Baixo: 2,5N - Central: 5,17N - Frequência: - Alta: 4Hz - Baixa: 2Hz - Central: 3Hz

Os ensaios foram realizados em duplicata, exceto os ensaios em condição central que foram realizados em quadruplicata. Para os 8 ensaios em PU + 4% PANi, os ensaios foram realizados uma única vez, exceto o ensaio em condição central que foi realizado em duplicata.

Etapa 1: Importando módulos e abrindo os arquivos de dados

As medições de largura de desgaste foram realizadas com auxílio de microscópio óptico, e seus valores foram manualmente digitados em uma planilha Excel Resultados Largura de Desgaste.xlsx. Os resultados de coeficiente de atrito foram obtidos em tribômetro, exportados para .csv no aplicativo Viewer e compiladas com um script em Python desenvolvido anteriormente, resultando no arquivo reciprocating_data_new.csv.

```
[1]: import plotly.express as px # Gráficos rápidos da biblioteca Plotly
import plotly.graph_objects as go # Gráficos avançados da biblioteca Plotly
import pandas as pd
import numpy as np

from ipywidgets import interact, widgets # Importa bibliotecas para variar
↳ opções do gráfico

pd.options.plotting.backend = "plotly"
```

Dataframe de Atrito, Desgaste, Umidade e Temperatura

A função pandas.read_csv abre o arquivo de sumário dos ensaios tribológicos, que contém os valores médios e desvio padrão de coeficiente de atrito, largura de desgaste, umidade e temperatura para todos os ensaios

```
[2]: filename = 'src/summary_df.csv'
df = pd.read_csv(
    filename,
    dtype = {
        'Força Normal (N)': np.float64,
        'Frequência (Hz)': np.float64
    },
    parse_dates = ['Início']
```

```
)
```

Etapa 3: Visão geral dos ensaios

Os ensaios foram realizados em ordem aleatorizada de força normal e frequência. Os primeiros 16 ensaios foram PU Puro, depois PU+4%GNP, PU+1,3%GNP+1,3%PA_{ni} e, por fim, PU+4%PA_{ni}.

Nestas etapas são gerados gráficos para uma visão geral dos resultados em ordem cronológica.

```
[3]: fig = go.Figure() # inicializa uma Figura
fig.add_traces( # adiciona um "trace" com os pontos de dispersão x-y
    px.scatter(
        df,
        x = 'Início', # x é o tempo de início do ensaio
        y = 'COF Médio (-)', # y é o coeficiente de atrito médio
        color = 'Umidade Média (%)', # A cor do ponto é determinada pela
        ↪umidade média no ensaio
        size = 'Força Normal (N)'.data # O tamanho do ponto é proporcional à
        ↪força normal aplicada
    )
)
fig.update_layout( # atualiza o layout da figura
    showlegend = True,
    template = 'plotly',
    yaxis_title = 'μ (-)',
    xaxis_title = 'Ensaio - Ordem',
    legend = dict(
        xanchor = 'left',
        yanchor = 'bottom',
        x = 0,
        y = 1,
        orientation = 'h',
    ),
    coloraxis = dict(
        colorscale = 'Reds',
        colorbar_title = 'Umidade (%)'
    )
)
```

```
[4]: fig = go.Figure()
fig.add_traces(
    px.scatter(
        df,
        y = 'Largura Média (μm)', # y é a largura média de desgaste
        x = 'Início',
        color = 'Umidade Média (%)',
        size = 'Força Normal (N)'
    ).data
)
```

```

fig.update_layout(
    showlegend = True,
    template = 'plotly',
    yaxis_title = 'Largura de Desgaste ( $\mu\text{m}$ )',
    xaxis_title = 'Ensaio - Ordem',
    legend = dict(
        xanchor = 'left',
        yanchor = 'bottom',
        x = 0,
        y = 1,
        orientation = 'h'
    ),
    coloraxis = dict(
        colorscale = 'Reds',
        colorbar_title = 'Umidade (%)'
    )
)

```

Ensaio - Coeficiente de Atrito e Umidade

Verificou-se que a umidade oscilou entre 30% e 50% nos diferentes dias de ensaio. Aqui é plotado o resultado de coeficiente de atrito médio em função da umidade do ar

```

[5]: fig = go.Figure()
fig.add_traces(
    px.scatter(
        df,
        y = 'COF Médio (-)',
        x = 'Umidade Média (%)',
        color = 'Material',
        size = 'Força Normal (N)'
    ).data
)
fig.update_layout(
    showlegend = True,
    template = 'plotly',
    xaxis_title = 'Umidade Média (%)',
    yaxis_title = 'COF Médio (-)',
    legend = dict(
        xanchor = 'left',
        yanchor = 'bottom',
        x = 0,
        y = 1,
        orientation = 'h',
    )
)

```

Coefficiente de Atrito e Largura de Desgaste

Nesta etapa foi construído um gráfico que correlaciona largura de desgaste e coeficiente de atrito.

```
[6]: fig = go.Figure()
fig.add_traces(
    px.scatter(df,
               y = 'Largura Média (µm)',
               x = 'COF Médio (-)',
               color = 'Material',
               size = 'Força Normal (N)').data
    )
fig.update_layout(
    showlegend = True,
    template = 'plotly',
    xaxis_title = 'COF Médio (-)',
    yaxis_title = 'Largura Média (µm)',
    legend = dict(
        xanchor = 'left',
        yanchor = 'bottom',
        x = 0,
        y = 1,
        orientation = 'h',
    )
)
```

Visão Geral dos Ensaios - Atrito

O gráfico tridimensional coloca os pontos separados pelas variáveis do ensaio - força normal e frequência de oscilação - mostrando o resultado de atrito e, na sequência, desgaste.

```
[7]: fig = go.Figure()
traces = dict()
for descricao in df['Descrição'].unique():
    for material in df['Material'].unique():
        # Para cada combinação de tipo de ensaio e material, será adicionado um
        ↪ trace (grupo de pontos)
        mask = (df['Material'] == material) & (df['Descrição'] == descricao) #
        ↪ Filtro
        trace = (
            go.Scatter3d(
                x = df[mask]['Força Normal (N)'],
                y = df[mask]['Frequência (Hz)'],
                z = df[mask]['COF Médio (-)'],
                error_z = dict(
                    type = 'data',
                    array = df[mask]['COF Desv. Pad. (-)'],
                    visible = True
                )
            )
        )
        traces[descricao + material] = trace
```

```

        ),
        mode = 'markers',
        legendgroup = material,
        name = material,
        showlegend = True,
        opacity = 0.7,
    )
)
fig.add_traces(trace)
scene = dict(
    xaxis_title = 'Normal Load (N)',
    yaxis_title = 'Frequency (Hz)',
    zaxis_title = 'COF (-)'
)
fig.update_layout(
    scene = scene,
    template = 'plotly',
    title_text = 'Dados de Coeficiente de Atrito',
    scene_camera = dict(
        up = dict(x = 0,
                  y = 0,
                  z = 1),
        center = dict(x = 0,
                      y = 0,
                      z = - 0.3),
        eye = dict(x = 1.7, y = 1.2, z = 1.4)
    )
)

```

```

[8]: fig = go.Figure()
for descricao in df['Descrição'].unique():
    for material in ['PU Puro',
                    'PU + 4% PAni',
                    'PU + 1,3% GNP + 1,3%PAni',
                    'PU + 4% GNP']:
        mask = (df['Material'] == material) & (df['Descrição'] == descricao)
        trace = (
            go.Scatter3d(
                x = df[mask]['Força Normal (N)'],
                y = df[mask]['Frequência (Hz)'],
                z = df[mask]['Largura Média (µm)'],
                error_z = dict(
                    type = 'data',
                    array = df[mask]['Largura Desv. Pad. (µm)'],
                    visible = True),
                mode = 'markers',
                legendgroup = material,
            )
        )

```



```

        name = material,
        showlegend = True,
        opacity = 1
    )
)
fig.add_traces(trace)
scene = dict(xaxis_title = 'Força Normal (N)',
            yaxis_title = 'Frequência (Hz)',
            zaxis_title = 'Largura de Desg. (µm)'
            )
fig.update_layout(
    scene = scene,
    template = 'plotly',
    title_text = 'Dados de Largura de Desgaste',
    autosize = True,
    scene_camera = dict(
        up = dict(x = 0,
                  y = 0,
                  z = 1),
        center = dict(x = 0,
                      y = 0,
                      z = - 0.3),
        eye = dict(x=1.7,
                   y=1.2,
                   z=1.4)
    )
)
)

```

Etapa 4: Cálculo da regressão linear e análise de variância (ANOVA)

Inicialmente são explicitados todos os parâmetros que serão utilizados na análise de variância, para montar uma matriz de parâmetros X.

Os parâmetros básicos são aqueles que foram diretamente colocados nos experimentos, como porcentagem de GNP ($GNP_{\%}$) e PANi ($PAni_{\%}$), frequência (f) e força normal (F_N). Os parâmetros quadráticos são utilizados para montar um modelo quadrático, quando as respostas não se alinham linearmente. São F_N^2 , f^2 , etc. Os parâmetros modificados são aqueles que utilizam algum embasamento matemático ou físico para as variáveis de estudo. Por exemplo, sabe-se pela relação de Archard que o coeficiente de atrito cinético em polímeros é proporcional à força normal elevada à uma potência entre $\frac{1}{4}$ e $\frac{1}{3}$. Enquanto isso, pela observação dos resultados foi possível notar que a adição de GNPs reduz drasticamente o coeficiente de atrito com pequenas porcentagens das partículas, tendo ganhos menores ao aumentar ainda mais esse teor - o que se assemelha a uma função de decaimento exponencial.

Por fim, as interações são obtidas pela multiplicação de dois parâmetros (2a Ordem) ou três parâmetros (3a Ordem). Observou-se que interações de maior ordem não são relevantes estatisticamente, por isso as interações de 4a Ordem não foram calculadas.

```
[9]: def gnp_percentage(element):
      gnp = {'PU Puro': 0, 'PU + 4% GNP': 4, 'PU + 1,3% GNP + 1,3%PA ni': 1.3, 'PU_
      ↪+ 4% PA ni':0}
      return gnp[element]

      def pani_percentage(element):
          pani = {'PU Puro': 0, 'PU + 4% GNP': 0, 'PU + 1,3% GNP + 1,3%PA ni': 1.3, 'PU_
          ↪+ 4% PA ni':4}
          return pani[element]
```

```
[10]: k=-1/3 # Parâmetro k de Archard
      # ---- Parâmetros Básicos ---- #
      df['Intercept'] = 1
      df['GNP'] = df['Material'].apply(gnp_percentage)
      df['PA ni'] = df['Material'].apply(pani_percentage)
      df['PU'] = 100 - df['GNP'] - df['PA ni']
      # ---- Parâmetros Quadráticos ---- #
      df['Força Normal2'] = df['Força Normal (N)'] ** 2
      df['GNP2'] = df['GNP'] ** 2
      df['PA ni2'] = df['PA ni'] ** 2
      # ---- Parâmetros Modificados ---- #
      df['Força Normalk'] = df['Força Normal (N)'] ** k
      df['GNP_exp'] = np.exp(- df['GNP'])
      df['PA ni_exp'] = np.exp(- df['PA ni'])
      # ---- Interações de 2a Ordem ---- #
      df['Força * GNP'] = df['Força Normal (N)'] * df['GNP']
      df['Força * PA ni'] = df['Força Normal (N)'] * df['PA ni']
      df['Força * Frequência'] = df['Força Normal (N)'] * df['Frequência (Hz)']
      df['Freq * GNP'] = df['Frequência (Hz)'] * df['GNP']
      df['Freq * PA ni'] = df['Frequência (Hz)'] * df['PA ni']
      df['GNP*PA ni'] = df['GNP'] * df['PA ni']
      # ---- Interações Parâmetros Modificados ---- #
      df['Forçak * Frequência'] = df['Força Normalk'] * df['Frequência (Hz)']
      df['Forçak * GNP_exp'] = df['Força Normalk'] * df['GNP_exp']
      df['Forçak * PA ni_exp'] = df['Força Normalk'] * df['PA ni_exp']
      df['Freq * GNP_exp'] = df['GNP_exp'] * df['Frequência (Hz)']
      df['Freq * PA ni_exp'] = df['PA ni_exp'] * df['Frequência (Hz)']
      # --- Interações de 3a Ordem ---- #
      df['Força * GNP * PA ni'] = df['Força Normal (N)'] * df['GNP'] * df['PA ni']
      df['Forçak * GNP * PA ni'] = df['Força Normalk'] * df['GNP'] * df['PA ni']
```

```
[11]: df = df.query('PA ni<4') # Exclusão dos ensaios com GP4
```

Estimativa do desvio padrão A variância conjunta foi calculada realizando-se uma média ponderada com os graus de liberdade de cada variância individual.

```
[12]: def variancia(data, resp):
    '''A variância é calculada a partir das repetições dos ensaios.
    Para cada conjunto de parâmetros que possui pelo menos duas
    repetições, calcula-se a variância dentre essas repetições.
    A função retorna um dicionário cuja chave é uma tuple com os
    parâmetros do ensaio e o valor é uma tuple com variância no
    primeiro termo e graus de liberdade dessa variância no segundo
    termo.
    '''
    y_var = {}
    for pani in np.sort(data['PAni'].unique()):
        for gnp in np.sort(data['GNP'].unique()):
            for forca in np.sort(data['Força Normal (N)'].unique()):
                for freq in np.sort(data['Frequência (Hz)'].unique()):
                    mask = ((data['PAni'] == pani)
                            & (data['GNP'] == gnp)
                            & (data['Força Normal (N)'] == forca)
                            & (data['Frequência (Hz)'] == freq))
                    if data.loc[mask, resp].size>0:
                        var = (data.loc[mask, resp].std()) ** 2
                        gl = data.loc[mask, resp].size - 1
                        if gl > 0:
                            y_var[(pani, gnp, forca, freq)] = (var, gl)
    return y_var

def var_conjunta(data, resp):
    ''' Para cada entrada no dicionário retornado pela função variancia(),
    soma-se os graus de liberdade e calcula-se a variância conjunta por
    uma média ponderada pelos graus de liberdade. A função então retorna
    a variância conjunta e o número total de graus de liberdade.
    '''
    V = variancia(data, resp)
    Vc = 0
    gl = 0
    for key,item in V.items():
        Vc += item[1] * item[0] # Somatorio das variancias * peso (G.L.)
        gl += item[1] # Graus de liberdade
    Vc *= 1 / gl # Média ponderada das variancias
    return Vc, gl
```

```
[13]: s_quad, gl_desg = var_conjunta(df, 'Largura Média (µm)')
```

```
[14]: s2_quad, gl_cof = var_conjunta(df, 'COF Médio (-)')
```

```
[15]: s_quad, gl_desg
```

```
[15]: (246.78277162560016, 28)
```

```
[16]: s_desg = s_quad ** (1 / 2)
```

```
[17]: s_desg
```

```
[17]: 15.709321170107897
```

```
[18]: s2_quad, gl_cof
```

```
[18]: (0.0007026824645258421, 28)
```

```
[19]: s_cof = s2_quad ** (1 / 2)
```

```
[20]: s_cof
```

```
[20]: 0.02650815845217925
```

Assim, obtemos estimativas dos desvios-padrão para coeficiente de atrito e largura de desgaste com 28 graus de liberdade. São 9 G.L. para cada material (6 das duplicatas e 3 das quadruplicatas), mais 1 G.L. para o material com 4% de PANi (1 duplicata apenas). Para o cálculo do intervalo de confiança podemos, então, utilizar a distribuição normal uma vez que a distribuição de Student com $\nu = 28$ se aproxima da distribuição normal.

Montagem do modelo

Os modelos foram iterativamente refinados até chegar nos parâmetros aqui expostos. As variáveis `parametros_cof` e `parametros_wear` são listas de parâmetros que entram no modelo.

```
[21]: P2 = df.columns.to_list()
```

```
[22]: parametros_cof = [
    P2[19], # Intercept
    P2[26], # F_archard
    P2[27], # GNP_exp
]
parametros_wear = [
    P2[19], # Intercept
    P2[2], # Força
    P2[29], # Força * GNP
]

resposta_cof = P2[5] # Cof
resposta_wear = P2[17] # Largura de desgaste
```

Cálculo matricial para obtenção dos coeficientes 'b' e suas variâncias As equações matriciais utilizadas para a solução do modelo estão enumeradas abaixo.

Equação 5.12 de Barros Neto (2001) para os coeficientes b do modelo:

$$b = (X^T \cdot X)^{-1} \cdot X^T \cdot y$$

Equação 5.30 de Barros Neto (2001) para a variância dos coeficientes $V(b)$:

$$V(b) = (X^T \cdot X)^{-1} \sigma^2$$

Onde X é a matriz de parâmetros que, por exemplo, pode ser:

1	F_N	f	$GNP\%$
1	2,5	2	0
1	2,5	4	0
1	5	2	0
1	5	4	0
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots
1	5,17	3	4
1	8	2	4
1	8	4	4

O vetor y é a coluna de respostas (largura de desgaste ou coeficiente de atrito), e σ é o desvio padrão populacional, que foi estimado anteriormente nas variáveis s_desg e s_cof .

No caso do coeficiente de atrito, em vez de utilizar a força normal como parâmetro, está sendo usada a $F_N^{-\frac{1}{3}}$, considerando a proposição de Archard que $COF \propto F_N^k$, com $-\frac{1}{3} \leq k \leq -\frac{1}{4}$. Além disso, estão sendo adicionados os parâmetros relacionados à composição do material e frequência de oscilação.

O processo de obtenção do modelo é iterativo. Quando um coeficiente b_i é menor que $1,96 * V(b_i)^{\frac{1}{2}}$, é considerada a hipótese nula de que $b_i = 0$ e, portanto, o parâmetro i é retirado do modelo.

```
[23]: def solve_coefficients(param, resp, s):
    X = df[param].to_numpy() # Matriz de parâmetros X
    Y = df[resp].to_numpy().T # Matriz de respostas Y
    b = np.dot(np.dot(np.linalg.inv(np.dot(X.T, X)), X.T), Y) # Cálculo do
    ↪ vetor de parâmetros b
    Vb = (np.linalg.inv(np.dot(X.T, X))) * s ** 2 # Variância/covariância dos
    ↪ parâmetros b
    Vb = np.diag(Vb).T # Organizada como o vetor b (exclui covariâncias)
    return b, Vb
b_cof, Vb_cof = solve_coefficients(parametros_cof, resposta_cof, s_cof)
b_wear, Vb_wear = solve_coefficients(parametros_wear, resposta_wear, s_desg)
```

```
[24]: def anova(data, entradas, resp, coef, coef_var, nome):
    from scipy.stats import f
    # Cálculo das variáveis para a ANOVA
    # Respostas calculadas com o modelo
    data = data.sort_values(by = ['Material', 'Força Normal (N)', 'Frequência
    ↪ (Hz)', 'Umidade Média (%)'])
```

```

y_hat = 0
for i in range(len(coef)):
    param = data[entradas]
    y_hat = y_hat + (coef.item(i) * param[param.columns[i]])
# Respostas médias para as repetições de ensaios
y_bar = []
m = 0
for material in data['Material'].unique():
    for forca in np.sort(data['Força Normal (N)'].unique()):
        for freq in np.sort(data['Frequência (Hz)'].unique()):
            mask = ((data['Material'] == material)
                    & (data['Força Normal (N)'] == forca)
                    & (data['Frequência (Hz)'] == freq))
            if data.loc[mask, resp].size > 0:
                m = m + 1
                for i in range(data.loc[mask, resp].size):
                    y_bar.append(data.loc[mask, resp].mean())

p = len(entradas) # Número de parâmetros do modelo
n = data[resp].count() # Número total de observações

SQR = ((y_hat-data[resp].mean())**2).sum() # Soma quadrática da regressão
GLR = p-1 # Graus de liberdade da regressão
MQR = SQR/GLR # Média quadrática da regressão

SQr = ((data[resp]-y_hat)**2).sum() # Soma quadrática dos resíduos
GLr = n-p # Graus de liberdade dos resíduos
MQr = SQr/GLr # Média quadrática dos resíduos

SQep = ((data[resp]-y_bar)**2).sum() # Soma quadrática devido ao erro puro
GLep = n-m # Graus de liberdade devido ao erro puro
MQep = SQep/GLep # Média quadrática devido ao erro puro

SQfaj = SQr - SQep # Soma quadrática devido a falta de ajuste
GLfaj = m-p # Graus de liberdade devido a falta de ajuste
MQfaj = SQfaj/GLfaj # Média quadrática devido a falta de ajuste

SQT = SQR+SQr # Soma quadrática total
GLT = n-1 # Graus de liberdade total

pve = SQR/SQT # Porcentagem de variação explicada

pmve = (SQT-SQep)/SQT # Porcentagem de variação máxima explicável

F = MQfaj/MQep # Teste F para falta de ajuste

# Imprime o modelo e a ANOVA

```

```

print('Modelo:\n')
for value, error, parametro in zip(coef, coef_var, entradas):
    if parametro == 'Intercept':
        print('{} = '.format(nome)+'{: .4f}#{: .5f} +'.format(value.item(0), 1.
↪96 * error.item(0) ** (1 / 2)))
    else:
        print('({: .4f}#{: .5f}) {} +'.format(value.item(0), 1.96 * error.
↪item(0) ** (1 / 2), parametro))

print("""
Fonte de variação      Soma Quadrática      No de G. L.      Média Quadrática
Regressão              {:>7.6f}              {:>2}              {:<6.6f}
Resíduos               {:>7.6f}              {:>2}              {:<6.6f}
Falta de ajuste        {:>7.6f}              {:>2}              {:<6.6f}
Erro puro              {:>7.6f}              {:>2}              {:<6.6f}
Total                  {:>7.6f}              {:>2}
% de variação explicada: {:.4f}
% máxima de variação explicável: {:.4f}
Teste F para a regressão: {:.3f} >> {:.3f}
Teste F para falta de ajuste: {:.3f} > {:.3f}
""").format(SQR, GLR, MQR,
            SQR, GLR, MQR,
            SQfaj, GLfaj, MQfaj,
            SQep, GLep, MQep,
            SQT, GLT,
            pve,
            pmve,
            MQR / MQR,
            f.ppf(0.95, GLR, GLR),
            f.ppf(0.95, GLfaj, GLep),
            MQfaj / MQep,
            )
)

```

Resultado da ANOVA no modelo de regressão linear

```
[25]: anova(df, parametros_cof, resposta_cof, b_cof, Vb_cof, 'COF')
```

Modelo:

COF = -0.0534±0.05345 +
(0.4118±0.08742) Força Normal^k +
(0.1514±0.01785) GNP_exp +

Fonte de variação	Soma Quadrática	No de G. L.	Média Quadrática
Regressão	0.254796	2	0.127398
Resíduos	0.033648	46	0.000731
Falta de ajuste	0.013972	18	0.000776

```

Erro puro                0.019675                28                0.000703
Total                    0.288443                48
% de variação explicada: 0.8833
% máxima de variação explicável: 0.9318
Teste F para a regressão: 174.167 >> 3.200
Teste F para falta de ajuste: 1.987 > 1.105

```

```
[26]: np.log(b_cof[2]) # Alteração da variável para o modelo da Dissertação
```

```
[26]: -1.8880263678621763
```

```
[27]: # Intervalo de confiança do parâmetro no novo modelo
(np.log(b_cof[2] + 1.96 * np.sqrt(Vb_cof[2])) - np.log(b_cof[2] - 1.96 * np.
↪sqrt(Vb_cof[2]))) / 2
```

```
[27]: 0.11846794760725643
```

```
[28]: anova(df, parametros_wear, resposta_wear, b_wear, Vb_wear, 'L')
```

Modelo:

```

L = 181.4853±12.58003 +
(29.2536±2.43048) Força Normal (N) +
(1.3100±0.47596) Força * GNP +

```

Fonte de variação	Soma Quadrática	No de G. L.	Média Quadrática
Regressão	188427.458915	2	
Resíduos	11316.746174	46	246.016221
Falta de ajuste	4406.828569	18	244.823809
Erro puro	6909.917606	28	246.782772
Total	199744.205089	48	

```

% de variação explicada: 0.9433
% máxima de variação explicável: 0.9654
Teste F para a regressão: 382.957 >> 3.200
Teste F para falta de ajuste: 1.987 > 0.992

```

Etapa 6: Gráficos

Gráficos 3D da superfície e gráficos 2D de mapa de calor calculados através do modelo de regressão linear são plotados aqui. Um controle deslizante foi adicionado para mostrar as respostas para diferentes composições dos materiais. Ao final, um gráfico customizável foi adicionado.

```
[29]:
```



```

Fo = np.linspace(2.5, 8, 50) # Entradas de força de 2,5 a 8,0 N com 50 valores
↳(passo de 0,112 N)
Eg = np.linspace(0, 4.0, 50) # Entradas de porcentagem de EG de 0 a 2 %, com 50
↳valores (passo de 0,082%)
Pa = np.linspace(0, 4.0, 50) # Entradas de porcentagem de EG de 0 a 2 %, com 50
↳valores (passo de 0,082%)
Fr = np.linspace(2, 4, 50) # Entradas de frequência de 2 a 4 Hz, com 50 valores
↳(passo de 0,041 Hz)
Ff, ff = np.meshgrid(Fo, Fr)

```

```

[30]: def answer2d(egp,pani,freq,F,b):
        '''Calcula o resultado de largura de desgaste através do modelo'''
        resposta = []
        for fr in freq:
            P = np.array(
                (1,
                 F,
                 F * egp),
                dtype = 'object'
            )
            resposta.append((b * P).sum())
        return np.array(resposta)

def answer2d2(egp,pani,freq,F,b2):
        '''Calcula o resultado de coeficiente de atrito através do modelo'''
        resposta = []
        for fr in freq:
            P = np.array(
                (1,
                 F ** k,
                 np.exp(- egp)),
                dtype = 'object'
            )
            resposta.append((b2 * P).sum())
        return np.array(resposta)

```

```

[31]: def plot_3Dsurface(
        GNP,
        pani,
        var,
        write_html = False,
        markercolor=px.colors.qualitative.Plotly[1],
        color='hot',
        opacity=0.6,
        w=650,
        h=650):

```

```

fig = go.Figure() # Inicializa a Figura
if GNP + pani > 4: # Cria um aviso para o limite de material de adiçã
    fig.update_layout(title_text = 'Fora da Faixa Estudada')
elif var == 'COF': # Caso 1: Coeficiente de atrito
    fig.add_trace( # Adiciona um "trace" com a superfície calculada
        go.Surface(
            z = answer2d2( # z é calculado pela função answer2d2()
                GNP,
                pani,
                Fr,
                Fo,
                b_cof
            ),
            x = Ff, y = ff, # x é a matriz de forças e y é a matriz de
↪ frequências
            opacity = opacity,
            name = 'PU+{: .1f}%GNP+{: .1f}%PAni'.format(GNP, pani),
            coloraxis = 'coloraxis',
            colorbar_thickness=5,
            visible = True
        )
    )
fig.update_layout(
    coloraxis = dict(
        colorscale = color,
        colorbar = dict(
            title_text = 'Coeficiente de atrito (-)',
            thickness = 10,
            title_side = 'right',
            title_font_size = 28,
            tickfont = dict(size = 24),
            tickformat = '.2f'
        )
    ),
    scene_zaxis_title = 'μ (-)',
    scene_zaxis_title_font_size = 24,
    scene_zaxis_tickfont = dict(size = 16),
    scene_zaxis_range = [0.12, 0.42],
    scene_camera = dict(
        up = dict(x=0, y=0, z=1),
        center = dict(x=0, y=0, z=-0.3),
        eye = dict(x=1.9, y=1.4, z=1.6)
    )
)
# Caso a composição escolhida seja igual a feita no ensaio,
# serão adicionados os pontos experimentais no gráfico
if (GNP in [0,4] and pani in [0,4]) or (GNP == 1.3 and pani == 1.3):

```

```

        mask = (df['GNP'] == GNP) & (df['PAni'] == pani) # Define-se uma
↳máscara com os dados desejados
        fig.add_trace( # Adiciona-se um trace de pontos 3D com as
↳coordenadas dadas pelos resultados do ensaio
            go.Scatter3d(
                x = df[mask]['Força Normal (N)'],
                y = df[mask]['Frequência (Hz)'],
                z=df[mask]['COF Médio (-)'],
                mode = 'markers',
                marker_color = markercolor,
                name = 'Pontos experimentais'
            )
        )
    elif var == 'L': # Caso 2: largura de desgaste
        fig.add_trace( # Adiciona um "trace" com a superfície calculada
            go.Surface(z = answer2d(GNP, # Calcula-se z com a função answer2d()
                pani,
                Fr,
                Fo,
                b_wear
            ),
                x=Ff,
                y=ff,
                opacity=opacity,
                name='PU+{:.1f}% GNP'.format(GNP),
                coloraxis = 'coloraxis',
                colorbar = dict(thickness=5),
                visible = True
            )
        )
    # Caso a composição escolhida seja igual a feita no ensaio,
    # serão adicionados os pontos experimentais no gráfico
    if (GNP in [0,4] and pani in [0,4]) or (GNP == 1.3 and pani == 1.3):
        mask = (df['GNP'] == GNP) & (df['PAni'] == pani) # Define-se uma
↳máscara com os dados desejados
        fig.add_trace( # Adiciona-se um trace de pontos 3D com as
↳coordenadas dadas pelos resultados do ensaio
            go.Scatter3d(
                x = df[mask]['Força Normal (N)'],
                y = df[mask]['Frequência (Hz)'],
                z = df[mask]['Largura Média (µm)'],
                mode = "markers",
                marker_color = markercolor,
                name = 'Pontos experimentais',
            )
        )
    fig.update_layout(

```

```

    coloraxis = dict(
        colorscale = color,
        colorbar = dict(
            title_text = 'Largura de desgaste ( $\mu\text{m}$ )',
            thickness = 20,
            title_side = 'right',
            title_font_size = 28,
            tickfont = dict(size = 24),
            tickformat = '.2f',
            dtick = 50,
        )
    ),
    scene_zaxis_title = 'L ( $\mu\text{m}$ )',
    scene_zaxis_title_font_size = 24,
    scene_zaxis_tickfont = dict(size = 16),
    scene_zaxis_dtick = 50,
    scene_zaxis_range = [175, 525],
    scene_camera = dict(
        up = dict(
            x = 0,
            y = 0,
            z = 1
        ),
        center = dict(
            x = 0,
            y = 0,
            z = - 0.3
        ),
        eye = dict(
            x = - 1.9,
            y = - 1.8,
            z = 1.6
        )
    )
)
fig.update_layout(
    margin=dict(
        l = 65,
        r = 50,
        b = 65,
        t = 90),
    scene = dict(
        xaxis_title = 'Força Normal (N)',
        yaxis_title = 'Frequência (Hz)',
        xaxis = dict(
            title_font = dict(size = 24),
            tickfont = dict(size = 16),

```

```

        tickmode = 'array',
        tickvals = [2.5, 5.0, 8.0]
    ),
    yaxis = dict(
        title_font = dict(size = 24),
        tickfont = dict(size = 16),
        dtick = 1
    )
),
template = 'plotly',
showlegend = True,
legend = dict(
    yanchor = "top",
    y = 0.975,
    xanchor = "left",
    x = 0.05,
    font_size = 26
),
scene_xaxis = dict(showspikes = False),
scene_yaxis = dict(showspikes = False),
autosize = False,
width=w,
height=h
)
if write_html:
    fig.write_html('3dsurf_{}_GNP_{}_PAni_{}.html'.format(GNP, pani, var),
→include_plotlyjs = 'cdn')
return fig

```

```

[32]: interact(
    plot_3Dsurface,
    GNP=(0,4,0.1),
    pani=(0,4,0.1),
    var=['COF', 'L'],
    write_html = False,
    markercolor = px.colors.qualitative.Plotly,
    color=px.colors.named_color_scales(),
    opacity = (0,1,0.05),
    w = (100,2000),
    h = (100,2000),
)

```

```

interactive(children=(FloatSlider(value=2.0, description='GNP', max=4.0),
→FloatSlider(value=2.0, description='...

```

```
[32]: <function __main__.plot_3Dsurface(GNP, pani, var, write_html=False,
markercolor='#EF553B', color='hot', opacity=0.6, w=650, h=650)>
```

```
[33]: label = {
    '1.3': 'GPP11',
    '4.0': 'GP4',
    '0.0': 'PU',
    '1.3_surf': 'Superfície de resposta GPP11',
    '4.0_surf': 'Superfície de resposta GP4',
    '0.0_surf': 'Superfície de resposta PU',
}
color = {
    '1.3': '#ef553b',
    '4.0': '#00cc96',
    '0.0': '#636efa',
    '1.3_surf': '#ef553b',
    '4.0_surf': '#00cc96',
    '0.0_surf': '#636efa',
}
fig = go.Figure()
for gnp in sorted(df['GNP'].unique(), reverse = True):
    data = df.query('GNP == @gnp')
    fig.add_traces([
        go.Scatter(
            x = data['Força Normal (N)'],
            y = data['COF Médio (-)'],
            name = label[str(gnp)],
            marker_color = color[str(gnp)],
            mode='markers'
        ),
        go.Scatter(
            x = Fo,
            y = -0.053 + 0.41 * Fo ** k + np.exp(- 1.888 - gnp),
            name = label[str(gnp) + '_surf'],
            marker_color = color[str(gnp) + '_surf']
        )
    ])
fig.update_layout(
    axis_title_text = 'Força Normal (N)',
    axis_range = [0,8.5],
    yaxis_title_text = 'Coeficiente de Atrito Cinético (-)',
    yaxis_range = [0,0.5],
    axis_tickmode = 'array',
    axis_tickvals = [2.5,5,8],
    font_size = 20,
    height = 800,
    width = 800,
```

```

    template = 'plotly',
    legend = dict(
        yanchor = "bottom",
        y = 0.025,
        xanchor = "left",
        x = 0.025,
    )
)
fig.update_traces(marker_size = 8)

```

[34]: fig

```

[35]: label = {
    '1.3': 'GPP11',
    '4.0': 'GP4',
    '0.0': 'PU',
    '1.3_surf': 'Superfície de resposta GPP11',
    '4.0_surf': 'Superfície de resposta GP4',
    '0.0_surf': 'Superfície de resposta PU',
}
color = {
    '1.3': '#ef553b',
    '4.0': '#00cc96',
    '0.0': '#636efa',
    '1.3_surf': '#ef553b',
    '4.0_surf': '#00cc96',
    '0.0_surf': '#636efa',
}
fig = go.Figure()
for gnp in sorted(df['GNP'].unique(), reverse = True):
    data = df.query('GNP == @gnp')
    fig.add_traces([
        go.Scatter(
            x = data['Força Normal (N)'],
            y = data['Largura Média (µm)'],
            name = label[str(gnp)],
            marker_color = color[str(gnp)],
            mode = 'markers'
        ),
        go.Scatter(
            x = Fo,
            y = 181.5 + 29.3 * Fo + 1.3 * Fo * gnp,
            name = label[str(gnp)+'_surf'],
            marker_color = color[str(gnp)+'_surf']
        )
    ])
fig.update_layout(

```

```

axis_title_text = 'Força Normal (N)',
axis_range = [0,8.5],
yaxis_title_text = 'Largura de Desgaste (µm)',
yaxis_range = [0,500],
axis_tickmode = 'array',
axis_tickvals = [2.5,5,8],
font_size = 20,
height = 800,
width = 800,
template = 'plotly',
legend = dict(
    yanchor = "bottom",
    y = 0.025,
    xanchor = "right",
    x = 0.975,
)
)
fig.update_traces(marker_size = 8)
fig.update_layout()

```

[36]: fig

```

[37]: fig = px.bar(
    x = parametros_cof,
    y = b_cof,
    error_y = 1.96 * Vb_cof ** (1 / 2),
    template = 'presentation'
)
fig.update_layout(
    title_text = 'Valor dos parâmetros do modelo exponencial de coeficiente de
↳atrito cinético',
    xaxis = dict(
        tickmode = 'array',
        ticktext = [
            'Intercepto',
            '$\{F_N\}^{\{-1/3\}}$',
            '$e^{\{-\%\_{GNP}\}}$',
            '$e^{\{-\%\_{PAni}\}}$',
        ],
        tickvals = parametros_cof,
        title_text = 'Parâmetro',
        categoryorder = 'array',
        categoryarray = [
            'Intercept',
            'Força Normal^k',
            'GNP_exp',
            'PAni_exp',

```



```

    ]
  ),
  yaxis = dict(title = dict(text = 'Valor'))
)

```

```

[38]: fig = px.bar(
      x = parametros_wear,
      y = b_wear,
      error_y = 1.96 * Vb_wear ** (1 / 2),
      template = 'presentation'
    )
fig.update_layout(
  title_text = 'Valor dos parâmetros do modelo de largura de desgaste',
  xaxis = dict(
    tickmode='array',
    ticktext=[
      'Intercepto',
      '$F_N$',
      '${F_N}.\%_{GNP}$',
      '${F_N}.\%_{PAni}$',
      '$f.\%_{PAni}$',
    ],
    tickvals = parametros_wear,
    title_text = 'Parâmetro',
    categoryorder = 'array',
    categoryarray = [
      'Intercepto',
      'Força Normal (N)',
      'Força * GNP',
      'Força * PAni',
      'Freq * PAni'
    ]
  ),
  yaxis = dict(title=dict(text='Valor'))
)

```

Aquisição de Dados - Umidade e Temperatura

Os dados foram adquiridos utilizando um Arduino Uno, com sensor de umidade e temperatura HTU21D. Os dados foram gravados na forma de arquivo de texto, com cada linha representando uma leitura de umidade e temperatura. Neste documento estes dados são lidos de diferentes arquivos gravados em dias diferentes e combinados em um único arquivo geral. Algumas visualizações são mostradas para os dados observados.

Bibliotecas Utilizadas

Foram utilizadas as bibliotecas do Plotly para construir os gráficos, além de outras bibliotecas para torná-los interativos (ipywidgets), para lidar com os arquivos e pastas (pathlib, os) e para manipular os dados (numpy e pandas).

```
[1]: import pandas as pd
import numpy as np
import plotly.express as px
import plotly.graph_objects as go
import plotly.io as pio #graph output
from plotly.subplots import make_subplots
from ipywidgets import interact, widgets
from pathlib import Path
from os import listdir
from os.path import isfile, join

pd.options.plotting.backend = "plotly"
```

Etapa 1: Abrindo os arquivos

Alguns arquivos ficaram sem a gravação do tempo nas entradas de umidade e temperatura, por isso aqui a abertura dos arquivos é feita em duas possibilidades. Na primeira, apenas para os arquivos sem gravação do tempo, foi adicionado o timestamp com base no tempo inicial do arquivo e utilizando a frequência de uma leitura por segundo, que foi programada no script do Arduino. Na segunda, foi feita a leitura normalmente. Além disso, algumas vezes o sensor acusou leituras de 1000 graus celsius, o que é apenas uma leitura errada e foi removida nesta etapa.

```
[2]: p = Path('src/umidade')
parse_dates = ['Timestamp']
filenames = [f for f in listdir(p) if isfile(join(p, f))]
frames = dict()
for filename in filenames:
    filepath = p/filename
    if filename[17:27] in ['2020-11-19', '2020-12-02']:
        try:
            df = pd.read_csv(filepath,
                             names = ['Temperatura', 'Umidade'],
                             sep = '\t',
                             dtype="string")
```

```

        )
        start = pd.Timestamp(filename[17:27]+filename[27:36].replace('-', ':
↪'))
        df['Timedeltas'] = pd.Timedelta(value = 1, unit = 'sec') * df.index
        df['Timestamp'] = start + df['Timedeltas']
        wrong_temp = df[(df['Temperatura']=='Temp')]
        if len(wrong_temp)>0:
            df = df.drop(index = wrong_temp.index)
            frames[filepath.name] = df.drop(columns = 'Timedeltas')
        except FileNotFoundError:
            pass
    else:
        try:
            df = pd.read_csv(filepath,
                            names = ['Timestamp', 'Temperatura', 'Umidade'],
                            parse_dates = parse_dates,
                            sep = '\t',
                            )
            wrong_temp = df[(df['Temperatura']=='Temp')]
            if len(wrong_temp)>0:
                df = df.drop(index = wrong_temp.index)
            frames[filepath.name] = df
        except FileNotFoundError:
            pass

```

Os dados de temperatura e umidade são então convertidos para numéricos, uma vez que foram lidos inicialmente como texto.

```

[3]: for key, df in frames.items():
        df['Temperatura'] = pd.to_numeric(df['Temperatura'])
        df['Umidade'] = pd.to_numeric(df['Umidade'])
        df = df[df['Umidade']<=100]
        frames[key] = df

```

Etapa 2: Visualização dos Dados

Os dados podem ser visualizados inicialmente, com um gráfico para cada arquivo de texto lido na etapa anterior.

```

[4]: def line_plot(key):
        df = frames[key].sort_values(by = ['Timestamp'])
        fig = px.line(df, x = df.Timestamp, y = [df.Temperatura,df.Umidade])
        return fig

interact(line_plot,
         key = list(frames.keys())
        )

```

```
interactive(children=(Dropdown(description='key', options=('CoolTerm Capture_
↳2020-11-19 11-23-14.txt', 'CoolTe...
```

```
[4]: <function __main__.line_plot(key)>
```

Etapa 3: Criando um DataFrame dos Dados Consolidados

Nesta etapa, os dados dos diferentes arquivos foram consolidados em um único DataFrame result. Com isso, poderemos ter apenas um arquivo .csv para manipular nos próximos scripts.

```
[5]: result = pd.DataFrame({'Timestamp': [], 'Temperatura': [], 'Umidade': []})
for key, df in frames.items():
    result = result.append(df, ignore_index = True)
```

```
[6]: result
```

```
[6]:
```

	Timestamp	Temperatura	Umidade
0	2020-11-19 11:23:14	26.4	49.8
1	2020-11-19 11:23:15	26.4	49.8
2	2020-11-19 11:23:16	26.4	49.8
3	2020-11-19 11:23:17	26.4	49.8
4	2020-11-19 11:23:18	26.4	49.8
...
109084	2020-12-05 13:30:33	28.0	53.3
109085	2020-12-05 13:30:34	28.0	53.3
109086	2020-12-05 13:30:35	28.0	53.3
109087	2020-12-05 13:30:36	28.0	53.3
109088	2020-12-05 13:30:37	28.0	53.3

```
[109089 rows x 3 columns]
```

Etapa 4: Visualização dos Dados Consolidados

Aqui podemos ver todos os dados de temperatura e umidade nos diferentes dias de ensaios, ao longo do tempo.

```
[7]: def timeline_plot(df):
    # Cria uma figura composta com um eixo para temperatura e outro para umidade_
    ↳ao longo do tempo
    df = df.sort_values(by = 'Timestamp')
    fig = make_subplots(specs=[[{"secondary_y": True}]])
    fig.add_trace( # Adiciona o trace referente a temperatura
        go.Scatter(
            x=df['Timestamp'],
            y=df['Temperatura'],
            mode = 'lines',
            name = 'Temperatura',
            marker_color = 'red',
```

```

        legendgroup = 'Temperatura',
    ),
    secondary_y = True,
)
fig.add_trace( # Adiciona o trace referente a umidade
    go.Scatter(
        x=df['Timestamp'],
        y=df['Umidade'],
        mode = 'lines',
        name = 'Umidade',
        marker_color = 'blue',
        legendgroup = 'Umidade',
    ),
    secondary_y = False,
)
fig.update_yaxes( # Configuração eixo temperatura
    title_text = 'Temperatura (°C)',
    title_font_color = 'red',
    range = [23,40],
    secondary_y = True
)
fig.update_yaxes( # Configuração eixo umidade
    title_text = 'Umidade Relativa (%)',
    title_font_color = 'blue',
    range = [0,100],
    secondary_y = False
)
fig.update_layout(template = 'plotly')
fig.update_layout( # Configuração geral
    xaxis_title_text = 'Tempo',
    yaxis_title_text = 'Temperatura (C) / Umidade (%)',
    font_size = 18,
    legend_title_text = 'Variável'
)
return fig
fig = timeline_plot(result)

```

```
[8]: fig
```

```
[9]: result.to_csv('src/umidade_combinada.csv') # Salvando arquivo resultante
```

Combinando Dados - Atrito e Umidade/Temperatura

Neste script foram combinados os dados de umidade e temperatura com os dados de atrito obtidos do tribômetro. Apenas os dados de PU Puro estão sendo mostrados neste arquivo, para fins de exemplificação. No entanto, no trabalho de mestrado e nos dados observáveis no website, todos os ensaios foram combinados para visualização das condições ao longo do ensaio.

Bibliotecas Utilizadas

Foram utilizadas as bibliotecas do Plotly para construir os gráficos, além de outras bibliotecas para torná-los interativos (ipywidgets), para lidar com os arquivos e pastas (pathlib, os) e para manipular os dados (numpy e pandas).

```
[1]: import pandas as pd
import numpy as np
import plotly.express as px
pd.options.plotting.backend = 'plotly'
import plotly.graph_objects as go
from plotly.subplots import make_subplots
from pathlib import Path
from os import listdir
from os.path import isfile, join
from ipywidgets import interact, widgets
```

Etapa 1: Abrindo os Arquivos de Dados

Vários arquivos serão utilizados neste script: `summary_pu.csv`, com o resumo dos resultados de atrito obtidos em outro script; `umidade_combinada.csv`, com todos os dados de umidade combinados em outro script; e os arquivos individuais de coeficiente de atrito, diretamente após serem exportados pelo software *Viewer*. Nesta etapa os arquivos de umidade e o sumário de atrito são abertos, e é gerada uma lista de endereços dos arquivos individuais de atrito.

```
[2]: p = Path('src/')
cof_path = p/'PU_atrito'
cof_files = [cof_path/f for f in listdir(cof_path) if isfile(join(cof_path, f))]
hum_path = p/'umidade_combinada.csv'
cof_summary_path = p/'summary_pu.csv'
parse_dates = ['Timestamp']
```

```
[3]: hum_df = pd.read_csv(
    hum_path,
    usecols = ['Timestamp', 'Temperatura', 'Umidade'],
    parse_dates = parse_dates,
    dtype = np.float64
)
```

```
[4]: summary_df = pd.read_csv(cof_summary_path, parse_dates = ['Início'])
```

Etapa 2: Determinação do Tempo

Nesta etapa, usamos os valores de Início do ensaio já compilados no DataFrame `summary_pu` para determinar o tempo de cada leitura de força/atrito no tribômetro. No entanto, há uma diferença de tempo entre o relógio do computador do tribômetro (que está adiantado 50 minutos e 50 segundos) e o computador ao qual estava ligado o Arduino. Deste modo, essas diferenças são computadas antes de gravar os Timestamps nos DataFrames.

```
[5]: starts = summary_df.sort_values(by = 'Início').reset_index(drop = True)['Início']
corr_time_diffs = pd.Timedelta(value = 50, unit = 'min') + pd.Timedelta(value = 50, unit = 'sec')
```

```
[6]: frames = {}
for i, file in enumerate(cof_files):
    cof_df = pd.read_csv(
        file,
        header=17,
        skiprows = [21],
        dtype = {'T': np.float64, 'COF': np.float64},
        usecols = ['T', 'COF']
    )
    cof_df['Timedeltas'] = pd.Timedelta(value = 1, unit = 'ms') * cof_df.index
    cof_df['Timestamp'] = starts[i] + cof_df['Timedeltas'] - corr_time_diffs
    if i < 10:
        cof_df['Timestamp'] = (
            starts[i]
            + cof_df['Timedeltas']
            - corr_time_diffs
            - pd.Timedelta(value = 12, unit = 'sec')
        )
    cof_df = cof_df.drop(columns = 'Timedeltas')
    frames[str(file)] = cof_df
```

Na sequência, são arredondados os tempos para segundos, e assim fazer a correlação do tempo de ensaio tribológico e o tempo gravado pelo Arduino, realizando uma operação de junção (`.join`) nos dois DataFrames. A junção é feita sobre os tempos, de modo que para cada entrada de tempo que existe nos dois DataFrames, é gerada uma entrada de tempo no DataFrame resultante, juntamente com os outros dados dos dois DataFrames.

```
[7]: hum_df['Time_round'] = hum_df['Timestamp'].round('S')
for key, frame in frames.items():
    frame['Time_round'] = frame['Timestamp'].round('S')
```

```
[8]: for key, frame in frames.items():
    frame = frame.set_index('Time_round').
    →join(hum_df[['Time_round', 'Umidade', 'Temperatura']].set_index('Time_round'))
    frames[key] = frame.reset_index(drop = True)
```

```
[9]: for key, frame in frames.items():
      frame['COF_roll'] = frame['COF'].rolling(1000).mean()
```

Etapa 3: Visualização dos Dados

Aqui são plotados os gráficos de atrito/umidade/temperatura ao longo do ensaio.

```
[10]: def timeline_plot(key):
        df = frames[key].sample(frac = 0.001).sort_values(by = 'Timestamp')
        fig = go.Figure()
        fig.add_trace(
            go.Scatter(
                x = df['Timestamp'],
                y = df['COF_roll'],
                mode = 'lines',
                name = 'p (-)',
                marker_color = '#636EFA',
                yaxis = 'y1',
            ),
        )
        fig.add_trace(
            go.Scatter(
                x = df['Timestamp'],
                y = df['Umidade'],
                mode = 'lines',
                name = 'Umidade',
                marker_color = '#00CC96',
                yaxis = 'y2',
            ),
        )
        fig.add_trace(
            go.Scatter(
                x = df['Timestamp'],
                y = df['Temperatura'],
                mode = 'lines',
                name = 'Temperatura (°C)',
                marker_color = '#EF553B',
                yaxis = 'y3',
            ),
        )
        fig.update_layout(
            template = 'plotly',
            axis_title_text = 'Tempo (hh:mm)',
            font_size = 16,
            legend = dict(
                xanchor = 'right',
                yanchor = 'bottom',
```



```

        x=0.88, y=0.03,
        font_size = 14,
    ),
    margin = dict(t=50,b=50,l=50,r=50,pad=5),
    height = 600,
    width = 1000,
)
fig.update_layout(
    xaxis = dict(domain=[0, .9]),
    yaxis = dict(
        title_text = 'Coeficiente de Atrito Cinético',
        title_font_color = '#636EFA',
        tickfont_color = '#636EFA',
        range = [0,0.5],
        dtick = 0.5/5,
    ),
    yaxis2 = dict(
        title = 'Umidade Relativa do Ar (%)',
        title_font_color = '#00CC96',
        tickfont_color = '#00CC96',
        range = [20,80],
        dtick = 60/5,
        tick0 = 20,
        anchor = 'free',
        overlaying = 'y',
        side = 'right',
        position = 1,
    ),
    yaxis3 = dict(
        title = 'Temperatura (°C)',
        title_font_color = '#EF553B',
        tickfont_color = '#EF553B',
        range = [0,30],
        dtick = 30/5,
        anchor = 'x',
        overlaying = 'y',
        side = 'right',
    ),
)
return fig

```

```
[11]: interact(timeline_plot, key = list(frames.keys()))
```

```

interactive(children=(Dropdown(description='key',
    →options=('src\\PU_atrito\\Umidade_FC_001.zip', 'src\\PU_atri...

```

```
[11]: <function __main__.timeline_plot(key)>
```

Etapa 4: Salvando os Dados

Os dados são comprimidos e salvos na pasta `src/combinados/`.

```
[12]: i = 0
      for filename in cof_files:
          frames[str(filename)].to_csv('src/combinados/{}'.format(filename.stem+'.
          ↪gz'), compression='gzip')
```

Processamento de Imagens

Foi utilizado o processamento de imagens para rápida e automaticamente detectar as bordas dos riscos observados sob microscopia óptica. Este processamento gerou como resultados os valores de largura de desgaste utilizados posteriormente na análise estatística.

Bibliotecas Utilizadas

Além das bibliotecas numpy, pandas e plotly, para tratamento e visualização de dados, foi utilizada a biblioteca cv2 para manipular as imagens e obter representações matemáticas destas. Com essa representação matemática, é relativamente simples detectar as regiões da imagem.

```
[1]: import numpy as np
import pandas as pd
import plotly.express as px
import plotly.graph_objects as go
from cv2 import imread, imwrite
from ipywidgets import interact, widgets
from pathlib import Path
from os import listdir
from os.path import isfile, join
```

Importação das Imagens

As imagens armazenadas na pasta `scr/Riscos_umidade2` são lidas e armazenadas em um dicionário `imgs` cujas chaves são o nome do arquivo e os valores são uma representação numérica do conteúdo da imagem.

Representação da Imagem

As imagens são lidas como o tipo `np.ndarray`, ou seja, uma matriz tridimensional de inteiros. Cada inteiro representa a intensidade de uma cor primária (vermelho, verde ou azul) em um pixel da imagem. A imagem é, então, formada pela matriz de dimensões que correspondem a largura, altura e cor da imagem. Neste caso, as imagens possuem 2048 pixels de largura e 1532 pixels de altura. Portanto, a matriz possui ordem $1532 \times 2048 \times 3$.

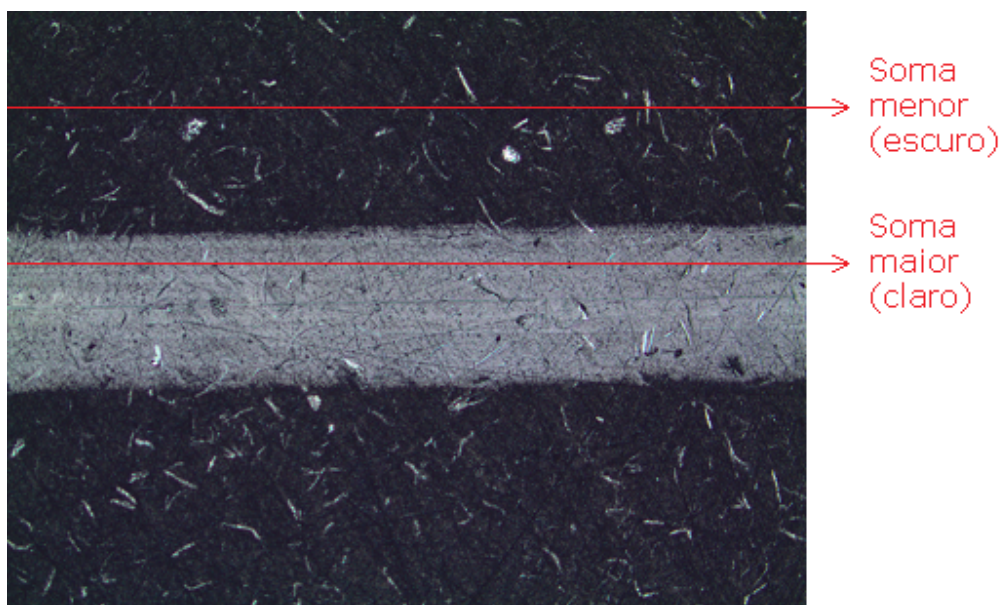
```
[2]: p = Path('src/riscos_umidade')
```

```
[3]: filenames = [f for f in listdir(p) if isfile(join(p, f))]
imgs = dict()

for filename in filenames:
    filepath = p/filename
    try:
        imgs[filepath.name] = imread(str(filepath))
    except FileNotFoundError:
        pass
```

Tratamento dos Dados

Cada imagem foi armazenada em um DataFrame para facilitar a interpretação dos resultados. Cada coluna do DataFrame armazena uma cor, e cada linha armazena a soma do valor numérico em uma linha de pixels da imagem. Uma vez que os riscos estão alinhados horizontalmente à imagem, essa soma representa muito bem uma média de onde começa e onde acaba o risco na imagem.



Definidas essas somas, foi escolhido um dos canais (azul) para se realizar a detecção das bordas, por ser o mais alto dentre os três canais de cor. No programa [06 - Image Processing Testing](#) foi observado que o melhor limiar para definir o início e final do risco é o de 85% da média entre o maior e o menor valor de cor. Ou seja, quando a intensidade de cor é 87,3% da intensidade média a leitura se refere à margem do risco.

A largura em pixels entre as duas margens é calculada, e o valor é traduzido para micrometros a partir da calibração do microscópio (cada pixel representa 1,26576 μm).

```
[4]: dfs = dict()
left_edge_px = dict()
right_edge_px = dict()
high = dict()
low = dict()
width = dict()
for key, img in imgs.items():
    dfs[key] = pd.DataFrame({
        'Blue': imgs[key][:,:,0].sum(axis = 1),
        'Red': imgs[key][:,:,2].sum(axis = 1),
        'Green': imgs[key][:,:,1].sum(axis = 1)
    })
    high[key] = max(dfs[key]['Blue'])
```

```

low[key] = min(dfs[key]['Blue'])
for key in list(imgs.keys()):
    intensidade_media = np.mean((high[key],low[key]))
    pontos_de_interesse = dfs[key]['Blue'] >= 0.873 * intensidade_media
    left_edge_px[key] = dfs[key][pontos_de_interesse].index.min()
    right_edge_px[key] = dfs[key][pontos_de_interesse].index.max()
    width[key] = 1.26576 * (right_edge_px[key] - left_edge_px[key])

```

Gráficos

Aqui são definidos dois gráficos. O primeiro mostra o nível de cada cor ao longo da imagem, considerando as somas realizadas no passo anterior. Foi adicionada uma anotação para mostrar onde foi considerado o limiar de detecção da margem do risco. O segundo gráfico mostra a imagem e as posições das margens detectadas, mostrando que a detecção é bem-sucedida.

```

[5]: def plot_colors(key):
    fig = px.line(dfs[key])
    fig.add_hline(
        y = 0.85*np.mean((high[key],low[key])),
        line_color = 'black',
        annotation_text = 'Limiar de Detecção',
        annotation_position = 'bottom right'
    )
    fig.show()

```

```

[6]: def plot_overlay(key):
    fig = go.Figure()
    img_width = 2048
    img_height = 1532
    scale_factor = 0.3
    # Adiciona um trace invisível para permitir manipular a imagem
    fig.add_trace(
        go.Scatter(
            x=[0, img_width * scale_factor],
            y=[0, img_height * scale_factor],
            mode='markers',
            marker_opacity=0
        )
    )
    # Configura os eixos
    fig.update_xaxes(
        visible = False,
        range = [0, img_width * scale_factor],
    )
    fig.update_yaxes(
        visible = False,
        range = [0, img_height * scale_factor],
    )

```

```

# O atributo scaleanchor força que a razão de aspecto da imagem
↳permanença constante
    scaleanchor="x"
)
# Adiciona a imagem
fig.add_layout_image(
    dict(
        x = 0,
        size_x = img_width * scale_factor,
        y = img_height * scale_factor,
        size_y = img_height * scale_factor,
        xref = "x",
        yref = "y",
        opacity = 1.0,
        layer = "below",
        sizing = "stretch",
        source = 'src/riscos_umidade/{}'.format(key))
)
# Adiciona as linhas indicando as margens do risco
fig.add_hline(y = 0.3 * 1532 - 0.3 * left_edge_px[key], line_color = 'red')
fig.add_hline(y = 0.3 * 1532 - 0.3 * right_edge_px[key], line_color = 'red')
# Outras configurações de layout
fig.update_layout(
    width=img_width * scale_factor,
    height=img_height * scale_factor,
    margin={"l": 0, "r": 0, "t": 0, "b": 0},
)
# Desativa o reset com clique-duplo (o reset adiciona margens não desejadas)
fig.show(config={'doubleClick': 'reset'})

```

Cada gráfico se refere aos valores de uma imagem. Veja que para todas as amostras, exceto as de PU+4%PA_{ni} (PP4), são observados limites bem definidos do risco. Essas amostras foram as que apresentaram bolhas e a medida da largura não foi possível, como pode se ver no próximo gráfico.

```
[7]: interact(plot_colors, key = list(dfs.keys()))
```

```

interactive(children=(Dropdown(description='key', options=('GP4-01a.jpg', 'GP4-01b.
↳jpg', 'GP4-01c.jpg', 'GP4-0...

```

```
[7]: <function __main__.plot_colors(key)>
```

```
[8]: interact(plot_overlay, key = list(imgs.keys()))
```

```

interactive(children=(Dropdown(description='key', options=('GP4-01a.jpg', 'GP4-01b.
↳jpg', 'GP4-01c.jpg', 'GP4-0...

```

```
[8]: <function __main__.plot_overlay(key)>
```

Resultados

As larguras medidas são salvas no dicionário `width`, que será organizado em um `DataFrame` com as informações de material e número de ensaio e exportado para o arquivo `data_largura.csv` que será juntado aos dados de coeficiente de atrito e umidade/temperatura posteriormente.

```
[9]: width
```

```
[9]: {'GP4-01a.jpg': 503.77248,  
      'GP4-01b.jpg': 493.64639999999997,  
      'GP4-01c.jpg': 497.44368,  
      'GP4-02a.jpg': 387.32256,  
      'GP4-02b.jpg': 383.52528,  
      'GP4-02c.jpg': 392.3856,  
      'GP4-03a_ne.jpg': 372.13344,  
      'GP4-03b.jpg': 372.13344,  
      'GP4-03c.jpg': 379.728,  
      'GP4-04a.jpg': 286.06176,  
      'GP4-04b.jpg': 293.65632,  
      'GP4-04c.jpg': 294.92208,  
      'GP4-05a.jpg': 373.3992,  
      'GP4-05b.jpg': 369.60192,  
      'GP4-05c.jpg': 370.86768,  
      'GP4-06a.jpg': 372.13344,  
      'GP4-06b.jpg': 373.3992,  
      'GP4-06c.jpg': 372.13344,  
      'GP4-07a.jpg': 373.3992,  
      'GP4-07b.jpg': 369.60192,  
      'GP4-07c.jpg': 372.13344,  
      'GP4-08a.jpg': 444.28176,  
      'GP4-08b.jpg': 441.75024,  
      'GP4-08c.jpg': 446.81328,  
      'GP4-09a.jpg': 268.34112,  
      'GP4-09b.jpg': 268.34112,  
      'GP4-09c.jpg': 270.87264,  
      'GP4-10a.jpg': 346.81824,  
      'GP4-10b.jpg': 345.55248,  
      'GP4-10c.jpg': 345.55248,  
      'GP4-11a.jpg': 372.13344,  
      'GP4-11b.jpg': 367.0704,  
      'GP4-11c.jpg': 375.93072,  
      'GP4-12a.jpg': 254.41776,  
      'GP4-12b.jpg': 237.96288,  
      'GP4-12c.jpg': 239.22864,  
      'GP4-13a.jpg': 273.40416,  
      'GP4-13b.jpg': 277.20144,  
      'GP4-13c.jpg': 283.53024,  
      'GP4-14a.jpg': 473.39424,
```

'GP4-14b.jpg': 474.66,
'GP4-14c.jpg': 479.72304,
'GP4-15a.jpg': 470.86272,
'GP4-15b.jpg': 478.45728,
'GP4-15c.jpg': 488.58335999999997,
'GP4-16a.jpg': 384.79104,
'GP4-16b.jpg': 386.0568,
'GP4-16c.jpg': 386.0568,
'GP4-17a.jpg': 372.13344,
'GP4-17b.jpg': 369.60192,
'GP4-17c.jpg': 369.60192,
'GPP11-01a.jpg': 453.14208,
'GPP11-01b.jpg': 443.016,
'GPP11-01c.jpg': 436.6872,
'GPP11-02a.jpg': 329.0976,
'GPP11-02b.jpg': 320.23728,
'GPP11-02c.jpg': 321.50304,
'GPP11-03a.jpg': 356.94432,
'GPP11-03b.jpg': 354.4128,
'GPP11-03c.jpg': 353.14704,
'GPP11-04a.jpg': 354.4128,
'GPP11-04b.jpg': 353.14704,
'GPP11-04c.jpg': 354.4128,
'GPP11-05a.jpg': 331.62912,
'GPP11-05b.jpg': 318.97152,
'GPP11-05c.jpg': 326.56608,
'GPP11-06a.jpg': 355.67856,
'GPP11-06b.jpg': 349.34976,
'GPP11-06c.jpg': 349.34976,
'GPP11-07a.jpg': 439.21872,
'GPP11-07b.jpg': 429.09264,
'GPP11-07c.jpg': 432.88992,
'GPP11-08a.jpg': 356.94432,
'GPP11-08b.jpg': 359.47584,
'GPP11-08c.jpg': 360.7416,
'GPP11-09a.jpg': 286.06176,
'GPP11-09b.jpg': 288.59328,
'GPP11-09c.jpg': 291.1248,
'GPP11-10a.jpg': 446.81328,
'GPP11-10b.jpg': 439.21872,
'GPP11-10c.jpg': 443.016,
'GPP11-11a.jpg': 349.34976,
'GPP11-11b.jpg': 345.55248,
'GPP11-11c.jpg': 362.00736,
'GPP11-12a.jpg': 273.40416,
'GPP11-12b.jpg': 273.40416,
'GPP11-12c.jpg': 274.66992,

'GPP11-13a.jpg': 279.73296,
'GPP11-13b.jpg': 279.73296,
'GPP11-13c.jpg': 275.93568,
'GPP11-14a.jpg': 262.01232,
'GPP11-14b.jpg': 262.01232,
'GPP11-14c.jpg': 258.21504,
'GPP11-15a.jpg': 356.94432,
'GPP11-15b.jpg': 353.14704,
'GPP11-15c.jpg': 356.94432,
'GPP11-16a.jpg': 437.95296,
'GPP11-16b.jpg': 432.88992,
'GPP11-16c.jpg': 446.81328,
'PP4-01a.jpg': 480.9888,
'PP4-01b.jpg': 526.55616,
'PP4-01c.jpg': 587.31264,
'PP4-02a.jpg': 831.60432,
'PP4-02b.jpg': 589.84416,
'PP4-02c.jpg': 665.78976,
'PP4-03a.jpg': 492.38063999999997,
'PP4-03b.jpg': 546.80832,
'PP4-03c.jpg': 692.37072,
'PP4-04a.jpg': 325.30032,
'PP4-04b.jpg': 446.81328,
'PP4-04c.jpg': 479.72304,
'PP4-05a.jpg': 705.02832,
'PP4-05b.jpg': 643.00608,
'PP4-05c.jpg': 554.40288,
'PP4-06a.jpg': 794.89728,
'PP4-06b.jpg': 715.1544,
'PP4-06c.jpg': 617.69088,
'PP4-07a.jpg': 553.13712,
'PP4-07b.jpg': 393.65136,
'PP4-07c.jpg': 646.80336,
'PP4-08a.jpg': 406.30896,
'PP4-08b.jpg': 599.97024,
'PP4-08c.jpg': 330.36336,
'PU-01a.jpg': 288.59328,
'PU-01b.jpg': 282.26448,
'PU-01c.jpg': 282.26448,
'PU-02a.jpg': 354.4128,
'PU-02b.jpg': 355.67856,
'PU-02c.jpg': 362.00736,
'PU-03a.jpg': 273.40416,
'PU-03b.jpg': 272.1384,
'PU-03c.jpg': 272.1384,
'PU-04a.jpg': 430.3584,
'PU-04b.jpg': 417.7008,

```
'PU-04c.jpg': 424.0296,
'PU-05a.jpg': 351.88128,
'PU-05b.jpg': 345.55248,
'PU-05c.jpg': 350.61552,
'PU-06a.jpg': 341.7552,
'PU-06b.jpg': 348.084,
'PU-06c.jpg': 358.21008,
'PU-07a.jpg': 349.34976,
'PU-07b.jpg': 351.88128,
'PU-07c.jpg': 358.21008,
'PU-08a.jpg': 351.88128,
'PU-08b.jpg': 349.34976,
'PU-08c.jpg': 355.67856,
'PU-09a.jpg': 444.28176,
'PU-09b.jpg': 432.88992,
'PU-09c.jpg': 431.62416,
'PU-10a.jpg': 283.53024,
'PU-10b.jpg': 277.20144,
'PU-10c.jpg': 279.73296,
'PU-11a.jpg': 351.88128,
'PU-11b.jpg': 344.28672,
'PU-11c.jpg': 343.02096,
'PU-12a.jpg': 349.34976,
'PU-12b.jpg': 340.48944,
'PU-12c.jpg': 343.02096,
'PU-13a.jpg': 278.4672,
'PU-13b.jpg': 274.66992,
'PU-13c.jpg': 273.40416,
'PU-14a.jpg': 426.56112,
'PU-14b.jpg': 426.56112,
'PU-14c.jpg': 432.88992,
'PU-15a.jpg': 420.23232,
'PU-15b.jpg': 422.76384,
'PU-15c.jpg': 431.62416,
'PU-16a.jpg': 354.4128,
'PU-16b.jpg': 351.88128,
'PU-16c_ne.jpg': 353.14704}
```

```
[10]: df = pd.DataFrame()
for key, value in width.items():
    material, ensaio = key.split('-')
    ensaio = ensaio.split('_')[0].split('.')[0]
    df = df.append(
        pd.DataFrame(
            [[material, ensaio[:2], value, key]],
            columns = ['Material', 'Ensaio', 'Largura', 'Arquivo']
        ),
```

```
        ignore_index = True  
    )
```

```
[11]: df.to_csv('src/data_largura.csv', index = False)
```

Testando o Processamento de Imagens

As imagens da etapa de Qualificação foram medidas manualmente por um operador. Portanto, elas apresentam uma melhor veracidade das informações do que um método automatizado. Aqui, foi realizado o método automatizado nas imagens antigas para comparar com os valores medidos manualmente. Foi estabelecido que com um valor de 87,3% da média de cor utilizado para o limiar de detecção, o erro-padrão entre os valores automatizados e o valor manual foi de 11,6 μm . Este erro foi calculado da seguinte forma:

$$Err = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (M_{auto} - M_{manual})_i^2}{N - 1}}$$

Onde Err é o erro-padrão, N é o número de imagens, M_{auto} é o valor medido pelo algoritmo e M_{manual} é o valor medido manualmente pelo operador. O valor de 87,3% foi obtido iterativamente até que o valor de Err fosse o menor possível.

```
[1]: import numpy as np
import pandas as pd
import plotly.express as px
import plotly.graph_objects as go
from cv2 import imread, imwrite
from ipywidgets import interact, widgets
from pathlib import Path
from os import listdir
from os.path import isfile, join
```

```
[2]: p = Path('src/riscos/teste')
```

```
[3]: filenames = [f for f in listdir(p) if isfile(join(p, f))]
imgs = dict()

for filename in filenames:
    filepath = p/filename
    try:
        imgs[filepath.name] = imread(str(filepath))
    except FileNotFoundError:
        pass
```

```
[4]: dfs = dict()
left_edge_px = dict()
right_edge_px = dict()
high = dict()
low = dict()
width = dict()

for key, img in imgs.items():
    dfs[key] = pd.DataFrame({
```

```

        'Blue': imgs[key][:,:,0].sum(axis = 0),
        'Red': imgs[key][:,:,2].sum(axis = 0),
        'Green': imgs[key][:,:,1].sum(axis = 0)
    })
    high[key] = max(dfs[key]['Blue'])
    low[key] = min(dfs[key]['Blue'])

def calculate(threshold=1.0):
    for key in list(imgs.keys()):
        df = dfs[key].reset_index()
        intensidade_media = np.mean((high[key], low[key]))
        pontos_de_interesse = (df['index'] < 1500) & (df['Blue'] >=
↪float(threshold) * intensidade_media)
        left_edge_px[key] = df[pontos_de_interesse].index.min()
        right_edge_px[key] = df[pontos_de_interesse].index.max()
        width[key] = 1.262626 * (right_edge_px[key] - left_edge_px[key])

```

```

[5]: width_measured = pd.read_excel('src\Resultados Largura de Desgaste.xlsx')
    colunas = ['Largura 1', 'Largura 2', 'Largura 3']
    width_measured['width'] = width_measured[colunas].fillna(0).apply(np.mean, axis=
↪='columns')

    std_dev = []
    for threshold in np.linspace(0.1, 1.0, 100):
        calculate(threshold)
        std_error = 0
        n = 0
        error = dict()
        for key, value in width.items():
            mask = width_measured['Foto'] == key[:-4]
            error[key] = value - float(width_measured.loc[mask, 'width'])
            std_error += error[key] ** 2
            n += 1
        std_dev.append((np.sqrt(std_error / (n - 1)), threshold))
    min(std_dev)

```

```
[5]: (11.601788739304787, 0.8727272727272727)
```

```

[6]: def plot_colors(key):
    fig = px.line(dfs[key])
    fig.show()

```

```

[7]: def plot_overlay(key):
    path = p/key
    fig = go.Figure()
    img_width = 2048
    img_height = 1532

```

```

scale_factor = 0.3
# Adiciona um trace invisível para permitir manipular a imagem
fig.add_trace(
    go.Scatter(
        x=[0, img_width * scale_factor],
        y=[0, img_height * scale_factor],
        mode="markers",
        marker_opacity=0
    )
)
# Configura os eixos
fig.update_xaxes(
    visible=False,
    range=[0, img_width * scale_factor]
)
fig.update_yaxes(
    visible=False,
    range=[0, img_height * scale_factor],
    # O atributo scaleanchor força que a razão de aspecto da imagem
    ↪permaneça constante
    scaleanchor="x"
)
# Adiciona a imagem
fig.add_layout_image(
    dict(
        x=0,
        sizex=img_width * scale_factor,
        y=img_height * scale_factor,
        sizey=img_height * scale_factor,
        xref="x",
        yref="y",
        opacity=1.0,
        layer="below",
        sizing="stretch",
        source='src/riscos/teste/{}'.format(key)[-4]+'.jpg')
)
# Adiciona as linhas indicando as margens do risco
fig.add_vline(x = 0.3*left_edge_px[key], line_color = 'red')
fig.add_vline(x = 0.3*right_edge_px[key], line_color = 'red')
# Outras configurações de layout
fig.update_layout(
    width=img_width * scale_factor,
    height=img_height * scale_factor,
    margin={"l": 0, "r": 0, "t": 0, "b": 0},
)
# Desativa o reset com clique-duplo (o reset adiciona margens não desejadas)
fig.show(config={'doubleClick': 'reset'})

```

```
[8]: interact(plot_colors, key = list(dfs.keys()))
```

```
interactive(children=(Dropdown(description='key', options=('PU+1GE-11-a.jpg',
→'PU+1GE-11-b.jpg', 'PU+1GE-11-c....
```

```
[8]: <function __main__.plot_colors(key)>
```

```
[9]: interact(plot_overlay, key = list(imgs.keys()))
```

```
interactive(children=(Dropdown(description='key', options=('PU+1GE-11-a.jpg',
→'PU+1GE-11-b.jpg', 'PU+1GE-11-c....
```

```
[9]: <function __main__.plot_overlay(key)>
```

```
[10]: width
```

```
[10]: {'PU+1GE-11-a.jpg': 251.262574,
'PU+1GE-11-b.jpg': 234.848436,
'PU+1GE-11-c.jpg': 233.58581,
'PU+1GE-12-a.jpg': 396.464564,
'PU+1GE-12-b.jpg': 382.575678,
'PU+1GE-12-c.jpg': 415.403954,
'PU+1GE-6-b.jpg': 424.242336,
'PU+1GE-6-c.jpg': 436.868596,
'PU+1GE-7-a.jpg': 424.242336,
'PU+1GE-7-b.jpg': 404.04032,
'PU+1GE-7-c.jpg': 425.50496200000003,
'PU+1GE-8-a.jpg': 325.75750800000003,
'PU+1GE-8-b.jpg': 325.75750800000003,
'PU+1GE-8-c.jpg': 338.38376800000003,
'PU+2GE-10-a.jpg': 266.414086,
'PU+2GE-10-b.jpg': 258.83833,
'PU+2GE-10-c.jpg': 262.626208,
'PU+2GE-11-a.jpg': 361.111036,
'PU+2GE-11-b.jpg': 358.585784,
'PU+2GE-11-c.jpg': 354.797906,
'PU+2GE-12-a.jpg': 457.070612,
'PU+2GE-7-a.jpg': 340.90902,
'PU+2GE-7-b.jpg': 333.333264,
'PU+2GE-7-c.jpg': 338.38376800000003,
'PU+2GE-8-a.jpg': 429.29284,
'PU+2GE-8-b.jpg': 412.87870200000003,
'PU+2GE-8-c.jpg': 430.555466,
'PU+2GE-9-a.jpg': 299.242362,
'PU+2GE-9-b.jpg': 281.565598,
'PU+2GE-9-c.jpg': 281.565598,
'PU+4EG_50x_13_a.jpg': 256.313078,
'PU+4EG_50x_13_b.jpg': 261.363582,
```

```
'PU+4EG_50x_13_c.jpg': 270.20196400000003,
'PU+4EG_50x_14_a.jpg': 359.84841,
'PU+4EG_50x_14_b.jpg': 361.111036,
'PU+4EG_50x_14_c.jpg': 372.47467,
'PU+4EG_50x_1_a.jpg': 296.71711,
'PU+4EG_50x_1_b.jpg': 299.242362,
'PU+4EG_50x_1_c.jpg': 309.34337,
'PU+4EG_50x_3_a.jpg': 362.373662,
'PU+4EG_50x_3_b.jpg': 363.63628800000004,
'PU+4EG_50x_3_c.jpg': 377.525174,
'PU+4EG_50x_4_a.jpg': 248.737322,
'PU+4EG_50x_4_b.jpg': 261.363582,
'PU+4EG_50x_4_c.jpg': 258.83833,
'PU+4EG_50x_7_a.jpg': 469.696872,
'PU+4EG_50x_7_b.jpg': 473.48475,
'PU+4EG_50x_7_c.jpg': 484.848384}
```

```
[11]: width_measured
```

```
[11]:
```

	Foto	PU	EG	Posição	Ensaio	Largura 1	Largura 2	Largura 3	\
0	PU+1GE-1-a	99	1	Meio	1	397.46	394.95	396.21	
1	PU+1GE-1-b	99	1	Ponta	1	408.87	439.23	NaN	
2	PU+1GE-1-c	99	1	Ponta	1	426.56	406.31	NaN	
3	PU+1GE-2-a	99	1	Ponta	2	338.00	327.84	312.68	
4	PU+1GE-2-b	99	1	Meio	2	302.53	315.27	315.34	
..	
145	PU+C_2GE-3-b	98	2	Meio	15	367.08	362.02	367.08	
146	PU+C_2GE-3-c	98	2	Ponta	15	362.01	362.02	369.60	
147	PU+C_2GE-4-a	98	2	Ponta	16	353.15	351.89	355.68	
148	PU+C_2GE-4-b	98	2	Meio	16	346.82	354.42	349.36	
149	PU+C_2GE-4-c	98	2	Ponta	16	349.36	351.88	364.54	

	Força Normal	Frequência	width
0	8.00	4	396.206667
1	8.00	4	282.700000
2	8.00	4	277.623333
3	5.00	2	326.173333
4	5.00	2	311.046667
..
145	5.17	3	365.393333
146	5.17	3	364.543333
147	5.17	3	353.573333
148	5.17	3	350.200000
149	5.17	3	355.260000

```
[150 rows x 11 columns]
```


[22]: error

```
[22]: {'PU+1GE-11-a.jpg': -36.654092666666685,
'PU+1GE-11-b.jpg': -33.984897333333338,
'PU+1GE-11-c.jpg': -34.410856666666666,
'PU+1GE-12-a.jpg': -36.615435999999999,
'PU+1GE-12-b.jpg': -36.127655333333394,
'PU+1GE-12-c.jpg': -2.0193793333333474,
'PU+1GE-6-b.jpg': -21.027663999999996,
'PU+1GE-6-c.jpg': -22.2014039999999968,
'PU+1GE-7-a.jpg': -21.09099733333329,
'PU+1GE-7-b.jpg': -24.753013333333342,
'PU+1GE-7-c.jpg': -21.988371333333305,
'PU+1GE-8-a.jpg': -19.525825333333273,
'PU+1GE-8-b.jpg': -15.669158666666647,
'PU+1GE-8-c.jpg': -20.00956533333334,
'PU+2GE-10-a.jpg': -12.632580666666684,
'PU+2GE-10-b.jpg': -16.018336666666664,
'PU+2GE-10-c.jpg': -31.180458666666652,
'PU+2GE-11-a.jpg': -16.255630666666605,
'PU+2GE-11-b.jpg': -11.770882666666637,
'PU+2GE-11-c.jpg': -22.26542733333332,
'PU+2GE-12-a.jpg': -13.409388000000035,
'PU+2GE-7-a.jpg': -31.974313333333384,
'PU+2GE-7-b.jpg': -27.75006933333333,
'PU+2GE-7-c.jpg': -27.75623200000001,
'PU+2GE-8-a.jpg': -25.863826666666657,
'PU+2GE-8-b.jpg': -32.321297999999956,
'PU+2GE-8-c.jpg': -28.447867333333306,
'PU+2GE-9-a.jpg': 0.2556953333333354,
'PU+2GE-9-b.jpg': -11.454401999999996,
'PU+2GE-9-c.jpg': -9.401068666666674,
'PU+4EG_50x_13_a.jpg': -35.78025533333329,
'PU+4EG_50x_13_b.jpg': -29.133084666666666,
'PU+4EG_50x_13_c.jpg': -30.358035999999997,
'PU+4EG_50x_14_a.jpg': -40.338256666666666,
'PU+4EG_50x_14_b.jpg': -32.04229733333335,
'PU+4EG_50x_14_c.jpg': -29.78866333333318,
'PU+4EG_50x_1_a.jpg': -26.059556666666665,
'PU+4EG_50x_1_b.jpg': -29.027637999999968,
'PU+4EG_50x_1_c.jpg': -35.346630000000005,
'PU+4EG_50x_3_a.jpg': -19.043004666666666,
'PU+4EG_50x_3_b.jpg': -14.407045333333315,
'PU+4EG_50x_3_c.jpg': -19.951492666666695,
'PU+4EG_50x_4_a.jpg': -43.669344666666669,
'PU+4EG_50x_4_b.jpg': -40.31975133333333,
'PU+4EG_50x_4_c.jpg': -28.501669999999999,
```

'PU+4EG_50x_7_a.jpg' : -55.18312800000001,
'PU+4EG_50x_7_b.jpg' : -39.15191666666664,
'PU+4EG_50x_7_c.jpg' : -17.278282666666712}

Sumário de Atrito, Umidade, Temperatura e Desgaste

Os arquivos gerados anteriormente são aqui mesclados em um único .csv. Este arquivo possui informações básicas de todos os ensaios, ou seja, seus parâmetros de entrada (força normal, frequência de oscilação, material, distância total, umidade média, temperatura média) e de saída (coeficiente de atrito médio e desvio-padrão, largura de desgaste média e desvio-padrão).

```
[1]: import pandas as pd
import numpy as np
from pathlib import Path
from os import listdir
from os.path import isfile, join
```

```
[2]: cof_summary_path = 'src/summary_pu.csv'
wear_path = 'src/data_largura.csv'
p = Path('src/')
cof_path = p/'PU_atrito'
cof_files = [cof_path/f for f in listdir(cof_path) if isfile(join(cof_path, f))]
hum_path = p/'umidade_combinada.csv'
parse_dates = ['Timestamp']
```

```
[3]: summary_df = pd.read_csv(cof_summary_path, parse_dates = ['Início'])
wear_df = pd.read_csv(wear_path)
```

```
[4]: for address in summary_df['Local']:
    path = Path(address)
    df = pd.read_csv('src/combinados/{}'.format(path.stem+'.gz'))
    mean_humidity = df['Umidade'].mean()
    stdev_humidity = df['Umidade'].std()
    mean_temp = df['Temperatura'].mean()
    stdev_temp = df['Temperatura'].std()
    mask = summary_df['Local'] == address
    summary_df.loc[mask, 'Umidade Média (%)'] = mean_humidity
    summary_df.loc[mask, 'Umidade Desv. Pad. (%)'] = stdev_humidity
    summary_df.loc[mask, 'Temperatura Média (°C)'] = mean_temp
    summary_df.loc[mask, 'Temperatura Desv. Pad. (°C)'] = stdev_temp
```

```
[5]: summary_df.sort_values(by = 'Início')
```

```
[5]:
```

	Unnamed: 0	Início	Material	Força Normal (N)	Frequência (Hz)	\
0	0	2020-11-19 12:26:33	PU Puro	2.50	4.0	
1	1	2020-11-19 13:55:10	PU Puro	5.00	4.0	
2	2	2020-11-19 14:18:49	PU Puro	2.50	4.0	
3	3	2020-11-19 14:47:23	PU Puro	8.00	4.0	
4	4	2020-11-19 15:35:15	PU Puro	5.00	2.0	
5	5	2020-11-19 16:07:05	PU Puro	5.17	3.0	
6	6	2020-11-19 16:33:10	PU Puro	5.17	3.0	
7	7	2020-11-19 16:53:28	PU Puro	5.17	3.0	

	Distância (m)	COF Médio (-)	COF Desv. Pad. (-)	COF Médio S (-)	\
0	30.0	0.391869	0.018417	0.392966	
1	30.0	0.332230	0.013931	0.339033	
2	30.0	0.412585	0.017158	0.388892	
3	30.0	0.287215	0.009275	0.291097	
4	30.0	0.324453	0.015587	0.335845	
5	30.0	0.363054	0.014245	0.332598	
6	30.0	0.335115	0.012771	0.315983	
7	30.0	0.308932	0.010045	0.312032	

	COF Desv. Pad. S (-)	COF Energético (-)	Local	\
0	0.081895	0.347091	src/PU_atrito/Umidade_FC_001.zip	
1	0.074096	0.297532	src/PU_atrito/Umidade_FC_002.zip	
2	0.081370	0.334447	src/PU_atrito/Umidade_FC_003.zip	
3	0.080997	0.261241	src/PU_atrito/Umidade_FC_004.zip	
4	0.080062	0.307601	src/PU_atrito/Umidade_FC_005.zip	
5	0.069298	0.310113	src/PU_atrito/Umidade_FC_006.zip	
6	0.077308	0.302822	src/PU_atrito/Umidade_FC_007.zip	
7	0.078581	0.290558	src/PU_atrito/Umidade_FC_008.zip	

	Descrição	Umidade Média (%)	Umidade Desv. Pad. (%)	\
0	Umidade Controlada	39.961044	3.501124	
1	Umidade Controlada	41.904960	6.051025	
2	Umidade Controlada	37.183253	0.938285	
3	Umidade Controlada	46.029634	4.437211	
4	Umidade Controlada	36.900149	2.121701	
5	Umidade Controlada	39.947232	5.151265	
6	Umidade Controlada	35.892359	0.486278	
7	Umidade Controlada	38.315498	3.605230	

	Temperatura Média (°C)	Temperatura Desv. Pad. (°C)
0	26.291421	0.216029
1	27.460852	0.148374
2	27.954306	0.398800
3	27.003926	0.538587
4	27.467607	0.648301
5	27.826481	0.522718
6	28.967067	0.199355
7	27.954442	0.463676

```
[6]: translate = {
    'GP4': 'PU + 4% GNP',
    'GPP11': 'PU + 1,3% GNP + 1,3%PAni',
    'PU': 'PU Puro',
    'PP4': 'PU + 4% PAni'
}
```

```
[7]: wear_df['Material'] = wear_df['Material'].map(lambda material:
↳translate[material])
```

```
[8]: wear_df
```

```
[8]:      Material  Ensaio  Largura  Arquivo
0  PU + 4% GNP      1  503.77248  GP4-01a.jpg
1  PU + 4% GNP      1  493.64640  GP4-01b.jpg
2  PU + 4% GNP      1  497.44368  GP4-01c.jpg
3  PU + 4% GNP      2  387.32256  GP4-02a.jpg
4  PU + 4% GNP      2  383.52528  GP4-02b.jpg
..      ...      ...      ...
166  PU Puro      15  422.76384  PU-15b.jpg
167  PU Puro      15  431.62416  PU-15c.jpg
168  PU Puro      16  354.41280  PU-16a.jpg
169  PU Puro      16  351.88128  PU-16b.jpg
170  PU Puro      16  353.14704  PU-16c_ne.jpg
```

[171 rows x 4 columns]

```
[9]: summary_df['Ensaio'] = summary_df['Local'].map(lambda item: int(item[-6:-4]))
```

```
[10]: for material in summary_df['Material'].unique():
      for ensaio in summary_df['Ensaio'].unique():
          mask_summ = (summary_df['Material'] == material) & (summary_df['Ensaio']
↳== ensaio)
          mask_wear = (wear_df['Material'] == material) & (wear_df['Ensaio']
↳== ensaio)
          summary_df.loc[mask_summ, 'Largura Média (µm)'] = wear_df.loc[mask_wear,
↳'Largura'].mean()
          summary_df.loc[mask_summ, 'Largura Desv. Pad. (µm)'] = wear_df.
↳loc[mask_wear, 'Largura'].std()
```

```
[11]: summary_df
```

```
[11]:  Unnamed: 0      Início Material  Força Normal (N)  Frequência (Hz)  \
0      0  2020-11-19 12:26:33  PU Puro      2.50      4.0
1      1  2020-11-19 13:55:10  PU Puro      5.00      4.0
2      2  2020-11-19 14:18:49  PU Puro      2.50      4.0
3      3  2020-11-19 14:47:23  PU Puro      8.00      4.0
4      4  2020-11-19 15:35:15  PU Puro      5.00      2.0
5      5  2020-11-19 16:07:05  PU Puro      5.17      3.0
6      6  2020-11-19 16:33:10  PU Puro      5.17      3.0
7      7  2020-11-19 16:53:28  PU Puro      5.17      3.0

      Distância (m)  COF Médio (-)  COF Desv. Pad. (-)  COF Médio S (-)  \
0      30.0      0.391869      0.018417      0.392966
```

1	30.0	0.332230	0.013931	0.339033
2	30.0	0.412585	0.017158	0.388892
3	30.0	0.287215	0.009275	0.291097
4	30.0	0.324453	0.015587	0.335845
5	30.0	0.363054	0.014245	0.332598
6	30.0	0.335115	0.012771	0.315983
7	30.0	0.308932	0.010045	0.312032

	COF Desv. Pad. S (-)	COF Energético (-)	Local \
0	0.081895	0.347091	src/PU_atrito/Umidade_FC_001.zip
1	0.074096	0.297532	src/PU_atrito/Umidade_FC_002.zip
2	0.081370	0.334447	src/PU_atrito/Umidade_FC_003.zip
3	0.080997	0.261241	src/PU_atrito/Umidade_FC_004.zip
4	0.080062	0.307601	src/PU_atrito/Umidade_FC_005.zip
5	0.069298	0.310113	src/PU_atrito/Umidade_FC_006.zip
6	0.077308	0.302822	src/PU_atrito/Umidade_FC_007.zip
7	0.078581	0.290558	src/PU_atrito/Umidade_FC_008.zip

	Descrição	Umidade Média (%)	Umidade Desv. Pad. (%) \
0	Umidade Controlada	39.961044	3.501124
1	Umidade Controlada	41.904960	6.051025
2	Umidade Controlada	37.183253	0.938285
3	Umidade Controlada	46.029634	4.437211
4	Umidade Controlada	36.900149	2.121701
5	Umidade Controlada	39.947232	5.151265
6	Umidade Controlada	35.892359	0.486278
7	Umidade Controlada	38.315498	3.605230

	Temperatura Média (°C)	Temperatura Desv. Pad. (°C)	Ensaio \
0	26.291421	0.216029	1
1	27.460852	0.148374	2
2	27.954306	0.398800	3
3	27.003926	0.538587	4
4	27.467607	0.648301	5
5	27.826481	0.522718	6
6	28.967067	0.199355	7
7	27.954442	0.463676	8

	Largura Média (µm)	Largura Desv. Pad. (µm)
0	284.37408	3.653934
1	357.36624	4.068849
2	272.56032	0.730787
3	424.02960	6.328800
4	349.34976	3.348886
5	349.34976	8.300143
6	353.14704	4.563763
7	352.30320	3.185426

```
[12]: summary_df.to_csv('src/summary_df2.csv', index = False)
```

Visualização de dados de Condutividade

Descrição

Foram realizadas medições de corrente em tensão DC constante, em amostras de compósitos e blendas de PU, grafite (GNP) e polianilina (PAni), em diferentes proporções de mistura.

As amostras foram submetidas a uma tensão em corrente contínua constante e igual a 3V, em três repetições deste ensaio. As amostras de grafite expandido e polianilina puros compactados foram submetida a tensões em corrente contínua constantes e iguais a 0,01V e 0,1V, respectivamente. Isso foi feito por uma limitação do potenciostato, que apenas poderia suportar uma corrente na ordem de 100 mA e, devido a maior condutividade dos materiais puros, essa corrente seria atingida com menor potencial elétrico.

Planejamento de Ensaios:

Tensão: - 3V - 0,01V (Grafite) - 0,1V (PAni)

Repetições: 3

Materiais:

(Seguindo um planejamento ternário centróide-simplex com alguns pontos adicionais)

- PU Puro
- PU + 4% GNP
- PU + 8% GNP
- PU + 10% GNP
- PU + 4% PAni
- PU + 8% PAni
- PU + 10% PAni
- PU + 20% PAni
- PU + 1.3% GNP + 1.3% PAni
- PU + 2.6% GNP + 2.6% PAni
- PU + 4% GNP + 4% PAni
- PU + 1.6% GNP + 5.6% PAni
- PU + 5.6% GNP + 1.6% PAni

Os dados foram obtidos no software PSTrace 5.7 e exportados para arquivos .csv > OBS: Os arquivos exportados pelo programa dão um erro na leitura com a biblioteca Pandas, então eu manualmente copieei o conteúdo do arquivo para um .csv vazio. To do: descobrir o problema de exportação.

Importando as bibliotecas necessárias e os dados dos arquivos .csv

```
[1]: import plotly.express as px
import plotly.graph_objects as go
from plotly.subplots import make_subplots

import pandas as pd
pd.options.plotting.backend = "plotly"
```



```
import numpy as np

from os import listdir
from os.path import isfile, join

from ipywidgets import interact
from pathlib import Path
```

```
[2]: p = Path('src/Condutividade')

filenames = [f for f in listdir(p) if isfile(join(p, f))]
frames = dict()
df = pd.DataFrame()
for filename in filenames:
    filepath = p/filename
    try:
        iteration_df = pd.read_csv(
            filepath.with_suffix('.csv'),
            header=4,
            names = ['T (s)', 'i (µA)'],
            skipfooter=1,
            engine = 'python',
            dtype = np.float64,
        )
        iteration_df['Ensaio'] = str(filename)[0:-4]
        df = df.append(iteration_df, ignore_index = True)
    except FileNotFoundError:
        pass
```

```
[3]: df['i (A)'] = df['i (µA)'] / 1000000 # Correção da unidade
```

```
[4]: fig = df.plot(kind = 'scatter', x = 'T (s)', y = 'i (A)', color = 'Ensaio')
```

```
[5]: fig.update_layout(yaxis_type = 'log')
```

Reorganizando os dados em tabelas adequadas

```
[6]: for ensaio in df['Ensaio'].unique():
    material = ''
    tensao = ''
    repeticao = ''
    estagio = 1
    for char in ensaio:
        if char == '_':
            estagio += 1
        elif estagio == 1:
            material = material + char
```

```

elif estagio == 2:
    tensao = tensao + char
elif estagio == 3:
    repeticao = char
    break
df.loc[df['Ensaio'] == ensaio, 'Material'] = material
df.loc[df['Ensaio'] == ensaio, 'Tensão'] = tensao
df.loc[df['Ensaio'] == ensaio, 'Repetição'] = repeticao

```

[7]: df

```

[7]:      T (s)      i (µA)      Ensaio      i (A) Material Tensão Repetição
0      0.00  20464.400000  GP10_3V_1  2.046440e-02      GP10      3V      1
1      0.01  26178.500000  GP10_3V_1  2.617850e-02      GP10      3V      1
2      0.02  26216.000000  GP10_3V_1  2.621600e-02      GP10      3V      1
3      0.03  26278.500000  GP10_3V_1  2.627850e-02      GP10      3V      1
4      0.04  26334.800000  GP10_3V_1  2.633480e-02      GP10      3V      1
...
45040  9.96      0.000050      PU_3V_3  4.978200e-11      PU      3V      3
45041  9.97     -0.000014      PU_3V_3 -1.390650e-11      PU      3V      3
45042  9.98      0.000029      PU_3V_3  2.921920e-11      PU      3V      3
45043  9.99      0.000048      PU_3V_3  4.796960e-11      PU      3V      3
45044  10.00     -0.000032      PU_3V_3 -3.171920e-11      PU      3V      3

```

[45045 rows x 7 columns]

Plotando os dados

Plotagem dos dados de corrente (μA) em função do tempo (s). Note que ao clicar na legenda é possível mostrar ou esconder os dados de cada repetição.

```

[8]: titles = {
    'PU': 'Poliuretano',
    'GP4': 'PU + 4% GNP',
    'GP8': 'PU + 8% GNP',
    'GP10': 'PU + 10% GNP',
    'GPP16': 'PU + 1,3% GNP + 5,3% PAni',
    'GPP1': 'PU + 1,3% GNP + 1,3% PAni',
    'GPP22': 'PU + 2,6% GNP + 2,6% PAni',
    'GPP44': 'PU + 4% GNP + 4% PAni',
    'GPP61': 'PU + 5,3% EG + 1,3% PAni',
    'G': 'Grafite expandido prensado',
    'PAni': 'Polianilina',
    'PP4': 'PU + 4% PAni',
    'PP8': 'PU + 8% PAni',
    'PP10': 'PU + 10% PAni',
    'PP20': 'PU + 20% PAni',

```

```

}
figs = dict()
for material in df['Material'].unique():
    dataframe = df[df['Material']==material]
    fig = dataframe.plot(
        kind = 'scatter',
        x = 'T (s)',
        y = 'i (A)',
        color = 'Repetição',
        title = titles[material]
    )
    figs[material] = fig

```

```

[9]: interact(
      lambda Material: figs[Material],
      Material = list(figs.keys())
    )

```

```

interactive(children=(Dropdown(description='Material', options=('GP10', 'GP4', 'GP8', 'GPP16', 'GPP1', 'GPP22'...

```

```

[9]: <function __main__.<lambda>(Material)>

```

Estadísticas

Descrição estatística dos dados de corrente em μA . Note que os cálculos são feitos com os pontos em que $t > 2\text{s}$, uma vez que neste tempo já há quase total estabilização do valor de corrente.

Os materiais isolantes possuem o valor (1.96 x desvio padrão) maior que a média. Isso indica que não se pode afirmar com 95% de confiança que o valor médio é diferente de zero. Ou seja, há boas chances da hipótese nula (corrente é igual a zero) ser verdadeira. Isso pode ser visto no gráfico boxplot, quando a caixa é cortada pelo eixo x.

```

[10]: df

```

```

[10]:
   T (s)      i (µA)  Ensaio      i (A)  Material  Tensão  Repetição
0    0.00  20464.400000  GP10_3V_1  2.046440e-02    GP10      3V          1
1    0.01  26178.500000  GP10_3V_1  2.617850e-02    GP10      3V          1
2    0.02  26216.000000  GP10_3V_1  2.621600e-02    GP10      3V          1
3    0.03  26278.500000  GP10_3V_1  2.627850e-02    GP10      3V          1
4    0.04  26334.800000  GP10_3V_1  2.633480e-02    GP10      3V          1
...    ...      ...      ...      ...      ...      ...      ...
45040  9.96    0.000050    PU_3V_3  4.978200e-11    PU      3V          3
45041  9.97   -0.000014    PU_3V_3 -1.390650e-11    PU      3V          3
45042  9.98    0.000029    PU_3V_3  2.921920e-11    PU      3V          3
45043  9.99    0.000048    PU_3V_3  4.796960e-11    PU      3V          3
45044 10.00   -0.000032    PU_3V_3 -3.171920e-11    PU      3V          3

```

[45045 rows x 7 columns]

```
[11]: condutor = []
for material in df['Material'].unique():
    mask = (df['T (s)'] > 2) & (df['Material'] == material)
    for tensao in df[mask]['Tensão'].unique():
        print(titles[material], tensao)
        mask = ((df['T (s)'] > 2)
                & (df['Material'] == material)
                & (df['Tensão'] == tensao))
        stat = df[mask]['i (A)'].describe()
        print(stat)
        if ((stat['mean']) - (stat['std']))>0:
            print('Condutor!')
            condutor.append(material)
        else:
            print('Isolante!')
    print('\n')
```

PU + 10% GNP 3V

```
count    2400.000000
mean      0.026775
std       0.001035
min       0.024979
25%      0.025972
50%      0.026516
75%      0.027780
max       0.028647
Name: i (A), dtype: float64
Condutor!
```

PU + 4% GNP 3V

```
count    2.400000e+03
mean     1.562670e-09
std      4.670343e-11
min      1.456580e-09
25%     1.524555e-09
50%     1.562840e-09
75%     1.599710e-09
max      1.714090e-09
Name: i (A), dtype: float64
Condutor!
```

PU + 8% GNP 3V

```
count    2.400000e+03
```

```
mean      1.356687e-07
std       2.815305e-09
min       1.286360e-07
25%      1.340740e-07
50%      1.353895e-07
75%      1.367210e-07
max       1.493460e-07
Name: i (A), dtype: float64
Condutor!
```

```
PU + 1,3% GNP + 5,3% PAni 3V
count     2.400000e+03
mean      1.164727e-10
std       4.142168e-11
min       3.484420e-11
25%      7.797000e-11
50%      1.150015e-10
75%      1.582995e-10
max       2.125970e-10
Name: i (A), dtype: float64
Condutor!
```

```
PU + 1,3% GNP + 1,3% PAni 3V
count     2.400000e+03
mean      4.584719e-11
std       4.592236e-11
min      -4.640700e-11
25%      1.182830e-11
50%      3.346920e-11
75%      9.459520e-11
max       1.325960e-10
Name: i (A), dtype: float64
Isolante!
```

```
PU + 2,6% GNP + 2,6% PAni 3V
count     2.400000e+03
mean      4.801313e-11
std       4.361139e-11
min      -2.896930e-11
25%      5.953192e-12
50%      4.493810e-11
75%      9.109520e-11
max       1.271580e-10
Name: i (A), dtype: float64
Condutor!
```

PU + 4% GNP + 4% PAni 3V

count 2.400000e+03
mean 5.490303e-11
std 4.355902e-11
min -1.940660e-11
25% 1.082835e-11
50% 5.515710e-11
75% 9.809520e-11
max 1.280960e-10
Name: i (A), dtype: float64
Condutor!

PU + 5,3% EG + 1,3% PAni 3V

count 2.400000e+03
mean 3.602506e-11
std 4.598213e-11
min -4.271940e-11
25% -1.165650e-11
50% 4.481315e-11
75% 7.592310e-11
max 1.159080e-10
Name: i (A), dtype: float64
Isolante!

Grafite expandido prensado 10mV

count 2400.000000
mean 0.010938
std 0.000073
min 0.010847
25% 0.010871
50% 0.010909
75% 0.011033
max 0.011058
Name: i (A), dtype: float64
Condutor!

Polianilina 100mV

count 2400.000000
mean 0.001026
std 0.000063
min 0.000943
25% 0.000954
50% 0.001020

75% 0.001103
max 0.001116
Name: i (A), dtype: float64
Condutor!

PU + 10% PAni 3V
count 2.400000e+03
mean 3.943737e-06
std 5.162642e-07
min 3.332860e-06
25% 3.556620e-06
50% 3.653495e-06
75% 4.401157e-06
max 5.412270e-06
Name: i (A), dtype: float64
Condutor!

PU + 20% PAni 3V
count 2.400000e+03
mean 6.705026e-05
std 4.916567e-07
min 6.522290e-05
25% 6.691040e-05
50% 6.721040e-05
75% 6.735420e-05
max 6.771040e-05
Name: i (A), dtype: float64
Condutor!

PU + 4% PAni 3V
count 2.400000e+03
mean 2.926322e-11
std 4.555314e-11
min -5.303200e-11
25% -1.546910e-11
50% 2.837540e-11
75% 7.528230e-11
max 1.032830e-10
Name: i (A), dtype: float64
Isolante!

PU + 8% PAni 3V
count 2.400000e+03
mean 6.006331e-11

```

std      4.677964e-11
min      -3.003170e-11
25%      1.640650e-11
50%      5.909465e-11
75%      1.053607e-10
max      1.467210e-10
Name: i (A), dtype: float64
Condutor!

```

```

Poliuretano 3V
count    2.400000e+03
mean     1.726952e-11
std      3.492450e-11
min      -5.309460e-11
25%     -1.503160e-11
50%     1.521900e-11
75%     4.973520e-11
max     9.178260e-11
Name: i (A), dtype: float64
Isolante!

```

Gráfico Boxplot

O gráfico Boxplot é um recurso gráfico interessante para mostrar a descrição estatística calculada antes. As cores representam as tensões (aqui há só uma!), e as repetições estão ao longo do eixo X.

```
[12]: df
```

```
[12]:
```

	T (s)	i (µA)	Ensaio	i (A)	Material	Tensão	Repetição
0	0.00	20464.400000	GP10_3V_1	2.046440e-02	GP10	3V	1
1	0.01	26178.500000	GP10_3V_1	2.617850e-02	GP10	3V	1
2	0.02	26216.000000	GP10_3V_1	2.621600e-02	GP10	3V	1
3	0.03	26278.500000	GP10_3V_1	2.627850e-02	GP10	3V	1
4	0.04	26334.800000	GP10_3V_1	2.633480e-02	GP10	3V	1
...
45040	9.96	0.000050	PU_3V_3	4.978200e-11	PU	3V	3
45041	9.97	-0.000014	PU_3V_3	-1.390650e-11	PU	3V	3
45042	9.98	0.000029	PU_3V_3	2.921920e-11	PU	3V	3
45043	9.99	0.000048	PU_3V_3	4.796960e-11	PU	3V	3
45044	10.00	-0.000032	PU_3V_3	-3.171920e-11	PU	3V	3

```
[45045 rows x 7 columns]
```

```
[13]: boxplots = dict()
for material in df['Material'].unique():
```



```

iteration_df = df[(df['T (s)']>2)&(df['Material']==material)]
fig = px.box(
    iteration_df,
    y='i (A)',
    x = 'Repetição',
    color = 'Tensão',
    title = titles[material]
)
fig.update_layout(
    yaxis_title = 'Corrente (µA)',
    yaxis_tickformat = '.2e',
    legend = dict(
        orientation = 'h',
        y = 1.05,
        x = 1.0,
        xanchor= 'right',
        yanchor= 'bottom',
        title = dict(text = 'Tensão:')
    )
)
boxplots.update({material : fig})

```

```

[14]: interact(
    lambda mat: boxplots[mat].show(),
    mat = list(boxplots.keys())
)

```

```

interactive(children=(Dropdown(description='mat', options=('GP10', 'GP4', 'GP8', 'GP16', 'GP1', 'GP22', 'GP...
↪

```

```

[14]: <function __main__.<lambda>(mat)>

```

Calculando as resistências a partir dos dados

A resistência em todos os pontos é calculada utilizando a equação da resistência ôhmica, dada por:

$$R = \frac{U}{i}$$

Onde R é a resistência (em Ω), U é a tensão aplicada (em V) e i é a corrente elétrica (em A).

```

[15]: df['Tensão'].unique()

```

```

[15]: array(['3V', '10mV', '100mV'], dtype=object)

```

```

[16]: df['U (V)'] = df['Tensão'].map(lambda string: float(string.split('V')[0].
↪split('m')[0]))

```

```
df['U (V)'] = df['U (V)'].map(lambda value: value / 1000 if (value > 3) else
↪value)
```

```
[17]: df['R (Ω)']=df['U (V)'] / abs(df['i (A)'])
```

Gráfico da resistência ao longo do tempo

Semelhante ao primeiro gráfico, mas o eixo das ordenadas mostra a resistência em ohms (Ω). Note que os materiais isolantes estão em escala logarítmica, para melhor visualizar os elevados valores quando $i \rightarrow 0$.

```
[18]: figs2 = dict()
for material in df['Material'].unique():
    filt = df['Material'] == material
    df_iteration = df[filt]
    fig2 = go.Figure()
    for voltage in df_iteration['Tensão'].unique():
        mask = df_iteration['Tensão'] == voltage
        df_voltage = df_iteration[mask]
        traces = px.scatter(df_voltage,
            x='T (s)',
            y='R (Ω)',
            color = 'Repetição',
            color_discrete_sequence=px.colors.qualitative.Bold,
            title=titles[material],
        )
        for trace in traces.data:
            fig2.add_trace(trace)
    fig2.update_layout(
        title = titles[material],
        xaxis_type="linear",
        xaxis_title = 'Tempo (s)',
        yaxis_type="linear",
        yaxis_title='Resistência (Ω)',
        yaxis_tickformat = '.2s',
        legend = dict(
            orientation = 'h',
            y=1.05,
            x=1.0,
            xanchor= 'right',
            yanchor= 'bottom',
            title = dict(text = 'Repetição:')
        )
    )
figs2.update({material:fig2})
if material not in condutor:
    fig2.update_layout(yaxis_type = 'log')
```

```
[19]: interact(
      lambda mat: figs2[mat],
      mat = list(figs2.keys())
    )
```

```
interactive(children=(Dropdown(description='mat', options=('GP10', 'GP4', 'GP8', 'GP16', 'GPP16', 'GPP1', 'GPP22', 'GP...
↪ 'GPP16', 'GPP1', 'GPP22', 'GP...
```

```
[19]: <function __main__.<lambda>(mat)>
```

Gráfico Boxplot da resistência

A descrição estatística dos valores de resistência (após estabilização em 2 segundos) é mostrada neste gráfico. Novamente, os materiais isolantes estão com escala logarítmica no eixo y.

```
[20]: boxresist = dict()
for material in df['Material'].unique():
    filt = (df['T (s)'] > 2) & (df['Material'] == material)
    iteration_df = df[filt]
    fig = px.box(
        iteration_df,
        y='R (Ω)',
        x='Repetição',
        color='Tensão',
        title = titles[material]
    )
    fig.update_layout(
        yaxis_title = 'Resistência (Ω)',
        yaxis_tickformat = '.2s',
        legend = dict(
            orientation = 'h',
            y = 1.05,
            x = 1.0,
            xanchor= 'right',
            yanchor= 'bottom',
            title = dict(text = 'Tensão:')
        )
    )
    if material not in condutor:
        fig.update_traces(boxpoints = False)
        fig.update_layout(yaxis_type = 'log')
    boxresist.update({material : fig})
```

```
[21]: interact(
      lambda mat: boxresist[mat],
      mat = list(boxplots.keys())
    )
```

```
interactive(children=(Dropdown(description='mat', options=('GP10', 'GP4', 'GP8', 'GPP16', 'GPP1', 'GPP22', 'GP...
```

```
[21]: <function __main__.<lambda>(mat)>
```

Resistividade Média

A resistividade (ρ) é calculada a partir da resistência e dos parâmetros dimensionais segundo a equação:

$$\rho = R \frac{A}{l}$$

Em que A é a área do eletrodo em contato com a amostra e l é a espessura da amostra. Portanto, sua unidade no SI é $\Omega \cdot \text{m}$.

A resistência considerada foi a medida a 3V, uma vez que apresentou os resultados com menor dispersão. Provavelmente isso ocorre por que nesse nível de tensão a influência do ruído no sinal é menor.

```
[22]: dimensoes = { # Medições realizadas manualmente com paquímetro
    'PU': ((.565+.580+.580+.555)/4,2.935),
    'GP4': ((.59+.59+.59+.59)/4,2.98),
    'GP8': ((.365+.375+.380+.385)/4,2.98),
    'GP10': ((.695+.7+.705+.7)/4,2.98),
    'PP4': ((.51+.525+.525+.53)/4,2.98),
    'PP8': ((.42+.46+.48+.485)/4,2.98),
    'GPP22': ((.395+.41+.43+.43)/4,2.98),
    'GPP44': ((.45+.44+.41+.445)/4,2.98),
    'GPP61': ((.825+.79+.82+.81)/4,2.98),
    'GPP16': ((.625+.635+.63+.6)/4,2.98),
    'GPP1': ((.44+.465+.45+.465)/4,2.98),
    'G': ((.06+.065+.065+.07)/4,2.98),
    'PAni': ((.51+.495+.53+.52)/4,3.015),
    'PP10': ((.5+.5+.5+.5)/4,2.98),
    'PP20': ((.4+.4+.4+.4)/4,2.98),
}
colunas = ['Material', 'Descrição', 'Resistividade', 'Res. Desv. Pad.']
output = pd.DataFrame(columns = colunas)
for material in df['Material'].unique():
    rho = []
    rho_std = []
    filt = df['Material'] == material
    iteration_df = df[filt]
    for rep in iteration_df['Repetição'].unique():
        A = (dimensoes[material][1] * 2.6125)
        l = dimensoes[material][0]
        mask = (iteration_df['T (s)'] > 2) & (iteration_df['Repetição'] == rep)
```

```

    rho.append(iteration_df[mask][['i (A)', 'R (Ω)']].describe().
↪loc['mean', 'R (Ω)']*A/l)
    rho_std = np.std(rho)
    rho = np.mean(rho)
    output = output.append({
        'Material': material,
        'Resistividade': rho,
        'Descrição': titles[material],
        'Res. Desv. Pad.': rho_std
    },
    ignore_index = True,
    )
    print(titles[material])
    print(' = {:.2e}±{:.1e} Ω.cm'.format(rho, 1.96 * rho_std))
    print('\n')

```

PU + 10% GNP
 = 1.25e+03±8.7e+01 Ω.cm

PU + 4% GNP
 = 2.54e+10±2.6e+08 Ω.cm

PU + 8% GNP
 = 4.58e+08±8.6e+06 Ω.cm

PU + 1,3% GNP + 5,3% PAni
 = 3.74e+11±3.3e+10 Ω.cm

PU + 1,3% GNP + 1,3% PAni
 = 2.55e+12±1.9e+12 Ω.cm

PU + 2,6% GNP + 2,6% PAni
 = 1.10e+13±1.2e+13 Ω.cm

PU + 4% GNP + 4% PAni
 = 9.17e+12±4.7e+12 Ω.cm

PU + 5,3% EG + 1,3% PAni
 = 3.59e+12±1.8e+12 Ω.cm

Grafite expandido prensado
= $1.10e+02 \pm 1.4e+00 \ \Omega \cdot \text{cm}$

Polianilina
= $1.50e+03 \pm 1.8e+02 \ \Omega \cdot \text{cm}$

PU + 10% PAni
= $1.20e+07 \pm 2.7e+06 \ \Omega \cdot \text{cm}$

PU + 20% PAni
= $8.71e+05 \pm 9.9e+03 \ \Omega \cdot \text{cm}$

PU + 4% PAni
= $6.56e+12 \pm 2.9e+12 \ \Omega \cdot \text{cm}$

PU + 8% PAni
= $6.10e+12 \pm 1.4e+12 \ \Omega \cdot \text{cm}$

Poliuretano
= $5.85e+12 \pm 8.1e+11 \ \Omega \cdot \text{cm}$

Note que o valor após o sinal \pm representa 1,96 desvios-padrão, para 95% de confiabilidade.

[23]:

[23]:	Material	Descrição	Resistividade	Res. Desv. Pad.
0	GP10	PU + 10% GNP	$1.247961e+03$	$4.455882e+01$
1	GP4	PU + 4% GNP	$2.535489e+10$	$1.336686e+08$
2	GP8	PU + 8% GNP	$4.577410e+08$	$4.401742e+06$
3	GPP16	PU + 1,3% GNP + 5,3% PAni	$3.744659e+11$	$1.699820e+10$
4	GPP1	PU + 1,3% GNP + 1,3% PAni	$2.547840e+12$	$9.477580e+11$
5	GPP22	PU + 2,6% GNP + 2,6% PAni	$1.101385e+13$	$6.034694e+12$
6	GPP44	PU + 4% GNP + 4% PAni	$9.170416e+12$	$2.414590e+12$
7	GPP61	PU + 5,3% EG + 1,3% PAni	$3.593664e+12$	$9.291055e+11$
8	G	Grafite expandido prensado	$1.095087e+02$	$7.213541e-01$
9	PAni	Polianilina	$1.500057e+03$	$9.123028e+01$
10	PP10	PU + 10% PAni	$1.203110e+07$	$1.353568e+06$
11	PP20	PU + 20% PAni	$8.708774e+05$	$5.066844e+03$
12	PP4	PU + 4% PAni	$6.561298e+12$	$1.481859e+12$

13	PP8	PU + 8% PAni	6.102501e+12	7.176243e+11
14	PU	Poliuretano	5.847675e+12	4.123068e+11

Condutividade Média

A condutividade σ é o inverso da resistividade. Sua unidade no SI é siemens/metro (S/m), sendo que:

$$1S = \frac{1}{\Omega}$$

```
[24]: output['Condutividade'] = 1 / output['Resistividade']
r2 = output['Resistividade'] + 1.96 * output['Res. Dev. Pad. ']
r1 = output['Resistividade'] - 1.96 * output['Res. Dev. Pad. ']
s1 = 1/r1
s2 = 1/r2
for material in output['Material'].unique():
    output.loc[output['Material']==material, 'Cond. Dev. Pad. '] = abs(s1-s2)/
    ↪(2*1.96)
    print(titles[material])
    print(' = {:.2e}±{:.1e} S/cm'.
    ↪format(output[output['Material']==material]['Condutividade'].values[0],
            1.
    ↪96*output[output['Material']==material]['Cond. Dev. Pad.'].values[0]))
    print('\n')
```

PU + 10% GNP
= 8.01e-04±5.6e-05 S/cm

PU + 4% GNP
= 3.94e-11±4.1e-13 S/cm

PU + 8% GNP
= 2.18e-09±4.1e-11 S/cm

PU + 1,3% GNP + 5,3% PAni
= 2.67e-12±2.4e-13 S/cm

PU + 1,3% GNP + 1,3% PAni
= 3.92e-13±6.1e-13 S/cm

PU + 2,6% GNP + 2,6% PAni

$$= 9.08e-14 \pm 6.4e-13 \text{ S/cm}$$

$$\text{PU} + 4\% \text{ GNP} + 4\% \text{ PAni} \\ = 1.09e-13 \pm 7.7e-14 \text{ S/cm}$$

$$\text{PU} + 5,3\% \text{ EG} + 1,3\% \text{ PAni} \\ = 2.78e-13 \pm 1.9e-13 \text{ S/cm}$$

$$\text{Grafite expandido prensado} \\ = 9.13e-03 \pm 1.2e-04 \text{ S/cm}$$

$$\text{Polianilina} \\ = 6.67e-04 \pm 8.1e-05 \text{ S/cm}$$

$$\text{PU} + 10\% \text{ PAni} \\ = 8.31e-08 \pm 1.9e-08 \text{ S/cm}$$

$$\text{PU} + 20\% \text{ PAni} \\ = 1.15e-06 \pm 1.3e-08 \text{ S/cm}$$

$$\text{PU} + 4\% \text{ PAni} \\ = 1.52e-13 \pm 8.4e-14 \text{ S/cm}$$

$$\text{PU} + 8\% \text{ PAni} \\ = 1.64e-13 \pm 4.0e-14 \text{ S/cm}$$

$$\text{Poliuretano} \\ = 1.71e-13 \pm 2.4e-14 \text{ S/cm}$$

[25]: output

[25]:	Material	Descrição	Resistividade	Res. Desv. Pad.	\
0	GP10	PU + 10% GNP	1.247961e+03	4.455882e+01	
1	GP4	PU + 4% GNP	2.535489e+10	1.336686e+08	
2	GP8	PU + 8% GNP	4.577410e+08	4.401742e+06	
3	GPP16	PU + 1,3% GNP + 5,3% PAni	3.744659e+11	1.699820e+10	

4	GPP1	PU + 1,3% GNP + 1,3% PAni	2.547840e+12	9.477580e+11
5	GPP22	PU + 2,6% GNP + 2,6% PAni	1.101385e+13	6.034694e+12
6	GPP44	PU + 4% GNP + 4% PAni	9.170416e+12	2.414590e+12
7	GPP61	PU + 5,3% EG + 1,3% PAni	3.593664e+12	9.291055e+11
8	G	Grafite expandido prensado	1.095087e+02	7.213541e-01
9	PAni	Polianilina	1.500057e+03	9.123028e+01
10	PP10	PU + 10% PAni	1.203110e+07	1.353568e+06
11	PP20	PU + 20% PAni	8.708774e+05	5.066844e+03
12	PP4	PU + 4% PAni	6.561298e+12	1.481859e+12
13	PP8	PU + 8% PAni	6.102501e+12	7.176243e+11
14	PU	Poliuretano	5.847675e+12	4.123068e+11

	Condutividade	Cond. Desv. Pad.
0	8.013073e-04	2.875173e-05
1	3.944013e-11	2.079468e-13
2	2.184642e-09	2.101548e-11
3	2.670470e-12	1.221883e-13
4	3.924893e-13	3.116814e-13
5	9.079477e-14	3.245031e-13
6	1.090463e-13	3.913495e-14
7	2.782675e-13	9.679984e-14
8	9.131692e-03	6.016215e-05
9	6.666412e-04	4.112809e-05
10	8.311791e-08	9.829189e-09
11	1.148267e-06	6.681593e-09
12	1.524089e-13	4.280993e-14
13	1.638672e-13	2.035112e-14
14	1.710081e-13	1.229216e-14

Resumo das Condutividades Obtidas

Podemos plotar um gráfico triangular representando as frações de cada material em cada um dos três eixos. Cada ponto é uma formulação de compósito. Note que ao passar o cursor do mouse aparecem os valores de condutividade média e desvio padrão para cada ponto.

É feita a conversão de unidades: S/cm -> S/m

Tabela de Saídas

Os resultados são reunidos em uma tabela `output`. Os dados de composição são adicionados

```
[26]: output['Condutividade'] = output['Condutividade'] * 100
```

```
[27]: output['Condutividade_log'] = np.log10(output['Condutividade'])
```

```
[28]: PU = {
      'GP10': .90,
      'GP4': .96,
```

```

'GP8' : .92,
'GPP16' : 1-(0.013+0.056),
'GPP1' : .974,
'GPP22' : 1-0.026*2,
'GPP44' : 0.92,
'GPP61' : 1-(0.013+0.056),
'G' : 0,
'PAni' : 0,
'PP4' : .96,
'PP8' : .92,
'PU' : 1,
'PP10' : .9,
'PP20' : .8,
}
PANI = {
'GP10' : 0,
'GP4' : 0,
'GP8' : 0,
'GPP16' : 0.013,
'GPP1' : .013,
'GPP22' : 0.026,
'GPP44' : 0.04,
'GPP61' : 0.053,
'G' : 0,
'PAni' : 1,
'PP4' : .04,
'PP8' : .08,
'PU' : 0,
'PP10' : .1,
'PP20' : .2,
}
GRAF = {
'GP10' : .10,
'GP4' : .04,
'GP8' : .08,
'GPP16' : 0.053,
'GPP1' : .013,
'GPP22' : 0.026,
'GPP44' : 0.04,
'GPP61' : 0.013,
'G' : 1,
'PAni' : 0,
'PP4' : 0,
'PP8' : 0,
'PU' : 0,
'PP10' : 0,

```

```
'PP20': 0,
}
```

```
[29]: output['PU'] = output['Material'].map(lambda mat: PU[mat])
output['PAni'] = output['Material'].map(lambda mat: PANI[mat])
output['Grafite'] = output['Material'].map(lambda mat: GRAF[mat])
```

```
[30]: output
```

```
[30]:
```

	Material	Descrição	Resistividade	Res.	Desv. Pad.	\
0	GP10	PU + 10% GNP	1.247961e+03	4.455882e+01		
1	GP4	PU + 4% GNP	2.535489e+10	1.336686e+08		
2	GP8	PU + 8% GNP	4.577410e+08	4.401742e+06		
3	GPP16	PU + 1,3% GNP + 5,3% PAni	3.744659e+11	1.699820e+10		
4	GPP1	PU + 1,3% GNP + 1,3% PAni	2.547840e+12	9.477580e+11		
5	GPP22	PU + 2,6% GNP + 2,6% PAni	1.101385e+13	6.034694e+12		
6	GPP44	PU + 4% GNP + 4% PAni	9.170416e+12	2.414590e+12		
7	GPP61	PU + 5,3% EG + 1,3% PAni	3.593664e+12	9.291055e+11		
8	G	Grafite expandido prensado	1.095087e+02	7.213541e-01		
9	PAni	Polianilina	1.500057e+03	9.123028e+01		
10	PP10	PU + 10% PAni	1.203110e+07	1.353568e+06		
11	PP20	PU + 20% PAni	8.708774e+05	5.066844e+03		
12	PP4	PU + 4% PAni	6.561298e+12	1.481859e+12		
13	PP8	PU + 8% PAni	6.102501e+12	7.176243e+11		
14	PU	Poliuretano	5.847675e+12	4.123068e+11		

	Condutividade	Cond. Desv. Pad.	Condutividade_log	PU	PAni	Grafite
0	8.013073e-02	2.875173e-05	-1.096201	0.900	0.000	0.100
1	3.944013e-09	2.079468e-13	-8.404062	0.960	0.000	0.040
2	2.184642e-07	2.101548e-11	-6.660620	0.920	0.000	0.080
3	2.670470e-10	1.221883e-13	-9.573412	0.931	0.013	0.053
4	3.924893e-11	3.116814e-13	-10.406172	0.974	0.013	0.013
5	9.079477e-12	3.245031e-13	-11.041939	0.948	0.026	0.026
6	1.090463e-11	3.913495e-14	-10.962389	0.920	0.040	0.040
7	2.782675e-11	9.679984e-14	-10.555538	0.931	0.053	0.013
8	9.131692e-01	6.016215e-05	-0.039449	0.000	0.000	1.000
9	6.666412e-02	4.112809e-05	-1.176108	0.000	1.000	0.000
10	8.311791e-06	9.829189e-09	-5.080305	0.900	0.100	0.000
11	1.148267e-04	6.681593e-09	-3.939957	0.800	0.200	0.000
12	1.524089e-11	4.280993e-14	-10.816990	0.960	0.040	0.000
13	1.638672e-11	2.035112e-14	-10.785508	0.920	0.080	0.000
14	1.710081e-11	1.229216e-14	-10.766983	1.000	0.000	0.000

Visualização dos Gráficos Ternários

```
[31]: def ternary(df, zoom=True):
    fig = px.scatter_ternary(
        output,
        a="PU",
        b="Grafite",
        c="PAni",
        hover_name="Descrição",
        hover_data= {
            'PU': ':.0%',
            'Grafite': ':.0%',
            'PAni': ':.0%',
            'Condutividade': ':.2e',
            'Cond. Desv. Pad.': ':.1e'
        },
        color="Condutividade_log",
        template = 'plotly'
    )
    fig.data[0].marker.size = 15
    fig.data[0].marker.symbol = 'circle'
    fig.update_layout(height = 600, width = 800, font_size = 20)
    fig.update_layout({
        'ternary':{
            'sum': 1,
            'aaxis': {
                'min': 0,
                'linewidth':2,
                'ticks':'outside',
                'title_text':'PU',
            },
            'baxis':{
                'min': 0,
                'linewidth':2, 'ticks':'outside',
                'title_text':'Grafite',
            },
            'caxis':{
                'min': 0,
                'linewidth':2, 'ticks':'outside',
                'title_text':'PAni',
            }
        },
        'coloraxis': {
            'colorbar': {
                'title': {
                    'text': 'Condutividade (S/m)',
                    'side':'right'
                }
            }
        }
    })
```

```

        },
        'thickness': 10,
        'tickvals': [-1,-3,-6,-9,-12,-15],
        'ticktext': ['0.1','0.001','1p','1n','1p','1f'],
    }
}
})
if zoom:
    fig.data[0].marker.size = 40
    fig.data[0].marker.symbol = 'circle'
    fig.update_layout({
        'ternary': {
            'sum':1,
            'aaxis':{
                'min': .9,
                'linewidth':2, 'ticks':'outside',
                'title_text':'PU',
            },
            'baxis':{
                'min': .0,
                'linewidth':2, 'ticks':'outside',
                'title_text':'GNP',
            },
            'caxis':{
                'min': .0,
                'linewidth':2, 'ticks':'outside',
                'title_text':'PAni',
            }
        }
    })
return fig

```

```
[32]: fig = ternary(output, zoom = True)
```

```
[33]: fig
```

```
[34]: output['Cond. Desv. Pad.'] = output['Cond. Desv. Pad.'].apply(abs)
```

Visualização dos gráficos de percolação

```
[35]: fig1 = px.scatter(
    output.query('PAni==0'),
    x='Grafite',
    y='Condutividade',
    text = 'Material',
    log_x = False,
    log_y = True,

```

```

template = 'plotly',
labels = {
    'Condutividade': 'Condutividade (S/m)',
    'Grafite': 'Fração mássica de Grafite',
})
fig1.update_layout(
    xaxis_tickformat = '%',
    yaxis_range = [-12,3],
    yaxis_dtick = 3,
    height = 400, width = 800,
    font_size = 16,
).update_traces(textposition = 'top center')
fig1.add_hline(y = 10 ** -7, line_dash = 'dash')
fig1.add_annotation(
    xref = 'paper',
    x=1,
    y=-7,
    yshift = 10,
    text="Limite inferior semicondutores",
    showarrow = False,
)
fig1.add_hline(y = 100, line_dash = 'dash')
fig1.add_annotation(
    xref = 'paper',
    x=1,
    y=2,
    yshift = 10,
    text="Limite superior semicondutores",
    showarrow = False,
)
fig1.update_annotations(font_size = 16)

```

```

[36]: fig2 = px.scatter(
    output.query('Grafite==0'),
    x = 'PAni',
    y = 'Condutividade',
    log_x = False,
    log_y = True,
    template = 'plotly',
    labels = {
        'Condutividade': 'Condutividade (S/m)',
        'PAni': 'Fração mássica de PAni',
    })
fig2.update_layout(
    xaxis_tickformat = '%',
    yaxis_range = [-12,3],
    yaxis_dtick = 3,

```

```
    height = 400,
    width = 800,
    font_size = 20,
)
fig2.add_annotation(
    x = 0.0,
    y = 0.99 * np.log10(output.query('Material=="PU"')['Condutividade']).
↪values[0],
    xref = 'x',
    yref = 'y',
    axref = 'x',
    ayref = 'y',
    ax = -0.02,
    ay = 2 + np.log10(output.query('Material=="PU"')['Condutividade']).
↪values[0],
    text = 'PU',
    showarrow = True,
    arrowhead = 1,
)
fig2.add_annotation(
    x = 0.04,
    y = 0.99 * np.log10(output.query('Material=="PP4"')['Condutividade']).
↪values[0],
    xref = 'x',
    yref = 'y',
    axref = 'x',
    ayref = 'y',
    ax = 0.04,
    ay = 3 + np.log10(output.query('Material=="PP4"')['Condutividade']).
↪values[0],
    text = 'PP4',
    showarrow = True,
    arrowhead = 1,
)
fig2.add_annotation(
    x = 0.08,
    y = 0.99 * np.log10(output.query('Material=="PP8"')['Condutividade']).
↪values[0],
    xref = 'x',
    yref = 'y',
    axref = 'x',
    ayref = 'y',
    ax = 0.1,
    ay = 2 + np.log10(output.query('Material=="PP4"')['Condutividade']).
↪values[0],
    text = 'PP8',
```

```

        showarrow = True,
        arrowhead = 1
    )
fig2.add_annotation(
    x = 1,
    y = 0.99 * np.log10(output.query('Material=="PAni"')['Condutividade']).
↪values[0],
    text = 'PAni',
    yshift = 15,
    showarrow = False,
    arrowhead = 1
)
fig2.add_annotation(
    x = 0.1,
    y = 0.99 * np.log10(output.query('Material=="PP10"')['Condutividade']).
↪values[0],
    text = 'PP10',
    yshift = 15,
    showarrow = False,
    arrowhead = 1
)
fig2.add_annotation(
    x = 0.2,
    y = 0.99 * np.log10(output.query('Material=="PP20"')['Condutividade']).
↪values[0],
    text = 'PP20',
    yshift = 15,
    showarrow = False,
    arrowhead = 1
)
fig2.add_hline(y = 10 ** -7, line_dash = 'dash')
fig2.add_annotation(
    xref = 'paper',
    x = 1,
    y = -7,
    yshift = 10,
    text='Limite inferior semicondutores',
    showarrow = False,
)
fig2.add_hline(y = 100, line_dash = 'dash')
fig2.add_annotation(
    xref = 'paper',
    x = 1,
    y = 2,
    yshift = 10,
    text='Limite superior semicondutores',
    showarrow = False,
)

```



```
)
fig2.update_annotations(font_size = 16)
```

```
[37]: # Exporta os resultados para uma tabela LaTeX
cols = ['Material', 'Descrição', 'Condutividade']
print(
    output.sort_values(
        by = ['Condutividade']
    )[cols].to_latex(index = False).replace('.', ','))
```

```
\begin{tabular}{llr}
\toprule
Material & Descrição & Condutividade \\
\midrule
GPP22 & PU + 2,6\% GNP + 2,6\% PAni & 9,079477e-12 \\
GPP44 & PU + 4\% GNP + 4\% PAni & 1,090463e-11 \\
PP4 & PU + 4\% PAni & 1,524089e-11 \\
PP8 & PU + 8\% PAni & 1,638672e-11 \\
PU & Poliuretano & 1,710081e-11 \\
GPP61 & PU + 5,3\% EG + 1,3\% PAni & 2,782675e-11 \\
GPP1 & PU + 1,3\% GNP + 1,3\% PAni & 3,924893e-11 \\
GPP16 & PU + 1,3\% GNP + 5,3\% PAni & 2,670470e-10 \\
GP4 & PU + 4\% GNP & 3,944013e-09 \\
GP8 & PU + 8\% GNP & 2,184642e-07 \\
PP10 & PU + 10\% PAni & 8,311791e-06 \\
PP20 & PU + 20\% PAni & 1,148267e-04 \\
PAni & Polianilina & 6,666412e-02 \\
GP10 & PU + 10\% GNP & 8,013073e-02 \\
G & Grafite expandido prensado & 9,131692e-01 \\
\bottomrule
\end{tabular}
```

```
[38]: # Exporta os resultados para CSV
output.to_csv('src/conductivity.csv')
```

```
[39]: output
```

```
[39]:
```

	Material	Descrição	Resistividade	Res. Desv. Pad.	\
0	GP10	PU + 10% GNP	1.247961e+03	4.455882e+01	
1	GP4	PU + 4% GNP	2.535489e+10	1.336686e+08	
2	GP8	PU + 8% GNP	4.577410e+08	4.401742e+06	
3	GPP16	PU + 1,3% GNP + 5,3% PAni	3.744659e+11	1.699820e+10	
4	GPP1	PU + 1,3% GNP + 1,3% PAni	2.547840e+12	9.477580e+11	
5	GPP22	PU + 2,6% GNP + 2,6% PAni	1.101385e+13	6.034694e+12	
6	GPP44	PU + 4% GNP + 4% PAni	9.170416e+12	2.414590e+12	
7	GPP61	PU + 5,3% EG + 1,3% PAni	3.593664e+12	9.291055e+11	

8	G	Grafite expandido prensado	1.095087e+02	7.213541e-01
9	PAni	Polianilina	1.500057e+03	9.123028e+01
10	PP10	PU + 10% PAni	1.203110e+07	1.353568e+06
11	PP20	PU + 20% PAni	8.708774e+05	5.066844e+03
12	PP4	PU + 4% PAni	6.561298e+12	1.481859e+12
13	PP8	PU + 8% PAni	6.102501e+12	7.176243e+11
14	PU	Poliuretano	5.847675e+12	4.123068e+11

	Condutividade	Cond. Desv. Pad.	Condutividade_log	PU	PAni	Grafite
0	8.013073e-02	2.875173e-05	-1.096201	0.900	0.000	0.100
1	3.944013e-09	2.079468e-13	-8.404062	0.960	0.000	0.040
2	2.184642e-07	2.101548e-11	-6.660620	0.920	0.000	0.080
3	2.670470e-10	1.221883e-13	-9.573412	0.931	0.013	0.053
4	3.924893e-11	3.116814e-13	-10.406172	0.974	0.013	0.013
5	9.079477e-12	3.245031e-13	-11.041939	0.948	0.026	0.026
6	1.090463e-11	3.913495e-14	-10.962389	0.920	0.040	0.040
7	2.782675e-11	9.679984e-14	-10.555538	0.931	0.053	0.013
8	9.131692e-01	6.016215e-05	-0.039449	0.000	0.000	1.000
9	6.666412e-02	4.112809e-05	-1.176108	0.000	1.000	0.000
10	8.311791e-06	9.829189e-09	-5.080305	0.900	0.100	0.000
11	1.148267e-04	6.681593e-09	-3.939957	0.800	0.200	0.000
12	1.524089e-11	4.280993e-14	-10.816990	0.960	0.040	0.000
13	1.638672e-11	2.035112e-14	-10.785508	0.920	0.080	0.000
14	1.710081e-11	1.229216e-14	-10.766983	1.000	0.000	0.000

Visualização de Resultados de Relaxação da Força Normal

Bibliotecas utilizadas

Utilizou-se as bibliotecas Plotly para construir os gráficos, Pandas e Numpy para manipular os dados, e outras bibliotecas auxiliares para abrir os arquivos e gerar visualizações interativas.

```
[1]: import pandas as pd
pd.options.plotting.backend = "plotly"
import numpy as np
import plotly.express as px
import plotly.graph_objects as go
from plotly.subplots import make_subplots
from ipywidgets import interact, widgets

from pathlib import Path
```

```
[2]: p = Path('src/Relax')
```

```
[3]: folders = ['PU', 'PUEG4', 'PP4', 'PP8', 'GP8', 'GPP22', 'GPP44']
```

Relaxação da força normal com controle pela deformação

1. Aplica pré-carga de 2N durante 10 segundos
2. Aplica deformação de 0,25mm com velocidade de 0,005mm/s durante 50 segundos
3. Mantém a posição, fazendo a leitura de força normal durante 30 minutos
4. Afasta ao ponto inicial, com velocidade de 0,005mm/s

```
[4]: filenames = []
for material in folders:
    for i in range(1,3):
        filenames.append('Relax_Def_00{}.zip'.format(i))

frames = {}
for folder in folders:
    for filename in filenames:
        filepath = p / folder / filename
        try:
            key = filepath.parent.name + '/' + filepath.name
            frames[key] = pd.read_csv(
                filepath,
                header = 17,
                skiprows = [21],
                dtype = np.float64
            )
        except FileNotFoundError:
            pass
```

```

[5]: colors = [
    '#636363',
    '#636363',
    '#EF553B',
    '#EF553B',
    '#19d3f3',
    '#19d3f3',
    '#FFA15A',
    '#FFA15A'
]
etapas = {
    'Pré-carga': 10.14,
    'Aplicação': 62.78,
    'Relaxamento': 1810.77,
    'Afastamento': 1900
}
def plot_relax(key):
    df = frames[key]
    fig = make_subplots(specs = [{"secondary_y": True}])
    t = 0
    for step in list(etapas.keys()):
        mask = (df['T'] >= t) & (df['T'] < etapas[step])
        ndf = df[mask]
        fig.add_trace(
            go.Scattergl(
                x = ndf['T'],
                y = ndf['Z'],
                line_dash = 'dot',
                mode = 'lines',
                name = step+' (Deformação)'
            ),
            secondary_y = True
        )
        fig.add_trace (
            go.Scattergl(
                x = ndf['T'],
                y = ndf['Fz'],
                mode = 'lines',
                name = step+' (Força)'
            ),
            secondary_y = False
        )
    fig.update_yaxes(
        range = [0, -85],
        secondary_y = False
    )
    fig.update_layout(colorway = colors)

```

```

    t = etapas[step]
    return fig

```

```

[6]: interact(
      plot_relax,
      key = list(frames.keys())
    )

```

```

interactive(children=(Dropdown(description='key', options=('PU/Relax_Def_001.zip',
→'PU/Relax_Def_002.zip', 'PU...

```

```

[6]: <function __main__.plot_relax(key)>

```

ANOVA

Foi realizada uma análise de variância para avaliar a regressão linear, como no arquivo [Aquisição e Preparação dos Dados de Coeficiente de atrito](#). Assim, foi avaliada a linha de tendência do gráfico dilog.

```

[7]: def anova(data,entradas,resp,coef,coef_var,matriz,nome, silent=False):
      from scipy.stats import f
      y_hat = 0
      for i in range(len(coef)):
          param = data[entradas]
          y_hat = y_hat + (coef.item(i)*param[param.columns[i]])
      p = matriz.shape[1] #número de parâmetros do modelo
      n = data[resp].count() #número total de observações
      SQR = ((y_hat-data[resp].mean())**2).sum() #soma quadrática da regressão
      GLR = p-1 #graus de liberdade da regressão
      MQR = SQR/GLR #média quadrática da regressão
      SQr = ((data[resp]-y_hat)**2).sum() #soma quadrática dos resíduos
      GLr = n-p #graus de liberdade dos resíduos
      MQR = SQr/GLr #média quadrática dos resíduos
      SQT = SQR+SQr #soma quadrática total
      GLT = n-1 #graus de liberdade total
      pve = SQR/SQT #porcentagem de variação explicada
      if not silent:
          #imprime o modelo e a ANOVA
          print('Modelo:\n')
          for value,error,parametro in zip(coef,coef_var,entradas):
              if parametro == 'Intercept':
                  print('{:} = '.format(nome)+'{:.4e}±{:.5e} +'.format(value.
→item(0),1.96*error.item(0)**(1/2)))
              else:
                  print('{:} = {:.4e}±{:.5e} {:} +'.format(value.item(0),1.96*error.
→item(0)**(1/2),parametro))

          print("""

```

```

    Fonte de variação      Soma Quadrática      No de G. L.      Média
↳Quadrática
    Regressão              {:>7.6e}              {:>2}              {:<6.6e}
    Resíduos               {:>7.6e}              {:>2}              {:<6.6e}
    Total                  {:>7.6e}              {:>2}
% de variação explicada: {:.4f}
Teste F para ajuste do modelo: {:.3f} >> {:.3f}
""" .format(SQR, GLR, MQR,
            SQR, GLR, MQR,
            SQT, GLT,
            pve,
            MQR/MQR,
            f.ppf(0.95, GLR, GLR),
            )
return pve

```

```

[8]: def anova_relax(t):
    results = pd.DataFrame(columns = ['Ensaio', 'b0', 'b1'])
    for key, frame in frames.items():
        df = frame.iloc[:, 1, :]
        mask = (df['T'] < etapas['Relaxamento']) & (df['T'] > t)
        df = df[mask]
        s = df.loc[df['T'] > 1440, 'Fz'].std()
        df['Intercept'] = 1
        df['T_log'] = np.log(df['T'])
        df['T2'] = df['T']**2
        df['Fz_log'] = np.log(abs(df['Fz']))
        parametros = ['Intercept', #intercept
                    #'T',
                    'T_log',
                    #'e-(1/T+1)', #eT
                    #'T', #T
                    ]
        resposta = 'Fz_log'
        X = df[parametros].to_numpy() #matriz de parâmetros X
        Y = df[resposta].to_numpy().T #matriz de respostas Y
        b = np.dot(np.dot(np.linalg.inv(np.dot(X.T, X)), X.T), Y) #cálculo do vetor
↳de parâmetros b
        Vb = (np.linalg.inv(np.dot(X.T, X))) * s**2 #variância/covariância dos
↳parâmetros b, com base na variância calculada na primeira parte do programa
        Vb = np.diag(Vb).T #organizada como o vetor b (exclui covariâncias)
        r = anova(df, parametros, resposta, b, Vb, X, 'Deformação', silent=True)
        results = results.append({'Ensaio': key, 'b0': b.item(0), 'b1': b.item(1),
↳'r': r}, ignore_index=True)
    return results

```

```
[9]: def plot_trend(results,t):
    figs = {}
    for key, frame in frames.items():
        df = frame.iloc[:,1, :]
        b0 = results.loc[results['Ensaio']==key, 'b0'].values[0]
        b1 = results.loc[results['Ensaio']==key, 'b1'].values[0]
        mask = (df['T']<etapas['Relaxamento'])&(df['T']>t)
        df = df[mask]
        dff = df.sample(frac = 0.05).sort_values(by=['T'])
        dff['T_log'] = np.log(dff['T'])
        dff['Fz_log'] = np.log(abs(dff['Fz']))
        fig = make_subplots(rows=1, cols=2)
        fig.add_trace(go.Scattergl(x = dff['T'], y=abs(dff['Fz']), mode =
↳ 'lines', name='Data'), row=1,col=1)
        fig.add_trace(go.Scattergl(x=dff['T'], y=np.exp(b1*dff['T_log']+b0),
↳ mode = 'lines', name='Trendline'),row=1,col=1)
        fig.add_trace(go.Scattergl(x=dff['T'], y=np.
↳ exp(b1*dff['T_log']+b0)-abs(dff['Fz']), mode='markers', name='Residuals'),
↳ row=1,col=2)
        fig.update_yaxes(range = [-3.5,3.5], row = 1, col = 2)
        figs[key] = fig
    return figs
```

O tempo em que a relaxação da força normal se torna uma reta no gráfico dilog foi determinado ao maximizar o coeficiente de correlação, iterando o tempo de início.

```
[10]: r = 0
t = 0
t_min = 0
t_max = 1811
t_diff = t_max
while not (r > 0.995 or t_diff < 1):
    t_diff = t
    t = (t_max + t_min) / 2
    t_diff = abs(t_diff - t)
    results_p = anova_relax(t + 1)
    results_m = anova_relax(t - 1)
    r_p = results_p['r'].mean()
    r_m = results_m['r'].mean()
    dr = (r_p-r_m)/2
    if dr < 0:
        t_max = t
    else:
        t_min = t
    print(t,dr,t_diff)
```

```
905.5 -0.00016300558174103807 905.5
452.75 -4.5230943019558545e-05 452.75
```

```

226.375 -2.4327664088830137e-05 226.375
113.1875 2.4308204896628105e-05 113.1875
169.78125 -1.6117329043274786e-05 56.59375
141.484375 -5.532216077130947e-06 28.296875
127.3359375 5.006781226668533e-06 14.1484375
134.41015625 -8.849928597176593e-07 7.07421875
130.873046875 1.8251456574414071e-06 3.537109375
132.6416015625 3.652270885168285e-07 1.7685546875
133.52587890625 -2.7231962662632725e-07 0.88427734375

```

```
[11]: figs = plot_trend(anova_relax(t),t)
```

```
[12]: results = anova_relax(t)
```

Para 133 segundos, o 'r²' médio entre todos os ensaios foi 0.994

```
[13]: results['r'].mean()
```

```
[13]: 0.9939882917032942
```

Visualização dos ensaios, linha de tendência e resíduos

```
[14]: interact(
      lambda key: figs[key],
      key = figs.keys()
    )
```

```

interactive(children=(Dropdown(description='key', options=('PU/Relax_Def_001.zip',
↳ 'PU/Relax_Def_002.zip', 'PU...

```

```
[14]: <function __main__.<lambda>(key)>
```

Construção de um gráfico com vários materiais

```
[15]: titles = (
      'PU Puro',
      'PU + 8% GNP',
      'PU + 8% PAni',
      'PU + 2,6% GNP + 2,6% PAni'
    )
fig = make_subplots(
      rows = 2,
      cols = 2,
      subplot_titles = titles,
      shared_yaxes = True,
      shared_xaxes = True,
      horizontal_spacing = 0.025,
      vertical_spacing = 0.1
    )
```



```

)
fig.add_trace(figs[list(figs.keys())[0]].data[0], row = 1, col = 1)
fig.add_trace(figs[list(figs.keys())[1]].data[0], row = 1, col = 1)
fig.add_trace(figs[list(figs.keys())[0]].data[1], row = 1, col = 1)
fig.add_trace(figs[list(figs.keys())[1]].data[1], row = 1, col = 1)
fig.add_trace(figs[list(figs.keys())[8]].data[0], row = 1, col = 2)
fig.add_trace(figs[list(figs.keys())[9]].data[0], row = 1, col = 2)
fig.add_trace(figs[list(figs.keys())[8]].data[1], row = 1, col = 2)
fig.add_trace(figs[list(figs.keys())[9]].data[1], row = 1, col = 2)
fig.add_trace(figs[list(figs.keys())[6]].data[0], row = 2, col = 1)
fig.add_trace(figs[list(figs.keys())[7]].data[0], row = 2, col = 1)
fig.add_trace(figs[list(figs.keys())[6]].data[1], row = 2, col = 1)
fig.add_trace(figs[list(figs.keys())[7]].data[1], row = 2, col = 1)
fig.add_trace(figs[list(figs.keys())[12]].data[0], row = 2, col = 2)
fig.add_trace(figs[list(figs.keys())[13]].data[0], row = 2, col = 2)
fig.add_trace(figs[list(figs.keys())[12]].data[1], row = 2, col = 2)
fig.add_trace(figs[list(figs.keys())[13]].data[1], row = 2, col = 2)

```

```

[16]: fig.data[0].name = 'Repetição 1'
fig.data[0].line.color = '#636EFA'
fig.data[1].line.color = '#EF553B'
fig.data[0].opacity = 0.5
fig.data[1].opacity = 0.5
fig.data[0].line.width = 5
fig.data[1].line.width = 5
fig.data[1].name = 'Repetição 2'
fig.data[2].name = 'Linha de Tendência'
fig.data[2].line.color = 'black'
fig.data[2].line.dash = 'dot'
fig.data[3].showlegend = False
fig.data[3].line.color = 'black'
fig.data[3].line.dash = 'dot'

for i in range(0,3):
    x = 4*i
    fig.data[4+x].showlegend = False
    fig.data[4+x].line.color = '#636EFA'
    fig.data[5+x].line.color = '#EF553B'
    fig.data[4+x].opacity = 0.5
    fig.data[5+x].opacity = 0.5
    fig.data[4+x].line.width = 5
    fig.data[5+x].line.width = 5
    fig.data[5+x].showlegend = False
    fig.data[6+x].showlegend = False
    fig.data[6+x].line.color = 'black'
    fig.data[6+x].line.dash = 'dot'
    fig.data[7+x].showlegend = False

```

```
fig.data[7+x].line.color = 'black'
fig.data[7+x].line.dash = 'dot'
```

```
[17]: fig.update_yaxes(title_text = 'Força Normal (N)', col = 1, row = 1)
fig.update_yaxes(title_text = 'Força Normal (N)', col = 1, row = 2)
fig.update_xaxes(title_text = 'Tempo (s)', col = 1, row = 2)
fig.update_xaxes(title_text = 'Tempo (s)', col = 2, row = 2)
fig.update_yaxes(range = [0,80]).update_layout(height = 800, width = 1000,
↪font_size = 18, margin = dict(l=120,r=80,t=80,b=80,pad=0))
```

Construção dos gráficos ternários

Foi adicionada aos resultados a composição de cada material.

```
[18]: PU = {
    'GP10': .90,
    'GP4': .96,
    'GP8': .92,
    'GPP16': 1-(0.013+0.056),
    'GPP1': .974,
    'GPP22': 1-0.026*2,
    'GPP44': 0.92,
    'GPP61': 1-(0.013+0.056),
    'G': 0,
    'PAni': 0,
    'PP4': .96,
    'PP8': .92,
    'PU': 1,
    'PP10': .9,
    'PP20': .8,
}

PANI = {
    'GP10': 0,
    'GP4': 0,
    'GP8': 0,
    'GPP16': 0.013,
    'GPP1': .013,
    'GPP22': 0.026,
    'GPP44': 0.04,
    'GPP61': 0.053,
    'G': 0,
    'PAni': 1,
    'PP4': .04,
    'PP8': .08,
    'PU': 0,
    'PP10': .1,
```

```

    'PP20': .2,
}

GRAF = {
    'GP10': .10,
    'GP4': .04,
    'GP8': .08,
    'GPP16': 0.053,
    'GPP1': .013,
    'GPP22': 0.026,
    'GPP44': 0.04,
    'GPP61': 0.013,
    'G': 1,
    'PAni': 0,
    'PP4': 0,
    'PP8': 0,
    'PU': 0,
    'PP10': 0,
    'PP20': 0,
}

titles = {
    'PU': 'Poliuretano',
    'GP4': 'PU + 4% GNP',
    'GP8': 'PU + 8% GNP',
    'GP10': 'PU + 10% GNP',
    'GPP16': 'PU + 1,3% GNP + 5,3% PAni',
    'GPP1': 'PU + 1,3% GNP + 1,3% PAni',
    'GPP22': 'PU + 2,6% GNP + 2,6% PAni',
    'GPP44': 'PU + 4% GNP + 4% PAni',
    'GPP61': 'PU + 5,3% EG + 1,3% PAni',
    'G': 'Grafite expandido prensado',
    'PAni': 'Polianilina',
    'PP4': 'PU + 4% PAni',
    'PP8': 'PU + 8% PAni',
    'PP10': 'PU + 10% PAni',
    'PP20': 'PU + 20% PAni',
}

```

```
[19]: results['Material'] = results['Ensaio'].apply(lambda x: x.split('/')[0]).
      ↪replace(['PUEG4'], 'GP4')
```

```
[20]: results
```

```
[20]:
```

	Ensaio	b0	b1	r	Material
0	PU/Relax_Def_001.zip	4.497324	-0.033103	0.996948	PU
1	PU/Relax_Def_002.zip	4.491568	-0.032294	0.996517	PU
2	PUEG4/Relax_Def_001.zip	4.453294	-0.037342	0.996955	GP4

```

3 PUEG4/Relax_Def_002.zip 4.469268 -0.038024 0.997286 GP4
4 PP4/Relax_Def_001.zip 3.886313 -0.054870 0.991843 PP4
5 PP4/Relax_Def_002.zip 4.001356 -0.064256 0.994415 PP4
6 PP8/Relax_Def_001.zip 3.648055 -0.057153 0.987578 PP8
7 PP8/Relax_Def_002.zip 3.853752 -0.070337 0.993626 PP8
8 GP8/Relax_Def_001.zip 4.229671 -0.033589 0.991668 GP8
9 GP8/Relax_Def_002.zip 4.259841 -0.046966 0.994916 GP8
10 GPP22/Relax_Def_001.zip 4.150586 -0.057065 0.994348 GPP22
11 GPP22/Relax_Def_002.zip 4.170413 -0.060507 0.995165 GPP22
12 GPP44/Relax_Def_001.zip 3.856207 -0.068468 0.992871 GPP44
13 GPP44/Relax_Def_002.zip 3.758083 -0.073326 0.991699 GPP44

```

```

[21]: results['F_max'] = results['Ensaio'].apply(lambda key: abs(frames[key]['Fz']).
↳max())
results['PU'] = results['Material'].map(lambda mat: PU[mat])
results['PAni'] = results['Material'].map(lambda mat: PANI[mat])
results['Grafite'] = results['Material'].map(lambda mat: GRAF[mat])
results['Descrição'] = results['Material'].map(lambda mat: titles[mat])

```

```
[22]: results
```

```

[22]:
           Ensaio          b0          b1          r Material  F_max \
0    PU/Relax_Def_001.zip 4.497324 -0.033103 0.996948    PU 82.377
1    PU/Relax_Def_002.zip 4.491568 -0.032294 0.996517    PU 82.166
2  PUEG4/Relax_Def_001.zip 4.453294 -0.037342 0.996955   GP4 77.993
3  PUEG4/Relax_Def_002.zip 4.469268 -0.038024 0.997286   GP4 78.927
4    PP4/Relax_Def_001.zip 3.886313 -0.054870 0.991843   PP4 43.839
5    PP4/Relax_Def_002.zip 4.001356 -0.064256 0.994415   PP4 47.904
6    PP8/Relax_Def_001.zip 3.648055 -0.057153 0.987578   PP8 34.906
7    PP8/Relax_Def_002.zip 3.853752 -0.070337 0.993626   PP8 40.399
8    GP8/Relax_Def_001.zip 4.229671 -0.033589 0.991668   GP8 68.125
9    GP8/Relax_Def_002.zip 4.259841 -0.046966 0.994916   GP8 64.120
10  GPP22/Relax_Def_001.zip 4.150586 -0.057065 0.994348  GPP22 56.766
11  GPP22/Relax_Def_002.zip 4.170413 -0.060507 0.995165  GPP22 56.857
12  GPP44/Relax_Def_001.zip 3.856207 -0.068468 0.992871  GPP44 41.111
13  GPP44/Relax_Def_002.zip 3.758083 -0.073326 0.991699  GPP44 37.820

```

	PU	PAni	Grafite	Descrição
0	1.000	0.000	0.000	Poliuretano
1	1.000	0.000	0.000	Poliuretano
2	0.960	0.000	0.040	PU + 4% GNP
3	0.960	0.000	0.040	PU + 4% GNP
4	0.960	0.040	0.000	PU + 4% PAni
5	0.960	0.040	0.000	PU + 4% PAni
6	0.920	0.080	0.000	PU + 8% PAni
7	0.920	0.080	0.000	PU + 8% PAni
8	0.920	0.000	0.080	PU + 8% GNP

9	0.920	0.000	0.080	PU + 8% GNP
10	0.948	0.026	0.026	PU + 2,6% GNP + 2,6% PAni
11	0.948	0.026	0.026	PU + 2,6% GNP + 2,6% PAni
12	0.920	0.040	0.040	PU + 4% GNP + 4% PAni
13	0.920	0.040	0.040	PU + 4% GNP + 4% PAni

```
[23]: def ternary_plot(
        color,
        title_text,
        legend = '',
        legend_xpos = 1.22,
        margin = 140
    ):
        fig = px.scatter_ternary(
            a = results['PU'],
            b = results['Grafite'],
            c = results['PAni'],
            color = color,
            template = 'plotly'
        )
        fig.data[0].marker.size = 35
        fig.data[0].marker.symbol = 'circle'
        fig.update_layout(
            height = 600,
            width = 800,
            font_size = 20
        )
        fig.update_layout({
            'ternary': {
                'sum': 1,
                'aaxis': {
                    'min': 0,
                    'linewidth': 2,
                    'ticks': 'outside',
                    'title_text': 'PU',
                },
                'baxis': {
                    'min': 0,
                    'linewidth': 2,
                    'ticks': 'outside',
                    'title_text': 'Grafite',
                },
                'caxis': {
                    'min': 0,
                    'linewidth': 2,
                    'ticks': 'outside',
                    'title_text': 'PAni',
                }
            }
        })
```

```

    }
  },
  'coloraxis': {
    'colorbar': {
      'title': {
        'text': title_text,
        'side': 'right'
      },
      'thickness': 10,
    }
  }
})
fig.update_layout({
  'ternary': {
    'sum': 1,
    'aaxis': {
      'min': .9,
      'linewidth': 2,
      'ticks': 'outside',
      'title_text': 'PU',
    },
    'baxis': {
      'min': .0,
      'linewidth': 2,
      'ticks': 'outside',
      'title_text': 'GNP',
    },
    'caxis': {
      'min': .0,
      'linewidth': 2,
      'ticks': 'outside',
      'title_text': 'PAni',
    }
  },
  'margin': dict(r = margin)
})
if title_text == '':
  fig.add_annotation(
    text = legend,
    x = legend_xpos,
    y=0.5,
    xref='paper',
    yref='paper',
    showarrow= False
  )
return fig

```

```
[24]: ternary_plot(
    color = results['F_max'],
    title_text = 'Máxima Força Normal (N)'
)
```

```
[25]: ternary_plot(
    color = np.exp(results['b0']),
    title_text = '',
    legend = '$\Large{F_0}\mbox{ (N)}$'
)
```

```
[26]: ternary_plot(
    color = results['b1'],
    title_text = '',
    legend = '$\Large{s}\mbox{ (-)}$',
    legend_xpos = 1.3,
    margin = 180
)
```

$$\log F_N = b_0 + b_1 \log T$$

$$F_N = e^{b_0 + b_1 \log T}$$

$$F_N = e^{b_0} \cdot e^{b_1 \log T}$$

$$F_N = F_0 \cdot e^{\log T^{b_1}}$$

$$F_N = F_0 \cdot T^k$$

$$F_0 = e^{b_0}, k = b_1$$

Exportando para tabela LaTeX

```
[27]: for material in results['Material'].unique():
    mask = results['Material'] == material
    results.loc[mask, 'b1_mean'] = results[mask]['b1'].mean()
    results.loc[mask, 'Fmax_mean'] = results[mask]['F_max'].mean()
    results.loc[mask, 'r_mean'] = results[mask]['r'].mean()
    results.loc[mask, 'b1_std'] = results[mask]['b1'].std()
    results.loc[mask, 'Fmax_std'] = results[mask]['F_max'].std()
    results.loc[mask, 'r_std'] = results[mask]['r'].std()
```

```
[28]: results['k'] = results['b1_mean'].apply(lambda value: str(np.round(value, 3)))+' ± ' + results['b1_std'].apply(lambda value: str(np.round(value, 3)))
results['r_'] = results['r_mean'].apply(lambda value: str(np.round(value, 3)))+' ± ' + results['r_std'].apply(lambda value: str(np.round(value, 3)))
results['F_0'] = results['Fmax_mean'].apply(lambda value: str(np.round(value, 3)))+' ± ' + results['Fmax_std'].apply(lambda value: str(np.round(value, 3)))
```

```
[29]: print(results[['Material', 'Descrição', 'F_0', 'k', 'r_']].drop_duplicates().
      to_latex(float_format='%0.3f', index = False).replace('.', ','))
```

```
\begin{tabular}{lllll}
\toprule
Material & Descrição & F\_{0} & k & r\_ \\
\midrule
PU & Poliuretano & 82,272 ± 0,149 & -0,033 ± 0,001 & 0,997 ± 0,0 \\
GP4 & PU + 4\% GNP & 78,46 ± 0,66 & -0,038 ± 0,0 & 0,997 ± 0,0 \\
PP4 & PU + 4\% PAni & 45,872 ± 2,874 & -0,06 ± 0,007 & 0,993 ± 0,002 \\
PP8 & PU + 8\% PAni & 37,652 ± 3,884 & -0,064 ± 0,009 & 0,991 ± 0,004 \\
GP8 & PU + 8\% GNP & 66,122 ± 2,832 & -0,04 ± 0,009 & 0,993 ± 0,002 \\
GPP22 & PU + 2,6\% GNP + 2,6\% PAni & 56,812 ± 0,064 & -0,059 ± 0,002 & 0,995 ± 0,001 \\
GPP44 & PU + 4\% GNP + 4\% PAni & 39,466 ± 2,327 & -0,071 ± 0,003 & 0,992 ± 0,001 \\
\bottomrule
\end{tabular}
```

Correlação entre F_{max} e b_0

F_{max} é a máxima força registrada no contato, enquanto b_0 é um coeficiente da regressão linear que corresponde à interseção do tempo zero da reta (em um gráfico di-log) de decaimento da força. Há uma boa correlação entre essas variáveis.

```
[30]: fig = px.scatter(
      x=results['F_max'],
      y=results['b0'],
      color = results['Material'],
      labels = {
          'x': '$F_{max}$',
          'y': '$b_0$',
          'color': 'Material',
      }
    )
```



```
) .update_layout(xaxis_range = [0, 80], yaxis_range = [0, 5])
```

```
[31]: fig
```

Correlações com a largura de desgaste

```
[32]: df_l = pd.read_csv('src/data_largura.csv')
```

```
[33]: for material in df_l['Material'].unique():
       mask = df_l['Material'] == material
       df_l.loc[mask, 'L_material'] = df_l.loc[mask, 'Largura'].mean()
```

```
[34]: cols = ['Material', 'b1_mean', 'Fmax_mean']
       joined_cols = ['Material', 'L_material']
       df = results[cols].drop_duplicates().set_index(['Material']).join(
           df_l[joined_cols].drop_duplicates().set_index(['Material'])).reset_index()
```

```
[35]: fig = make_subplots(
       rows = 1,
       cols = 2,
       horizontal_spacing = 0.12
       )
       [
           fig.add_trace(
               trace,
               row = 1,
               col = 1
           ) for trace in px.scatter(
               df.dropna(),
               y = 'L_material',
               x = 'b1_mean',
               color = 'Material'
           ).data
       ]
       fig.add_trace(
           px.scatter(
               df.dropna(),
               y = 'L_material',
               x = 'b1_mean',
               trendline = 'ols').data[1],
           row = 1,
           col = 1
       )
       fig.update_traces(
           line_color = 'black',
           line_dash = 'dash',
           line_width = 1
```

```

)
[
    fig.add_trace(
        trace,
        row = 1,
        col = 2
    ) for trace in px.scatter(
        df.dropna(),
        y = 'L_material',
        x = 'Fmax_mean',
        color = 'Material'
    ).data
]
fig.add_trace(
    px.scatter(
        df.dropna(),
        y = 'L_material',
        x = 'Fmax_mean',
        trendline = 'ols'
    ).data[1],
    row = 1,
    col = 2
)
fig.update_traces(
    line_color = 'black',
    line_dash = 'dash',
    line_width = 1
)
fig.update_yaxes(title_text = 'Largura de Desgaste ( $\mu\text{m}$ )')
fig.update_xaxes(
    title_text = '$\Huge{s}\mbox{ (-)}$',
    range = [-0.065,-0.03],
    row = 1,
    col = 1
)
fig.update_xaxes(
    title_text = '$\Huge{F_0}\mbox{ (N)}$',
    row = 1,
    col = 2
)
fig.update_xaxes(title_font_size = 8)
fig.update_traces(marker_size = 10)
for i, trace in enumerate(fig['data']):
    if i < len(fig['data']) / 2:
        trace['showlegend'] = False
fig.update_layout(
    template = 'plotly',

```

```
font_size = 18,  
margin = dict(  
    t=80,  
    l = 80,  
    b=80,  
    r=80,  
    pad = 4  
),  
width = 1200,  
height = 600  
)
```

Visualização dos Resultados de Espectro de Infravermelhos

Os materiais analisados com FTIR foram os seguintes:

- Poliol (componente A do PU)
- Isocianato (componente B do PU)
- PU puro
- GP4
- PP4
- GPP22
- Grafite Natural (para comparação)
- Grafite Expandido
- GNPs

Bibliotecas Utilizadas

Utilizou-se as bibliotecas Plotly para construir os gráficos, Pandas e Numpy para manipular os dados, e outras bibliotecas auxiliares para abrir os arquivos e gerar visualizações interativas.

```
[1]: import plotly.express as px
import plotly.graph_objects as go
import plotly.io as pio
from plotly.subplots import make_subplots

import pandas as pd
pd.options.plotting.backend = "plotly"
import numpy as np
from ipywidgets import interact, widgets
from pathlib import Path

from os import listdir
from os.path import isfile, join
```

Abertura dos arquivos

Os arquivos foram exportados para .csv pelo software do espectrofotômetro. Aqui eles são abertos em tabelas com colunas de número de onda e transmitância.

```
[2]: p = Path('src/ftir')

filenames = [f for f in listdir(p) if isfile(join(p, f))]
frames = dict()
for filename in filenames:
    filepath = p/filename
    try:
        frames[filepath.name] = pd.read_csv(filepath, skiprows = [0,1,2,3,4])
        frames[filepath.name].columns = ['Wavenumber', '%Transmittance']
    except FileNotFoundError:
        pass
```

Visualização dos dados crus

A função `plot_ftir` permite visualizar os dados como estão. Alguns dos espectros estão invertidos, pois foram medidos na escala de absorbância.

```
[3]: def plot_ftir(key):
      fig = frames[key].plot(
          x = 'Wavenumber',
          y = '%Transmittance',
          kind='line'
      )
      fig.update_layout(xaxis_range = [4000,500])
      return fig

      interact(plot_ftir,
              key = list(frames.keys())
              )
```

```
interactive(children=(Dropdown(description='key', options=('Grafite-p1.csv',
→'Grafite_expandido.csv', 'Grafite...
```

```
[3]: <function __main__.plot_ftir(key)>
```

A correção desses gráficos é feita aqui.

```
[4]: absorb = [
      'Grafite_expandido.csv',
      'Grafite-p1.csv',
      'Misto-p1.csv',
      'PAni-ATR-Absor-11-s4.csv',
      'Pani-p1.csv',
      'pu-p2.csv',
      ]
      for key in absorb:
          frames[key]['%Transmittance'] *= -1
```

Normalização

Os dados foram normalizados pois diferentes medições tiveram nível de sinal diferentes. Assim é possível visualizá-las lado a lado.

```
[5]: def normalize(x):
      return np.interp(x, [x.min(), x.max()], [0,1])

      for key, frame in frames.items():
          mask = frame['Wavenumber'] >= 500
          frame.loc[mask, '%Transmittance'] = normalize(frame.loc[mask, '%Transmittance'])
```

Construção dos Gráficos

Cada arquivo foi identificado por um nome para aparecer na legenda.

Cada conjunto de materiais foi agregado em um gráfico.

```
[6]: names = {
    'Grafite_natural.csv': 'Grafite<br>Natural',
    'Grafite_expandido.csv': 'Grafite<br>Expandido',
    'Grafite_nanoplaquetas.csv': 'GNPs',
    'Grafite-p1.csv': 'PU + 4%<br> GNPs',
    'Misto-p1.csv': 'PU + 2% GNPs<br> + 2% PAni',
    'Pani-p1.csv': 'PU + 4%<br> PAni',
    'Iso-PAni_quente.csv': 'Mistura líquida<br>Isocianato-PAni',
    'Poliol-PAni_quente.csv': 'Mistura líquida<br>Poliol-PAni',
    'Poliol.csv': 'Poliol<br>líquido',
    'Isocianato.csv': 'Isocianato<br>líquido',
    'PAni-ATR-Absor-11-s4.csv': 'PAni',
    'pu-p2.csv': 'PU Puro',
}

[7]: fig = go.Figure()
for k, (key, frame) in enumerate([
    ('Grafite_natural.csv', frames['Grafite_natural.csv']),
    ('Grafite_expandido.csv', frames['Grafite_expandido.csv']),
    ('Grafite_nanoplaquetas.csv', frames['Grafite_nanoplaquetas.csv']),
]):
    df = frame
    fig.add_trace(
        go.Scatter(
            x = df['Wavenumber'],
            y = df['%Transmittance'].apply(lambda x: x+k)/2,
            name = names[key],
            visible = True
        )
    )
fig.update_layout(
    xaxis_range = [4000, 500],
    yaxis_range = [-0.2, 1.5],
    xaxis_title_text = 'Número de onda (1/cm)',
    yaxis_title_text = 'Transmitância (u.a.)',
    yaxis = dict(tickvals = [], zeroline = False),
    font_size = 18,
    legend = {
        'traceorder': 'reversed'
    },
    width = 800,
    height = 600,
```

```
margin = {
    't': 60,
    'b': 40,
    'r': 40,
    'l': 40,
    'pad': 3,
}
)
fig.add_vline(x = 1633, line_dash = 'dot')
fig.add_annotation(
    yref = 'paper',
    x = 1633,
    y = 1,
    yanchor = 'bottom',
    text = 'C-0<br>estiramento',
    showarrow = False,
)
fig.add_annotation(
    yref = 'paper',
    x = 1633,
    y = 0.05,
    bgcolor = 'white',
    yanchor = 'top',
    text = '1633',
    showarrow = False,
)
fig.add_vline(x = 3373, line_dash = 'dot')
fig.add_annotation(
    yref = 'paper',
    x=3373,
    y=1,
    yanchor = 'bottom',
    text = '0-H<br>estiramento',
    showarrow = False,
)
fig.add_annotation(
    yref = 'paper',
    x = 3373,
    y = 0.05,
    bgcolor = 'white',
    yanchor = 'top',
    text = '3373',
    showarrow = False,
)
fig
```

```

[15]: fig = go.Figure()
for k,(key, frame) in enumerate([
    ('PAni-ATR-Absor-11-s4.csv',frames['PAni-ATR-Absor-11-s4.csv']),
    ('Iso-PAni_quente.csv',frames['Iso-PAni_quente.csv']),
    ('Isocianato.csv',frames['Isocianato.csv'])
]):
    df = frame
    fig.add_trace(
        go.Scatter(
            x = df['Wavenumber'],
            y = df['%Transmittance'].apply(lambda x: x+k)/2,
            name = names[key],
            visible = True
        )
    )
fig.update_layout(
    xaxis_range = [4000, 500],
    yaxis_range = [-0.2, 1.5],
    xaxis_title_text = 'Número de onda (1/cm)',
    yaxis_title_text = 'Transmitância (u.a.)',
    yaxis = dict(
        tickvals = [],
        zeroline = False
    ),
    font_size = 20,
    legend = {'traceorder': 'reversed'},
    width = 800,
    height = 600,
    margin = {
        't': 60,
        'b': 40,
        'r': 40,
        'l': 40,
        'pad': 3,
    }
)
fig.add_vline(x = 2248, line_dash = 'dot')
fig.add_annotation(
    yref = 'paper',
    x = 2248,
    y = 1,
    align = 'center',
    yanchor = 'bottom',
    text = 'N=C=O<br>estiramento',
    showarrow = False,
)
fig.add_annotation(

```



```

    yref = 'paper',
    x = 2248,
    y = 0.05,
    bgcolor = 'white',
    yanchor = 'top',
    text = '2248',
    showarrow = False,
)
fig

```

```

[8]: fig = go.Figure()
for k,(key, frame) in enumerate([
    ('PAni-ATR-Absor-11-s4.csv',frames['PAni-ATR-Absor-11-s4.csv']),
    ('Poliol-PAni_quente.csv',frames['Poliol-PAni_quente.csv']),
    ('Poliol.csv',frames['Poliol.csv'])
]):
    df = frame
    fig.add_trace(
        go.Scatter(
            x = df['Wavenumber'],
            y = df['%Transmitance'].apply(lambda x: x+k)/2,
            name = names[key],
            visible = True
        )
    )
fig.update_layout(
    xaxis_range = [4000, 500],
    yaxis_range = [-0.2, 1.5],
    xaxis_title_text = 'Número de onda (1/cm)',
    yaxis_title_text = 'Transmitância (u.a.)',
    yaxis = dict(
        tickvals = [],
        zeroline = False
    ),
    font_size = 20,
    legend = {'traceorder': 'reversed'},
    width = 800,
    height = 600,
    margin = {
        't': 60,
        'b': 40,
        'r': 40,
        'l': 40,
        'pad': 3,
    }
)
fig.add_vline(x = 2938, line_dash = 'dot')

```

```

fig.add_annotation(
    yref = 'paper',
    x = 2938,
    xshift = 40,
    y = 1,
    yanchor = 'bottom',
    align = 'left',
    text = 'C=0<br>estiramento',
    showarrow = False,
)
fig.add_vline(x = 2845, line_dash = 'dot')
fig.add_annotation(
    yref = 'paper',
    xshift = 30,
    x = 2938,
    y = 0.05,
    bgcolor = 'white',
    yanchor = 'top',
    text = '2938-2845',
    showarrow = False,
)
fig.add_vline(x = 3373, line_dash = 'dot')
fig.add_annotation(
    yref = 'paper',
    x = 3373,
    xshift = -40,
    y = 1,
    align = 'right',
    yanchor = 'bottom',
    text = '0-H<br>estiramento',
    showarrow = False,
)
fig.add_annotation(
    yref = 'paper',
    x = 3373,
    y = 0.05,
    bgcolor = 'white',
    yanchor = 'top',
    text = '3373',
    showarrow = False,
)
fig

```

```

[9]: fig = go.Figure()
for k,(key, frame) in enumerate([
    ('PAni-ATR-Absor-11-s4.csv', frames['PAni-ATR-Absor-11-s4.csv']),
    ('Isocianato.csv', frames['Isocianato.csv']),

```

```

('Grafite_nanoplaquetas.csv', frames['Grafite_nanoplaquetas.csv']),
]):
df = frame
fig.add_trace(
    go.Scatter(
        x = df['Wavenumber'],
        y = df['%Transmittance'].apply(lambda x: x+k)/2,
        name = names[key],
        visible = True
    )
)
fig.update_layout(
    xaxis_range = [4000, 500],
    yaxis_range = [-0.2, 1.6],
    xaxis_title_text = 'Número de onda (1/cm)',
    yaxis_title_text = 'Transmitância (u.a.)',
    yaxis = dict(
        tickvals = [],
        zeroline = False
    ),
    font_size = 20,
    legend = {'traceorder': 'reversed'},
    width = 800,
    height = 600,
    margin = {
        't':60,
        'b':40,
        'r':40,
        'l':40,
        'pad':3
    }
)
fig.add_vline(x = 2248, line_dash = 'dot')
fig.add_annotation(
    yref = 'paper',
    x=2248,
    y=1,
    yanchor = 'bottom',
    text = 'N=C=0<br>estiramento',
    showarrow = False,
)
fig.add_annotation(
    yref = 'paper',
    x = 2248,
    y = 0.05,
    bgcolor = 'white',
    yanchor = 'top',

```

```

    text = '2248',
    showarrow = False,
)
fig

```

```

[10]: fig = go.Figure()
for k,(key, frame) in enumerate([
    ('PAni-ATR-Absor-11-s4.csv',frames['PAni-ATR-Absor-11-s4.csv']),
    ('Pani-p1.csv',frames['Pani-p1.csv']),
    ('Misto-p1.csv',frames['Misto-p1.csv']),
    ('Grafite-p1.csv',frames['Grafite-p1.csv']),
    ('Grafite_nanoplaquetas.csv',frames['Grafite_nanoplaquetas.csv']),
]):
    df = frame
    fig.add_trace(
        go.Scatter(
            x = df['Wavenumber'],
            y = df['%Transmittance'].apply(lambda x: x+k)/2,
            name = names[key],
            visible = True
        )
    )
fig.update_layout(
    xaxis_range = [4000,500],
    yaxis_range = [-0.2,3],
    xaxis_title_text = 'Número de onda (1/cm)',
    yaxis_title_text = 'Transmitância (u.a.)',
    yaxis = dict(tickvals = [], zeroline = False),
    font_size = 20,
    legend={'traceorder': 'reversed'},
    width = 1100,
    height = 800,
    margin = {
        't':60,
        'b':40,
        'r':40,
        'l':40,
        'pad':3
    }
)
fig

```

```

[11]: def add_vibration_annotation(fig, text, position):
    if type(position) == int:
        fig.add_vline(x = position, line_dash = 'dot')
        fig.add_annotation(
            yref = 'paper',

```

```

        x=position,
        y=1,
        yanchor = 'bottom',
        text=text,
        showarrow = False,
    )
    fig.add_annotation(
        yref = 'paper',
        x=position,
        y=0.055,
        bgcolor = 'white',
        yanchor = 'top',
        text=str(position),
        showarrow = False,
    )
    elif type(position) == list:
        fig.add_vline(x = position[0], line_dash = 'dot')
        fig.add_annotation(
            yref = 'paper',
            x=(position[1]+position[0])/2,
            y=1,
            yanchor = 'bottom',
            text=text,
            showarrow = False,
        )
        fig.add_vline(x = position[1], line_dash = 'dot')
        fig.add_annotation(
            yref = 'paper',
            x=(position[1]+position[0])/2,
            y=0.05,
            bgcolor = 'white',
            yanchor = 'top',
            text=str(position[1])+'-'+str(position[0]),
            showarrow = False,
        )
    )
    return fig

```

```

[12]: fig = go.Figure()
for k,(key, frame) in enumerate([
    ('Poliol.csv',frames['Poliol.csv']),
    ('pu-p2.csv',frames['pu-p2.csv']),
    ('Isocianato.csv',frames['Isocianato.csv']),
]):
    df = frame
    fig.add_trace(
        go.Scatter(
            x = df['Wavenumber'],

```

```

        y = df['%Transmittance'].apply(lambda x: x+k)/2,
        name = names[key],
        visible = True
    )
)
fig.update_layout(
    xaxis_range = [4000, 500],
    yaxis_range = [-0.25, 1.5],
    xaxis_title_text = 'Número de onda (1/cm)',
    yaxis_title_text = 'Transmitância (u.a.)',
    #title_text = 'Espectros de Infra-vermelho',
    yaxis = dict(tickvals = [], zeroline = False),
    font_size = 18,
    legend={'traceorder':'reversed'},
    width = 1100,
    height = 800,
    margin = {
        't':120,
        'b':40,
        'r':40,
        'l':40,
        'pad':3
    }
)
fig = add_vibration_annotation(fig, 'N=C=O<br>estiramento', 2248)
fig = add_vibration_annotation(fig, 'O-H<br>estiramento', 3373)
fig = add_vibration_annotation(fig, 'C-N<br>estiramento', 1108)
fig = add_vibration_annotation(fig, 'C-O<br>estiramento', 1722)
fig = add_vibration_annotation(fig, 'H-C-H<br>estiramento<br>simétrico_
→e<br>antissimétrico', [2857,2925])
fig

```

[]:

Visualização de Resultados de Corrente durante Ensaio Tribológico

Bibliotecas utilizadas

Utilizou-se as bibliotecas Plotly para construir os gráficos, Pandas e Numpy para manipular os dados, e outras bibliotecas auxiliares para abrir os arquivos e gerar visualizações interativas.

```
[1]: import plotly.express as px
import plotly.graph_objects as go
from plotly.subplots import make_subplots
from ipywidgets import interact, widgets
import pandas as pd
pd.options.plotting.backend = "plotly"
import numpy as np
from os import listdir
from os.path import isfile, join

from pathlib import Path
```

Abertura dos arquivos

Há três tipos de arquivos: cond_XXX.csv, preload_XXX.csv, test_XXX.csv. Os dois primeiros são, respectivamente, o ensaio no tribômetro e a aplicação da pré-carga no tribômetro. O terceiro são os dados de corrente elétrica com aplicação de 3V com o potenciostato.

```
[2]: p = Path('src/Tribocond')
```

```
[3]: filenames = [f for f in listdir(p) if isfile(join(p,f))]
```

```
[4]: dfs = {}
for filename in filenames:
    if filename[:4] == 'test':
        df = pd.read_csv(
            p / filename,
            header = 4,
            names = ['T', 'i']
        ).dropna()
        df['T'] = df['T'].apply(float)
        df['i'] = df['i'].apply(float)
    else:
        df = pd.read_csv(
            p / filename,
            header = 17,
            skiprows = [21],
            dtype = np.float64
        )
    dfs[filename] = df
```

```
[5]: interact(
      lambda key: dfs[key].plot(
          x = 'T',
          y = dfs[key].columns[len(dfs[key].columns)-1]
      ),
      key = list(dfs.keys())
  )
```

```
interactive(children=(Dropdown(description='key', options=('cond_001.csv',
↳'cond_002.csv', 'cond_003.csv', 'co...
```

```
[5]: <function __main__.<lambda>(key)>
```

União dos dados do tribômetro

Os dados de pre-carga e ensaios são unidos em um único

```
[6]: for filename in [f for f in filenames if f[:4] == 'prel']:
      other = 'cond_' + filename[-7:-4] + '.csv'
      dfs[other]['T'] = dfs[other]['T'] + dfs[filename]['T'].max() + 0.001
      dfs['tribo_' + filename[-7:-4] + '.csv'] = dfs[filename].append(dfs[other],
↳ignore_index = True)
```

União dos dados tribômetro-potenciostato

É aplicada uma correção nos tempos do potenciostato, para sincronizar os dois arquivos. O tempo zero é definido como o início do ensaio tribológico (movimento recíproco).

```
[7]: corr ={
      'test_001.csv':0,
      'test_002.csv':1,
      'test_003.csv':0.4,
      'test_004.csv':4,
      'test_005.csv':2.45,
      'test_006.csv':1.17,
      'test_007.csv':1.26,
  }
tribos = dict()
for file in [f for f in list(dfs.keys()) if f[:4] == 'trib']:
    df = dfs[file]
    t_zero = df[df['Fz'] < -8.05]['T'].values[0]
    df['T'] = df['T'] - t_zero
    tribos[file] = df
conds = dict()
for file in [f for f in list(dfs.keys()) if f[:4] == 'test']:
    df = dfs[file]
    df['T'] = df['T'] - 25 - corr[file]
    conds[file] = df
```



```
[8]: join = dict()
for filename in [f for f in filenames if f[:4] == 'test']:
    other = 'tribo_' + filename[-7:-4] + '.csv'
    joined = conds[filename].set_index('T').join(tribos[other].set_index('T'))
    join[filename] = joined.reset_index()
```

Visualização dos resultados

Um gráfico de todo o tempo do experimento é plotado. Foram adicionadas anotações para melhor visualizar as etapas e consequências na corrente elétrica.

```
[9]: def plot_tribocond(df_c, df_f):
    fig = go.Figure()
    fig.add_trace(
        go.Scattergl(
            x = df_f['T'],
            y = df_f['COF'],
            name = 'μ (-)',
            mode = 'lines',
            yaxis = 'y1'
        )
    )
    fig.add_trace(
        go.Scattergl(
            x = df_c['T'],
            y = df_c['i'],
            name = 'i (μA)',
            mode = 'lines',
            yaxis = 'y2'
        )
    )
    fig.add_trace(
        go.Scattergl(
            x = df_f['T'],
            y = df_f['Fz'],
            name = '$F_N \\\text{trm}{(N)}$',
            mode = 'lines',
            yaxis = 'y3'
        )
    )
    fig.add_trace(
        go.Scattergl(
            x = df_f['T'],
            y = df_f['Fx'],
            name = '$F_X \\\text{trm}{(N)}$',
            mode = 'lines',
            yaxis = 'y4'
        )
    )
```

```

    )
)
fig.update_layout(
    font_size = 16,
    xaxis_range = [df_c['T'].min(), df_c['T'].max()],
    template = 'plotly',
    xaxis_title_text = 'Tempo (s)',
    legend = dict(
        xanchor = 'left',
        yanchor = 'bottom',
        x=0.12,
        y=0.03,
        font_size = 14,
    ),
    margin = dict(
        t = 50,
        b = 50,
        l = 50,
        r = 50,
        pad = 5
    ),
    height = 600,
    width = 1000,
)
fig.update_layout(
    xaxis = dict(
        domain = [0.1, .9]
    ),
    yaxis = dict(
        range = [0,0.8],
        dtick = 0.8/4,
        title_text = 'Coeficiente de Atrito Cinético (-)',
        title_font_color = '#636EFA',
        tickfont_color = '#636EFA',
    ),
    yaxis2 = dict(
        title = 'Corrente Elétrica (µA)',
        range = [-0.05,0.05],
        dtick = 0.1/4,
        title_font_color = '#EF553B',
        tickfont_color = '#EF553B',
        anchor = 'free',
        overlaying = 'y',
        side = 'left',
        position = 0,
    ),
    yaxis3 = dict(

```

```

    range = [0, -12],
    dtick = 12 / 4,
    title = 'Força Normal (N)',
    title_font_color = '#00CC96',
    tickfont_color = '#00CC96',
    anchor = 'x',
    overlaying = 'y',
    side = 'right',
    position = 1,
),
yaxis4 = dict(
    range = [-20, 4],
    dtick = 24 / 4,
    tick0 = -20,
    title = 'Força de Atrito (N)',
    title_font_color = '#AB63FA',
    tickfont_color = '#AB63FA',
    anchor = 'free',
    overlaying = 'y',
    side = 'right',
    position = 1,
    zeroline = False,
)
)
return fig

```

```

[10]: key2 = {
    'test_001.csv': 'tribo_001.csv',
    'test_002.csv': 'tribo_002.csv',
    'test_003.csv': 'tribo_003.csv',
    'test_004.csv': 'tribo_004.csv',
    'test_005.csv': 'tribo_005.csv',
    'test_006.csv': 'tribo_006.csv',
    'test_007.csv': 'tribo_007.csv',
}

```

```

[11]: interact(
    lambda key: plot_tribocond(
        conds[key],
        tribos[key2[key]]
    ),
    key = list(conds.keys())
)

```

```

interactive(children=(Dropdown(description='key', options=('test_001.csv',
↳ 'test_002.csv', 'test_003.csv', 'te...

```

```

[11]: <function __main__.<lambda>(key)>

```

```
[12]: fig = plot_tribocond(conds['test_003.csv'], tribos['tribo_003.csv'])
fig.add_annotation(
    ax = -18,
    ay = -0.020,
    x = -24.3,
    y = 0,
    axref = 'x',
    ayref = 'y2',
    xref = 'x',
    yref = 'y2',
    text = 'Antes do toque'
)
fig.add_annotation(
    ax = -18,
    ay = 0.025,
    x = -23.59,
    y = 0.0226,
    axref = 'x',
    ayref = 'y2',
    xref = 'x',
    yref = 'y2',
    text = 'Toque'
)
fig.add_annotation(
    ax = -8,
    ay = -0.013,
    x = -11.78,
    y = 0.0035,
    axref = 'x',
    ayref = 'y2',
    xref = 'x',
    yref = 'y2',
    text = 'Estático'
)
fig.add_annotation(
    ax = 10,
    ay = -0.013,
    x = 0,
    y = 0.0035,
    axref = 'x',
    ayref = 'y2',
    xref = 'x',
    yref = 'y2',
    text = 'Início do movimento recíproco'
)
fig.add_annotation(
    ax = 30,
```

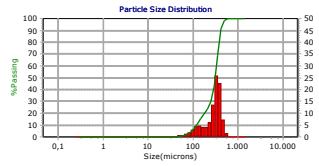
```
ay = -0.013,  
x = 34.4,  
y = 0,  
axref = 'x',  
ayref = 'y2',  
xref = 'x',  
yref = 'y2',  
text = 'Afastamento'  
)
```

APÊNDICE D – RELATÓRIOS DE GRANULOMETRIA DE DIFRAÇÃO LASER

Para referência futura, foram reunidos aqui os relatórios das análises de difração de laser das partículas. Os relatórios são referentes a amostras de, respectivamente: grafite expandido, nanoplaquetas de grafite, PAni moída em gral e pistilo, PAni moída em moinho de bolas, durante 8 horas com esferas de diâmetro 8 mm, e PAni moída em moinho de bolas, durante 16 horas, sendo 8 h com esferas de diâmetro 8 mm e 8 h com esferas de diâmetro 3 mm.

-Tabular Data -

Size(um)	%Chan	%Pass	Size(um)	%Chan	%Pass
1408	0,00	100,00	3,27	0,00	0,00
1184	0,00	100,00	2,750	0,00	0,00
995,6	0,00	100,00	2,312	0,00	0,00
837,2	0,00	100,00	1,945	0,00	0,00
704,0	0,00	100,00	1,635	0,00	0,00
592,0	1,47	100,00	1,375	0,00	0,00
497,8	7,26	98,53	1,156	0,00	0,00
418,6	22,60	91,27	0,972	0,00	0,00
352,0	25,58	68,67	0,818	0,00	0,00
296,0	13,51	43,09	0,688	0,00	0,00
248,9	6,10	29,58	0,578	0,00	0,00
209,3	3,96	23,48	0,486	0,00	0,00
176,0	3,95	19,52	0,409	0,00	0,00
148,0	4,48	15,57	0,344	0,00	0,00
124,5	4,22	11,09	0,2890	0,00	0,00
104,7	2,99	6,87			
88,00	1,78	3,88			
74,00	1,03	2,10			
62,23	0,64	1,07			
52,33	0,43	0,43			
44,00	0,00	0,00			
37,00	0,00	0,00			
31,11	0,00	0,00			
26,16	0,00	0,00			
22,00	0,00	0,00			
18,50	0,00	0,00			
15,56	0,00	0,00			
13,08	0,00	0,00			
11,00	0,00	0,00			
9,25	0,00	0,00			
7,78	0,00	0,00			
6,54	0,00	0,00			
5,50	0,00	0,00			
4,62	0,00	0,00			
3,89	0,00	0,00			



- Measurement Info -

Title	
- Particle Size Analysis -	
Identifiers	
EG1000	
-	
Database Record	4
Run Number	1 of 1
Date	28/08/2020
Time	13:35
Acquired Date	28/08/2020
Acquired Time	13:35
Serial Number	S5934
Calculated Data	
Above Residual	0
Below Residual	0
Loading Factor	0,0065
Transmission	0,999
RMS Residual	1,276%
User Defined Calculations	
Name	Value
Recalculation Status	
DB-Meas	: Original :

-SOP Info-

EG(*)	
Timing	
Setzero Time	10 (sec)
Run Time	10 (sec)
Number of Runs	1
Analysis	
EG	
Refractive Index	N/A
Transparency	Reflect
Shape	Irregular
AIR	
Refractive Index	1.00
Options:	
Filter	Enabled
Analysis Gain	Default(2)
Analysis Mode	S3000/3500
Perspective	
Progression	Standard
Distribution	Volume
Upper Edge(um)	1408
Lower Edge(um)	0,243
Residuals	Disabled

Summary	
Data	Value
MV(um):	291,2
MN(um):	107,0
MA(um):	229,1
CS:	2,62E-02
SD:	120,7
Mz:	284,9
σ:	113,4
Ski:	-0,28747
Kg:	0,983

Percentiles	
%TileSize(um)	
10,00	119,3
20,00	180,0
30,00	250,8
40,00	287,3
50,00	311,8
60,00	333,1
70,00	355,2
80,00	380,2
90,00	413,5
95,00	444,7

Peaks Summary		
Dia(um)	Vol	%Width
328,4	84,4	153,6
109	15,6	56,72

FLEX
11.1.0.4

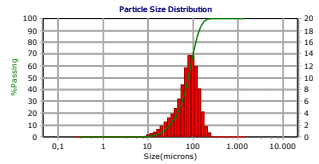
- Notes -

Sample System (Dry)	
Feeder Type	Turbotrac
Rate	10

28/08/2020 15:59

-Tabular Data -

Size(um)	%Chan	%Pass	Size(um)	%Chan	%Pass
1408	0,00	100,00	3,27	0,00	0,00
1184	0,00	100,00	2,750	0,00	0,00
995,6	0,00	100,00	2,312	0,00	0,00
837,2	0,00	100,00	1,945	0,00	0,00
704,0	0,00	100,00	1,635	0,00	0,00
592,0	0,00	100,00	1,375	0,00	0,00
497,8	0,00	100,00	1,156	0,00	0,00
418,6	0,00	100,00	0,972	0,00	0,00
352,0	0,00	100,00	0,818	0,00	0,00
296,0	0,00	100,00	0,688	0,00	0,00
248,9	0,63	100,00	0,578	0,00	0,00
209,3	1,74	99,37	0,486	0,00	0,00
176,0	4,28	97,63	0,409	0,00	0,00
148,0	8,16	93,35	0,344	0,00	0,00
124,5	11,83	85,19	0,2890	0,00	0,00
104,7	13,74	73,36			
88,00	13,69	59,62			
74,00	11,69	45,93			
62,23	8,84	34,24			
52,33	6,38	25,40			
44,00	4,79	19,02			
37,00	3,85	14,23			
31,11	3,16	10,38			
26,16	2,48	7,22			
22,00	1,79	4,74			
18,50	1,21	2,95			
15,56	0,80	1,74			
13,08	0,55	0,94			
11,00	0,39	0,39			
9,25	0,00	0,00			
7,78	0,00	0,00			
6,54	0,00	0,00			
5,50	0,00	0,00			
4,62	0,00	0,00			
3,89	0,00	0,00			



- Measurement Info -

Title	
- Particle Size Analysis -	
Identifiers	
NPG1000_2h	
-	
Database Record	5
Run Number	1 of 1
Date	28/08/2020
Time	13:39
Acquired Date	28/08/2020
Acquired Time	13:39
Serial Number	S5934
Calculated Data	
Above Residual	0
Below Residual	0
Loading Factor	0,0080
Transmission	0,997
RMS Residual	0,911%
User Defined Calculations	
Name	Value
Recalculation Status	
DB-Meas :: Original :	

-SOP Info-

EG(*)	
Timing	
Setzero Time	10 (sec)
Run Time	10 (sec)
Number of Runs	1
Analysis	
EG	
Refractive Index	N/A
Transparency	Reflect
Shape	Irregular
AIR	
Refractive Index	1.00
Options:	
Filter	Enabled
Analysis Gain	Default(2)
Analysis Mode	S3000/3500
Perspective	
Progression	Standard
Distribution	Volume
Upper Edge(um)	1408
Lower Edge(um)	0,243
Residuals	Disabled

Summary	
Data	Value
MV(um):	81,97
MN(um):	22,59
MA(um):	58,13
CS:	1,03E-01
SD:	41,24
Mz:	79,95
σ:	40,87
Ski:	0,1185
Kg:	0,992

Percentiles	
%Tile	Size(um)
10,00	30,52
20,00	45,35
30,00	57,64
40,00	68,10
50,00	78,05
60,00	88,42
70,00	100,2
80,00	114,7
90,00	136,4
95,00	156,1

Peaks Summary		
Dia(um)	Vol	%Width
78,05	100	82,48

FLEX
11.1.0.4

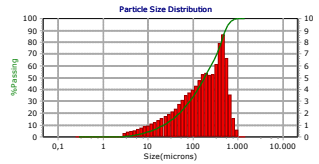
- Notes -

Sample System (Dry)	
Feeder Type	Turbotrac
Rate	10

28/08/2020 16:00

-Tabular Data -

Size(um)	%Chan	%Pass	Size(um)	%Chan	%Pass
1408	0,00	100,00	3,27	0,31	0,31
1184	0,00	100,00	2,750	0,00	0,00
995,6	0,56	100,00	2,312	0,00	0,00
837,2	1,52	99,44	1,945	0,00	0,00
704,0	3,57	97,92	1,635	0,00	0,00
592,0	6,61	94,35	1,375	0,00	0,00
497,8	8,62	87,74	1,156	0,00	0,00
418,6	7,89	79,12	0,972	0,00	0,00
352,0	6,13	71,23	0,818	0,00	0,00
296,0	5,26	65,10	0,688	0,00	0,00
248,9	5,22	59,84	0,578	0,00	0,00
209,3	5,39	54,62	0,486	0,00	0,00
176,0	5,24	49,23	0,409	0,00	0,00
148,0	4,75	43,99	0,344	0,00	0,00
124,5	4,27	39,24	0,2890	0,00	0,00
104,7	3,94	34,97			
88,00	3,72	31,03			
74,00	3,46	27,31			
62,23	3,11	23,85			
52,33	2,72	20,74			
44,00	2,37	18,02			
37,00	2,09	15,65			
31,11	1,87	13,56			
26,16	1,69	11,69			
22,00	1,52	10,00			
18,50	1,36	8,48			
15,56	1,21	7,12			
13,08	1,07	5,91			
11,00	0,94	4,84			
9,25	0,84	3,90			
7,78	0,74	3,06			
6,54	0,64	2,32			
5,50	0,54	1,68			
4,62	0,45	1,14			
3,89	0,38	0,69			



- Measurement Info -

Title	
- Particle Size Analysis -	
Identifiers	
pani1	
-	
Database Record	2
Run Number	1 of 1
Date	28/08/2020
Time	15:54
Acquired Date	28/08/2020
Acquired Time	13:05
Serial Number	S5934
Calculated Data	
Above Residual	0
Below Residual	0
Loading Factor	0,0550
Transmission	0,972
RMS Residual	0,442%
User Defined Calculations	
Name	Value
Recalculation Status	
DB-Meas :: : Recalculated	

-SOP Info-

PANI1(*)	
Timing	
Setzero Time	10 (sec)
Run Time	10 (sec)
Number of Runs	1
Analysis	
Pani1	
Refractive Index	N/A
Transparency	Absorb
Shape	Spherical
AIR	
Refractive Index	1.00
Options:	
Filter	Enabled
Analysis Gain	Default(2)
Analysis Mode	S3000/3500
Perspective	
Progression	Standard
Distribution	Volume
Upper Edge(um)	1408
Lower Edge(um)	0,243
Residuals	Disabled

Summary	
Data	Value
MV(um):	237,2
MN(um):	5,10
MA(um):	52,26
CS:	1,15E-01
SD:	211,5
Mz:	226,5
σ:	196,0
Ski:	0,379
Kg:	0,767

Percentiles	
%Tile	Size(um)
10,00	22,00
20,00	50,04
30,00	83,97
40,00	128,2
50,00	180,5
60,00	250,3
70,00	341,1
80,00	426,0
90,00	524,5
95,00	606,8

Peaks Summary		
Dia(um)	Vol	%Width
180,5	100	423

FLEX
11.1.0.4

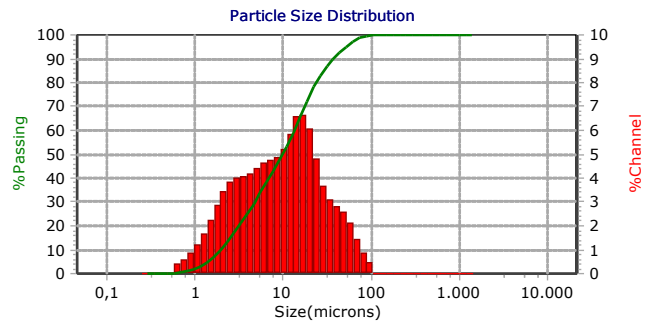
- Notes -

Sample System (Dry)	
Feeder Type	Turbotrac
Rate	10

28/08/2020 15:54

-Tabular Data -

Size(um)	%Chan	%Pass	Size(um)	%Chan	%Pass
1408	0,00	100,00	3,27	4,00	20,92
1184	0,00	100,00	2,750	3,84	16,92
995,6	0,00	100,00	2,312	3,43	13,08
837,2	0,00	100,00	1,945	2,84	9,65
704,0	0,00	100,00	1,635	2,21	6,81
592,0	0,00	100,00	1,375	1,64	4,60
497,8	0,00	100,00	1,156	1,18	2,96
418,6	0,00	100,00	0,972	0,83	1,78
352,0	0,00	100,00	0,818	0,57	0,95
296,0	0,00	100,00	0,688	0,38	0,38
248,9	0,00	100,00	0,578	0,00	0,00
209,3	0,00	100,00	0,486	0,00	0,00
176,0	0,00	100,00	0,409	0,00	0,00
148,0	0,00	100,00	0,344	0,00	0,00
124,5	0,00	100,00	0,2890	0,00	0,00
104,7	0,48	100,00			
88,00	0,85	99,52			
74,00	1,45	98,67			
62,23	2,12	97,22			
52,33	2,58	95,10			
44,00	2,80	92,52			
37,00	3,07	89,72			
31,11	3,68	86,65			
26,16	4,78	82,97			
22,00	6,06	78,19			
18,50	6,65	72,13			
15,56	6,60	65,48			
13,08	5,85	58,88			
11,00	5,19	53,03			
9,25	4,87	47,84			
7,78	4,77	42,97			
6,54	4,65	38,20			
5,50	4,41	33,55			
4,62	4,17	29,14			
3,89	4,05	24,97			



- Measurement Info -

Title	
- Particle Size Analysis -	
Identifiers	
pani_8h_gde	
-	
Database Record	1
Run Number	1 of 1
Date	28/09/2023
Time	22:41
Acquired Date	28/09/2023
Acquired Time	22:41
Serial Number	S5934
Calculated Data	
Above Residual	0
Below Residual	0
Loading Factor	0,0019
Transmission	0,993
RMS Residual	0,638%
User Defined Calculations	
Name	Value
Recalculation Status	
Live-Meas :: Original :	

-SOP Info-

PANI(*)	
Timing	
Setzero Time	10 (sec)
Run Time	10 (sec)
Number of Runs	1
Analysis	
PANI	
Refractive Index	N/A
Transparency	Absorb
Shape	Spherical
AIR	
Refractive Index	1.00
Options:	
Filter	Enabled
Analysis Gain	Default(2)
Analysis Mode	S3000/3500
Perspective	
Progression	Standard
Distribution	Volume
Upper Edge(um)	1408
Lower Edge(um)	0,243
Residuals	Disabled

Summary	
Data	Value
MV(um):	15,45
MN(um):	1,253
MA(um):	5,00
CS:	1,201
SD:	12,36
Mz:	13,32
σ:	13,84
Ski:	0,535
Kg:	1,285

Percentiles	
%Tile	Size(um)
10,00	1,982
20,00	3,14
30,00	4,79
40,00	6,99
50,00	9,96
60,00	13,49
70,00	17,49
80,00	23,38
90,00	37,64
95,00	51,97

Peaks Summary		
Dia(um)	Vol%	Width
9,96	100	24,71

FLEX
11.1.0.4

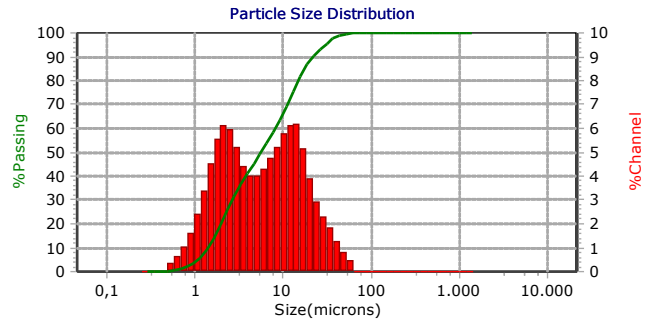
28/09/2023 22:41

- Notes -

Sample System (Dry)	
Feeder Type	Turbotrac
Rate	10

-Tabular Data -

Size(um)	%Chan	%Pass	Size(um)	%Chan	%Pass
1408	0,00	100,00	3,27	5,20	36,77
1184	0,00	100,00	2,750	5,95	31,57
995,6	0,00	100,00	2,312	6,13	25,62
837,2	0,00	100,00	1,945	5,57	19,49
704,0	0,00	100,00	1,635	4,54	13,92
592,0	0,00	100,00	1,375	3,39	9,38
497,8	0,00	100,00	1,156	2,38	5,99
418,6	0,00	100,00	0,972	1,60	3,61
352,0	0,00	100,00	0,818	1,04	2,01
296,0	0,00	100,00	0,688	0,63	0,97
248,9	0,00	100,00	0,578	0,34	0,34
209,3	0,00	100,00	0,486	0,00	0,00
176,0	0,00	100,00	0,409	0,00	0,00
148,0	0,00	100,00	0,344	0,00	0,00
124,5	0,00	100,00	0,2890	0,00	0,00
104,7	0,00	100,00			
88,00	0,00	100,00			
74,00	0,00	100,00			
62,23	0,45	100,00			
52,33	0,78	99,55			
44,00	1,28	98,77			
37,00	1,81	97,49			
31,11	2,29	95,68			
26,16	2,90	93,39			
22,00	3,87	90,49			
18,50	5,16	86,62			
15,56	6,16	81,46			
13,08	6,14	75,30			
11,00	5,80	69,16			
9,25	5,21	63,36			
7,78	4,72	58,15			
6,54	4,29	53,43			
5,50	3,98	49,14			
4,62	3,98	45,16			
3,89	4,41	41,18			



- Measurement Info -

Title	
- Particle Size Analysis -	
Identifiers	
pani_8h_peq_2	
-	
Database Record	3
Run Number	1 of 1
Date	28/09/2023
Time	22:48
Acquired Date	28/09/2023
Acquired Time	22:48
Serial Number	S5934
Calculated Data	
Above Residual	0
Below Residual	0
Loading Factor	0,0018
Transmission	0,991
RMS Residual	0,701%
User Defined Calculations	
Name	Value
Recalculation Status	
Live-Meas :: Original :	

-SOP Info-

PANI(*)	
Timing	
Setzero Time	10 (sec)
Run Time	10 (sec)
Number of Runs	1
Analysis	
PANI	
Refractive Index	N/A
Transparency	Absorb
Shape	Spherical
AIR	
Refractive Index	1.00
Options:	
Filter	Enabled
Analysis Gain	Default(2)
Analysis Mode	S3000/3500
Perspective	
Progression	Standard
Distribution	Volume
Upper Edge(um)	1408
Lower Edge(um)	0,243
Residuals	Disabled

Summary	
Data	Value
MV(um)	9,22
MN(um)	1,107
MA(um)	3,32
CS:	1,808
SD:	7,55
Mz:	8,10
σ:	8,07
Ski:	0,576
Kg:	1,086

Percentiles	
%Tile	Size(um)
10,00	1,412
20,00	1,974
30,00	2,623
40,00	3,70
50,00	5,70
60,00	8,29
70,00	11,27
80,00	14,91
90,00	21,47
95,00	29,44

Peaks Summary		
Dia(um)	Vol	%Width
11,46	58,8	16,28
2,008	41,2	1,835

FLEX
11.1.0.4

- Notes -

Sample System (Dry)	
Feeder Type	Turbotrac
Rate	10

28/09/2023 22:49