

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS  
CURSO DE BACHARELADO EM FÍSICA

Yan Araujo Santos da Campo

**ELASTÔMEROS E CAOS: COMPORTAMENTO ELETROSTÁTICO,  
NÃO LINEARIDADE E PREVISÃO DE FALHA POR FADIGA**

Santa Maria, RS  
2022

**Yan Araujo Santos da Campo**

**ELASTÔMEROS E CAOS: COMPORTAMENTO ELETROSTÁTICO, NÃO  
LINEARIDADE E PREVISÃO DE FALHA POR FADIGA**

Trabalho Final de Graduação apresentado ao  
Curso de Bacharelado em Física da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS),  
como requisito parcial para obtenção do grau  
de **Bacharel em Física**. Defesa realizada por  
videoconferência.

ORIENTADOR: Prof. Thiago Augusto de Lima Burgo

Santa Maria, RS  
2022

**Yan Araujo Santos da Campo**

**ELASTÔMEROS E CAOS: COMPORTAMENTO ELETROSTÁTICO, NÃO  
LINEARIDADE E PREVISÃO DE FALHA POR FADIGA**

Trabalho Final de Graduação apresentado ao  
Curso de Bacharelado em Física da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS),  
como requisito parcial para obtenção do grau de  
**Bacharel em Física.**

**Aprovado em 18 de fevereiro de 2022:**

---

**Thiago Augusto de Lima Burgo, Dr. (UFSM) (videoconferência)**  
(Presidente/Orientador)

---

**Mateus Henrique Köhler, Dr. (UFSM) (videoconferência)**

---

**Hans Rogerio Zimmermann, Dr. (UFSM) (videoconferência)**

Santa Maria, RS  
2022

## **DEDICATÓRIA**

*Dedico este trabalho à minha mãe Mariza Santos e ao meu tio Sérgio Santos, que me apoaram em todas as decisões que me trouxeram até aqui.*

## **AGRADECIMENTOS**

*Agradeço à minha família, amigos de vida, amigos de laboratório e à todos que contribuíram para que este trabalho fosse concretizado. Agradeço também, especialmente, ao meu orientador Thiago Burgo pela confiança, cobrança e paciência, à Universidade Federal de Santa Maria, ao CNPq, CAPES e FAPESP, que subsidiaram os projetos onde este trabalho se insere. Por fim, agradeço aos colaboradores do NAFA, Bruno Della Flora e Adolfo Berni, que contribuíram tanto na confecção dos equipamentos utilizados quanto com ideias para melhorar e otimizar muitos elementos deste trabalho.*

## **RESUMO**

### **ELASTÔMEROS E CAOS: COMPORTAMENTO ELETROSTÁTICO, NÃO LINEARIDADE E PREVISÃO DE FALHA POR FADIGA**

**AUTOR:** Yan Araujo Santos da Campo

**ORIENTADOR:** Thiago Augusto de Lima Burgo

Borrachas são conhecidas por sua alta elasticidade e capacidade de restauração. Além disso, modificações químicas podem ser feitas para aumentar sua resistência à degradação, por exemplo, promovendo maior durabilidade e vida útil. Descobertas recentes sobre acoplamento eletromecânico em borrachas evidenciaram o processo de eletrização periódica em fase com o estiramento da borracha (SANTOS et al., 2018). Ainda, mudanças químicas e topológicas foram observadas nas superfícies fraturadas, em relação às amostras virgens. Neste trabalho, os potenciais eletrostáticos do látex natural e borracha de silicone foram monitorados usando um eletrodo de Kelvin, durante longos períodos, até a ruptura das amostras. Em ambos os materiais, o potencial eletrostático segue um padrão quase senoidal até o início da formação das fraturas. Após isso, ocorre uma duplicação da onda, seguindo um padrão peculiar à medida em que a fratura se propaga, até a falha completa. Ainda, neste trabalho, o comportamento eletrostático dos elastômeros foi tratado como um reflexo da dinâmica não linear de seu sistema de partículas, possibilitando uma abordagem segundo a teoria do caos.

**Palavras-chave:** Teoria do caos. Elastômeros. Acoplamento Eletromecânico. Atrator.

## **ABSTRACT**

### **ELASTOMERS AND CHAOS: A STUDY ABOUT THE CORRELATION BETWEEN ELECTROSTATIC POTENTIAL AND FATIGUE FAILURE**

**AUTHOR:** Yan Araujo Santos da Campo  
**ADVISOR:** Thiago Augusto de Lima Burgo

Rubbers are known for their high elasticity and restorative capacity. In addition, chemical modifications can be made for greater resistance to degradation, promoting greater durability and lifetime. Recent discoveries about electromechanical coupling in rubbers shown periodic electrification in phase with the stretching of the rubber (SANTOS et al., 2018). Also, chemical and topological changes were observed in the fractured surfaces, in comparison to the pristine samples. In this work, the electrostatic potentials of natural latex and silicone rubber were monitored using a Kelvin probe, for several times, until the rupture of the samples. In both materials, the electrostatic potential follows a quasi-sinusoidal pattern until fracture formation begins. After that, a duplication of the wave occurs, with a peculiar pattern that follows the crack propagates, until complete failure. Also, in this work, the electrostatic behavior of elastomers was treated as a reflection of the nonlinear dynamics of their particle system, allowing an approach according to chaos theory.

**Keywords:** Chaos Theory. Elastomers. Eletromechanical coupling. Attractor.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Gráfico ilustrativo do comportamento de polímeros frágeis (curva A), polímeros plásticos (curva B) e polímeros elastoméricos (curva C) .....	3
Figura 3.2 – Representação do (a) comportamento elástico conforme o grau de cristalinidade, em função da temperatura; e (b) conforme o grau de entrelaçamento ..	4
Figura 3.3 – Cadeias de borracha natural (a) não-vulcanizadas e (b) vulcanizadas; e representação esquemática de moléculas elastoméricas (a) isentas de tensão e (b) após aplicação de tensão .....	5
Figura 3.4 – Mecanismo de oxidação da borracha de látex natural .....	5
Figura 3.5 – Estruturas comuns de silicone do grupo metil .....	6
Figura 3.6 – Estrutura química de uma típica borracha de silicone .....	7
Figura 3.7 – Representação esquemática de um eletrodo capacitivo de placas paralelas ..	8
Figura 3.8 – Representações esquemáticas de um (a) eletrodo capacitivo de vibração perpendicular e (b) de vibração paralela .....	11
Figura 3.9 – Circuito típico, baseado no método de Zisman, de implementação do eletrodo de Kelvin .....	12
Figura 3.10 – Representação dos (a) quadros de análise e (b) aplicação do DIC à uma amostra virtual .....	22
Figura 4.1 – Representação do (a) aparato experimental usado para testes de estiramento periódico e (b) descrição esquemática da montagem e disposição das amostras .....	24
Figura 4.2 – Representação esquemática do aparato de medição do potencial elestrostático ao longo da amostra nos testes de estiramento contínuo .....	26
Figura 4.3 – Aparato experimental para captura óptica durante o estiramento do elastômero, para determinação do gradiente de deformação do material .....	26
Figura 5.1 – Gradientes de deformação obtidos utilizando o método de correlação de imagem digital (DIC) para látex natural e borracha de silicone (a,c) antes e (b,d) após 15 mm de estiramento .....	38

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 3.1 – Gráficos representativos de posição angular por tempo dos pêndulos (a) não amortecido e (c) amortecido, e seus respectivos retratos de fase em (b) e (d)	15
Gráfico 3.2 – Gráficos do tipo teia de aranha para (a) $r = 2,5$ e (b) $r = 3,5$ , ambos sob mesma condição inicial .....	16
Gráfico 3.3 – Gráficos ilustrativos do (a) diagrama de bifurcação e (b) expoente de Lyapunov, em função de $r$ , do mapa logístico .....	17
Gráfico 3.4 – Comportamentos de $x$ , $y$ e $z$ ao longo do tempo de simulação .....	19
Gráfico 3.5 – Retrato de fase no plano tridimensional da evolução temporal da trajetória do sistema de Lorenz .....	20
Gráfico 3.6 – Retrato de fase do sistema de Lorenz, representado em pontos .....	21
Gráfico 4.1 – Gráfico da função (a) $V(t)$ vs. $t$ e (b) $V(t + \Delta t)$ vs. $V(t)$ .....	25
Gráfico 5.1 – Gráficos representativas do potencial eletrostático de (a) látex natural e (d) borracha de silicone em regime de fadiga em 1Hz. Os gráficos inseridos em (a) e (d) representam o aumento na região inicial, enquanto (b) e (e) são os aumentos nas regiões próximas à ruptura do látex e do silicone, respectivamente. Registros ópticos do (c) látex e (f) silicone ao longo do experimento são mostradas junto aos respectivos potenciais eletrostáticos .....	28
Gráfico 5.2 – Gráficos representativas do potencial eletrostático de (a) látex natural e (d) borracha de silicone em regime de fadiga em 2Hz. Os gráficos inseridos em (a) e (d) representam o aumento na região inicial, enquanto (b) e (e) são os aumentos nas regiões próximas à ruptura do látex e do silicone, respectivamente. Registros ópticos do (c) látex e (f) silicone ao longo do experimento são mostradas junto aos respectivos potenciais eletrostáticos .....	29
Gráfico 5.3 – Gráficos de (a, c, e, g) potencial eletrostático por tempo de látex natural durante ciclos de estiramento-relaxação em 1Hz e (b, d, f, h) os retratos de fase .....	31
Gráfico 5.4 – Gráficos de (a, c, e, g) potencial eletrostático por tempo de borracha de silicone durante ciclos de estiramento-relaxação em 1Hz e (b, d, f, h) os retratos de fase .....	32
Gráfico 5.5 – Gráficos de (a, c, e, g) potencial eletrostático por tempo de látex natural durante ciclos de estiramento-relaxação em 2Hz e (b, d, f, h) os retratos de fase .....	34
Gráfico 5.6 – Gráficos de (a, c, e, g) potencial eletrostático por tempo de borracha de silicone durante ciclos de estiramento-relaxação em 2Hz e (b, d, f, h) os retratos de fase .....	35
Gráfico 5.7 – Mapas de potencial eletrostático de (a) látex natural e (c) borracha e seus respectivos gráficos de linha em função das posições inicial, central e final das amostras (gráficos b e d). A média do potencial eletrostático em ambas as superfícies é mostrada em (e) e (f) potencial na superfície na primeira e na ultima posição das amostras .....	36

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>NR</i>	<i>Natural Rubber</i> (Borracha natural)
<i>UV</i>	Ultravioleta
<i>MHS</i>	Movimento Harmônico Simples
<i>RMS</i>	Root Mean Square (raiz quadrada do valor quadrático médio)
<i>RH</i>	Relative Humidity (umidade relativa)
<i>NAFA</i>	Núcleo de Automação e Processos de Fabricação
<i>CNC</i>	Computer Numerical Controller (controle numérico computadorizado)
<i>DIC</i>	Digital Image Correlation (correlação de imagens digitais)
<i>OH<sup>-</sup></i>	Hidroxila
<i>ESVM</i>	Electrostatic Voltmeters (voltímetro eletrostático)
<i>KPFM</i>	Kelvin Probe Force Microscopy (microscópio de força Kelvin)

## LISTA DE SÍMBOLOS

$Si$	Silício
$H$	Hidrogênio
$C$	Carbono; capacidade
$Q$	Carga elétrica
$V$	Potencial elétrico
$D$	Distância total
$D_0$	Distância inicial
$D_{RMS}$	Valor eficaz da amplitude de oscilação
$D(t)$	Distância em função do tempo
$A$	Amplitude; área
$t$	Tempo
$t_0$	Tempo inicial
$d$	Distância; derivada total
$\partial$	Derivada parcial
$r$	Distância entre um ponto e a origem do sistema de coordenadas; constante multiplicativa
$r(t)$	Distância entre um ponto e a origem do sistema de coordenadas, em função do tempo
$r_0$	Distância inicial entre um ponto e a origem do sistema de coordenadas.
$T$	Autofunção de $r(t)$
$f$	Função arbitrária
$F$	Força
$m$	Massa
$a$	Aceleração
$\rightarrow$	Símbolo de vetor
$k$	Constante elástica
$\omega$	Frequência angular
$\Delta$	Variação

$y$	Posição no eixo $y$
$y_0$	Posição inicial em $y$
$y_{osc}$	Comprimeto de uma oscilação no eixo $y$
$y_{RMS}$	Valor eficaz de $y_{osc}$
$x_0$	Posição inicial no eixo $x$
$n, N, m, i, j$	Variáveis inteiras de iteração
$\alpha$	Constante presente em soluções de equações diferenciais
$\beta$	Constante presente em soluções de equações diferenciais; no sistema de Lorenz é uma constante de proporcionalidade
$\Gamma$	Espaço euclidiano
$u$	Variável que guarda uma coleção de medidas
$i$	Corrente elétrica
$\epsilon_0$	Constante de permissividade elétrica no vácuo
$\epsilon$	Constante de permissividade elétrica relativa
$X$	Trajetória
$\cdot$	Derivada temporal
$'$	Derivada espacial
$\theta$	Ângulo
$\theta_0$	Ângulo inicial
$\psi_0$	Ângulo de fase
$\lambda(x_0)$	Exponente de Lyapunov
$\sigma$	Número de Prandtl
$\rho$	Número de Rayleigh
$\sin \omega t$	Função seno aplicada ao argumento $\omega t$
$\cos \omega t$	Função cosseno aplicada ao argumento $\omega t$

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>2</b>
2.1	OBJETIVO GERAL.....	2
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	2
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>3</b>
3.1	PROPRIEDADES MECÂNICAS E FÍSICO-QUÍMICAS DAS BORRACHAS DE LÁTEX NATURAL E SILICONE.....	3
3.1.1	Características gerais dos elastômeros.....	3
3.1.2	Borrachas de látex natural .....	5
3.1.3	Borrachas de silicone .....	6
3.2	MÉTODO DE KELVIN .....	7
3.3	TEORIA DO CAOS E ATRATORES .....	12
3.3.1	Definição Geral .....	12
3.3.2	Atratores de pêndulos .....	14
3.3.3	A ocorrência do caos .....	16
3.3.4	O atrator de Lorenz.....	18
3.3.5	CORRELAÇÃO DE IMAGENS DIGITAIS .....	21
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>23</b>
4.1	CONDIÇÕES AMBIENTAIS E PREPARO DAS AMOSTRAS .....	23
4.2	MONITORAMENTO DO POTENCIAL ELETROSTÁTICO EM ELASTÔMEROS DURANTE TESTES DE FADIGA.....	23
4.3	CONSTRUÇÃO DO RETRATO DE FASE DO SISTEMA .....	24
4.4	MAPAS DE POTENCIAL ELETROSTÁTICO EM AMOSTRAS CONTINUAMENTE ESTIRADAS .....	25
4.5	DETERMINAÇÃO DO GRADIENTE DE DEFORMAÇÃO MECÂNICA POR DIC	26
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>27</b>
5.1	MEDIDAS DE POTENCIAL ELETROSTÁTICO DURANTE TESTES DE FADIGA	27
5.2	MAPAS E PERFÍS DE POTENCIAL ELETROSTÁTICO AO LONGO DA SUPERFÍCIE.....	35
5.3	ANÁLISES DO GRADIENTE DE DEFORMAÇÃO DAS BORRACHAS UTILIZANDO DIC .....	37
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>39</b>
6.1	CONCLUSÕES ESPECÍFICAS .....	39
6.1.1	Monitoramento do potencial eletrostático da amostra de borracha até sua ruptura.....	39
6.1.2	Mapeamento do potencial eletrostático ao longo da amostra de borracha em diferentes graus de estiramento .....	39
6.1.3	Determinação do gradiente de deformação das amostras em diferentes graus de estiramento .....	39
6.2	CONCLUSÃO GERAL .....	40
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>41</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Materiais elastoméricos são amplamente utilizados em diversas áreas da indústria, especialmente por conta de suas propriedades mecânicas, como resistência ao desgaste, alta capacidade de deformação e isolamento de vibração (TOBAJAS et al., 2020; MARKL; LACKNER, 2020). Apesar de sua deformabilidade característica e sua excelente eficiência em restaurar-se às suas dimensões iniciais, elastômeros não estão imunes aos efeitos do desgaste e, consequentemente, à falhas quando estão submetidos a esforços mecânicos. De acordo com Mars e Fatemi (2002), componentes derivados de borrachas sujeitos a cargas mecânicas variáveis no tempo, muitas vezes, falham devido à nucleação e crescimento de defeitos e fraturas. Corriqueiramente, borrachas estão sujeitas a esforços e/ou deformações periódicas até a falha e ruptura.

Sob a ação de cargas mecânicas cíclicas, a falha por fadiga acontece facilmente, gerando potenciais riscos a equipamentos e, consequentemente a operadores. Desse modo, a previsão eficaz do tempo de vida de materiais elastoméricos em processos de fadiga é de grande importância para manutenção preventiva e substituição de peças de borracha, além do prolongamento da vida útil das mesmas (ZHANG et al., 2018).

De fato, inúmeros métodos experimentais de previsão propostos na literatura são baseados na observação óptica do material ou no limite de resistência a tração do mesmo, sob regimes de fadiga. Ainda, aprendizagem de máquina (ML - do inglês *machine learning*) é uma ferramenta computacional que tem sido frequentemente usada para verificar e comprovar métodos de previsão de falhas de fadiga em borrachas sob amplitudes constantes de estiramento (LIU; SHI; CHEN, 2020).

Um efeito importante observado recentemente em borrachas é a eletrização ao longo de ciclos de estiramento. Borrachas acumulam carga eletrostática, apresentando sinais de potencial eletrostático com padrões sinusoidais em fase com a amplitude de estiramento. Ainda, é observado que o surgimento de falhas no material contribui diretamente no comportamento eletrostático ??.

Desse modo, este trabalho busca realizar medições de potencial eletrostático em elastômeros periodicamente estirados, a fim de investigar possíveis relações entre as propriedades físico-químicas destes materiais e a transdução mecânica para elétrica, fornecendo assim mecanismos para detecção e prevenção de falhas por fadiga.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como principal objetivo investigar a eletrização de elastômeros periodicamente estirados, até o rompimento, a fim de verificar se, e como, é possível estabelecer correlações entre o comportamento eletrostático e a falha por fadiga.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Monitorar o potencial eletrostático da amostra de borracha até sua ruptura;
2. Mapear o potencial eletrostático ao longo da amostra de borracha em diferentes graus de estiramento;
3. Determinar o gradiente de deformação das amostras em diferentes graus de estiramento.

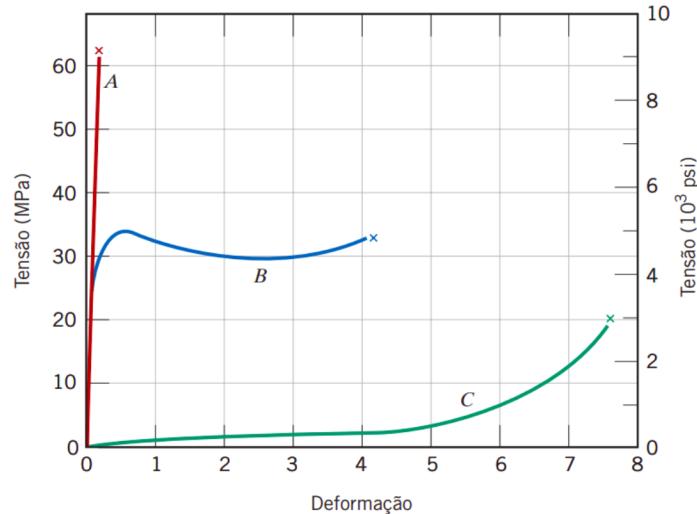
### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 PROPRIEDADES MECÂNICAS E FÍSICO-QUÍMICAS DAS BORRACHAS DE LÁTEX NATURAL E SILICONE

##### 3.1.1 Características gerais dos elastômeros

De acordo com Callister e Rethwisch (2016), uma das propriedades mais importantes dos elastômeros é a capacidade de serem altamente deformados e então retornarem elasticamente, como uma mola, à sua forma original. Esta singular característica é resultado de ligações cruzadas no polímero, o que proporciona alto poder de regeneração das cadeias, retornando à sua conformação original sem deformação. A figura 3.1 representa as características de tensão-deformação típicas de um elastômero natural, em relação a outros polímeros.

Figura 3.1 – Gráfico ilustrativo do comportamento de polímeros frágeis (curva A), polímeros plásticos (curva B) e polímeros elastoméricos (curva C)



Fonte: Recortado de Callister e Rethwisch (2016).

Para que um polímero seja compreendido como elastomérico, os seguintes critérios devem ser atendidos:

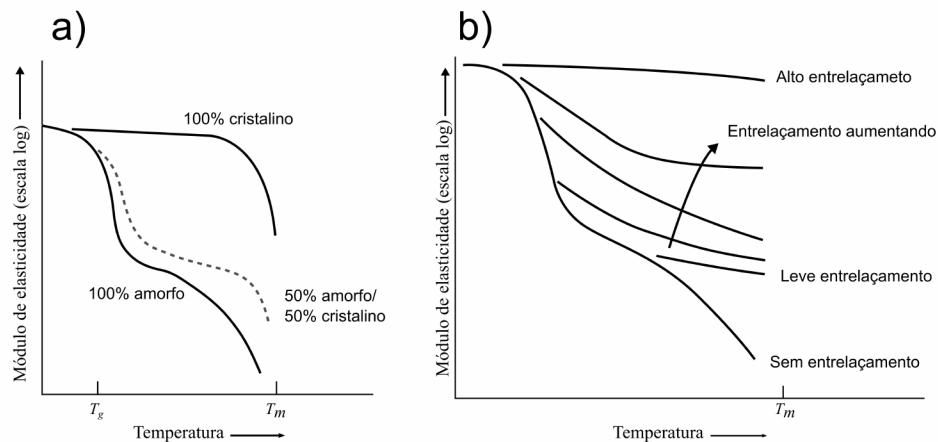
1. Difícil cristalização. Elastômeros são amorfos, com cadeias moleculares naturalmente empilhadas, desordenadas e dobradas quando isentos de qualquer carga mecânica;
2. Deve haver relativa liberdade de rotação das ligações para que as cadeias torcidas possam responder imediatamente à aplicação de uma tensão;
3. O surgimento de deformação viscoelástica deve ser retardado, para que o material

apresente deformações puramente elásticas, havendo então restrição dos movimentos das cadeias, umas em relação às outras por ligações cruzadas. As ligações atuam como ponto de ancoragem entre cada cadeia impedindo o deslizamento das mesmas, como ocorre nas falhas em planos preferenciais em sólidos cristalinos. Um dos processos mais comuns para promoção de ligações cruzadas é a vulcanização. Este processo proporciona ligações entre cadeias através de átomos de enxofre, por exemplo, criando pontes (do inglês *crosslinks*) que retardam o envelhecimento da borracha e aumentam sua resistência mecânica;

4. Deve estar acima da sua temperatura de transição vítrea. A temperatura mais baixa em que o comportamento é semelhante ao de uma borracha, para muitos elastômeros comuns, é entre 50 °C e –90 °C. Abaixo da temperatura mínima os elastômeros tornam-se frágeis, oferecendo menos resistência à aplicações de tensões e, acima da temperatura máxima, se tornam mais viscosos, escoando permanentemente.

Uma importante propriedade estrutural que pode influenciar no comportamento mecânico dos polímeros elastoméricos é a ligação cruzada de moléculas lineares adjacentes para produzir uma estrutura mais rígida e resistente a tensões (SHACKELFORD, 2016). A Figura 3.2 ilustra o efeito da cristalização e do entrelaçamento das cadeias dos elastômeros, no geral.

Figura 3.2 – Representação do (a) comportamento elástico conforme o grau de cristalinidade, em função da temperatura; e (b) conforme o grau de entrelaçamento



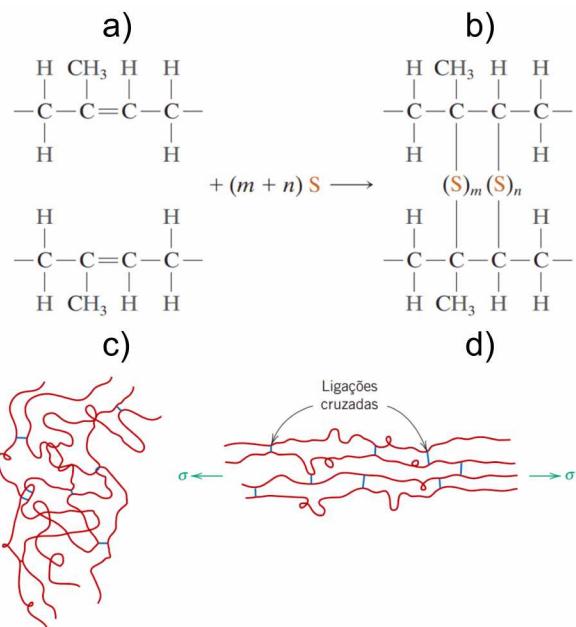
Fonte: Adaptado de Shackelford (2016).

De acordo com van Vlack (1984), o processo mais comum para obtenção de ligações cruzadas em elastômeros é a vulcanização, o que pode ser observado na figura 3.3. Este processo é realizado através de uma reação química irreversível, realizada a temperaturas elevadas, onde compostos à base de enxofre são adicionados à borracha aquecida.

A cristalização também pode ocorrer por meio do processo de envelhecimento. Este se dá pela exposição do elastômero ao ar ou outro meio oxidante, onde as ligações cruzadas são feitas através de átomos de oxigênio, como mostrado na figura 3.4.

De uma forma geral, a oxidação em borrachas é indesejada, já que a exposição à meios oxidantes durante longos períodos de tempo resulta na formação incontrolável de ligações cru-

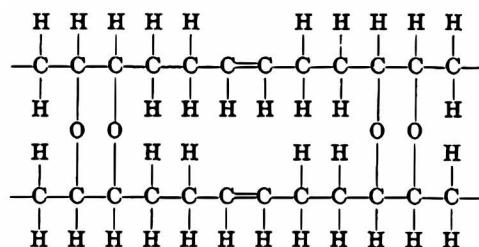
Figura 3.3 – Cadeias de borracha natural (a) não-vulcanizadas e (b) vulcanizadas; e representação esquemática de moléculas elastoméricas (a) isentas de tensão e (b) após aplicação de tensão



Fonte: Adaptado de Callister e Rethwisch (2016).

zadas através de átomos de oxigênio, até que o material perca suas propriedades elásticas.

Figura 3.4 – Mecanismo de oxidação da borracha de látex natural



Fonte: Adaptado de van Vlack (1984).

### **3.1.2 Borrachas de látex natural**

As principais aplicações de borrachas de látex natural (NR - do inglês *natural rubber*) são na indústria automotiva. Outras possíveis utilizações de NR são no controle de vibração mecânica, isolamento térmico e elétrico, fármacos, adesivos e revestimentos, impermeabilização direta ou como componente secundário (KURIAN; MATHEW, 2011; GUERRA et al., 2021; AZEVEDO et al., 2014).

Um dos parâmetros termodinâmicos mais importantes e que participa diretamente como

força motriz para a deformação elástica dos elastômeros é a entropia, que é a função de estado que representa o grau de liberdade de um sistema. Conforme um elastômero é esticado e suas cadeias ficam mais alinhadas, o sistema fica mais ordenado (diminuição da entropia). A partir dessa condição, a entropia aumenta se as cadeias retornam a seus estados originais, dobradas e torcidas (SUETHAO et al., 2021).

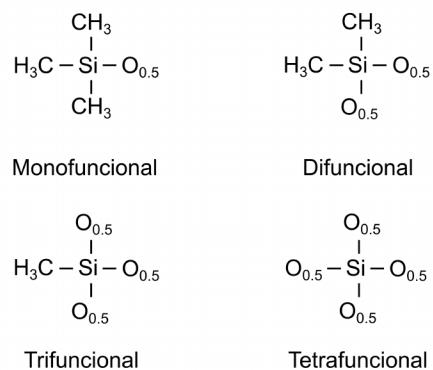
Relacionados à mudança no estado entrópico do sistema, dois efeitos macroscópicos podem ser identificados. Em primeiro lugar, quando esticado, um elastômero apresenta um aumento da temperatura; em segundo lugar, o módulo da elasticidade aumenta com o aumento da temperatura, o que é um comportamento contrário ao encontrado em outros tipos de materiais, como materiais cristalinos, por exemplo (WARFIELD; PETREE, 1965; le CAM, 2010).

Outro fenômeno também observado em trabalhos recentes é a variação no potencial eletrostático de elastômeros quando submetidos à deformação periódica. Segundo Burgo, Batista e Galembeck (2017), um tubo de borracha apresenta um padrão de variação em seu potencial eletrostático, enquanto é periodicamente estirado.

### 3.1.3 Borrachas de silicone

O termo silicone é utilizado para designar compostos, nos quais átomos de silício estão ligados por meio de átomos de oxigênio, onde cada silício contém um ou vários grupos orgânicos. Dois grupos industrialmente importantes são o metil e o fenil, sendo o metil o mais frequentemente usado (SHIT; SHAH, 2013). Algumas estruturas de silicone podem ser observadas na figura 3.5.

Figura 3.5 – Estruturas comuns de silicone do grupo metil



Fonte: Adaptado de Moretto, Schulze e Wagner (2000).

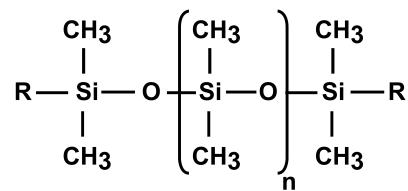
O silicone é um polímero organo-siloxano<sup>1</sup>. Devido à ligação Si-O da borracha de silicone e suas propriedades inorgânicas, a borracha de silicone é, no geral, superior a borrachas

---

<sup>1</sup>Organosiloxanos são compostos caracterizados pela ligação Si-O e capazes de criar uma interface entre a sílica inorgânica pura e compostos orgânicos (MUZAFAROV et al., 2017; ZALTARIOV; CAZACU, 2020).

orgânicas comuns em termos de resistência ao calor, abrasão, intempéries ambientais e ao ozônio, estabilidade química e isolamento elétrico. Dotada de características unicamente importantes, a borracha de silicone é amplamente utilizada para substituir produtos petroquímicos em vários setores como aeroespacial, automobilístico, indústria de munições e armamento, construção civil, indústria de eletroeletrônicos, médico e de alimentos (MORETTO; SCHULZE; WAGNER, 2000). A estrutura química de uma borracha de silicone comumente utilizada em tubos de transporte de fluidos pode ser observada na figura 3.6.

Figura 3.6 – Estrutura química de uma típica borracha de silicone



Fonte: Adaptado de Kashi et al. (2018).

Ainda em comparação com borrachas orgânicas, além de excelente elasticidade e ampla temperatura de trabalho, borrachas de silicone apresentam baixo nível de absorção de água, mesmo após longos períodos de submersão, podem resistir a óleos em altas temperaturas, alta resistividade elétrica ( $1\text{--}100 \text{ T}\Omega \text{ m}$ ) e melhor estabilidade quando exposto a radiação ultravioleta (UV) e descarga corona (KASHI et al., 2018).

### 3.2 MÉTODO DE KELVIN

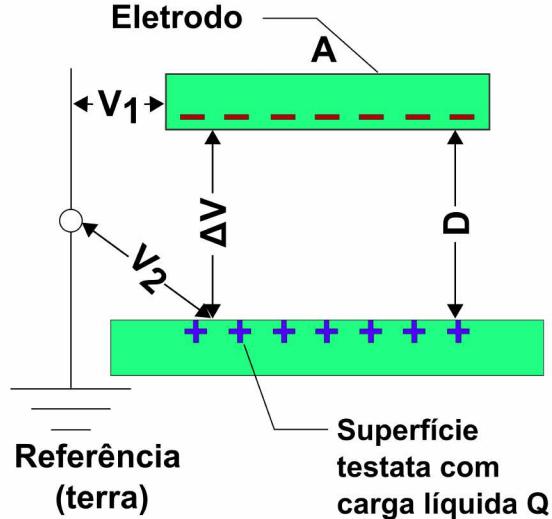
Um método comumente utilizado para medição do potencial eletrostático de uma superfície é o método do capacitor de vibração ou método de Kelvin. O princípio de operação de um eletrodo capacitivo básico é simples e conhecido desde 1898, quando foi proposto por Lord Kelvin (LORD KELVIN, 1898 apud NORAS, 2002). Neste, utiliza-se um sistema configurado como um capacitor de placas paralelas com um pequeno espaçamento entre as placas (NON-NENMACHER; O'BOYLE; WICKRAMASINGHE, 1991). A diferença de potencial ( $ddp$ ) pode ser obtida a partir de

$$\Delta V = \frac{Q}{C} \quad (3.1)$$

onde  $Q$  é a carga elétrica acumulada no capacitor,  $\Delta V$  é a ddp entre as placas e  $C$  é a capacidade gerada entre o eletrodo e a superfície abaixo dele a ser testada (NORAS, 2002).

A capacidade pode ser expressada em termos da geometria do sistema. Para um capa-

Figura 3.7 – Representação esquemática de um eletrodo capacitivo de placas paralelas



Fonte: Adaptado de Noras (2002).

citor de placas paralelas, a capacidade é dada por

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{D} \quad (3.2)$$

onde  $\epsilon$  é a permissividade elétrica do dielétrico entre os eletrodos (para o ar, por exemplo, seu valor é em torno de  $1,0006 \text{ Fm}^{-1}$ ),  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica do vácuo, cujo valor é de  $8,85 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ ,  $A$  é a área superficial e  $D$  é a distância entre o eletrodo e a superfície.

A figura 3.7 ilustra o mecanismo do método de Kelvin, onde  $\Delta V$  é a diferença de potencial entre  $V_2$  e  $V_1$ ,  $V_2$  é a diferença de potencial entre a superfície eletrizada e a referência em 0 V (terra) e  $V_1$  é a diferença de potencial entre o eletrodo de prova e a referência. Substituindo a equação 3.2 em 3.1 é possível determinar a carga superficial, de modo que

$$Q = \Delta V \frac{\epsilon \epsilon_0 A}{D}. \quad (3.3)$$

Há ainda dois métodos de construção de eletrodos capacitivos chamados de eletrodos capacitivos de vibração, como observado na figura 3.8. O primeiro dispositivo (figura 3.8a), introduzido por Zisman (1932), consiste no eletrodo vibrando na direção perpendicular à superfície. Já o segundo (figura 3.8b, proposto por Baumgärtner e Liess (1988)), consiste no eletrodo vibrando na direção paralela.

Retornando à figura 3.7, observa-se que, com a geometria conhecida e  $V_1$  conhecido, é possível descobrir o valor de  $V_2$ . Desta forma, qualquer alteração na distância entre os eletrodos durante um intervalo de tempo infinitesimal  $dt$  exigirá uma quantidade de carga elétrica  $dQ$  para ser entregue ou retirada do eletrodo, de modo que  $\Delta V$  permaneça constante.

Com isto e sabendo que a corrente elétrica  $i$  é dada por  $dQ/dt$ , onde  $dQ$  e  $dt$  são a carga

e o tempo infinitesimais, respectivamente, pode-se determinar o fluxo de carga entre a superfície e o eletrodo, de forma que

$$i(t) = V \epsilon \epsilon_0 A \frac{d}{dt} \left( \frac{1}{D(t)} \right). \quad (3.4)$$

A exemplo do modo de operação destes métodos, a seguir será demonstrado o funcionamento do método de vibração perpendicular, bem como suas equações.

No método de vibração perpendicular, o eletrodo realiza um movimento harmônico simples (mhs), com orientação perpendicular ao plano da superfície carregada. Desta forma, podemos usar a solução da equação de onda para encontrar a posição  $D$  e, assim, determinar o potencial elétrico no eletrodo.

Utilizando como exemplo a expressão para Lei de Hook, dada por

$$\vec{F} = m\vec{a} = -k\vec{r}, \quad (3.5)$$

podemos reescrevê-la totalmente em termos da posição dependente do tempo, como uma equação diferencial de segunda ordem. Deste modo,

$$m \frac{\partial^2 \vec{r}(t)}{\partial t^2} + k\vec{r}(t) = 0. \quad (3.6)$$

Assim, como  $r$  tem dependência exclusiva em  $t$ , tem-se que  $r(t) = T(t)$ , onde  $T$  é uma autofunção de  $r(t)$ . Dessa forma, pode-se escrever uma equação de autovalores para tentar encontrar uma solução para  $r(t)$ .

A equação característica para este problema tem a forma de  $\frac{\partial^2 T}{\partial t^2} + \omega^2 T = 0$ . Dentre as possíveis soluções desta equação, será escolhida convenientemente a que contém funções periódicas. Assim, no plano real, e não se tratando de uma onda defasada, a parte de  $\vec{r}$  com dependência temporal tem solução

$$r(t) = \alpha \cos \omega t + \beta \sin \omega t \quad (3.7)$$

(ARFKEN; WEBER; HARRIS, 2013), e a parte invariante no tempo tem solução trivial  $\vec{r} = \vec{r}_0$ , ou seja,

$$r_0 = \sqrt{x_0^2 + y_0^2}. \quad (3.8)$$

Assim, podemos obter uma expressão resolvida para um deslocamento inicial e para um deslocamento temporal, de forma que  $r = r_0 + r(t)$ .

Agora, alimentando esta expressão com as equações 3.7 e 3.8, obtém-se

$$r = r_0 + \alpha \cos \omega t + \beta \sin \omega t. \quad (3.9)$$

Como espera-se que no tempo  $t = 0$  s não haja deslocamento vertical eventual, e também poucos deslocamentos horizontais, a equação 3.9 pode ser reescrita como

$$r = y_0 + \beta \sin \omega t. \quad (3.10)$$

Para encontrar o coeficiente  $\beta$ , pode-se isolar o termo oscilatório e encontrar as expressões para seus máximos e mínimos.

Quando o argumento da função seno for  $m\pi$ , onde  $m = 0, 1, 2, \dots, n$ , seu resultado será 0 e  $y = y_0$ , ou seja, estará na posição média de oscilação. Já quando o argumento for  $m\pi$ , para  $m = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots, n$ , a função estará em seus máximos e mínimos, de forma que  $|y - y_0| = |\beta|$ . Com isso, pode-se afirmar que  $\beta$  será a metade da amplitude de oscilação.

Desta forma, a amplitude total de oscilação pode ser dada por  $y_{osc} = 2\beta$  e ainda é possível escrevê-la como sendo a amplitude eficaz de uma onda (RMS - do inglês *root mean square*). Observa-se isto fazendo

$$u_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N u_i^2}, \text{ assim}$$

$$y_{RMS} = \sqrt{(2\beta)^2}$$

$$y_{RMS} = 2\beta. \quad (3.11)$$

Juntando todas essas informações, obtém-se uma expressão para determinar a posição de um eletrodo capacitivo de vibração na direção perpendicular, dada por

$$D = D_0 + D_{RMS} \sin \omega t. \quad (3.12)$$

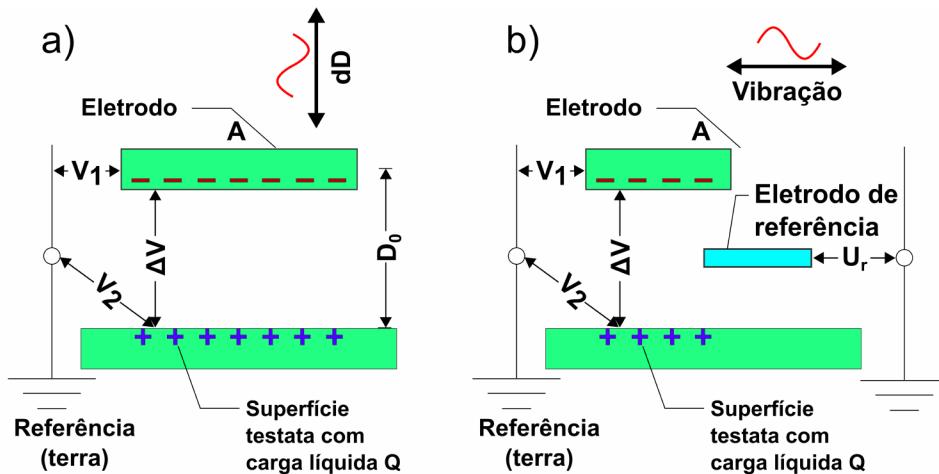
Retornando este resultado à equação 3.4, temos que

$$\begin{aligned} i(t) &= \Delta V \epsilon \epsilon_0 A \frac{d}{dt} (D_0 + D_{RMS} \sin \omega t)^{-1} \\ i(t) &= \Delta V \epsilon \epsilon_0 A \frac{D_{RMS} \omega \cos \omega t}{(D_0 + D_{RMS} \sin \omega t)^2}. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Os métodos de vibração utilizam uma forma de medição de potencial e/ou carga superficial chamado de método da nulidade (NORAS, 2002). Este método consiste na aplicação de uma tensão  $V_1$  ao eletrodo, que pode ser ajustada trazendo a diferença de potencial  $\Delta V$  para um valor desejado. Se  $V_1 = V_2$ ,  $\Delta V = 0$  V. Assim, não haverá fluxo de carga no eletrodo. Com estas informações e analisando a equação 3.13, observa-se que sempre que  $i = 0$  A durante o movimento do eletrodo, seu potencial será igual ao potencial da superfície carregada.

Segundo Lorenzett et al. (2021), o sinal de corrente é demodulado e usado para acionar

Figura 3.8 – Representações esquemáticas de um (a) eletrodo capacitivo de vibração perpendicular e (b) de vibração paralela



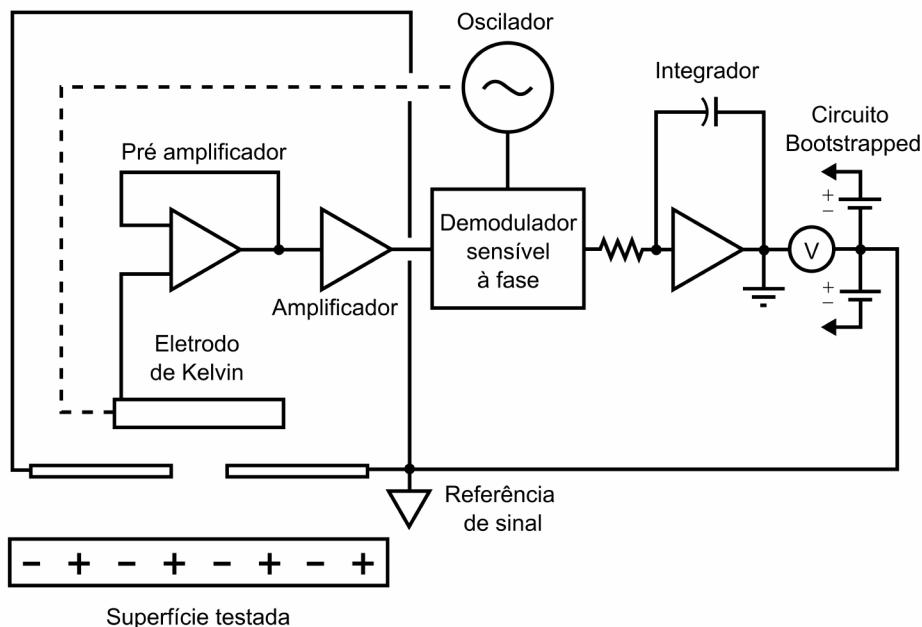
Fonte: Adaptado de Noras (2002).

a tensão de polarização de compensação que é aplicada ao eletrodo vibratório. Desta forma, a diferença de potencial entre os eletrodos é anulada e o potencial de superfície pode ser encontrado lendo o valor do potencial de compensação. A figura 3.9 apresenta um típico circuito de realimentação usado para acionar o eletrodo de Kelvin. O método de Zisman é usado em voltímetros eletrostáticos (ESVM - do inglês *electrostatic voltmeters*) contemporâneos e microscopia de força Kelvin (KPFM - do inglês *Kelvin probe force microscopy*). A diferença está na forma como a compensação da diferença de potencial é determinada: o princípio de operação ESVM se baseia na anulação da corrente  $i(t)$ , e no KPFM, a força que atua no eletrodo está sendo minimizada.

Ainda, as vantagens da técnica de medição de cargas ou potenciais superficiais utilizando o método de Kelvin estão na natureza sem contato, que preserva o estado da superfície testada. Adicionalmente, devido à compensação da diferença de potencial, o campo elétrico entre o conjunto do eletrodo e a superfície é anulado. Deste modo, a presença do instrumento não perturba a distribuição de carga superficial existente.

Ainda de acordo com Lorenzett et al. (2021), uma boa faixa de distância de operação do eletrodo de Kelvin é 2–15 mm.

Figura 3.9 – Circuito típico, baseado no método de Zisman, de implementação do eletrodo de Kelvin



Fonte: Adaptado de Lorenzett et al. (2021).

### 3.3 TEORIA DO CAOS E ATRATORES

#### 3.3.1 Definição Geral

A teoria do caos é um campo de estudo da matemática, com aplicações especialmente nas ciências naturais e ciências econômicas, dedicado a descrever sistemas dinâmicos caracterizados pela não linearidade e alta complexidade, de forma essencialmente determinística (LORENZ, 1993; LIZ; RUIZ-HERRERA, 2012; GERIG; HÜBLER, 2007; KELLERT, 1994).

O estudo do caos e sua ocorrência em sistemas dissipativos vêm se desenvolvendo ao longo dos anos, com diferentes abordagens e em diferentes problemas físicos, sejam eles periódicos, quase periódicos ou não periódicos, como previsão do tempo, convecção térmica bidimensional e sistemas turbulentos (FIEDLER-FERRARA; PRADO, 1994; FARANDA et al., 2017). Esses problemas não podem ser representados por sistemas convencionais de equações diferenciais lineares, portanto, soluções analíticas parciais e soluções numéricas complexas são alternativas muito úteis e, muitas vezes, únicas.

Mas, se o caos é essencialmente determinístico, por que a previsão do tempo é dada em termos de porcentagem? De acordo com Lorenz (1993), na prática, pode ser impossível livrar um sistema real de eventuais aleatoriedades ambientais e observar as consequências, mas muitas vezes elas podem ser previstas ou pode-se realizar aproximações razoáveis, possibilitando assim o uso da teoria.

Retornando às possibilidades de solução de problemas caóticos, como alternativa numérica existem os métodos de atratores. Um atrator pode ser um ponto ou um conjunto de pontos (uma órbita), para onde o sistema tende a evoluir. Em sistemas dinâmicos, cada ponto representa um estado do sistema (Ruelle, 2006). O conjunto que representa as possíveis trajetórias é chamado de retrato de fase e os pontos coincidentes nas trajetórias são chamados de nós de atração (BOYCE; DIPRIMA, 2017). Os estados de um sistema podem ser representadas por  $N$  equações

$$\dot{X}_i = F_i(X_1(t), X_2(t), X_3(t), \dots, X_N(t)), i = 1, \dots, N \quad (3.14)$$

(RUELLE, 1980), onde as funções  $F$  possuem primeira derivada parcial contínua.

Essas equações podem ser resolvidas numericamente, aplicando algumas transformações adequadas ao problema de interesse.

Uma vez que as derivadas parciais  $\frac{\partial F_i}{\partial X_j}$  são contínuas, que  $t_0$  e  $X_{1,0}, \dots, X_{N,0}$  são, respectivamente, um tempo qualquer e um ponto qualquer no espaço euclidiano  $\Gamma$ , a equação 3.14 possui solução única, tal que

$$X_i = f_i(X_{1,0}, \dots, X_{N,0}, t), i = 1, \dots, N, \quad (3.15)$$

válida ao longo de algum intervalo de tempo contendo  $t_0$ , e satisfazendo a condição

$$f_i(X_{1,0}, \dots, X_{N,0}) = X_{i,0}, i = 1, \dots, N. \quad (3.16)$$

Conhecendo a configuração do conjunto de equações não lineares de um sistema, pode ser proposto ainda um conjunto de soluções através de integração numérica. Os procedimentos para obtenção dessas soluções são propostos por Lorenz (1963) e Cvitanović (2017). Para resolver a equação 3.14 numericamente é necessário escolher um tempo inicial  $t_0$  e um incremento  $\Delta t$ , de forma que a solução inicial se torne

$$X_{i,n} = X_i(t_0 + n\Delta t). \quad (3.17)$$

Algumas aproximações auxiliares podem ser feitas, de forma que

$$X_{i(n+1)} = X_{i,n} + F_i(P_n)\Delta t, \quad (3.18)$$

$$X_{i(n+2)} = X_{i(n+1)} + F_i(P_{(n+1)})\Delta t, \quad (3.19)$$

onde  $P_n$  e  $P_{(n+1)}$  são pontos no espaço de fase do sistema, cujas coordenadas são, respectivamente,  $(X_{1,n}, \dots, X_{M,n})$  e  $(X_{1(n+1)}, \dots, X_{M(n+1)})$ .

O procedimento numérico mais simples para obter soluções aproximadas de 3.14 é o método da diferença progressiva, dado por  $X_{i,n+1} = X_{i(n+1)}$ .

No entanto, melhores aproximações podem ser obtidas através do método da diferença

central. Neste caso, a expressão se torna  $X_{i,n+1} = X_{i,n-1} + 2F_i(P_n)\Delta t$ .

Para melhorar ainda mais a precisão nas aproximações, pode ser utilizado o método de dupla aproximação. Neste caso, a expressão será dada por

$$X_{i,n+1} = X_{i,n} + \frac{1}{2}[F_i(P_n) + F_i(P_{(n+1)})]\Delta t. \quad (3.20)$$

Na expressão 3.20,  $\Delta t$  é o incremento de tempo extraído da derivada temporal de  $X_i$  no tempo  $t_0 + (n + \frac{1}{2})\Delta t$ . Substituindo as expressões 3.18 e 3.19 em 3.20, obtém-se

$$X_{i,n+1} = \frac{1}{2}(X_{i,n} + X_{i(n+2)}). \quad (3.21)$$

Para elucidar o conceito de atratores em sistemas dinâmicos clássicos da física, serão resolvidos a seguir dois exemplos.

### 3.3.2 Atratores de pêndulos

Ao longo da história, o pêndulo foi, e ainda é, um dos objetos de estudo da física mais explorados (MATTHEWS; GAULD; STINNER, 2004). Muitas das vezes, as primeiras observações científicas do pêndulo são atribuídas à Galileo Galilei, se desenvolvendo até hoje, seja canonicamente ou através de situações análogas, contribuindo especialmente para análises e soluções de sistemas dinâmicos periódicos (BAKER; BLACKBURN, 2005).

No exemplo aqui abordado será feito um comparativo entre os pêndulos simples e amortecido.

Da segunda lei de Newton, a equação diferencial que representa o movimento do pêndulo é dada por

$$ml \frac{d^2\theta}{dt^2} = -mg \sin \theta, \quad (3.22)$$

onde  $\theta$  é o deslocamento angular do pêndulo em relação ao eixo vertical,  $g$  é a aceleração da gravidade,  $t$  é o tempo e  $l$  é o comprimento do fio que suspende o corpo de massa  $m$ . A equação 3.22 pode ser simplificada, se assumirmos que a amplitude de oscilação é extremamente pequena. Sob essa condição, assumimos que  $\sin \theta \approx \theta$ , linearizando a equação. Assim, a equação pode ser reescrita como

$$\frac{d^2\theta}{dt^2} + \frac{g}{l}\theta = 0,$$

cuja solução pode ser escrita como

$$\theta = \theta_0 \cos(\omega t + \phi_0), \quad (3.23)$$

onde  $\theta_0$  é a amplitude da oscilação,  $\omega = \sqrt{g/l}$  é a frequência angular e  $\phi_0$  é o ângulo de fase

inicial (condição inicial).

Para o caso em que há uma força de amortecimento, isto é, uma força constante que haje atenuando o movimento do pêndulo, a equação diferencial do movimento será

$$\frac{d^2\theta}{dt^2} + 2\gamma \frac{d\theta}{dt} + \frac{g}{l}\theta = 0$$

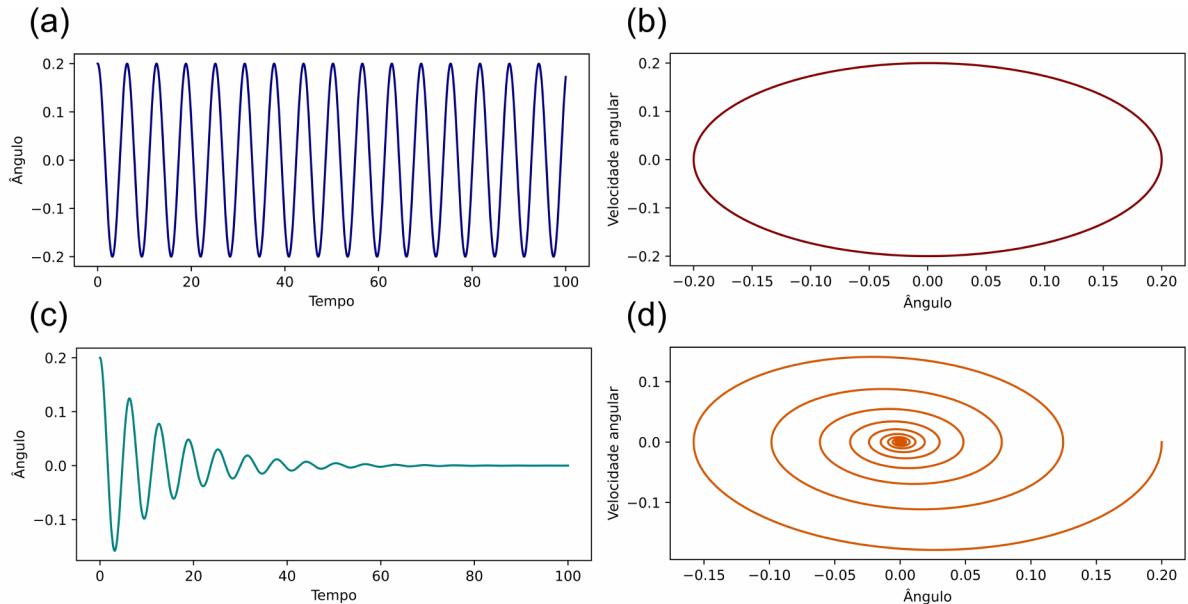
e terá solução

$$\theta = \theta_0 e^{-\gamma t} \cos(\omega + \phi_0), \quad (3.24)$$

dado que  $\gamma = \beta/2m$  e  $\omega = \sqrt{1 - (\beta/2m\omega_0)^2}$ , onde  $\beta$  e  $\omega_0$  são a constante de amortecimento e frequência angular para oscilações não amortecidas, respectivamente.

Com estas informações é possível simular o comportamento de ambos os cenários. A figura 3.1 apresenta os gráficos do pêndulo não amortecido e amortecido e seus respectivos retratos de fase.

Gráfico 3.1 – Gráficos representativos de posição angular por tempo dos pêndulos (a) não amortecido e (c) amortecido, e seus respectivos retratos de fase em (b) e (d)



Fonte: Acervo pessoal. Programa de simulação disponível em Campo (2021).

Os gráficos 3.1a,c evidenciam a influência do amortecimento em sistemas periódicos. No primeiro, a amplitude do movimento permanece a mesma independente do tempo, ao contrário do caso amortecido. A previsão do comportamento é clara nestes dois sistemas particulares.. Porém, em sistemas dinâmicos complexos e não linearizáveis, tentar prever o comportamento analiticamente pode ser uma tarefa difícil.

Uma alternativa interessante é a análise dos retratos de fase dos sistemas. Os gráficos 3.1b,d apresentam as todas as trajetórias simuladas do pêndulo. Em outras palavras, o "caminho" percorrido pelo pêndulo dentro do plano de fase, durante a simulação, está contido nesses

gráficos. No gráfico 3.1b pode-se observar que à medida em que o tempo avança, o ponto de fase percorre a elipse. A previsibilidade deste sistema pode ser evidenciada ao observar que todas as órbitas se sobrepõem, isto é, o estado atual do sistema irá evoluir para um estado futuro já conhecido, ou seja, todos os pontos são atratores.

No caso amortecido, representado pelo gráfico 3.1d, é intuitivo observar que há um único ponto atrator, onde o pêndulo adquire velocidade e ângulo nulos. Isto é, não existem outros estados futuros para os quais o sistema pode evoluir, a não ser esse.

### 3.3.3 A ocorrência do caos

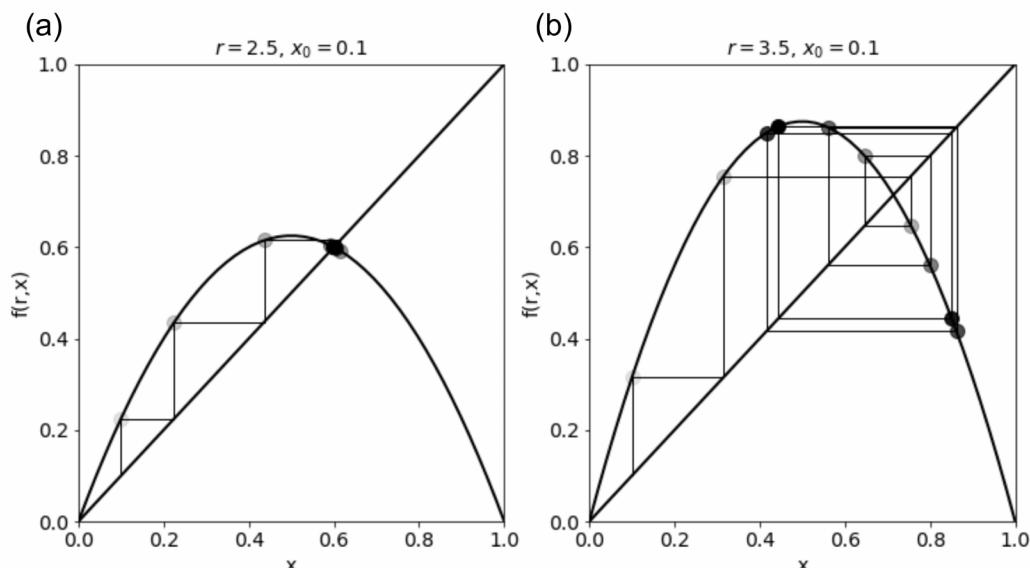
Para compreender melhor a diferença entre sistemas caóticos e não caóticos, será apresentado nesta subseção o mapa de logística de Robert May.

No ano de 1976, motivado em compreender a dinâmica populacional de animais e a relação entre complexidade e estabilidade em comunidades biológicas, Robert M. May desenvolveu um método baseado na equação de logística de Pierre F. Verhulst (MAY, 1976; STROGATZ, 2000).

Neste método, May propôs uma equação do tipo  $x_{n+1} = rx_n(1 - x_n)$ , que tomaria características interessantes para diferentes valores do coeficiente  $r$  e condições iniciais  $x_0$ .

Para entender melhor, os gráficos 3.2a,b representam os valores da função acima descrita, sob mesmas condições iniciais, para  $r = 2,5$  e  $r = 3,5$ .

Gráfico 3.2 – Gráficos do tipo teia de aranha para (a)  $r = 2,5$  e (b)  $r = 3,5$ , ambos sob mesma condição inicial



Fonte: Acervo pessoal. Programa de simulação disponível em Campo (2021).

Antes de tudo, observa-se que o gráfico tem a forma de uma parábola. No gráfico 3.2a,

a evolução do sistema tende a convergir para um único ponto, onde a reta que representa os mínimos e máximos de  $f(r,x)$  versus  $x$  corta a curva que representa o comportamento do sistema. Já no gráfico 3.2b não há convergência, o que sugere que em  $r = 3,5$  o sistema já é caótico.

Agora, verificaremos como o sistema se comporta quando simulado para vários valores do coeficiente  $r$ , ainda sob mesmas condições iniciais.

Nos gráficos 3.3a,b, são mostrados o diagrama de bifurcação do mapa de logística e o expoente de Lyapunov, respectivamente. O gráfico 3.3a representa todas as trajetórias do sistema, para todos os coeficientes  $r$  simulados.

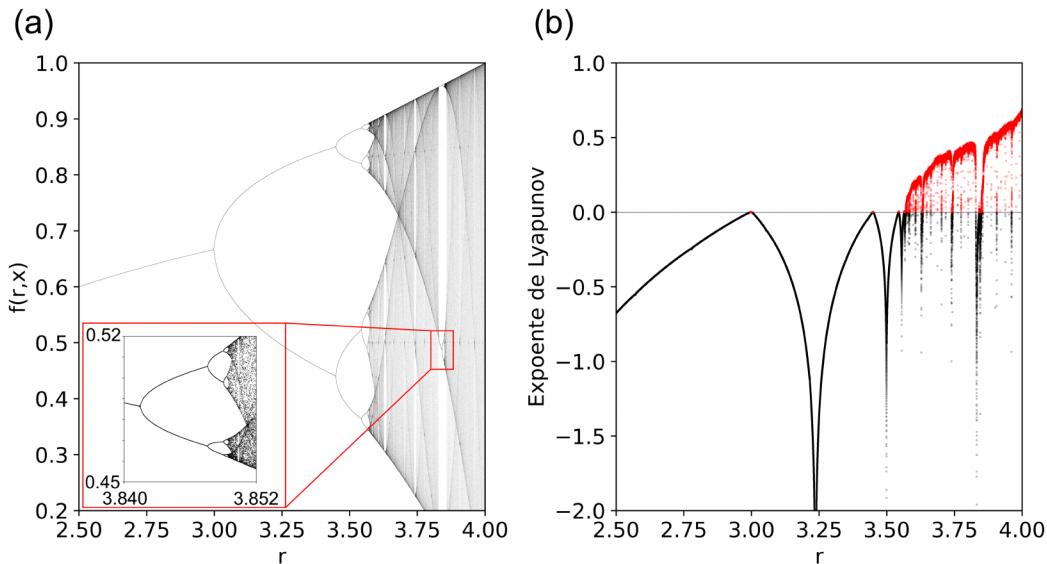
O expoente de Lyapunov é a quantidade que caracteriza a taxa de divergência linear de trajetórias infinitesimais vizinhas (GRASSBERGER, 1981; GRASSBERGER; PROCACCIA, 1983). Para sistemas que podem ser escritos como  $x_{n+1} = f(x_n)$  (como é o caso do mapa de logística), o expoente, para uma dada condição inicial  $x_0$ , pode ser dado por

$$\lambda(x_0) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=0}^{n-1} \ln \left| \frac{df_r(x_i^{(r)})}{dx} \right|. \quad (3.25)$$

Uma característica importante deste expoente é o fato de que, quanto mais as trajetórias do sistema divergem da linearidade, maior será seu valor. Isto quer dizer que, quando houver convergência, menor será o valor do expoente, de forma que o valor crítico é dado por  $\lambda(x_0) = 0$ .

De fato, o expoente de Lyapunov é um recurso poderoso que possibilita a confirmação quantitativa de caos em um determinado sistema dinâmico.

Gráfico 3.3 – Gráficos ilustrativos do (a) diagrama de bifurcação e (b) expoente de Lyapunov, em função de  $r$ , do mapa logístico



Fonte: Acervo pessoal. Programa de simulação disponível em Campo (2021).

No gráfico 3.3a, para  $r < 3$ , o comportamento sugere um aumento populacional linear e crescente. Após isso, ocorrem taxas de declínio e acréscimo simultâneos na população, mas

ainda com certa linearidade. Após o valor de  $r \approx 3,54409$ , inicia-se uma duplicação do período de maneira progressiva, até  $r \approx 3,56995$ , onde o sistema torna-se predominantemente caótico.

Uma característica interessante deste sistema é a auto similaridade, como pode ser observado na ampliação no gráfico 3.3a. Em  $r = 3,840$ , observa-se um comportamento semelhante ao comportamento em  $r < 3,56995$ , porém em escalas diferentes. A ocorrência desta auto similaridade é sistemática dentro do sistema, o que confere a sistemas caóticos uma forte ligação com fractais<sup>2</sup>.

Analizando o gráfico 3.3b, comprova-se, de fato, a partir do expoente de Lyapunov a existência de caos em  $r \geq 3,56995$ . Além da análise qualitativa, este gráfico apresenta o grau de caoticidade em cada trajetória do sistema, podendo assim observar a tendência do sistema em se tornar caótico.

### 3.3.4 O atrator de Lorenz

O atrator de Lorenz é uma representação da evolução de um sistema hidrodinâmico atmosférico tridimensional complexo e caótico, para um sistema de equações não lineares que regem este sistema (LORENZ, 1963). Trata-se de um dos sistemas caóticos mais conhecidos, devido especialmente à semelhança entre a forma do retrato de fase e uma borboleta.

O sistema é regido pelas seguintes equações diferenciais:

$$\frac{dx}{dt} = \sigma(y - x) \quad (3.26)$$

$$\frac{dy}{dt} = x(\rho - z) - y \quad (3.27)$$

$$\frac{dz}{dt} = xy - \beta z, \quad (3.28)$$

onde  $\sigma$  e  $\rho$  são os números de Prandtl e Rayleigh, respectivamente. Essas grandezas estão relacionadas à difusividade e transferência de calor de fluidos.

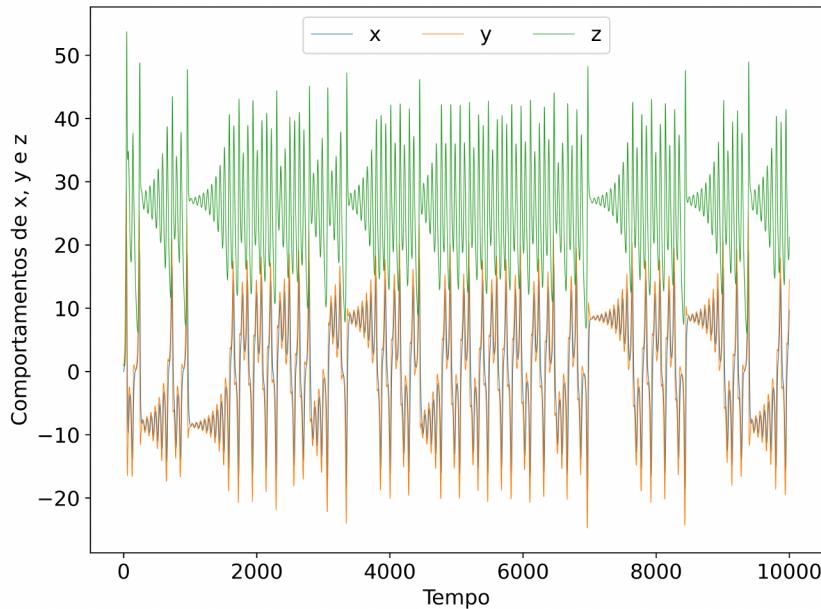
A solução numérica deste sistema de equações será dada pela simulação das mesmas partindo de condições iniciais. Para  $x_0 = 0$ ,  $y_0 = 1$  e  $z_0 = 1,05$ , o comportamento é descrito pelo gráfico 3.4. A análise deste não permite interpretações eficientes, especialmente por não apresentar conexões claras entre os comportamentos individuais de  $x$ ,  $y$  e  $z$  que possam descrever a evolução do sistema de maneira coerente. Porém, analisando o retrato de fase do sistema, pode-se analisar todas as possíveis trajetórias do sistema, dessa forma, identificando quais pontos ao longo da evolução temporal do sistema são atratores.

O gráfico 3.5 representa o retrato de fase com as trajetórias do sistema de Lorenz. A

---

<sup>2</sup>Simplificadamente, um fractal pode ser definido como um conjunto de formas complexas geradas recursivamente em dimensões fractais, apresentando auto similaridade exata ou parcial, além de irregularidade local e global que não podem ser facilmente descritas pela geometria euclidiana (PICKOVER, 1998; EDGAR, 2008).

Gráfico 3.4 – Comportamentos de  $x$ ,  $y$  e  $z$  ao longo do tempo de simulação



Fonte: Acervo pessoal. Programa de simulação disponível em Campo (2021).

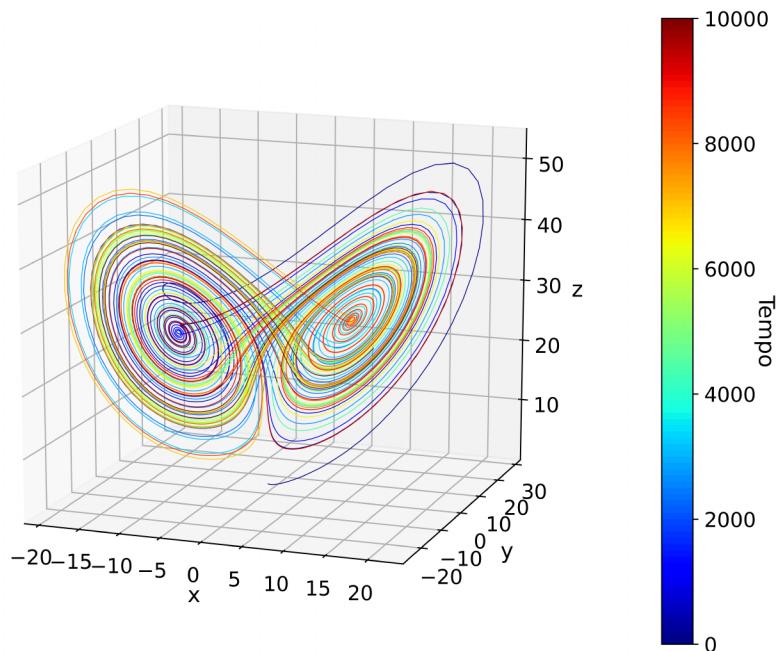
barra de cores indica o tempo decorrido. Neste gráfico é possível observar que não há um ponto fixo no qual o sistema tende a evoluir, tampouco periodicidade em sua evolução, como são os casos do pêndulo simples e amortecido. Este sistema representa o que pode ser chamado de atrator estranho. Um atrator é estranho quando flutua indefinidamente e continuamente entre vários estados de forma não periódica, produzindo uma estrutura fractal (RUELLE; TAKENS, 1971). É necessário ressaltar que, apesar de sistemas caóticos produzirem atratores estranhos, um atrator estranho não é necessariamente caótico. Um comportamento interessante desses atratores é que, para quaisquer condições iniciais distintas, mesmo que próximas, o sistema evoluirá para estados arbitrariamente distantes, dentro dos limites do atrator. No entanto, ao longo do tempo o sistema tenderá a evoluir para estados arbitrariamente mais próximos. Desta forma, um atrator mutuamente estranho e caótico é localmente instável, mas globalmente estável, ou seja, uma vez que as órbitas ou pontos atratores tenham se estabelecido, os estados próximos divergem entre si, mas nunca se afastam significativamente dos atratores (GREBOGI; OTT; YORKE, 1987).

Para demonstrar a última afirmativa, pode-se observar o gráfico 3.6, que apresenta o mesmo retrato de fase do sistema de Lorenz, mas representado por pontos no plano. Diferentemente do gráfico 3.5, neste, a barra de cores representa o número de estados por pixel.

É possível observar pontos extremamente divergentes entre si, especialmente nas órbitas mais externas. Mas, apesar de dispersos, os estados eventualmente passam por posições mais próximas dos pontos atratores até que a divergência seja cada vez menor. Se o sistema for dividido simetricamente em duas seções no plano  $YZ$ , pode ser observado também, através da densidade de estados, que há caminhos de transição bem determinados entre ambas as seções.

O atrator de Lorenz é uma ferramenta poderosa para investigação de problemas hidro-

Gráfico 3.5 – Retrato de fase no plano tridimensional da evolução temporal da trajetória do sistema de Lorenz



Fonte: Acervo pessoal. Programa de simulação disponível em Campo (2021).

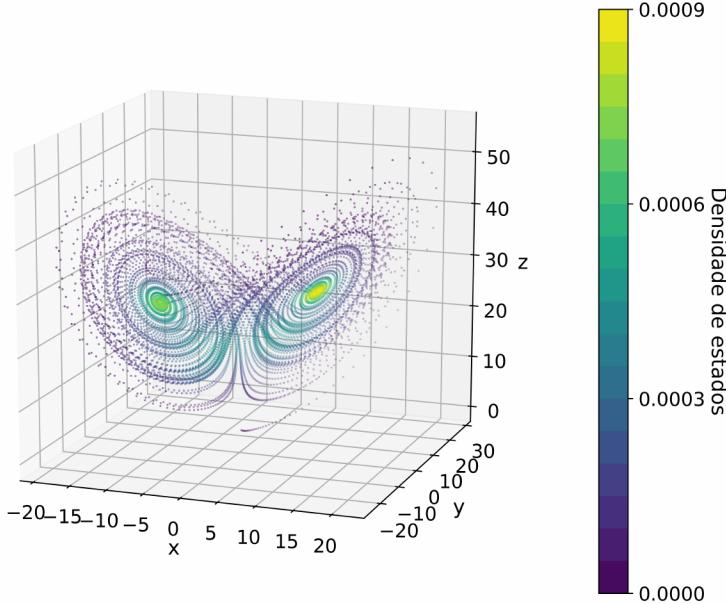
dinâmicos atmosféricos análogos, e uma validação de que o estudo de sistemas caóticos complexos por meio da análise dos atratores é extremamente eficiente e proporciona resultados precisos.

É importante ressaltar que, apesar de ser um método de análise para um conjunto de equações não lineares solucionado numericamente para um sistema teórico, segundo Stewart (2000), este pode, de fato, representar sistemas reais, tornando incontestável a percepção de Lorenz sobre suas equações não serem apenas um artefato numérico.

Apesar de todas as abordagens de atratores, espaço e retrato de fase, até então, terem sido feitas no espaço euclidiano bidimensional ou tridimensional, as teorias aqui aprofundadas não se limitam a isso. De fato, dimensões maiores que três são de extremo interesse, já que a dimensão de um sistema dinâmico não é a dimensão do espaço comum, mas o número de variáveis das quais as equações estão munidas.

A exemplo disso, Stewart (2000) cita o exemplo de um sistema de três corpos celestes e seus movimentos relativos. Este sistema requer três variáveis de posição e três de velocidade, para cada corpo, totalizando seis variáveis individuais. Deste modo, obtém-se um sistema dinâmico de 18 dimensões.

Gráfico 3.6 – Retrato de fase do sistema de Lorenz, representado em pontos



Fonte: Acervo pessoal. Programa de simulação disponível em Campo (2021).

### 3.3.5 CORRELAÇÃO DE IMAGENS DIGITAIS

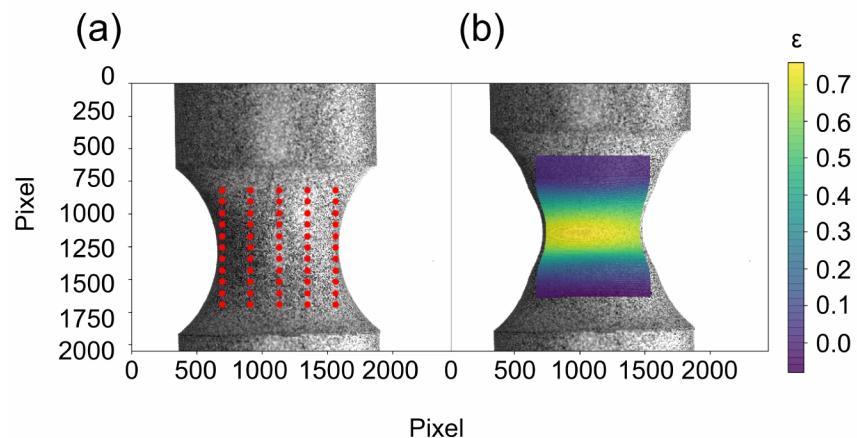
Uma ferramenta que se tornou muito popular para a qualificação de tensões superficiais e volumétricas, torção mecânica e vibrações, por exemplo, é o método de correlação de imagens digitais (DIC - do inglês *digital image correlation*). Este método consiste em determinar a deformação proveniente do processamento de uma série de imagens captadas durante processos mecânicos, sendo uma alternativa muito eficaz na análise de sólidos submetidos a tensões (PAN et al., 2009). O gradiente de deformação utilizado neste trabalho foi dado em deformação real ( $\varepsilon_{real}$ ). Por definição, a deformação mecânica é dada por  $\varepsilon = \partial x / x$ , onde  $x$  é o vetor posição nas configurações instantâneas do sistema. Para a solução numérica do gradiente de deformação, é usado o método dos elementos finitos (FEM - do inglês *finite element method*). Assim,

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \frac{\partial x}{x} \\ \varepsilon &= \int_{x_{n-1}}^{x_n} \frac{\partial x}{x}, n \geq 1 \\ \varepsilon_{real} &= \ln \left( \frac{x_n}{x_{n-1}} \right). \end{aligned} \quad (3.29)$$

Um recurso interessante para análise de tensões por meio do DIC é o pacote  $\mu$ DIC. Trata-se de um pacote de ferramentas open-source (expressão do inglês que significa código aberto), baseado puramente em *python*, transparente e que pode ser facilmente utilizado (OLUFSEN; ANDERSEN; FAGERHOLT, 2020). Neste método, a análise é feita através da conserva-

ção do fluxo óptico das escalas de cinza. A figura 3.10 ilustra o funcionamento do pacote. Em 3.10a, estão representados os quadros nos quais as escalas de cinza serão rastreadas e em 3.10b o resultado da deformação calculada.

Figura 3.10 – Representação dos (a) quadros de análise e (b) aplicação do DIC à uma amostra virtual



Fonte: Adaptado de Olufsen, Andersen e Fagerholt (2020).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 CONDIÇÕES AMBIENTAIS E PREPARO DAS AMOSTRAS

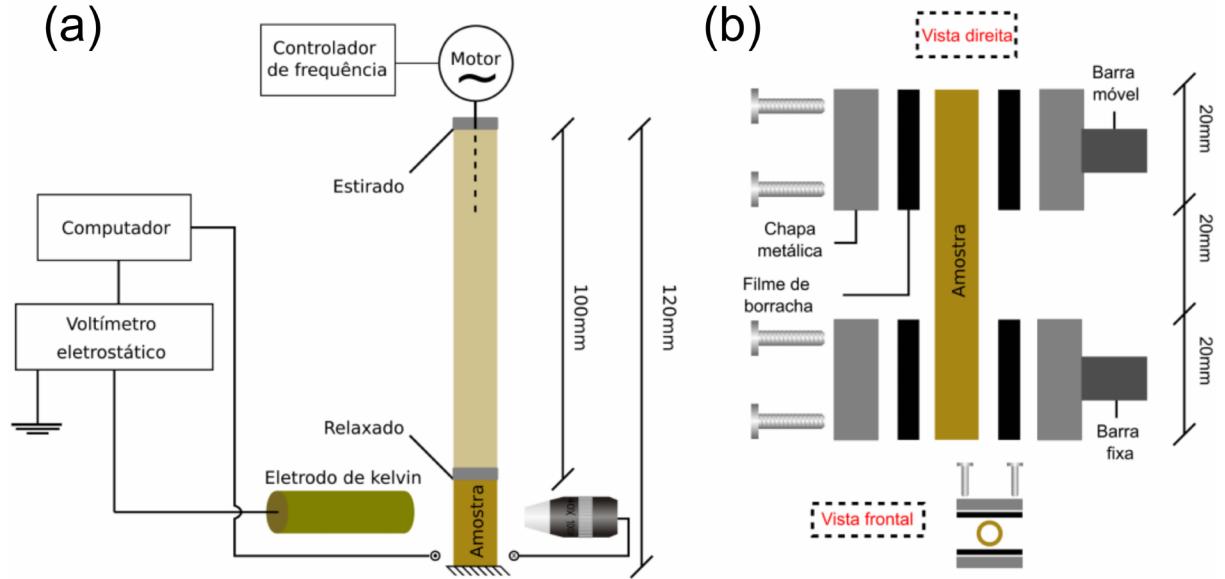
As amostras de borracha utilizadas neste trabalho foram tubos de látex natural para uso laboratorial e médico (Z255785, Sigma-Aldrich) e tubos comerciais de silicone com 3,173 mm de diâmetro interno, 6,35 mm de diâmetro externo e 60 mm de comprimento. Os tubos foram manuseados com luvas de látex natural e luvas antiestáticas. A limpeza do material foi feita em duas etapas: na limpeza prévia, as amostras submersas em álcool isopropílico (99,5 %) passaram por um banho ultrassônico durante três minutos. A secagem das amostras foi feita em uma caixa metálica aterrada, a 20–25 °C e 50–60 %RH. Depois de posicionadas no equipamento de ensaio de fadiga, o segundo procedimento de limpeza foi realizado borrifando 0,5 mL de álcool isopropílico nas amostras.

### 4.2 MONITORAMENTO DO POTENCIAL ELETROSTÁTICO EM ELASTÔMEROS DURANTE TESTES DE FADIGA

Para medição do potencial eletrostático durante os ensaios de fadiga foi utilizado um aparato experimental constituído essencialmente por um atuador linear e um anteparo fixo perpendicular à base do sistema, permitindo o estiramento unidirecional das amostras, conforme mostrado na figura 4.1. O equipamento foi de construção própria, em colaboração com o Núcleo de Automação e Processo de Fabricação da UFSM (NAFA), que também aferiu os componentes do sistema. Os ciclos de estiramento e relaxação foram realizados até a ruptura do material. A extremidade fixa da amostra foi monitorada por um microscópio digital (DEC-DEAL 3, H800X/U500X ST2, 1000x) e uma câmera de telefone celular (LM-X420BMW, com 1920x1080 pixels de resolução de vídeo, LG Corporation, Seul, Coreia do Sul) durante todo o tempo de teste para observar alterações ópticas macroscópicas. O potencial eletrostático foi medido a 4 mm da mesma extremidade usando um eletrodo Kelvin (6000B-8, abertura de 32 mm de diâmetro, Trek Incorporated, Medina, NY, EUA) e conectado à um voltímetro eletrostático Trek 347 (Trek Incorporated, Medina , NY, EUA) com faixa de leitura de  $\pm 300$  V. Os dados do voltímetro foram lidos por um eletrômetro Keithley 6514 (Keithley Instruments, Inc., Cleveland, OH, EUA) e o eletrômetro foi conectado a um computador por meio de uma interface USB-GPIB (Keithley KUSB-488b) para registro de dados usando software (expressão em inglês utilizada para definir os componentes lógicos e programáveis de uma máquina) próprio. Os experimentos foram realizados em 1 Hz e 2 Hz e cinco testes foram realizados para cada frequência. O comprimento útil das amostras era de 20 mm (figura 4.1b) e a amplitude de

estiramento foi de 600 %.

Figura 4.1 – Representação do (a) aparato experimental usado para testes de estiramento periódico e (b) descrição esquemática da montagem e disposição das amostras



Fonte: Acervo pessoal.

### 4.3 CONSTRUÇÃO DO RETRATO DE FASE DO SISTEMA

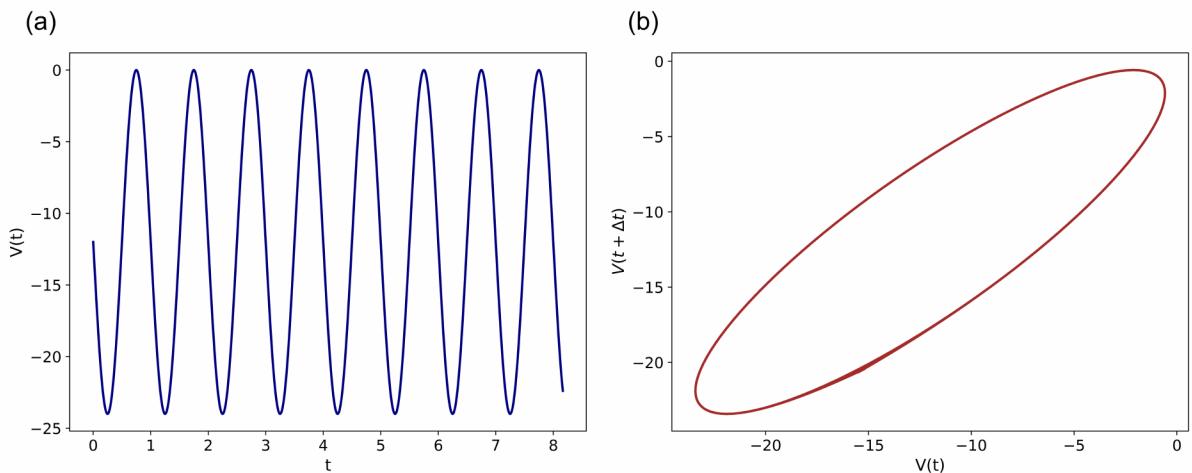
Partindo da definição expressa pela equação 3.17, para um sistema onde admite-se que uma das variáveis já é conhecida, como é o caso deste trabalho, onde foram registrados potenciais eletrostáticos  $V$  ao longo de testes de fadiga, determinamos um retrato de fase com eixos  $V$  e  $V(t + \Delta t)$ . Desta forma, pode-se representar estados futuros do sistema a partir de estados anteriores. Isto pode ser feito se, a priori, admitirmos que o sistema é periódico, de modo que a resposta eletrostática tenha uma relação linear com a variação do comprimento da amostra quando estirada. Deste modo, esperamos que haja sobreposição das órbitas, isto é, que todas as órbitas presentes sejam atratoras de órbitas futuras. De fato, em tempo real, o retrato de fase seria dado por eixos do tipo  $V(t - \Delta t)$  e  $V$ , para  $t > \Delta t$ , onde  $t$  é o instante de tempo onde  $V$  é medido.

Simulando uma função do tipo  $V = V_0 + A \sin \omega t$  (gráfico 4.1a, onde  $V$  é o potencial elétrico periódico,  $V_0$  é o potencial elétrico inicial,  $A$  é a amplitude de oscilação do sinal elétrico gerado,  $\omega$  é a frequência angular das oscilações do potencial e  $t$  é o tempo decorrido, obtemos o retrato de fase apresentado no gráfico 4.1b).

Comparando o retrato de fase apresentado no gráfico 4.1b ao gráfico 4.1a que retrata o sinal elétrico em função do tempo, pode-se observar que sistemas periódicos e uniformes geram retratos de fase uniformes, onde todas as órbitas serão completamente convergentes. Isto

é, dado um conjunto de estados que represente um ciclo completo de oscilação, os estados futuros sempre tenderão a evoluir para um estado fechado à este conjunto.

Gráfico 4.1 – Gráfico da função (a)  $V(t)$  vs.  $t$  e (b)  $V(t + \Delta t)$  vs.  $V(t)$



Fonte: Acervo pessoal. Programa de simulação disponível em Campo (2021).

Com este tratamento de dados, pode-se observar o quanto os dados registrados de potencial divergem de um sistema periódico uniforme que pode ser linearizado e, de forma recíproca, indicar o quão linear é a relação entre o potencial eletrostático medido e a deformação unilateral das amostras testadas.

#### 4.4 MAPAS DE POTENCIAL ELESTROSTÁTICO EM AMOSTRAS CONTINUAMENTE ESTIRADAS

Os mapas foram feitos usando um eletrodo de Kelvin (Trek, 6000B-8) conectado a um voltímetro eletrostático (Trek, 347) e montados em uma mesa robótica usando controle numérico computadorizado (CNC) por meio de um circuito composto por um *driver* de motor de passo A4988 acoplado a uma placa de controle (CNC *shield* V3) conectado a um microcontrolador Arduino Uno R3.

Um aplicativo baseado nas linguagens *python* e *c++* foi desenvolvido para controlar o *hardware* (expressão em inglês utilizada para definir os componentes não lógicos e não programáveis de uma máquina) e adquirir os dados de potencial eletrostático. Durante os testes de estiramento contínuo, a velocidade de mapeamento foi de  $10 \text{ mm s}^{-1}$  e a velocidade linear de estiramento foi de  $40 \text{ mm s}^{-1}$ . A distância entre o eletrodo e a amostra era de 4 mm. As varreduras foram realizadas no sentido da base fixa para a base móvel (figura 4.2) e iniciadas imediatamente após o estiramento. Os mapas realizados durante o estiramento contínuo foram feitos ao longo do novo comprimento útil obtido sob tensão.

Figura 4.2 – Representação esquemática do aparato de medição do potencial eletrostático ao longo da amostra nos testes de estiramento contínuo

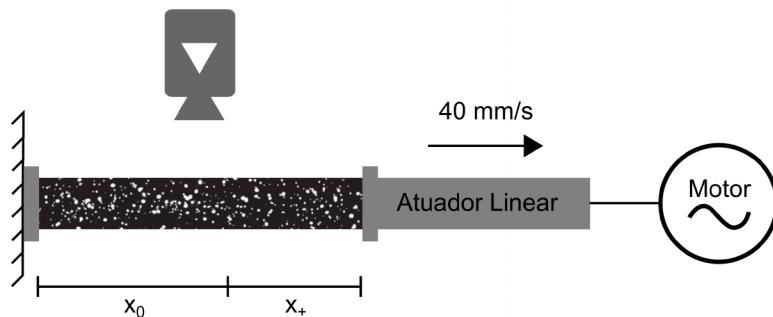


Fonte: Acervo pessoal.

#### 4.5 DETERMINAÇÃO DO GRADIENTE DE DEFORMAÇÃO MECÂNICA POR DIC

Para determinar o gradiente de deformação de amostras de borracha natural e silicone, foi criado um programa em linguagem *python* utilizando o pacote de ferramentas  $\mu$ DIC. As amostras foram filmadas durante o processo de estiramento em até 35 mm, utilizando-se uma câmera de celular com resolução de 1920 pixels  $\times$  1080 pixels. No mesmo programa foi criada uma rotina para extrair trinta quadros por segundo do vídeo. Os quadros extraídos foram salvos como imagens, posteriormente utilizadas no processo de correlação.

Figura 4.3 – Aparato experimental para captura óptica durante o estiramento do elastômero, para determinação do gradiente de deformação do material



Fonte: Acervo pessoal.

Antes do processo de filmagem, as amostras foram primeiramente recobertas por uma fina e única camada de tinta emborrachada multiúso preta. Após a secagem, foi borrifada tinta branca, para que houvesse respingos pequenos, abundantes e aleatórios, para deixar a superfície o mais heterogêneo possível. Isto é necessário para facilitar o reconhecimento, pelo programa, dos quadros escolhidos.

A figura 4.3 representa a configuração experimental utilizada para registrar os vídeos que serão processados como imagens, para determinação do gradiente de deformação através do método DIC. Na imagem,  $x_0$  representa o comprimento inicial da amostra que é de 20 mm e  $x_+$  é o comprimento acrescido após o estiramento, que é 15 mm. A velocidade de estiramento foi  $40 \text{ mm s}^{-1}$ .

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 MEDIDAS DE POTENCIAL ELETROSTÁTICO DURANTE TESTES DE FADIGA

Como já constatado em trabalhos recentes sobre medidas de potencial eletrostático em borrachas utilizando eletrodo de Kelvin, borrachas sob regimes de tração periódica apresentam um decréscimo no potencial, isto é, durante o processo de fadiga ocorre um acúmulo de cargas negativas na superfície da borracha. Ainda, pode haver mudança na composição da superfície da borracha, promovida pelo aumento na área superficial da amostra enquanto é estirada. O aumento da área superficial, enquanto ocorre a mudança na composição, aumenta a capacidade da borracha de adsorver o vapor de água disponível no ambiente. O vapor é aprisionado quando a borracha relaxa, e os íons OH<sup>-</sup> dissociados contribuem para o carregamento superficial da borracha (SANTOS et al., 2018).

Os resultados das medições de potencial eletrostático nas borrachas sob regime de fadiga, realizadas neste trabalho, mostram um decréscimo significativo do potencial ao longo do tempo, como pode ser observado nas figuras 5.1a,d. Este resultado está de acordo com o que é apresentado por Santos et al. (2018), que sugere o acúmulo de cargas negativas na superfície de elastômeros durante aplicação de ciclos de estiramento.

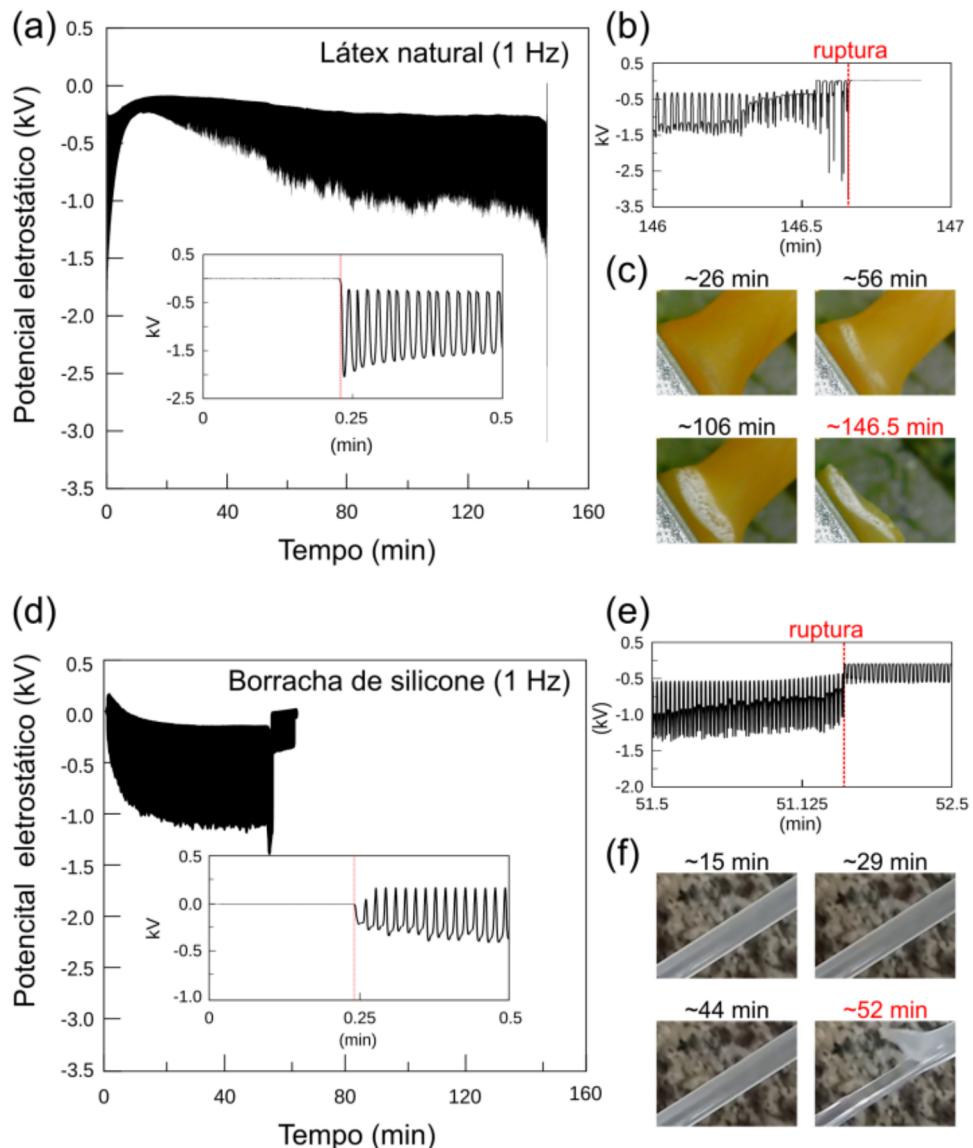
Inicialmente, o eletrodo de Kelvin mede o potencial eletrostático na amostra relaxada por aproximadamente 30 s, e posteriormente mede os ciclos de estiramento-relaxação até a ruptura da amostra. Durante os segundos iniciais o potencial registrado é 0 V, mas quando o látex é periodicamente estirado, a deformação mecânica promove imediatamente um decréscimo no potencial eletrostático, alcançando potenciais negativos de aproximadamente -2,5 kV, como observado no gráfico 5.1a. Observa-se ainda ciclos de carga e descarga nas amostras, em fase com os ciclos de estiramento-relaxação.

No entanto, este comportamento muda para formas de onda mais complexas após o início da formação da fratura e durante sua propagação até o rompimento, como pode ser visto na figura 10b. O mesmo acontece nos testes realizados na frequência de 2 Hz, conforme observado no gráfico 5.2b.

As amplitudes dos potenciais eletrostáticos nos testes em 1 Hz e 2 Hz têm mesma ordem de grandeza, como observado nos gráficos 5.1a, d e 5.2a,d. No entanto, em testes realizados em 2 Hz, a borracha de látex natural alcança potenciais menores em um intervalo de tempo anterior aos testes em 1 Hz.

É importante observar que o tempo de ruptura do látex é maior que o tempo de ruptura do silicone, em ambas as frequências. Amostras de látex rompem em aproximadamente 147,2 min à 1 Hz e 51,3 min à 2 Hz. Já amostras de silicone rompem em aproximadamente 82,5 min e 22,5 min, à 1 Hz e 2 Hz, respectivamente.

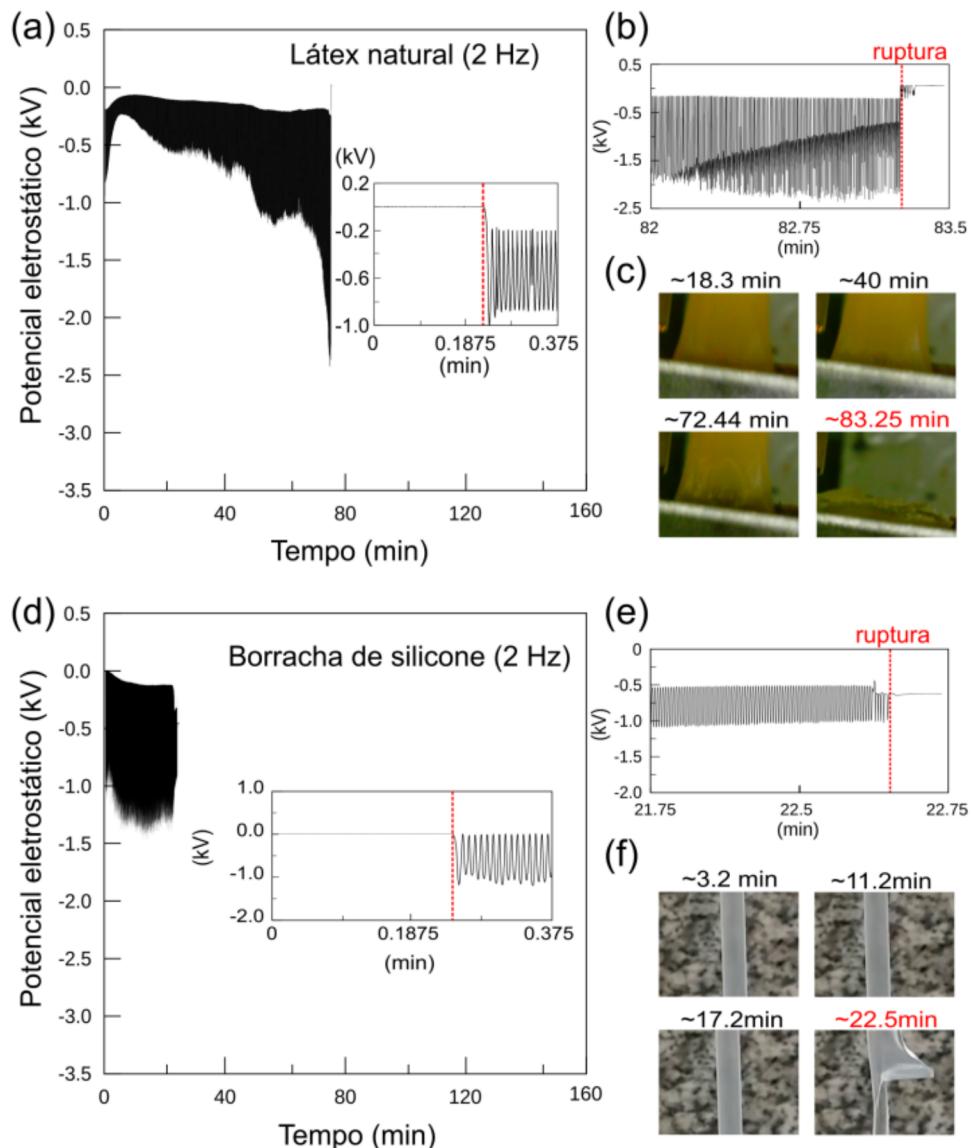
Gráfico 5.1 – Gráficos representativas do potencial eletrostático de (a) látex natural e (d) borracha de silicone em regime de fadiga em 1Hz. Os gráficos inseridos em (a) e (d) representam o aumento na região inicial, enquanto (b) e (e) são os aumentos nas regiões próximas à ruptura do látex e do silicone, respectivamente. Registros ópticos do (c) látex e (f) silicone ao longo do experimento são mostradas junto aos respectivos potenciais eletrostáticos



Fonte: Acervo pessoal.

Pode ser observado no registro óptico 5.1c que os ciclos de estiramento-relaxação a 1 Hz induzem reações mecanoquímicas no látex que sofre transformações físico-químicas durante o teste, adquirindo uma coloração esbranquiçada próxima à região da ruptura, acompanhando sua evolução. Na frequência de 2 Hz, a mudança visual ainda pode ser observada, porém com menor intensidade, conforme a as imagens exibidas em 5.2c.

Gráfico 5.2 – Gráficos representativas do potencial eletrostático de (a) látex natural e (d) borracha de silicone em regime de fadiga em 2Hz. Os gráficos inseridos em (a) e (d) representam o aumento na região inicial, enquanto (b) e (e) são os aumentos nas regiões próximas à ruptura do látex e do silicone, respectivamente. Registros ópticos do (c) látex e (f) silicone ao longo do experimento são mostradas junto aos respectivos potenciais eletrostáticos



Fonte: Acervo pessoal.

Além disso, uma observação importante a respeito dos experimentos com amostras de látex natural é que a ruptura sempre ocorre na mesma região, próximo ao suporte estacionário, visto na figura 4.1. Observa-se também no gráfico 5.1d que a borracha de silicone inicialmente apresenta um acúmulo de cargas positivas e negativas que também está em fase com o gradiente de deformação mecânica, porém os potenciais se movem gradativamente para sinais negativos, comportamento que permanece até a ruptura.

Em comparação ao látex natural, picos de potencial eletrostático mais nítidos são observados na borracha de silicone, o que indica que o acoplamento eletromecânico dos elastômeros

é dependente e suscetível às propriedades físico-químicas do material. Pode ser observado, nos gráficos 5.1e e 5.2e, que formas de onda complexas são exibidas perto do momento da ruptura da amostra, mas diferentemente do látex natural, o local de ruptura na borracha de silicone é distribuído aleatoriamente ao longo da superfície da amostra (imagens ópticas 5.1f e 5.2f), isto é, o local exato onde ocorrerá a ruptura é imprevisível. Além disso, a borracha de silicone não sofre transformações visuais nítidas, como regiões esbranquiçadas (a exemplo do látex natural) e sinais evidentes de defeitos topográficos antes da ruptura. Na verdade, muitos elastômeros, como a borracha de silicone, têm uma capacidade de auto regeneração (SHEN et al., 2021), complicando ainda mais a determinação da região em que ocorrerá a falha por fadiga, especialmente através de análises ópticas e macroscópicas, no geral.

Borrachas sob ciclos de estiramento apresentam uma forte dependência da umidade relativa ambiental, o que não pode ser explicado dentro do âmbito da flexoelectricidade - termo utilizado para descrever os efeitos da deformação em sólidos cristalinos, ou não, sob ação de um gradiente de polarização elétrica, resultando, especialmente, na dependência da intensidade do acoplamento eletromecânico (DENG; LIU; SHARMA, 2016; ABDOLLAHI et al., 2019). Nestas situações, o látex natural e a borracha de silicone sofrem importantes reações mecanoquímicas, o que pode implicar na própria degradação destes materiais. Por outro lado, uma vez que as borrachas apresentam uma relação extremamente equivalente entre o gradiente de deformação e a resposta elétrica, os potenciais flexoelétricos também devem desempenhar um certo papel nos elastômeros durante a deformação por quebrar a simetria de inversão de cadeias das borrachas (CAMPO et al., 2021), o que gera mudança no estado termodinâmico do material, especialmente sobre sua entropia. Além disso, o potencial eletrostático induzido por deformação dos elastômeros pode ter um efeito dominante na triboeletrização, revertendo a direção da transferência da carga de contato (SOW; LACKS; SANKARAN, 2012).

De fato, tanto o látex natural quanto a borracha de silicone sofrem transformações que modificam a transdução mecânica para elétrica próxima à região da ruptura. Em contrapartida, pode ser uma tarefa difícil identificar quaisquer mudanças no comportamento eletrostático das borrachas sob deformação, uma vez que apresentam importantes peculiaridades.

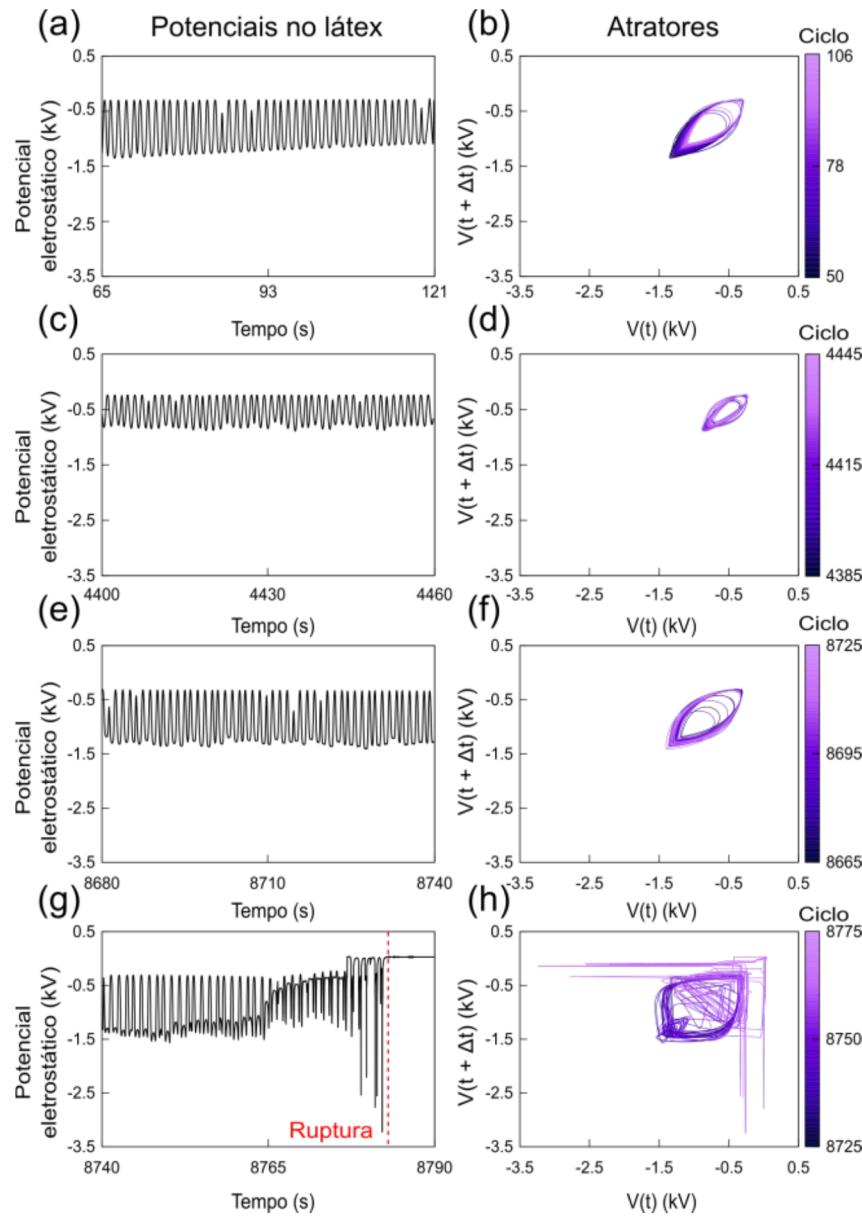
A fim de prever as falhas e analisar o comportamento eletrostático de borrachas sob regimes de fadiga, foi utilizado um método numérico baseado na determinação de atratores, visto que os potenciais eletrostáticos registrados nos testes com borrachas se configuraram como um sistema dinâmico não linear.

Métodos numéricos são utilizados para resolver problemas complexos e de difícil, ou impossível, solução analítica convencional, fazendo uso de operações aritméticas menos complexas e análises numéricas que utilizem o menor número possível de operações elementares, dentro de um algorítimo que promova uma aproximação adequada ao resultado real do problema.

Desta forma, é esperado que os atratores apresentados representem o comportamento evolutivo do sistema, de forma que pontos de mesmo potencial eletrostático coincidam no es-

paço de fase criando nós de atração, gerando um retrato de fase bem definido.

Gráfico 5.3 – Gráficos de (a, c, e, g) potencial eletrostático por tempo de látex natural durante ciclos de estiramento-relaxação em 1Hz e (b, d, f, h) os retratos de fase

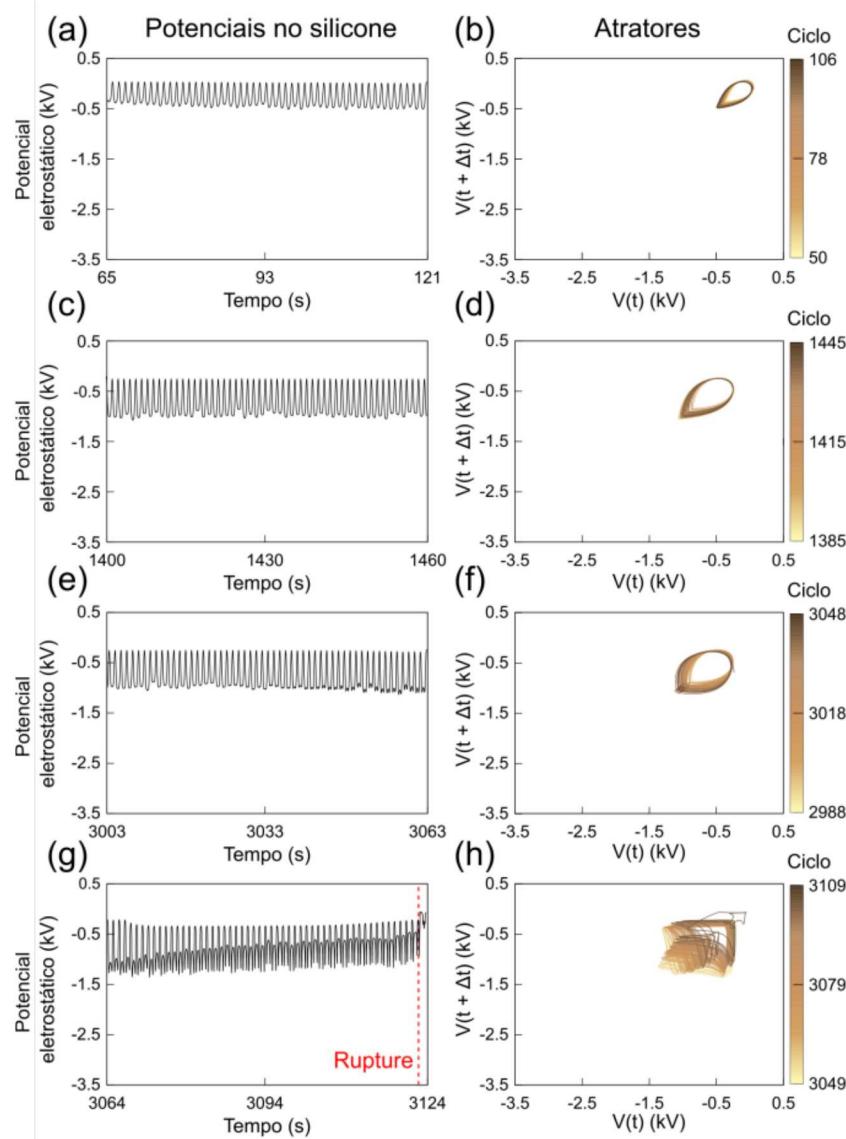


Fonte: Acervo pessoal.

Os gráficos 5.3a,c,e,g e 5.4a,c,e,g representam os potenciais eletrostáticos do látex natural e da borracha de silicone em diferentes intervalos de tempo ao longo dos testes de fadiga em 1 Hz, enquanto 5.3b,d,f,h e 5.4b,d,f,h são seus respectivos retratos de fase.

De um modo geral, observa-se que, tanto nos retratos de fase do látex quanto do silícone, existem regiões de maior e menor divergência. As órbitas se tornam menos divergentes próximo a  $V(t + \Delta t) = 0$  kV e  $V = 0$  kV, indicando a localização dos atratores.

Gráfico 5.4 – Gráficos de (a, c, e, g) potencial eletrostático por tempo de borracha de silicone durante ciclos de estiramento-relaxação em 1Hz e (b, d, f, h) os retratos de fase



Fonte: Acervo pessoal.

Embora os perfis de potencial eletrostático das amostras de látex natural e de silicone sejam semelhantes, suas diferenças são melhor evidenciadas nos gráficos de atratores. No início dos ciclos de estiramento-relaxação (figuras 5.3a,b e figuras 5.4a,b), os potenciais eletrostáticos em látex e silicone apresentam atratores bem definidos, mantendo comportamentos similares (figuras 5.3c,d e figuras 5.4c,d). Os atratores do látex natural e do silicone apresentam diferenças entre si que estão relacionadas à resposta eletrostática durante a transdução mecânica para elétrica.

Observa-se ainda que, em cerca de 50 s antes da ruptura (figura 5.3h), os conjuntos de pontos dos atratores de látex natural começam a divergir significativamente dentro do espaço de fase. Isso pode ser observado em comparação à figura 5.3f, que diz respeito ao intervalo de

tempo imediatamente anterior ao surgimento da fratura.

Neste intervalo, as regiões atratoras das órbitas têm um comportamento extremamente semelhante, além de bem definidas e quase totalmente sobrepostas.

A borracha de silicone obteve comportamento semelhante (figuras 5.4e,f). Cerca de 60 s antes da falha por fadiga da borracha de silicone, os retratos de fase apresentam uma divergência significativamente maior entre as órbitas, que é observada até a ruptura completa (figura 5.4g,h).

As órbitas apresentadas nos testes com látex em 2 Hz, bem como em 1 Hz, também apresentaram um comportamento bem definido, evidenciando os atratores do sistema, até o surgimento da fratura.

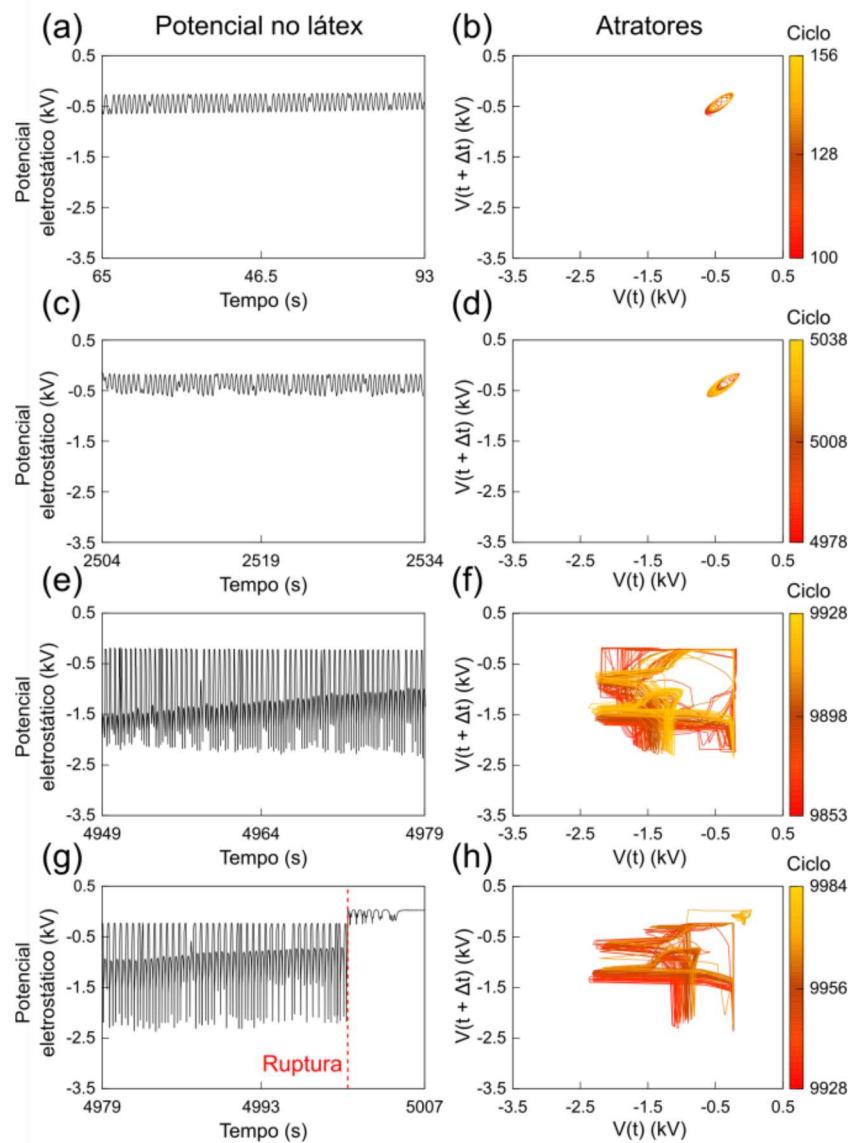
Outra característica importante que pode ser observada nos gráficos é a diferença nas geometrias das órbitas dos atratores. No geral, em comparação aos retratos de fase de látex natural, a borracha de silicone apresenta mais nós de atração. Deste modo, isso pode indicar que a evolução deste sistema é fechado e uniforme. Como estes atratores são obtidos através de manipulações numéricas dos potenciais eletrostáticos registrados durante os ensaios de fadiga, pode-se verificar novamente sua capacidade de evidenciar as mais sutis diferenças entre as características eletrostáticas dos materiais testados, - diferenças que podem se tornar extremamente difíceis de serem notadas analisando-se apenas os gráficos de potencial por tempo.

Os gráficos 5.5a,c,e,g apresentam registros de potencial eletrostático por tempo de diferentes intervalos durante testes de fadiga em látex a 2 Hz, e os gráficos 5.5b,d,f,h os seus respectivos atratores. Observa-se, em cerca de 60 s antes do rompimento (gráfico 5.5f), que o retrato de fase já apresenta incoerência nas órbitas, se comparado a intervalos anteriores ao surgimento da fratura (gráfico 5.5d), aumentando a divergência entre os pontos até o momento da ruptura (gráfico 5.5h).

O teste com silicone (gráfico 5.6) apresenta perfis de potenciais eletrostáticos semelhantes, como pode ser visto nos gráficos 5.6a,c,e,g. Em comparação aos primeiros intervalos de tempo onde a borracha de silicone está isenta de fratura (gráficos 5.6b e 5.6d), em 60 s já é possível notar uma diferença na geometria das órbitas (gráfico 5.6f). Esta diferença aumenta ainda mais nos últimos 30 s (gráfico 5.5h) até o momento da ruptura. Nota-se ainda que os gráficos de potencial eletrostático nos últimos 60 s são, no geral, extremamente uniformes.

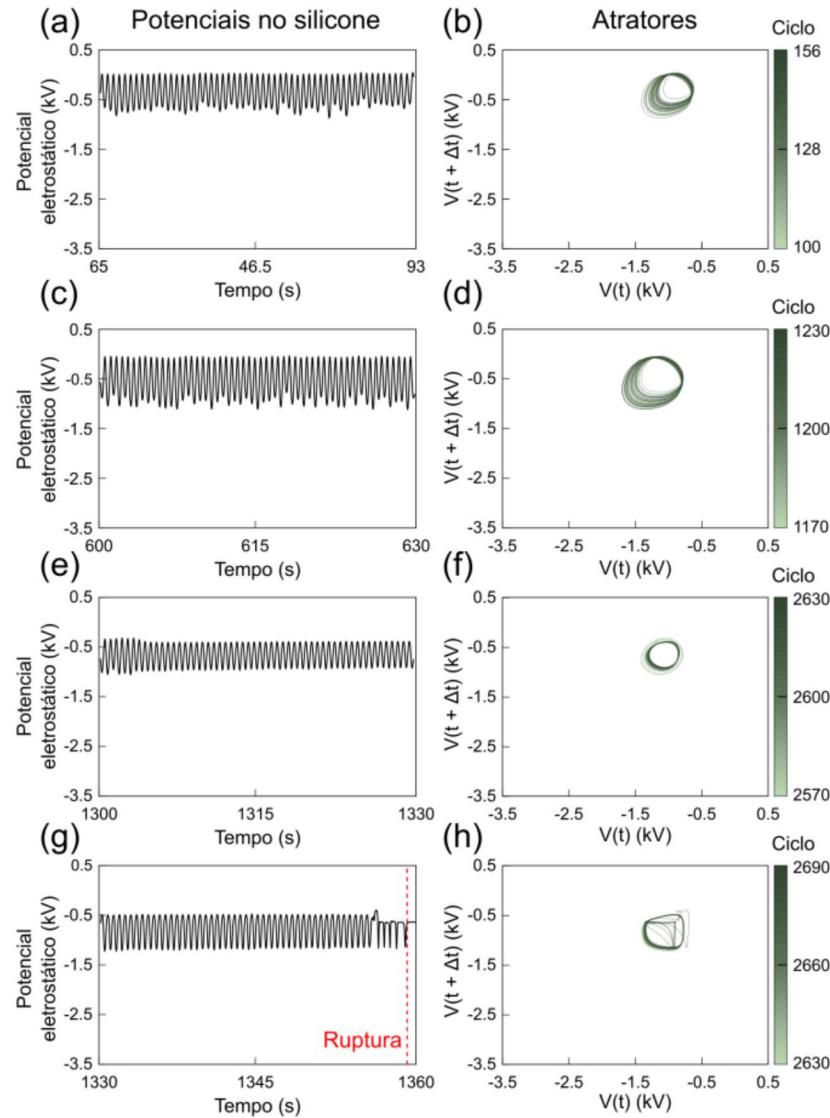
De fato, a análise dos atratores de potenciais eletrostáticos oferece uma maneira precisa de prever a falha por fadiga em borrachas, em até aproximadamente 60 s antes da ruptura. Visto que, na dinâmica não linear, os sistemas têm extrema dependência das condições iniciais, qualquer perturbação será acentuada. O surgimento da fratura gera um ponto crítico, traduzido em potencial eletrostático, que altera completamente a configuração das órbitas dos atratores.

Gráfico 5.5 – Gráficos de (a, c, e, g) potencial eletrostático por tempo de látex natural durante ciclos de estiramento-relaxação em 2Hz e (b, d, f, h) os retratos de fase



Fonte: Acervo pessoal.

Gráfico 5.6 – Gráficos de (a, c, e, g) potencial eletrostático por tempo de borracha de silicone durante ciclos de estiramento-relaxação em 2Hz e (b, d, f, h) os retratos de fase

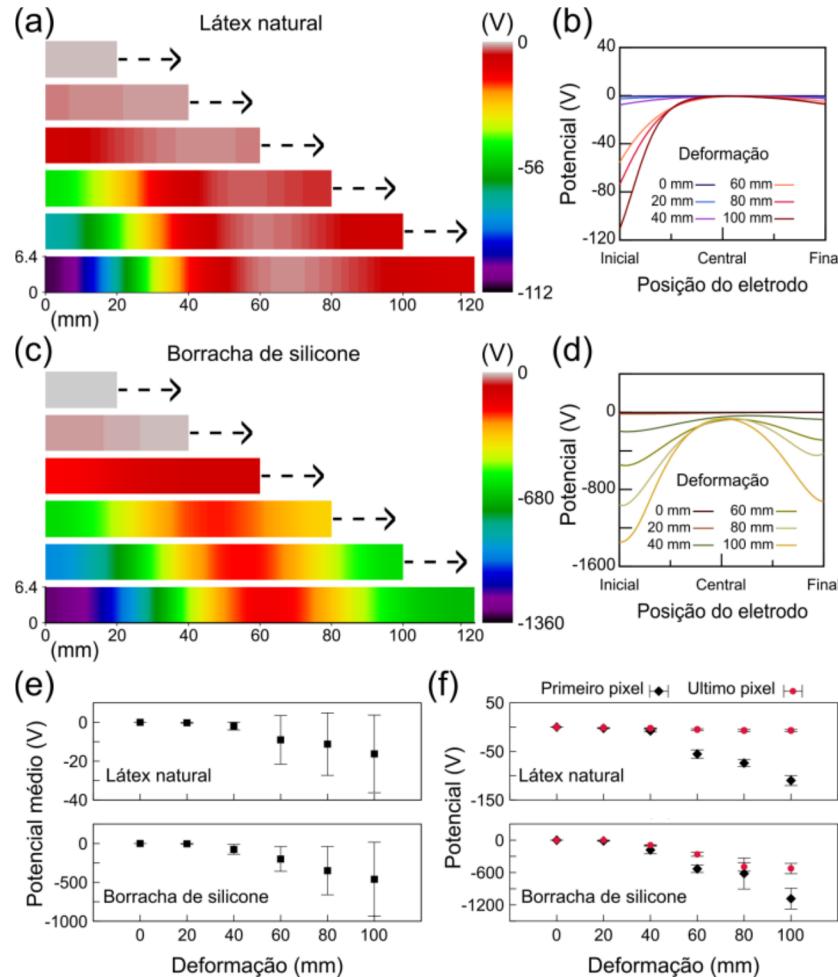


Fonte: Acervo pessoal.

## 5.2 MAPAS E PERFÍS DE POTENCIAL ELETROSTÁTICO AO LONGO DA SUPERFÍCIE

A fim de investigar os prováveis locais preferenciais da evolução da fratura e possíveis relações com o potencial eletrostático nas superfícies do látex natural e silicone, foram realizados mapas eletrostáticos ao longo das superfícies deformadas continuamente, isto é, após estiradas as amostras não retornaram ao comprimento original ou qualquer outro comprimento menor que o atual.

Gráfico 5.7 – Mapas de potencial eletrostático de (a) látex natural e (c) borracha e seus respectivos gráficos de linha em função das posições inicial, central e final das amostras (gráficos b e d). A média do potencial eletrostático em ambas as superfícies é mostrada em (e) e (f) potencial na superfície na primeira e na ultima posição das amostras



Fonte: Acervo pessoal.

A figura 5.7a apresenta os mapas de potencial ao longo da amostra de látex natural. Enquanto isento de estiramento, a amostra apresenta potenciais próximos 0 V. Ainda, após a máxima deformação a superfície de látex natural adquire potenciais menores que -100 V.

Já a borracha de silicone (gráfico 5.7c) exibe potenciais eletrostáticos significativamente menores, em comparação ao látex natural, alcançando valores de aproximadamente -1300 V. Pode-se observar ainda no gráfico 5.7d que o acúmulo de cargas negativas ao longo da borracha de silicone tem maior distribuição, em relação ao látex natural (gráfico 5.7b), que mantém potenciais próximos a 0 V, mesmo após a máxima deformação.

Outra informação importante é que, tanto em relação ao látex natural, quanto à borracha de silicone, a maior magnitude de potencial eletrostático é encontrada próxima ao suporte fixo. O gráfico 5.7e apresenta os potenciais médios ao longo do comprimento das borrachas deformadas e os desvios padrões referentes à cinco testes. Os dados apresentam a importância do posicionamento correto do eletrodo de Kelvin durante as medições de potencial eletrostáticos,

visto a heterogeneidade na distribuição de cargas ao longo das amostras deformadas, representada nos desvios padrões exibidos no gráfico.

Finalmente, como mostrado no gráfico 5.7f, os potenciais no primeiro e no último *pixel* da amostra descrevem uma relação direta entre a deformação unilateral e a resposta elétrica.

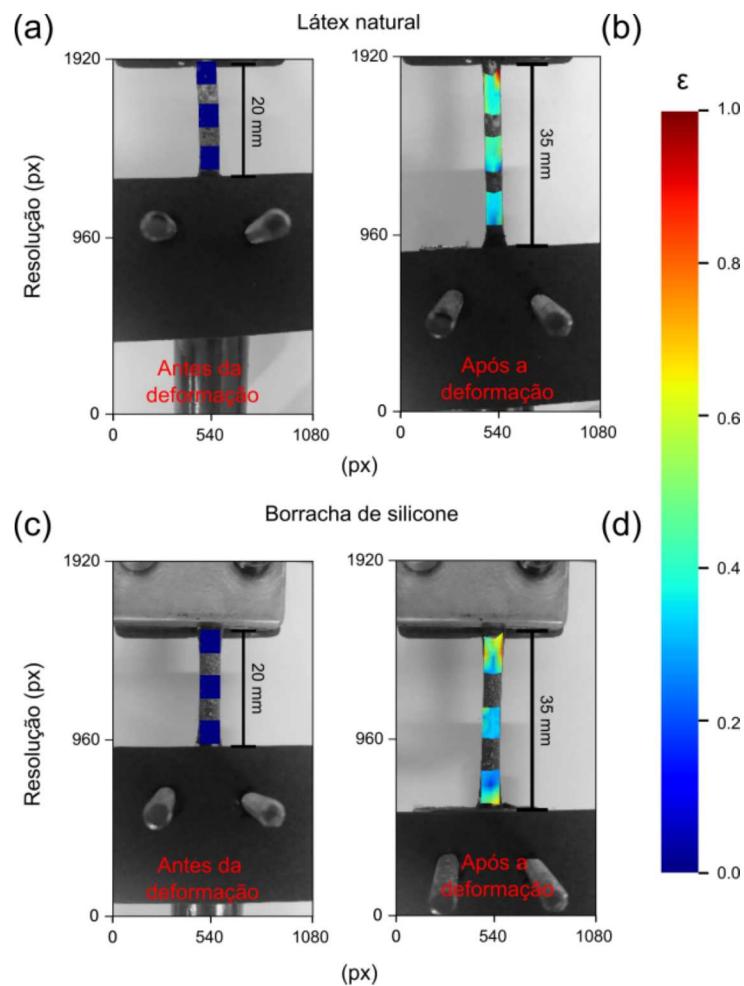
### 5.3 ANÁLISES DO GRADIENTE DE DEFORMAÇÃO DAS BORRACHAS UTILIZANDO DIC

O método DIC foi utilizado como ferramenta para determinar quais regiões no látex natural e na borracha de silicone sofrem maior deformação durante o processo de estiramento e, assim, verificar se há qualquer correlação entre o gradiente de deformação e o potencial eletrostático ao longo das amostras. Os resultados podem ser vistos na figura 5.1.

Conforme representado na figuras 5.1a e 5.1c, o comprimento original da amostra relativa é de 20 mm. Após 15 mm de estiramento, o látex natural (figura 5.1b) apresentou significativo grau de deformação, especialmente próximo à haste fixa. A amostra de silicone (figura 5.1d), assim como a de látex, exibiu alta deformação próxima ao anteparo fixo, porém apresentou considerável deformação próxima ao anteparo móvel também.

De fato, ambos os resultados corroboram com os mapas de potencial eletrostático. No látex, assim como na borracha de silicone, o maior grau de deformação é encontrado próximo à haste fixa, tal qual o menor valor de potencial eletrostático. Ainda, a maior distribuição de cargas na borracha de silicone pode estar relacionada à maior distribuição de regiões com altas deformações em sua superfície, já que também é possível observar um expressivo grau de deformação próximo ao anteparo móvel.

Figura 5.1 – Gradientes de deformação obtidos utilizando o método de correlação de imagem digital (DIC) para látex natural e borracha de silicone (a,c) antes e (b,d) após 15 mm de estiramento



Fonte: Acervo pessoal.

## 6 CONCLUSÃO

### 6.1 CONCLUSÕES ESPECÍFICAS

#### **6.1.1 Monitoramento do potencial eletrostático da amostra de borracha até sua ruptura**

Os potenciais eletrostáticos medidos, tanto para o látex natural quanto para borracha de silicone, apresentaram padrões de onda com significativa uniformidade local, porém, globalmente, exibiram mudanças significativas na amplitude. Isto, exceto para ciclos próximos ao momento da ruptura, onde os padrões de onda se tornam extremamente peculiares e complexos. Com a análise dos retratos de fase, foi possível observar mais nitidamente o quanto os estados passam a divergir cada vez mais conforme a evolução do sistema, a partir do instante de surgimento da fratura.

#### **6.1.2 Mapeamento do potencial eletrostático ao longo da amostra de borracha em diferentes graus de estiramento**

O látex natural e a borracha de silicone apresentaram uma distribuição de carga não homogênea em diferentes regimes de estiramento. Em comparação ao silicone, o látex apresentou cargas altamente acumuladas na região mais próxima ao anteparo fixo. O silicone, por sua vez, apresentou maior distribuição de cargas ao longo do corpo de prova e, em alguns comprimentos de deformação, o potencial se mostrou significativamente semelhante nas regiões mais próximas à ambas as hastas. Estes resultados indicam uma forte conexão entre o potencial eletrostático ao longo das amostras e o local da ruptura.

#### **6.1.3 Determinação do gradiente de deformação das amostras em diferentes graus de estiramento**

Os resultados de DIC apresentaram gradientes de deformação estritamente correlacionados às distribuições de potencial eletrostático apresentadas nos mapas. No látex, o gradiente de deformação é significativamente maior no anteparo fixo, enquanto que o silicone apresenta alto gradiente de deformação próximo a ambas as hastas.

## 6.2 CONCLUSÃO GERAL

As propriedades físico-químicas dos elastômeros contribuem fortemente para a transdução mecânica para elétrica. De fato, as diferenças nas composições químicas e reações mecanoquímicas ocorrentes durante os testes de fadiga reproduzem significativas particularidades no comportamento eletrostático.

Os métodos propostos neste trabalho contribuem efetivamente para a previsão de falha por fadiga em tempo real, em borrachas de silicone e látex natural sob regimes de estiramento periódico, e auxiliam na determinação da região mais propícia à eventuais fraturas, fornecendo ferramentas que contribuem para a prevenção de acidentes e práticas de manutenção preventiva e preditiva.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDOLLAHI, A. et al. Converse flexoelectricity yields large piezoresponse force microscopy signals in non-piezoelectric materials. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, dec 2019. ISSN 2041-1723.
- ARFKEN, G. B.; WEBER, H. J.; HARRIS, F. E. **Mathematical Methods for Physicists**. Amsterdam: Elsevier, 2013. ISBN 9780123846549.
- AZEVEDO, B. F. C. et al. Natural Rubber Latex: Study of a Novel Carrier for Casearia sylvestris Swartz Delivery. **ISRN Polymer Science**, v. 2014, feb 2014. ISSN 2090-8733.
- BAKER, G. L.; BLACKBURN, J. A. **The Pendulum: A Case Study in Physics**. New York: Oxford University Press, 2005. ISBN 0198567545.
- BAUMGÄRTNER, H.; LIESS, H. D. Micro kelvin probe for local work-function measurements. **Review of Scientific Instruments**, v. 59, p. 802–805, 5 1988. ISSN 0034-6748.
- BOYCE, W. E.; DIPRIMA, R. C. **Elementary Differential Equations and Boundary Value Problems**. 11. ed. Nova Jersey, EUA: Wiley, 2017. v. 1.
- BURGO, T. A. L.; BATISTA, B. C.; GALEMBECK, F. Electricity on Rubber Surfaces: A New Energy Conversion Effect. **ACS Omega**, v. 2, n. 12, dec 2017. ISSN 2470-1343.
- CALLISTER, W.; RETHWISCH, D. **Materials science and engineering: an introduction**. Nova Jersey, EUA: Wiley, 2016.
- Campo, Y. A. S. **Attractors and Chaos Repository**. Github, 2021. Disponível em: <<https://github.com/nikito060195/Chaos-and-Attractors>>.
- CAMPO, Y. A. S. et al. Electromechanical coupling in elastomers: a correlation between electrostatic potential and fatigue failure. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2021. ISSN 1463-9076.
- CVITANOVIĆ, P. **Universality in Chaos**. CRC Press Taylor and Francis Group 6000 Broken Sound Parkway NW, Suite 300 Boca Raton, FL 33487-2742: CRC Press, 2017. ISBN 978-0-85274-260-0.
- DENG, Q.; LIU, L.; SHARMA, P. A Continuum Theory of Flexoelectricity. In: **Flexoelectricity in Solids**. [S.l.]: WORLD SCIENTIFIC, 2016.
- EDGAR, G. **Measure, Topology, and Fractal Geometry**. [S.l.: s.n.], 2008. ISBN 978-0-387-74748-4.
- FARANDA, D. et al. Stochastic Chaos in a Turbulent Swirling Flow. **Physical Review Letters**, v. 119, n. 1, jul 2017. ISSN 0031-9007.
- FIEDLER-FERRARA, N.; PRADO, C. P. C. do. **CAOS: uma introdução**. 1. ed. São Paulo - SP, BR: Blucher, 1994.
- GERIG, A.; HÜBLER, A. Chaos in a one-dimensional compressible flow. **Phys. Rev. E**, American Physical Society, v. 75, p. 045202, Apr 2007. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.75.045202>>.

GRASSBERGER, P. On the hausdorff dimension of fractal attractors. **Journal of Statistical Physics**, v. 26, p. 173–179, 9 1981. ISSN 0022-4715.

GRASSBERGER, P.; PROCACCIA, I. Measuring the strangeness of strange attractors. **Physica D: Nonlinear Phenomena**, v. 9, p. 189–208, 10 1983. ISSN 01672789.

GREBOGI, C.; OTT, E.; YORKE, J. A. Chaos, strange attractors, and fractal basin boundaries in nonlinear dynamics. **Science**, v. 238, p. 632–638, 10 1987. ISSN 0036-8075.

GUERRA, N. B. et al. Biomedical applications of natural rubber latex from the rubber tree Hevea brasiliensis. **Materials Science and Engineering: C**, v. 126, jul 2021. ISSN 09284931.

KASHI, S. et al. Mechanical, Thermal, and Morphological Behavior of Silicone Rubber during Accelerated Aging. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 57, n. 16, nov 2018. ISSN 0360-2559.

KELLERT, S. H. **In the Wake of Chaos: Unpredictable Order in Dynamical Systems**. University of Chicago Press, 1994. ISBN 9780226429823. Disponível em: <<https://doi.org/10.7208/9780226429823>>.

KURIAN, T.; MATHEW, N. M. Natural Rubber: Production, Properties and Applications. In: **Biopolymers**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley and Sons, Inc., 2011.

le CAM, J.-B. A REVIEW OF VOLUME CHANGES IN RUBBERS: THE EFFECT OF STRETCHING. **Rubber Chemistry and Technology**, v. 83, n. 3, sep 2010. ISSN 1943-4804.

LIU, Q.; SHI, W.; CHEN, Z. Rubber fatigue life prediction using a random forest method and nonlinear cumulative fatigue damage model. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 137, n. 14, apr 2020. ISSN 0021-8995.

LIZ, E.; RUIZ-HERRERA, A. Chaos in discrete structured population models. **SIAM Journal on Applied Dynamical Systems**, v. 11, n. 4, p. 1200–1214, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1137/120868980>>.

LORENZ, E. N. Deterministic nonperiodic flow. **Journal of the Atmospheric Sciences**, v. 20, p. 130–141, 3 1963. ISSN 0022-4928.

Lorenz, E. N. **The essence of chaos**. 1. ed. Washington: University of Washington Press Seattle, 1993. 12, 227 p. : p. ISBN 029597270 0295975148.

Lorenzett, E. et al. Flexoelectric characterization of dielectrics under tensile, compressive, and flexural loads by non-contact Kelvin probe measurements. **Journal of Applied Physics**, v. 129, n. 20, may 2021. ISSN 0021-8979.

MARKL, E.; LACKNER, M. Devulcanization Technologies for Recycling of Tire-Derived Rubber: A Review. **Materials**, v. 13, n. 5, mar 2020. ISSN 1996-1944.

MARS, W.; FATEMI, A. A literature survey on fatigue analysis approaches for rubber. **International Journal of Fatigue**, v. 24, n. 9, sep 2002. ISSN 01421123.

MATTHEWS, M. R.; GAULD, C.; STINNER, A. The pendulum: Its place in science, culture and pedagogy. **Science and Education**, v. 13, p. 261–277, 7 2004. ISSN 0926-7220.

MAY, R. M. Simple mathematical models with very complicated dynamics. **Nature**, v. 261, p. 459–467, 6 1976. ISSN 0028-0836.

MORETTO, H.-H.; SCHULZE, M.; WAGNER, G. Silicones. Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, Germany, jun 2000.

MUZAFAROV, A. M. et al. Organosilicon dendrimers and irregular hyperbranched polymers. **Organosilicon Compounds: Experiment (Physico-Chemical Studies) and Applications**, Elsevier, p. 323–382, 9 2017.

NONNENMACHER, M.; O'BOYLE, M. P.; WICKRAMASINGHE, H. K. Kelvin probe force microscopy. **Applied Physics Letters**, v. 58, n. 25, p. 2921–2923, 1991. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.105227>>.

NORAS, M. Non-contact surface charge/voltage measurements capacitive probe - principle of operation. **Trek Appl. Note**, v. 3001, 01 2002.

OLUFSEN, S. N.; ANDERSEN, M. E.; FAGERHOLT, E. dic: An open-source toolkit for digital image correlation. **SoftwareX**, v. 11, p. 100391, 2020. ISSN 2352-7110. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352711019301967>>.

PAN, B. et al. Two-dimensional digital image correlation for in-plane displacement and strain measurement: a review. **Measurement Science and Technology**, v. 20, n. 6, jun 2009. ISSN 0957-0233.

PICKOVER, C. **Chaos and Fractals: A Computer Graphical Journey : Ten Year Compilation of Advanced Research**. Elsevier, 1998. (*Chaos and Fractals: A Computer Graphical Journey : Ten Year Compilation of Advanced Research*). ISBN 9780444500021. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=ht9ZlAEACAAJ>>.

RUELLE, D. Strange attractors. **The Mathematical Intelligencer**, v. 2, n. 3, sep 1980. ISSN 0343-6993.

Ruelle, D. **What is... a strange attractor?** 7. ed. Annapolis: Notices of the American Mathematical Society, 2006. v. 53. 764 p.

RUELLE, D.; TAKENS, F. On the nature of turbulence. **Communications in Mathematical Physics**, v. 20, p. 167–192, 9 1971. ISSN 0010-3616.

SANTOS, L. et al. Rubber Surface Change and Static Charging under Periodic Stress. **Colloids and Interfaces**, v. 2, n. 4, nov 2018. ISSN 2504-5377.

SHACKELFORD, J. **Materials science**. Londres: Pearson PLC, 2016.

SHEN, Q. et al. Visualization of the self-healing process by directly observing the evolution of fluorescence intensity. **Polymer Chemistry**, v. 12, n. 4, 2021. ISSN 1759-9954.

SHIT, S. C.; SHAH, P. A Review on Silicone Rubber. **National Academy Science Letters**, v. 36, n. 4, aug 2013. ISSN 0250-541X.

SOW, M.; LACKS, D. J.; SANKARAN, R. M. Dependence of contact electrification on the magnitude of strain in polymeric materials. **Journal of Applied Physics**, v. 112, n. 8, oct 2012. ISSN 0021-8979.

STEWART, I. The lorenz attractor exists. **Nature**, v. 406, p. 948–949, 8 2000. ISSN 0028-0836.

STROGATZ, S. H. **Nonlinear Dynamics and Chaos: With Applications to Physics, Biology, Chemistry and Engineering**. [S.l.]: Westview Press, 2000.

SUETHAO, S. et al. Current challenges in thermodynamic aspects of rubber foam. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, dec 2021. ISSN 2045-2322.

TOBAJAS, R. et al. A New Multiparameter Model for Multiaxial Fatigue Life Prediction of Rubber Materials. **Polymers**, v. 12, n. 5, may 2020. ISSN 2073-4360.

van VLACK, L. **Princípios de ciência e tecnologia dos materiais**. São Paulo, SP: Blucher, 1984.

WARFIELD, R. W.; PETREE, M. C. Thermodynamic properties of natural rubber and isoprene. **Die Makromolekulare Chemie**, v. 84, n. 1, apr 1965. ISSN 0025116X.

ZALTARIOV, M. F.; CAZACU, M. Coordination compounds with siloxane/silane-containing ligands capable of self-assembly at nano/micro scale in solid state and in solution. **Advances in Inorganic Chemistry**, Academic Press Inc., v. 76, p. 155–196, 1 2020. ISSN 08988838.

ZHANG, J. et al. Strain energy-based rubber fatigue life prediction under the influence of temperature. **Royal Society Open Science**, v. 5, n. 10, oct 2018. ISSN 2054-5703.

ZISMAN, W. A. A new method of measuring contact potential differences in metals. **Review of Scientific Instruments**, v. 3, p. 367–370, 7 1932. ISSN 0034-6748.