



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
MATERIAIS PARA ENGENHARIA



## **MAGNETO REOLOGIA: CARACTERIZAÇÃO DE FLUIDOS E GÉIS**

SARA RAQUEL GOMES DE SOUSA

Itajubá-MG  
2019



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
MATERIAIS PARA ENGENHARIA



SARA RAQUEL GOMES DE SOUSA

## MAGNETO REOLOGIA: CARACTERIZAÇÃO DE FLUIDOS E GÉIS

Defesa de Tese de Doutorado apresentado à Universidade Federal de Itajubá como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências dos Materiais no Programa de Pós-graduação em Materiais para Engenharia.

Orientador:  
Prof. Dr. Antonio José Faria Bombard

Itajubá-MG  
2019

GOMES DE SOUSA, S. R. **Magneto reologia: caracterização de fluidos e géis**. Tese de doutorado. Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), Itajubá/MG, 2019.

**RESUMO:** Os fluidos magneto-reológicos (FMR), são compostos de partículas magnéticas suspensas em meio líquido não magnético, controláveis através de um campo magnético externo. Para formular um FMR bom e confiável para diferentes aplicações, tais como amortecedores MR, embreagens, freios, a redispersibilidade do FMR é um desafio, é propriedade necessária para aplicações fora do laboratório e do mundo real. Análogos aos fluidos magneto-reológicos os MRG são uma alternativa aos FMR, mas que ainda precisam ser mais estudados quanto ao seu preparo. Assim esta tese tem como objetivo principal estudar de forma aprofundada o comportamento de fluidos e géis magneto-reológicos quanto ao comportamento físico-químico, estabilidade, efeito magnético reológico relativo, redispersibilidade, e tribologia.

**Palavras-chaves:** magneto-reologia, fluidos, géis, caracterização.

**ABSTRACT:** Magneto-rheological fluids (FMR) are composed of magnetic particles suspended in non-magnetic liquid media, controllable through an external magnetic field. To formulate a good and reliable FMR for different applications such as MR dampers, clutches, brakes, the FMR redispersibility is a challenge, it is a necessary property for off-the-lab and real-world applications. Analogous to magneto-rheological fluids MRGs are an alternative to FMRs, but they still need to be further studied for their preparation. The main objective of this thesis is to study the behavior of magneto-rheological fluids and gels in physico-chemical behavior, stability, relative rheological magnetic effect, redispersibility, and tribology.

**Keywords:** magneto-rheology, fluids, gels, characterization.

## **AGRADECIMENTOS**

A Capes pelo financiamento ao longo do doutorado com a bolsa de estudo;

Aos professores, técnicos etc da UNIFEI que auxiliaram no trabalho direta e indiretamente no trabalho. Em específico ao prof. Bombard (meu orientador) pelo apoio profissional ao longo dos seis anos (mestrado e doutorado);

Aos técnicos, professores e alunos do laboratório de Materiais e baixas temperaturas da Unicamp pela realização das medidas de magnetização, em especial ao prof. Knobel por ceder o espaço para essas análises;

Aos professores e técnicos da Poli-USP do laboratório de Fenômenos de Superfície por auxiliar as medidas de tribologia, em especial ao prof. Profito pela colaboração nas discussões dos resultados e pela presença na defesa da tese;

Aos amigos que conheci em Itajubá-MG, em específico: a Debora Laurito, por ouvir minhas “crises” ao longo desses anos e sempre estar disposta em me ajudar. A Belmira e James Mcleod pelo apoio pessoal, profissional, incentivo e por ser família que me acolheu nesses anos;

A minha família, que mesmo longe sempre me incentivou a buscar o que quero para minha vida;

A todos que contribuíram direta e indiretamente para realização desta tese.

## LISTA DE SÍMBOLO

$\eta$ – Viscosidade da suspensão	
$\omega_{UV}$ – Frequência de Plasmon do gás eletrônico livre	$v_i$ – Volume molar do i-ésimo componente da mistura.
$(\gamma)$ – Energias de superfície	$x_1$ – Fração molar do soluto
$\rho_\infty$ – Concentração de micelas, em número por volume	$\dot{\gamma}$ – Taxa de cisalhamento
$\phi_2$ – Fração volumétrica do solvente	$\delta_i$ – Parâmetro de solubilidade de Hildebrand
$\Delta H_{mix}$ – Entalpia de mistura em excesso	$\varepsilon_0$ – Permissividade no vácuo
$\Delta H_{vap}$ – Entalpia molar de vaporização	$\varepsilon_m$ – Permissividade do meio
$\eta_s$ – Viscosidade do meio	$\eta^*$ – Viscosidade complexa
$\emptyset_m$ – Empacotamento máximo	$\eta_{OFF}^*$ – Viscosidade complexa na ausência de campo
$n_1$ e $n_2$ – Índice de refração da fase dispersa	$\eta_{ON}^*$ – Viscosidade complexa sob campo
$n_m$ – Índice de refração do meio	$\mu_0$ – Permeabilidade no vácuo.
$V_{Depleção}$ – Potencial de depleção	$\sigma_{12}$ – Distância de separação em que o potencial total é zero
$\phi_0$ – Potencial de superfície	$\varphi_p$ – Fração em volume das moléculas de dispersante em uma camada estérica
$C_0$ – Concentração de eletrólito no fluido	$\chi_{12}$ – Parâmetro de interação de Flory-Huggins
$EMR_r$ – Efeito magneto-reológico relativo	$\psi_0$ – Potencial na superfície
$F_c$ – Constante de Faraday	$\omega_e$ – Máximo de absorção do meio
$N_{12}$ – Razão das forças repulsivas de Born para as forças de van der Waals	$[\eta]$ – Viscosidade intrínseca
$V_{VdW}$ – Potencial atrativo de Van der Waals	$\emptyset$ – Concentração de partícula em volume
$V_{mag}$ – Potencial atrativo magnético	$B$ – Intensidade de campo magnético
$V_{osm}$ – Potencial osmótico	$D_0$ – Distância "cortada"
$V_{total}$ – Potencial de energia total	$h$ – Constante de Planck
$k_B$ – constante de Boltzmann	$IPS$ – Índice de separação entre as partículas
$v_1$ – Volume molecular de PAO	$k_B$ – Constante de Boltzmann
	t - tempo

$\hbar$  – constante de Planck/ $2\pi$   
 $A$  – constante de Hamaker  
 $M$  – Magnetização do material  
 $R$  – Constante de gás ideal  
 $R$  – Constante universal dos gases  
 $T$  – Temperatura absoluta  
 $W$  – Trabalho  
 $a$  – Raio da partícula  
 $c$  – Velocidade da luz

$d$  – Diâmetro da partícula  
 $f$  – Fator de retardaçāo  
 $k$  – Fator aglomeraçāo populacional (*crowding factor*)  
 $s$  – Distância centro-a-centro das esferas  
 $\delta$  – Tamanho da cadeia da molécula  
 $\lambda$  – Comprimento de onda característica (100nm)  
 $\tau$  – Tensão de cisalhamento  
 $\omega$  – Frequênciā angular

## **LISTA DE ABREVIACĀOES**

AFM – Microscópio de força atômica  
CIP – Partícula ferro carbonilo  
COF – Coeficiente de fricção  
DLVO – Teoria Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek  
EMR – Elastômero magneto-reológico  
FMR – Fluido magneto-reológico  
GMR – Gel magneto-reológico  
HQ1/ HQ2/ HQ3/ HQ4 – Amostras produzidas com partículas HQ  
HS-I – Tipo de partícula de ferro carbonilo com camada de fosfato  
KRT – copolímero tribloco de poliestireno-b-polietileno polipropileno-b-poliestireno (SEBS)  
LVE – Região linear viscoeslástica  
MR – Efeito magneto-reológico  
OM/HQ/HS – Tipos de partículas de ferro carbonilo

OM1/OM2/OM3/OM4 – Amostras do produzidas com partículas OM  
PAO – Óleo poli-alfa-olefina  
PSD – Tamanho e distribuição de partículas  
REELS – Reflection Electron Energy Loss Spectros-copy  
 $B = off$  – Campo magnético desligado  
 $B = on$  – campo magnético ligado

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO GERAL .....</b>	9
<b>CAPÍTULO 1 – GEL MAGNETO-REOLÓGICO .....</b>	12
<b>1.1 INTRODUÇÃO.....</b>	12
1.1.1 OBJETIVO GERAL .....	13
1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	13
<b>1.2 REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	13
<b>1.3 EXPERIMENTAL.....</b>	15
<b>1.4 RESULTADOS .....</b>	16
1.4.1. RESULTADOS DE CALCINAÇÃO .....	16
1.4.2. RESULTADOS DE REOLOGIA.....	19
1.4.3 ENSAIOS DE FLUÊNCIA-RECUPERAÇÃO.....	26
<b>CONCLUSÕES.....</b>	29
<b>CAPÍTULO 2 – TEORIA DLVO PARA SUSPENSÕES MAGNETO-REOLÓGICAS</b>	31
<b>2.1 INTRODUÇÃO.....</b>	31
2.1.1 OBJETIVO GERAL .....	31
2.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	31
<b>2.2 EXPERIMENTAL.....</b>	32
<b>2.3 REFERÊNCIAL E DICUSSÃO DOS RESULTADOS .....</b>	32
2.3.1 DLVO PARA SISTEMAS NÃO-AQUOSOS .....	34
2.3.3 COMPLEMENTOS DA TEORIA DLVO.....	43
<b>2.3.3.1 Potencial Magnético .....</b>	43
<b>2.3.3.2 Estérico (Osmótico + Depleção + Elástico) .....</b>	44
<b>2.3.3.3 Potencial de Depleção .....</b>	48
2.3.4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	49
<b>CONCLUSÕES.....</b>	52
<b>CAPÍTULO 3 – FLUIDOS MAGNETO-REOLÓGICOS.....</b>	54
3.1.1 OBJETIVO GERAL .....	55
3.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	55
<b>3.2 REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	56
3.2.1 APLICAÇÕES DOS FMR.....	57
<b>3.3 EXPERIMENTAL.....</b>	58
<b>3.4 RESULTADOS .....</b>	61
2.4.1 REDISPERSIBILIDADE .....	68

<b>CONCLUSÕES.....</b>	74
<b>CAPÍTULO 4 – TRIBOLOGIA DE FLUIDOS MAGNETO-REOLÓGICOS .....</b>	76
<b>    4.1 INTRODUÇÃO.....</b>	76
4.1.1 OBJETIVO GERAL .....	77
4.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	77
<b>    4.2 REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	77
4.2.1 TRIBOLOGIA DE FLUIDOS MAGNETO-REOLÓGICOS .....	80
<b>    4.3 EXPERIMENTAL .....</b>	81
<b>    4.4 RESULTADOS .....</b>	84
<b>CONCLUSÕES.....</b>	89
<b>CONCLUSÕES GERAIS .....</b>	91
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	92

## INTRODUÇÃO GERAL

O conteúdo desta tese de doutorado é referente a materiais magneto-reológicos. Os materiais magneto-reológicos (MR) são materiais que podem ter suas propriedades alteradas de modo reversível mediante exposição a um campo magnético. Atualmente podem ser divididos em: fluidos magneto-reológicos (FMR), elastômero magneto-reológico (EMR), e gel magneto-reológico (GMR).

Ao longo da tese estudamos dois destes materiais: gel e fluido magneto-reológico. O intuito inicial foi produzir um material que apresentasse alta faixa de controle e reduzisse problemas enfrentados pelos fluidos, que atualmente são os materiais mais utilizados em aplicações e chegam a ser comercializados por algumas empresas. Os FMR podem ter muitas aplicações de engenharia que necessitam de controle semi-ativo em vários dispositivos como amortecedores, transferência de torque, embreagens, controle de vibrações, freios e tecnologia de polimento ultrafino [1].

Apesar dos FMR já estarem em fase de aplicação e comercialização, eles podem apresentar problemas de coagulação, o que pode levar o fluido a perder suas características magneto-reológicas, pois as partículas de ferro, se coaguladas, permanecem presas umas às outras dificultando o alinhamento na direção das linhas de campo magnético. Isto dificulta a formulação dos FMR fazendo com que o custo por um fluido magneto-reológico funcional seja elevado.

Assim, a procura dos pesquisadores por materiais análogos aos fluidos é de grande importância na comunidade científica. Além disto, o entendimento dos fluidos magneto-reológicos ainda não é completamente estabelecido, favorecendo a proposta de teorias que expliquem o comportamento quanto a estabilidades das suspensões, variação de aditivos dispersantes, estudo de tamanho de partículas, estudo do comportamento tribológico destes materiais em condições industriais, etc.

Com isto, o objetivo geral desta tese é aprofundar o conhecimento em sistema de dispersões magneto-reológicas. Os objetivos específicos foram: o preparo e análise de gels (géis) magneto-reológicos; estudo da teoria físico-químico que explica o comportamento dessas suspensões (FMR), análise de aditivos dispersantes (ou estabilizantes) ao longo do tempo; e por fim estudo do tribosistema do FMR em

condições de ensaios esfera-disco com campo magnético aplicado para redução de desgaste.

Para isto, esta tese foi dividida em capítulos específicos a cada material. No Capítulo 1 temos o estudo de gel magneto-reológico. Este teve como o objetivo preparar e avaliar o comportamento reológico de oito amostras de GMR, utilizando partículas de ferro carbonilo (HQ e OM), copolímero tribloco SEBS e óleo mineral comercial em diferentes composições. As amostras foram caracterizadas por ensaios de fluência-recuperação e varredura de frequência angular, sem campo magnético, e sob campos magnéticos ( $B$ ) de  $88mT$  e  $180mT$ .

No Capítulo 2, apresentamos um apanhado teórico com o estudo aprofundado da teoria DLVO, pois os processos industriais para materiais coloidais dependem de métodos de descrição quantitativa das interações fundamentais de teorias de energia potencial. Isso incluiu calcular a energia atrativa de interação de van der Waals, bem como os demais potenciais de energia em função da distância entre as partículas. Dessa forma, o capítulo fornece uma revisão sistemática e crítica, além da reavaliação dos vários métodos de cálculo da energia de interação (DLVO) com o objetivo específico de aplicá-los a suspensões magneto-reológicas.

No Capítulo 3 temos um estudo de diferentes dispersantes aplicados a fluidos magneto-reológicos. Pois, para formular um FMR bom e confiável para diferentes aplicações, tais como amortecedores MR, embreagens, freios, etc. a redispersibilidade do FMR é um desafio, sendo a propriedade necessária para aplicações fora do laboratório e do mundo real. Um fluido instável tende a formar os chamados sedimentos duros ou “hard cake” no fundo de seu recipiente ao longo do tempo, o que limita sua aplicação em sistemas onde o fluido MR permanece em repouso por longos intervalos. Dessa forma, ao longo do Capítulo 3 serão caracterizados fluidos magneto-reológicos quanto ao comportamento reológico e sua redispersibilidade durante o período de um ano em repouso.

No Capítulo 4 temos o estudo de fluidos magneto-reológicos (FMR) produzidos com poli-alfa-olefina (PAO), argila organomodificada, pó de ferro carbonilo, e diferentes aditivos lubrificantes sólidos (grafite, PTFE e bisulfeto de molibdênio) a fim de analisar o efeito destes na tribologia dos fluidos MR. As pesquisas sobre o fluido MR têm tido um progresso ativo em todo o mundo, especialmente para a aplicação

em muitos dispositivos de controle e automação baseados em MR. Para o sucesso da aplicação, as características tribológicas são importantes para evitar problemas a longo prazo, uma vez que as partículas de ferro podem ser abrasivas, causando desgaste e consequente perda do dispositivo MR. Há muitos estudos principalmente direcionados aos métodos para melhorar a estabilidade, redispersibilidade e o desempenho do fluido MR em diferentes aplicações. Entretanto, poucos são os estudos voltados diretamente ao comportamento tribológico de materiais MR

# CAPÍTULO 1 – GEL MAGNETO-REOLÓGICO

## 1.1 INTRODUÇÃO

Os materiais magneto-reológicos (MR) fazem parte de um grupo denominado “*Smart Materials*” (Materiais Inteligentes). Esses materiais podem ter suas propriedades (viscosidade, elasticidade, modulo elástico e viscoso, etc) alteradas de modo continuo, rápido e reversível por estímulos externos, com a aplicação de um campo elétrico ou magnético [2,3]. Os materiais MR atualmente podem ser divididos em: fluidos magneto-reológicos (FMR), elastômero magneto-reológico (EMR), e gel magneto-reológico (GMR).

Os FMR tem sido utilizados comercialmente em polimento, amortecedores, etc [2,4–6]. Todavia, com o passar do tempo e da sedimentação devido à diferença de densidade das partículas de ferro e o meio líquido, o FMR pode perder suas propriedades funcionais reduzindo a vida útil da aplicação do material. Para contornar o problema enfrentados pelos FMR o estudo em GMR se intensificou. A utilização de uma matriz mais viscosa minimiza/impede o problema da sedimentação e conserva algumas propriedades do FMR, como por exemplo, o maior intervalo de controle do material que muitos elastômeros acabam perdendo. Estes últimos resolvem o problema de sedimentação, mas tem tempo de resposta reduzido e o efeito magneto-reológico muito menor que os fluidos.

A utilização de diferentes matrizes (óleos, polímeros, etc), formulações, concentrações, aditivos e com diferentes opções de partículas de ferro podem mudar o comportamento do material tornando-o inviável para aplicação. A junção das propriedades dos elastômeros e fluidos magneto-reológicos, torna possível sugerir um material gelatinoso que mantenha a redução da sedimentação e a liberdade das partículas para obter aumento significativo da viscosidade quando submetido ao campo magnético.

Para tal, foi preparado e caracterizado o comportamento reológico com e sem ação de campo magnético de diferentes GMRs a fim de determinar um ideal que possa alcançar o melhor faixa de controle e restringir a sedimentação e instabilidade das partículas.

### **1.1.1 OBJETIVO GERAL**

O objetivo geral deste estudo foi preparar e caracterizar diferentes géis magneto-reológicos produzidos com copolímero tribloco de poliestireno-b-polietileno polipropileno-b-poliestireno, comercial conhecido como Shell Kraton G-1650 e óleo mineral.

### **1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

São objetivos específicos desse capítulo:

Preparar MRG com diferentes concentrações de copolímero e diferentes tamanhos de partículas, a fim de encontrar qual a menor concentração de copolímero poderia ser utilizada e que ainda fosse possível moldar a amostra.

Analizar o comportamento reológico com ensaios de frequência angular com e sem campo magnético das amostras preparadas.

Após análise dos comportamentos reológicos, realizar ensaio de fluência-recuperação da amostra que apresentar maior efeito magneto-reológico relativo

Relacionar os comportamentos apresentados pelos materiais com as teorias existentes.

## **1.2 REFERENCIAL TEÓRICO**

O gel magneto-reológico é considerado um análogo aos fluidos magneto-reológicos e pode ser outra proposta para contornar problemas de sedimentação, coagulação das partículas que torna as suspensões instáveis e leva a perda do efeito magneto-reológico.

O GMR pode ser visto como composto de uma dispersão magnética em uma matriz de gel polimérico de baixa viscosidade. Por apresentar baixa viscosidade o gel mantém o livre movimento de alinhamento das partículas de ferro quando submetidas ao campo magnético e reduz o problema da instabilidade dos fluidos [7,8]. A facilidade para ordenar as partículas nas linhas de campo magnético do GMR é o que mais difere dos elastômeros magneto-reológicos que necessitam de alta intensidade de campo para apresentar efeito MR significativo.

Para o EMR apresentar maior alcance de controle (maior efeito MR) necessita ao longo da fabricação o pré-alinhamento das partículas de ferro. Pois, após a reticulação do polímero as partículas magnéticas não conseguem mover-se para linhas de campo com facilidade. Por outro lado, o GMR (dependendo das concentrações utilizadas) mantém as partículas relativamente livre facilitando a produção e mesmo modelagem do material sem pré-direcionamento do ferro na matriz gelatinosa.

Apesar da classe de materiais magneto-reológicos ter longa trajetória de estudos desde a década de 40 quando Rabinow publicou seus trabalhos com fluido MR [9,10]. O elastômero MR apareceu mais de 40 anos depois, em 1985 com o trabalho pioneiro de Rigbi e Jilken, [11] que relataram o efeito magneto-reológico em amostras com matriz polimérica. Entretanto só uma década depois que Shiga *et al* [12] relataram o efeito magneto-viscoelástico de um MRE baseado em elastômero de silicone (PDMS) e partículas semicondutoras sob campo magnético. Mas, as primeiras investigações abrangentes sobre o elastômero MR foram conduzidas por Carlson e colaboradores [5] em 2000. Em seu trabalho, um modelo dipolar quase estático foi desenvolvido para explicar a mudança de módulos viscoelásticos do elastômero MR.

A origem dos estudos e avanços do MR gel se deram a partir de 2002 com o trabalho de Gordaninejad *et al* (2002), em que ele propôs o desenvolvimento e caracterização de gel MR a base de poliuretano e gel silicone com propriedades magneto-reológicas [13]. A partir de então, diversos grupos passaram a desenvolver pesquisas com o novo material incluído na família de materiais MR [2,7,14,15].

Os géis magneto-reológicos passaram a ser cada vez mais estudados nos últimos anos devido a facilidade em moldar o material e estabilidade. Alguns grupos, principalmente, na China [8,15], Japão [16], Índia e Estados Unidos [17] tem desenvolvido trabalhos acerca do comportamento do gel MR, por ser um material considerado novo e com grande potencial industrial. O comportamento do gel MR apresenta propriedades que ainda não foram estudadas em diferentes aspectos, como por exemplo quando se muda a composição das amostras ou utiliza-se diferentes partículas.

As propriedades reológicas dos géis bem como os fluidos magneto-reológicos podem depender da distribuição de tamanho de partícula, fração de volume,

características de superfície, formas da fase dispersa e interação com a fase gelatinosa. Geralmente, em sistemas monodispersos, a viscosidade aumenta quando o tamanho de partícula diminui devido ao aumento das forças de interação entre partículas.

O efeito magneto-reológico (MR), por sua vez, é diretamente afetado pela estabilidade da suspensão, fração volumétrica da fase dispersa (ferro) e pela viscosidade da fase continua [18]. Bem como o FMR, a finalidade do GMR é obter um material que durante a fase 'off' (sem campo) apresente a menor viscosidade possível e quando submetido ao campo magnético torne-se similar a um sólido [19]. Dessa forma, o estudo e entendimento de todos estes parâmetros que podem modificar o comportamento do fluido, elastômero e gel MR é importante a fim de obter um material que corresponda a expectativa da aplicação.

### 1.3 EXPERIMENTAL

Para síntese das amostras foram utilizados copolímero tribloco de poliestireno-b-polietileno polipropileno-b-poliestireno (densidade  $0,91\text{ g/cm}^3$ ), Shell Kraton G-1650™ abreviadamente KRT, óleo mineral comercial do fabricante Dauf com viscosidade  $158,19\text{ mPa.s}$  a ( $25^\circ\text{C}$ ) e densidade  $0,862\text{ g/cm}^3$ , e duas opções de partículas de ferro carbonilo (CIP) HQ com tamanho de 1 a  $2\mu\text{m}$ , e OM medindo de 3 a  $4\mu\text{m}$  cedidos pela BASF SE®.

O preparo dos géis foi realizado a partir dos seguintes passos:

1. Aquecimento do óleo mineral até a temperatura de  $170^\circ\text{C}$ ;
2. Adição do copolímero tribloco KRT e mistura até solubilização completa;
3. Adição das partículas de ferro e mistura até homogeneização;
4. Adição do conteúdo do bêquer em molde de alumínio com furos de  $d=20\text{mm}$  por  $h=2\text{mm}$  para modelagem do tamanho requerido no equipamento de medida
5. Resfriamento em atmosfera ambiente sem controle de temperatura.

As amostras foram planejadas seguindo diversas referencias quanto a concentração de material [20–22]. As concentrações fixas de ferro de 11% vol/vol, quantidade de copolímero variando de 4,6%vol/vol, 3,6%vol/vol, 2,8%vol/vol e 2,1%vol/vol e óleo mineral complementando 100% (7ml) da amostra total. Entretanto,

o método de fabricação de amostra mostrou-se ineficaz levando a dúvidas se seria possível admitir que o planejado era o que permanecia na amostra.

O teste de calcinação foi realizado para confirmar as concentrações reais presentes nas amostras. Durante o ensaio foi utilizado cadinho de porcelana e forno elétrico por uma hora e trinta minutos a uma temperatura de 900°C com a porta semi-aberta, como sugerido por Vogel (2000) [23]. Usando os valores pesados e considerando diferentes valores de massa molar do KRT podemos atribuir o valor de 90 kg.mol<sup>-1</sup> [24,25].

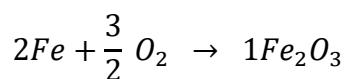
Na caracterização reológica dos MRGs foi utilizado reômetro Physica MCR Serie 301 produzido pela Anton Paar Germany GmbH©. Todos os ensaios foram realizados com o acessório magnético placa PP20/MRD/TI, com diâmetro de 19,968mm e gap 1,2mm a T=25°C. Os ensaios reológicos experimentais foram:

- A. Frequência angular ( $\omega$ ) dentro da região viscoelástica linear (LVE) taxa de deformação constante ( $\gamma$ ) = 0,05 % e rampa de frequência de 100 rad/s a 0,2 rad/s com 8 pt./dec;
- B. Fluênciencia-recuperação (Creep-recovery): tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) = 20 Pa e no primeiro intervalo (creep) de 392,5s com 100pts; segundo intervalo (recovery) de 587,9s, com 150pts.

## 1.4 RESULTADOS

### 1.4.1. RESULTADOS DE CALCINAÇÃO

As amostras planejadas no experimento foram submetidas a ensaio de calcinação para confirmar as concentrações de cada componente. Para obter os valores experimentais de ferro, KRT e óleo mineral foi utilizado a Equação (1) qual calculou-se a massa do ferro ( $M_{ferro}$ ) metálico, zero valente que estava presente nas amostras de géis.



Em que a massa atômica de Fe é ~56g/mol e de  $Fe_2O_3$  ~160g/mol, logo:

$$112g \rightarrow 160g$$

$$M_{ferro} \leftarrow M_{seca}$$

$$\frac{(M_{seca}*112)}{160} = M_{ferro}$$

$$m_{ferro} = \frac{M_{ferro}}{M_{A.I}} \quad Eq. \ 1$$

$$M_{KRT+OLEO} = M_{A.I} - M_{ferro}$$

$$M_{KO} = \frac{M_{KRT+OLEO}}{M_{A.I}}$$

$$M_{PK} = \frac{M_{plan(KRT)}}{M_{plan(AI)}}$$

$$M_{P+1} = M_{PK} + 1$$

$$m_{KRT} = \frac{M_{KO}}{M_{P+1}} \quad Eq. \ 2$$

$$m_{oleo} = M_{KRT+OLEO} - m_{KRT} \quad Eq. \ 3$$

Em que:  $m_{ferro}$  é a massa real calculada de ferro,  $M_{A.I}$  a massa da amostra inteira pesada na balança,  $M_{plan(KRT)}$  e  $M_{plan(AI)}$  são as massas planejadas do experimento para o copolímero e a amostra inteira,  $m_{KRT}$  e  $m_{oleo}$  são as massas experimentais do copolímero e do óleo mineral. Neste caso para utilizar as equações, admitimos que houve apenas alteração significativa do ferro, ainda que aumente as proporções totais dos demais componentes os mesmos mantiveram o planejado na qual variou-se a quantidade de copolímero das amostras. A partir dessas equações foram obtidos os valores reais das amostras em massa. Utilizando os valores de densidade de cada material se obtém valores em volume de cada concentração.

Durante o planejamento do experimento as amostram foram classificadas pelo tipo de partícula utilizado OM ou HQ, e pela quantidade de quantidade de copolímero KRT na qual o grupo 1 (OM1 e HQ1) apresentasse 4,6%vol/vol, 3,6%vol/vol para o grupo 2 (OM2 e HQ2), 2,8%vol/vol no grupo 3 (OM3 e HQ3) e 2,1%vol/vol referente ao grupo 4 (OM4 e HQ4); mantendo a concentração de ferro próximo a 11% com o intuito de analisar o efeito do tamanho de partícula.

Os valores reais obtidos após o ensaio de calcinação das concentrações das amostras podem ser observados na Tabela 1 para as amostras com partícula do tipo OM e Tabela 2 para os géis com partículas HQ.

Tabela 1 - Valores de concentração obtidos a partir da calcinação da amostra com partícula OM.

	<b>Fe (vol/vol)</b>	<b>KRT (vol/vol)</b>	<b>Óleo (vol/vol)</b>
<b>OM1</b>	6,19%	4,30%	89,51%
<b>OM2</b>	6,04%	3,77%	90,19%
<b>OM3</b>	6,68%	2,87%	90,45%
<b>OM4</b>	7,47%	2,10%	90,43%

Tabela 2 - Valores de concentração obtidos a partir da calcinação das amostras com partícula HQ.

	<b>Fe (vol/vol)</b>	<b>KRT (vol/vol)</b>	<b>Óleo (vol/vol)</b>
<b>HQ1</b>	4,09%	4,52%	91,39%
<b>HQ2</b>	3,61%	3,97%	92,42%
<b>HQ3</b>	5,29%	2,99%	91,72%
<b>HQ4</b>	4,57%	2,29%	92,44%

Nota-se que há uma diferença significativa do que foi planejado para o que contém na amostra. Tratando-se principalmente na porcentagem de ferro, devido à grande diferença de densidade do ferro ele sedimenta muito rápido para o fundo do bêquer. Pois, a matriz óleo+KRT a quente apresenta viscosidade muito baixa para reduzir o efeito de sedimentação gravitacional.

Além disso as partículas do tipo HQ, apresentaram teores de ferro bem menores que as amostras com OM. A velocidade de sedimentação de partículas em suspensão é proporcional ao seu tamanho [26,27]. Logo, partículas menores, como as de HQ, sedimentariam com menor velocidade que partículas maiores (OM). Isto pode ter ocorrido devido à formação de aglomerados das partículas, fazendo com que o tamanho médio destes agregados fosse muito maior do que as partículas de HQ isoladas ( $\sim 1\mu\text{m}$ ). Dessa forma, as partículas de HQ, que segundo o fabricante são menores, podem ter sido as de maior tamanho devido aos agregados, sedimentando mais rapidamente e perdendo assim grande parte do teor planejado de ferro.

#### 1.4.2. RESULTADOS DE REOLOGIA

O ensaio de frequência angular ( $\omega$ ) na região LVE da amostra (neste caso 0,05%) é importante para determinar o comportamento do material na ausência e presença de campo magnético. As Figuras 1A e 1B mostram as curvas viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) em função da frequência angular ( $\omega$ ) de cada grupo de partículas HQ e OM sem a presença de campo magnético.

Observa-se que apesar das amostras possuírem concentrações diferentes de cada material a tendência de redução da viscosidade em campo magnético desligado ocorreu em ambos os grupos. Por se tratar de um ensaio na ausência de campo, pode-se sugerir que as partículas de ferro, neste caso, menor efeito no comportamento da amostra do que a matriz óleo+KRT. Pois, observando a quantidade de copolímero em cada amostra pode-se indicar que a redução de ( $\eta^*$ ) é dado por esse fator, uma vez que tanto OM4 quanto HQ4 possuem as menores quantidades de KRT e apresentam menor viscosidade.

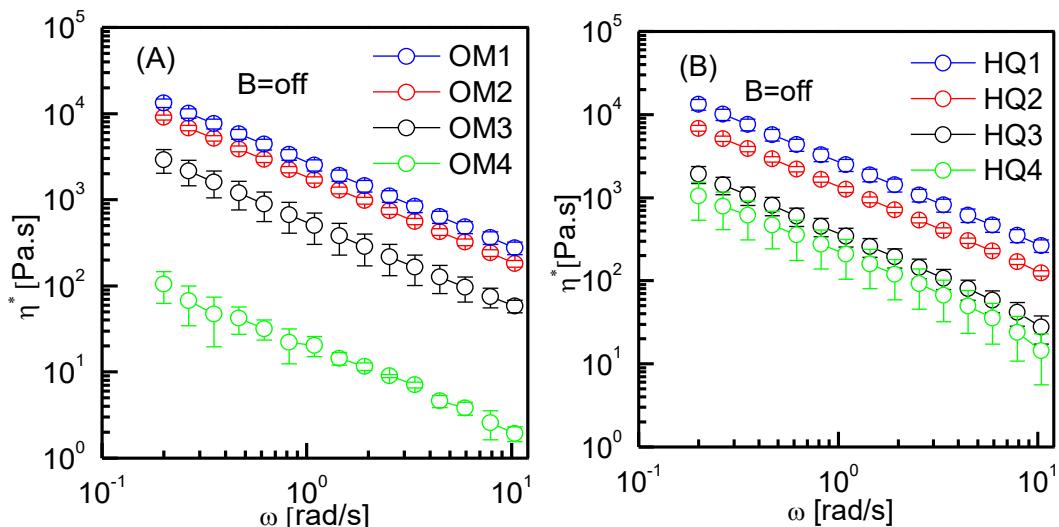


Figura 1 - Curvas de viscosidade complexa em função da frequência angular sem campo magnético aplicado ( $B=off$ ) para os dois grupos de amostras, sendo: (A) partículas OM e (B) partículas HQ.

Analizando cada grupo de forma distinta temos que; as amostras com partículas OM há uma diminuição de ( $\eta^*$ ) de 2526Pa.s (1rad/s) em OM1 para 20,43Pa.s em OM4 ainda que essa última possua 1,28% a mais de particulados magnéticos, indicando que a redução de ( $\eta^*$ ) em estado off se dá devido a menor

quantidade de SEBS da composição da matriz gelatinosa, tornando o gel mais próximo de um fluido do que um elastômero.

Assim como o grupo anterior as amostras com partículas HQ apresentaram diminuição na  $\eta^*$ . Todavia, a diferença entre HQ1 (2480Pa.s) e HQ4 (208,93Pa.s) foi menor que OM1-OM4.

Comparando OM4 e HQ4, é esperado que OM4 apresentasse ( $\eta^*$ ) maior, pois a mesma possui 2,9%vol/vol a mais de particulados magnéticos. Entretanto, deve-se considerar que o tamanho das partículas OM produzem um empacotamento máximo maior do que o pó de ferro HQ [21].

O efeito do aumento da viscosidade quando se tem partículas pequenas já foi mencionado [19,28,29], quando tem-se altas concentrações de ferro (acima de 30% vol/vol). Outros autores mencionam que o efeito do diâmetro da partícula ( $d$ ) é pequeno em suspensões com alta viscosidade da matriz (ou fase continua), mas para suspensões com líquidos de baixa viscosidade há um efeito do diâmetro da partícula [30]. Portanto, neste trabalho as amostras OM4 e HQ4 que possuem baixa viscosidade da matriz (2,10%vol/vol e 2,29%vol/vol de KRT) há um possível efeito do diâmetro da partícula com  $B = off$ .

A fim de confirmar o comportamento de redução de viscosidade devido ao diâmetro da partícula foi calculado a separação entre partículas (IPS) das amostras utilizando a Equação 4 [31].

$$IPS = 2a \left( \left( \frac{\phi_m}{\phi} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right) \text{ para } \phi \leq \phi_m \quad Eq. 4$$

Em que:  $a$  é o raio da partícula,  $\phi_{max}$  é o empacotamento máximo, e  $\phi$  a concentração utilizada de ferro carbonilo (CIP) em volume. Com ele pode-se dizer que quanto menor o valor do IPS maior é a viscosidade da amostra, pois quanto mais distantes estiverem as partículas umas das outras, mais fácil será o movimento relativo entre elas, resultando, portanto, em uma viscosidade menor [32,33]. O argumento proposto por Hoffmann (1999), é que a interação partícula-partícula desempenha um papel cada vez mais forte no aumento da viscosidade aparente da suspensão quanto  $\phi$  aumenta em direção a  $\phi_m$ , finalmente tornando a suspensão efetivamente imóvel, ou seja, a separação entre as partículas muito pequena [34].

Sabendo-se que  $\phi_{max}$  das partículas de HQ é 0,327 e OM  $\phi_{max} = 0,45$  [19], temos a Tabela 3, que mostra os valores IPS para cada amostra.

Tabela 3 - Valores calculados de IPS para cada uma das amostras

	<b>IPS (μm)</b>		<b>IPS (μm)</b>
<b>OM1</b>	3,33	<b>HQ1</b>	1,73
<b>OM2</b>	3,38	<b>HQ2</b>	1,87
<b>OM3</b>	3,16	<b>HQ3</b>	1,45
<b>OM4</b>	2,92	<b>HQ4</b>	1,60

Assim, nos géis HQ1-OM1, HQ2-OM2 o efeito do diâmetro da partícula é pouco significativo tornando a presença de KRT o fator determinante da viscosidade da amostra na ausência do campo magnético. Por outro lado, para as amostras HQ3-OM3 e HQ4-OM4 onde a quantidade de copolímero é reduzida o diâmetro do pó passa influenciar no valor da  $\eta^*$ . Logo, HQ3 e HQ4 possuem IPS 1,45μm e 1,60μm apresentam maior viscosidade que as amostras OM3 e OM4 com IPS de 3,16μm e 2,92μm. Por isso, mesmo as amostras HQ3 e HQ4 contêm ~50% a menos de partículas na composição elas possuem espaçamento entre si pequeno aumentando a viscosidade total da amostra.

Além disso, o espaçamento das partículas está relacionado com o *crowding factor* ( $k$ ) definido pela Eq. 6, este ao empacotamento máximo ( $\phi_{max}$ ) do material particulado, que influencia diretamente na viscosidade da dispersão (Equação de Krieger-Dougherty) [35,36].

$$\eta = \eta_s (1 - k\phi)^{-[\eta]\phi_{max}} \quad Eq. 5$$

$$\frac{1}{\phi_{max}} = k \quad Eq. 6$$

Em que  $\eta$  é a viscosidade da suspensão (todo o MRG no caso),  $\eta_s$  a viscosidade do meio (KRT + óleo gel);  $k$  é fator aglomeração populacional (*crowding factor*) ;  $[\eta]$  viscosidade intrínseca e  $(\phi_{max})$  a fração em volume de empacotamento máximo.

De acordo com a equação 6 quanto menor  $\phi_{max}$ , maior é o valor do *crowding factor*, ou seja maior número/volume de partículas na amostra. Dessa forma temos

que  $k_{HQ} = 3,05$  e  $k_{OM} = 2,22$  possibilitando a influência de diâmetro da partícula para os géis com baixa viscosidade.

A Figura 2 apresenta as curvas de  $\eta^*$  em função da  $\omega$  em escala logarítmica das amostras com pó de ferro do tipo OM, sob campo magnético de 180mT.

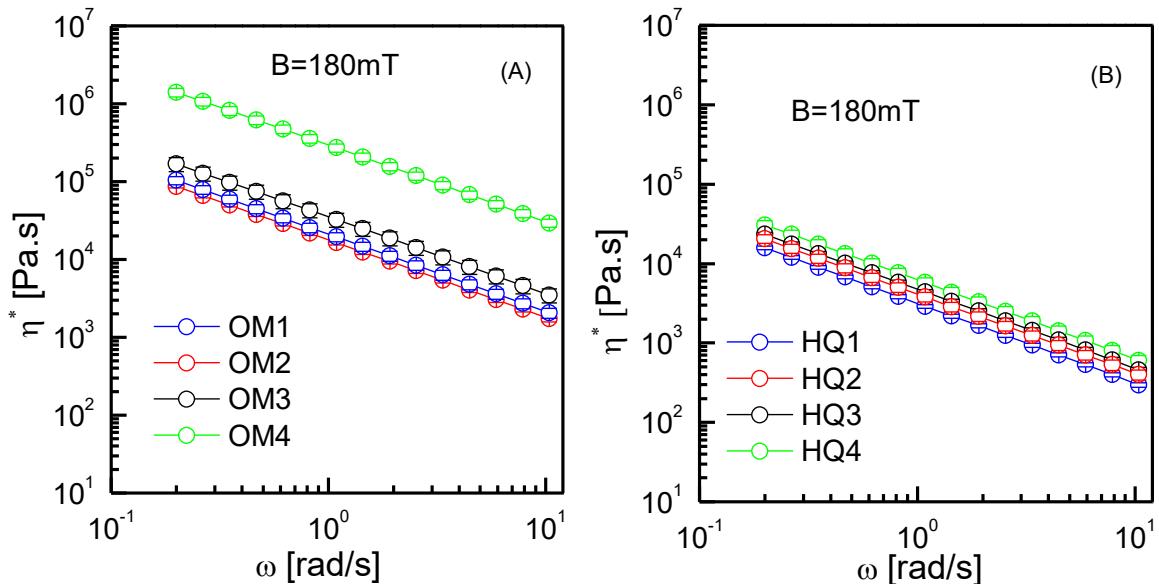


Figura 2 – Amostras de gel MR com partículas OM sob de campo magnético de 180mT, para (A) partículas com OM e (B) para HQ.

Na Figura 2A, observa-se que todas as amostras reduziram as barras de erro quando medidas sob campo magnético devido o alinhamento e das partículas. Além disso, a amostra OM4 aumentou de  $20,43\text{Pa.s}$  para  $272,00\text{Pa.s}$  sob campo magnético, este aumento do efeito magneto reológico ocorreu devido à maior quantidade de ferro na composição ( $7,47\text{vol/vol}$ ) em conjunto com a menor quantidade de KRT ( $2,10\%\text{vol/vol}$ ).

As amostras OM1 e OM2 mantiveram valores próximos de viscosidade ( $16433\text{Pa.s}$  e  $19433\text{Pa.s}$ ), tanto na presença de campo, quanto na ausência. A diferença de  $3000\text{Pa.s}$  entre as amostras OM1 e OM2 ocorreu provavelmente devido à redução de  $0,53\%\text{vol/vol}$  de KRT na composição de OM2. Tal dado nos leva a acreditar que o aumento do efeito MR está relacionado com maior mobilidade das partículas para se alinharem ao campo magnético por causa da redução de KRT na amostra OM2.

Para as amostras sem a presença do campo magnético, os resultados com partículas de ferro HQ (Figura 2B) mostraram a mesma tendência das curvas com a partícula OM. Onde, o gel com menor concentração de copolímero HQ4 (2,29% *vol/vol*) apresentou maior viscosidade sob a presença de campo magnético e as demais seguindo a mesma ordem decrescente de KRT.

Observa-se que diferente das amostras com OM, os géis HQ não demonstraram aumento significativo nas viscosidades complexas sob campo magnético. As amostras com maior quantidade de KRT na composição (HQ1 e HQ2) apresentam um aumento de 2890 *Pa.s* e 3800 *Pa.s*, respectivamente. Lembrando que na ausência do campo  $\eta_{HQ1}^* = 2470 \text{ Pa.s}$  e  $\eta_{HQ2}^* = 1253 \text{ Pa.s}$ . Assim, no gel HQ1, praticamente não houve aumento na viscosidade. Por outro lado, HQ2 apresentou um aumento de, aproximadamente, duas vezes sem campo magnético.

Sugere-se que nas amostras com quantidade de ferro semelhantes, o que determinará o efeito MR é a viscosidade em que a matriz de ferro está inserida, neste caso o gel polimérico. Pois, quanto maior a viscosidade da matriz, menor é a liberdade de alinhamento das partículas de ferro. Este é, por assim dizer, o maior problema de elastômeros MR que necessitam de campos magnéticos de alta intensidade para que as partículas de ferro possam apresentar efeito MR significativo [7].

Assim como ocorreu para as amostras OM3 e OM4, o gel de HQ com menor quantidade de copolímero exibiu maior efeito MR, ainda que houvesse menos ferro na concentração. A amostra HQ2 contém 0,48% a menos de ferro que HQ1 e atingiu duas vezes mais efeito MR: pode-se atribuir a viscosidade à matriz do gel (óleo-KRT), que influencia na  $\eta^*$  sob campo *on*.

A amostra HQ3, contém maior concentração de ferro (5,29%*vol/vol*) e esperava-se que esta apresentasse a maior viscosidade (4,383 *Pa.s*) sob campo magnético. Todavia, a viscosidade ficou abaixo da amostra HQ4 (5,763 *Pa.s*) que possui 4,57% *vol/vol* de ferro. Por isso, somos levados a concluir que o KRT tem sido o principal determinante de viscosidade nas amostras com partículas de HQ, uma vez que o ferro está em baixas concentrações.

Outra maneira de observar o comportamento magneto reológico das amostras é utilizando o percentual de efeito magnético relativo ( $EMR_r$ ), neste é possível obter a

partir da Equação 7 o quanto cada amostra aumentou a  $\eta^*$  em relação a viscosidade em  $B = off$  [18].

$$EMR_r = \left( \frac{\eta_{ON}^* - \eta_{OFF}^*}{\eta_{OFF}^*} \right) * 100 \quad Eq. 7$$

Onde  $\eta_{ON}^*$  é a viscosidade complexa sob campo e  $\eta_{OFF}^*$  a viscosidade na ausência de campo. A Figura 3A e 3B exibem facilmente quanto cada amostra magnetizou.

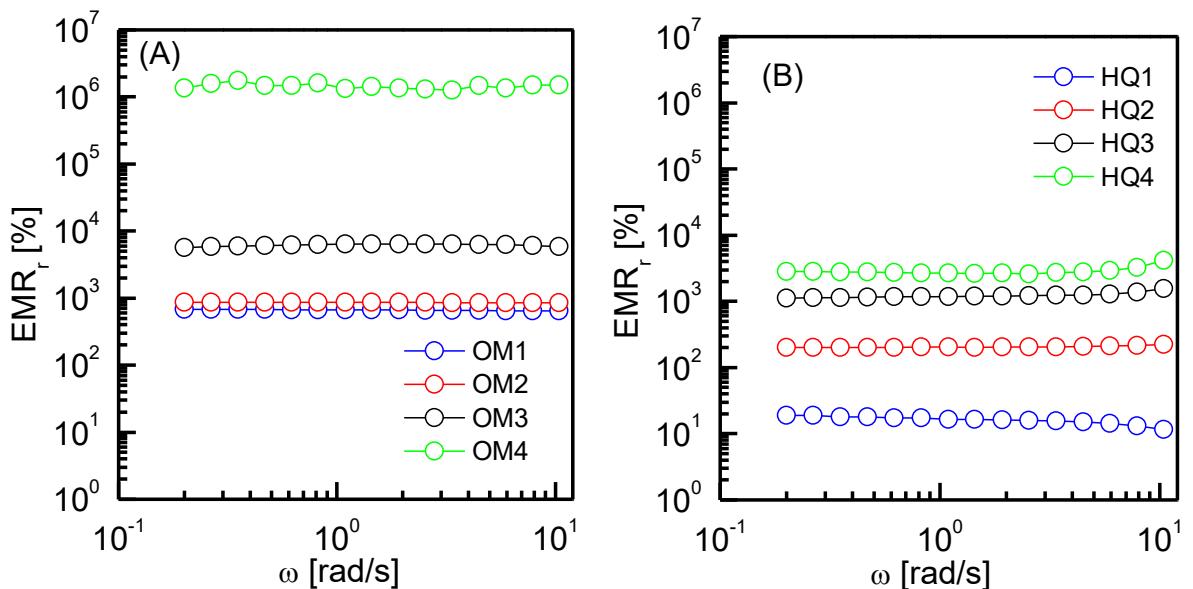


Figura 3 – Curvas de efeito magneto relativo de ambas opções de partículas, sendo do lado esquerdo as amostras com OM e do lado direito os géis com HQ.

Nota-se as curvas em mesma escala logarítmica, vê-se claramente que os géis OM apresentam  $EMR_r$  muito maior que as amostras com HQ.

Observando as amostras OM1 e OM3 no gráfico anterior, pode-se pensar que não houve uma diferença significante na magnetização entre elas. Porém, como a equação leva em consideração a viscosidade na ausência de campo, têm-se uma diferença de aproximadamente uma ordem de grandeza no  $EMR_r$ , entre as duas amostras.

As amostras OM1 e OM2 possuem viscosidades tanto na presença e na ausência de campo magnético, confirmado pelo  $EMR_r$ , que realmente não houve diferença significativa (669,12% e 866,66%) na magnetização, quando comparado com as demais amostras. Nesse caso, prevaleceu a hipótese de que a quantidade de

KRT é responsável por manter as partículas presas e por reduzir a orientação das partículas nas amostras, uma vez que as concentrações de ferro possuem uma diferença de apenas 0,389% *vol/vol*.

A amostra OM4 atingiu maior  $EMR_r$ , aumentando a viscosidade em mais de um milhão de vezes ( $10^6$ ) sob intensidade de campo moderada (180mT). Como o intervalo do efeito MR está diretamente relacionado ao controle que se pode ter do material, este poderia ser propício a algumas aplicações já descritas. Se levarmos em consideração esta amostra para aplicação em que o gel não necessariamente precise ser completamente moldado durante toda sua utilização, esta seria a amostra de maior potencial devido a grande diferença entre a viscosidade em campo *off* e campo *on*.

As amostras de géis HQ, diferente das amostras com partículas OM demonstraram efeito MR relativo menor, de apenas 2,658% para a amostra HQ4 que contém a menor quantidade de KRT. Comparando a amostra HQ4 com as do mesmo grupo de partículas (HQ) temos uma confirmação do efeito do copolímero no comportamento da amostra. Pois, ela possui a menor quantidade de ferro 4,57% *vol/vol* do que HQ3 ( $Fe = 5,29\% vol/vol$ ) e apresenta o maior  $EMR_r$ , sugerindo que a concentração de KRT influencia diretamente no efeito da orientação das partículas de ferro na direção do campo magnético.

Apesar dessas amostras HQ1 e HQ2 conterem volumes de ferro próximos (4,09% *vol/vol* e 3,61% *vol/vol*), a diferença no  $EMR_r$  é significativa sendo de 16% e 203%, respectivamente ocorrendo aumento de mais de dez vezes (187%) na amostra HQ2 levando-se a acreditar que o copolímero atua bloqueando o alinhamento das partículas de ferro às linhas do campo magnético, ou seja, quanto menor a quantidade de polímero mais livres as partículas e consequentemente maior  $EMR_r$  terá as amostras.

A amostra HQ3 confirma a hipótese sugerida que o KRT é um dos fatores dominante que afeta a orientação das partículas nas linhas de campo magnético. Pois, mesmo esta amostra tendo a maior quantidade de ferro (5,29% *v/v*), ela não apresenta o maior  $EMR_r$  se comparado com HQ4 que contém 4,57% *v/v* de ferro. Porém, ainda sim HQ4 apresentou 1,47% a mais no  $EMR_r$ , mostrando a influência direta do KRT. Com isto pode-se hipotetizar que a mistura dos três componentes

(ÓLEO+KRT+Fe) em alguns casos pode influenciar o efeito magneto-reológico muito mais do que o tamanho das partículas de ferro isoladamente.

Dessa forma, em amostras de gel com partículas do tipo HQ, tem-se intervalo de controle de 2,6% e para amostras com partículas OM de mais de um milhão de vezes, mostrando que as amostras de gel OM são mais controláveis para as concentrações e condições utilizadas nas amostras estudadas.

#### 1.4.3 ENSAIOS DE FLUÊNCIA-RECUPERAÇÃO

Além dos ensaios de viscosidade em função da frequência angular, foi realizado ensaio de fluência-recuperação no reômetro Physica MCR Serie 301, onde aplicou-se tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) constante por um determinado intervalo de tempo ( $t$ ). Logo após, a tensão foi retirada ( $\tau = 0$ ) para observar a recuperação do material. Para evitar o acúmulo de gráficos, foi escolhido uma amostra de cada tipo de partícula. As amostras escolhidas foram as que apresentaram maior intervalo de controle, ou seja, maior  $EMR_r$ , (OM4 e HQ4).

As Figura 4A e 4B mostram os gráficos de taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) em função do tempo ( $t$ ) de cada uma das amostras submetidas a  $\tau = 2Pa$  (valor que não danifica a amostra) em escala linear.

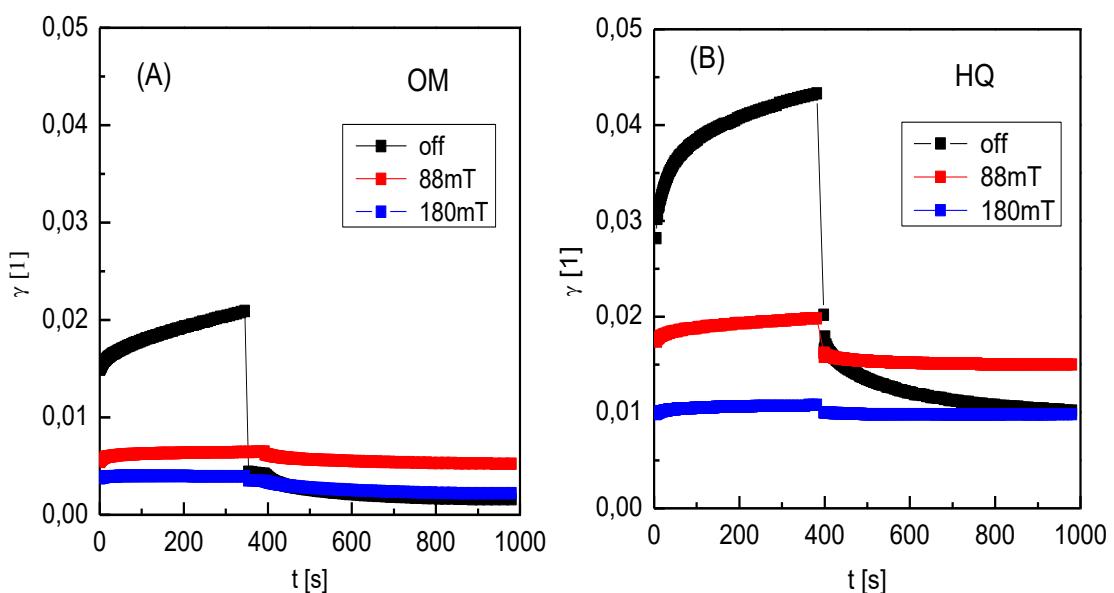


Figura 4 – Curvas de creep-recovery em função do tempo para diferentes intensidades de campo magnético (A) para amostra OM4 e (B) HQ4.

As amostras tendem a reduzir a altura da curva quando aumenta a intensidade de campo magnético. Entretanto levando em consideração a altura da curva HQ4 o incremento é de aproximadamente duas vezes mais que a amostra OM4 na região elástica para todas as opções de campo magnético.

Os valores de parâmetros viscosidade ( $\eta_0$ ) e compliância em estado estacionário ( $J_{e_0}$ ) obtidos após a análise do software RheoPlus Rheometer indicam o comportamento viscoelástico de cada amostra a partir das Equações 8 e 9 [37,38] baseadas no modelo de Burgers-Kelvin que é esquematizado na Figura 5.

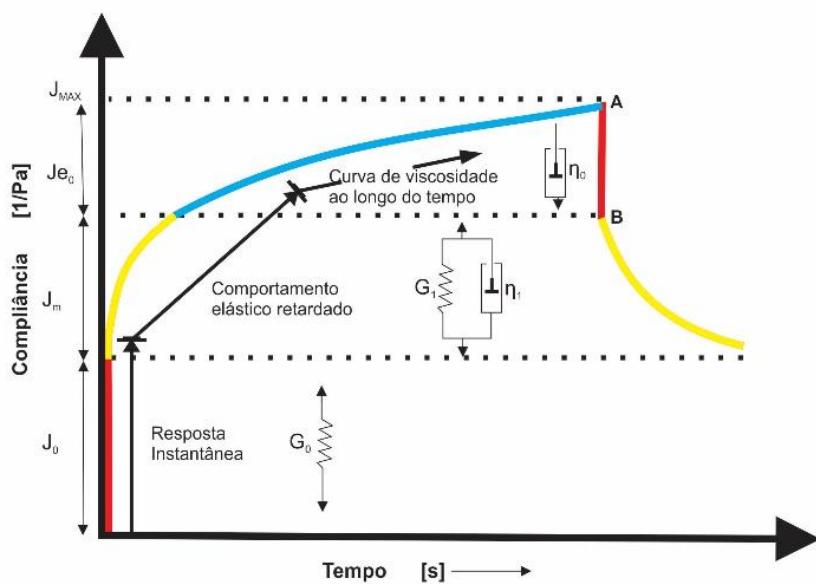


Figura 5 – Esquemático adaptado do artigo Dogan *et al.* Onde mostra a curva de fluência-recuperação baseado nos modelos de Burgers e Kelvin [39].

$$J_{(t)} = J_0 + \sum \left( J_{m_i} * \left( 1 - e^{\left( -\frac{t-t_0}{\lambda_i} \right)} \right) \right) + \left( \frac{t-t_0}{\eta_0} \right) \quad Eq. 8$$

$$J_{(t)} = J_{max} - J_{e_0} - \sum \left( J_{m_i} * \left( 1 - e^{\left( -\frac{t-t_0}{\lambda_i} \right)} \right) \right) \quad Eq. 9$$

Onde,  $J_0$  é a compliância instantânea;  $J_m$  a compliância viscoelástica;  $\lambda$  a média dos tempos de retardo;  $i = 1 \dots 3$ ;  $J_{max}$  a compliância de deformação máxima, e  $\eta_0$  a viscosidade no primeiro platô newtoniano,  $J_{e_0}$  compliância em estado estacionário.

A Figura 6A e 6B apresentam os valores de  $\eta_0$  e  $J_{e_0}$  em função da intensidade de campo magnético (B) para as duas amostras.

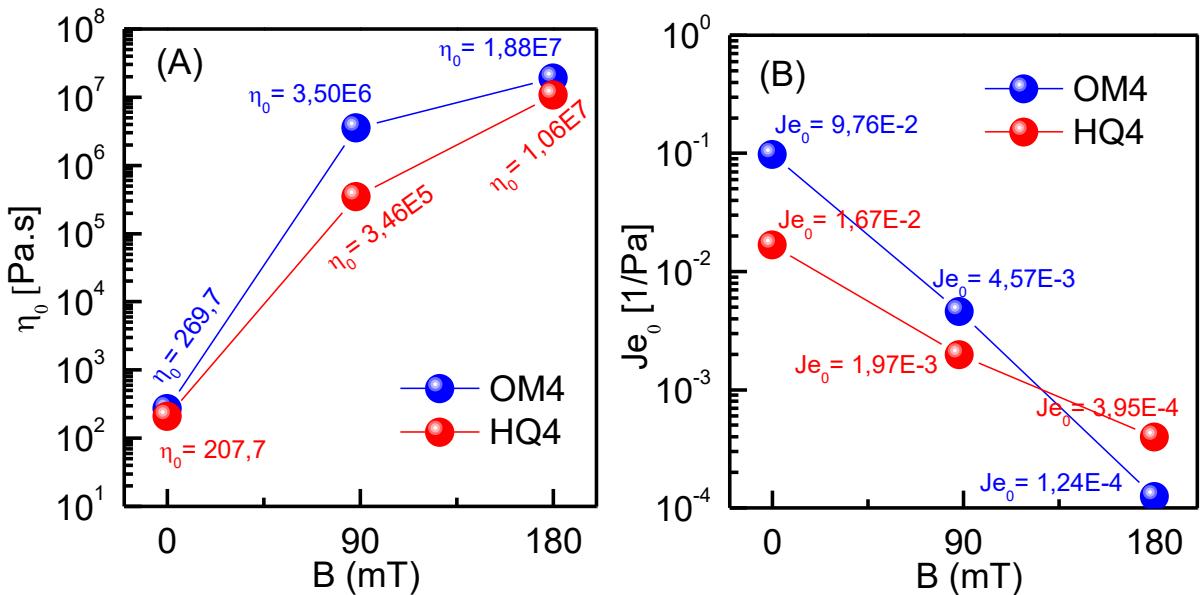


Figura 6 – Valores calculados dos parâmetros (A) viscosidade no primeiro platô newtoniano ( $\eta_0$ ) e (B) ( $Je_0$ ) para amostras OM4 e HQ4.

Observando os valores de  $\eta_0$  nota-se que os mesmos aumentam em relação ao incremento do campo magnético e os valores de  $Je_0$  diminuem proporcionalmente, concordando com o trabalho de Qi (2015), que analisou amostras de elastômeros MR produzidas com poliuretano/epóxi na qual quanto maior o campo magnético mais ‘sólida’ torna-se a amostra e consequentemente aumenta os valores da viscoelasticidade do material [37].

Comparando os percentuais de KRT em OM4 (2,10% v/v) e HQ4 (2,29% v/v) sugerindo que a matriz ÓLEO+KRT domina o comportamento do material mesmo quando há diferença de ~3% a mais na amostra OM4 mantendo a ordem de grandeza dos parâmetros  $\eta_0$  e  $Je_0$  próximos.

A amostra HQ4 mesmo contendo menor percentual em volume de ferro apresenta maior população de partículas de acordo com o *IPS* e  $k$  da amostra. Assim, sugere-se que a amostra é equivalente a OM4 no comportamento viscoelástico.

O comportamento elástico de OM4 quando  $B = 0$  é maior que HQ4, que pode ser explicado no esquema sugerido na Figura 7A e 7B, onde o pó de ferro maior cria mais espaços livres entre as partículas que pode ser preenchido pelas cadeias poliméricas. Este emaranhado de polímero se acomoda quando submetido a tensão de cisalhamento aplicada e relaxando quando retirado apresentando maior  $Je_0$  [37].

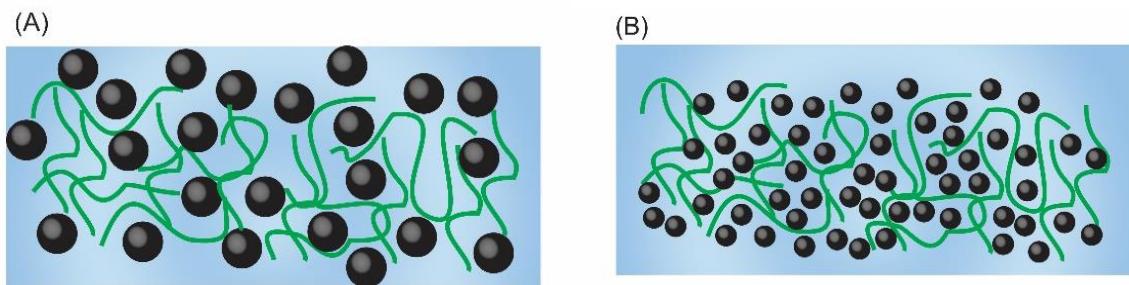


Figura 7 – Modelo esquemático de distribuição das partículas na matriz óleo+KRT, em que (A) as partículas OM e (B) as partículas de HQ.

Na amostra HQ4, por outro lado, as cadeias poliméricas são preenchidas pelas partículas menores tornando o material mais ‘sólido’, reduzindo a região viscoelástica do gel mesmo em condições de campo magnético desligado, reduzindo assim os parâmetros calculados para  $\eta_0$  e  $Je_0$ .

O mesmo ocorre para  $B = 88mT$  e  $B = 180mT$  pois com mais espaços livres preenchidos por KRT a amostra OM4 pode apresentar maior facilidade em alinhamento no campo que HQ4 ainda que OM4 tenha 0,19%  $v/v$  a mais de copolímero no gel.

Assim, temos que a amostra OM4 é o melhor gel dentro as oito amostras preparadas e avaliadas. Pois o mesmo apresentou maior efeito magneto reológico relativo, ou seja, maior área de controle do material e maior viscoelasticidade após ensaio de recuperação com de cisalhamento máxima de  $2Pa$ .

## CONCLUSÕES

A formulação e caracterização de géis magneto-reológicos baseados em óleo mineral e copolímero SEBS foram investigados. Os resultados indicaram que a metodologia aplicada para confecção das amostras de gel é de fundamental importância pois a mesma pode modificar os percentuais de ferro planejados das amostras. Apesar de valores diferentes de concentrações de copolímero e ferro as amostras demonstraram comportamentos reológicos similares tanto para os ensaios de frequência angular quanto fluência-recuperação. A resposta magneto reológica (ou efeito MR) foi afetada mais pela matriz gelatinosa (óleo+KRT) do que pelo tamanho das partículas utilizadas.

Entretanto as amostras podem ser influenciadas pela distribuição das partículas na matriz polimérica do material. Os ensaios de creep-recovery apresentaram comportamento clássico de aumento da região viscosa e redução proporcional da região elástica nas amostras analisadas (OM4 e HQ4). A amostra OM4 por sua vez apresentou efeito magneto reológico relativo de mais de um milhão de vezes, além de boa recuperação no ensaio de fluênciça possivelmente devido a distribuição de partículas maiores na matriz óleo+KRT.

A mistura do composto (óleo+Fe+copolímero) componentes pode influenciar no comportamento final do material estudando sendo necessária a análise do todo. Entretanto para as amostras estudadas foi possível sugerir que o componente dominante de controle da reologia dos géis foi o copolímero.

# CAPÍTULO 2 – TEORIA DLVO PARA SUSPENSÕES MAGNETO-REOLÓGICAS

## 2.1 INTRODUÇÃO

Fluidos magneto-reológicos são suspensões compostas de partículas ferromagnéticas geralmente em meio líquido não magnético e aditivos. Possuem a capacidade de alterar as propriedades reológicas quando um campo magnético externo é aplicado, e após retirar o campo magnético o material volta ao estado reológico inicial de fluido. Para melhorar a estabilidade coloidal e a redispersibilidade dos FMR, e simultaneamente aumentar o efeito MR, a adição de diferentes compostos (dispersantes, gelificantes, polímero, etc) à fase líquida (fase continua) vem sendo estudada por muitos autores [18,36,40]. Poucos autores aplicam a teoria de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) em sistema não aquoso em suspensões voltados a redispersibilidade e estabilidade de fluidos MR [41,42].

Assim, este trabalho pretende aplicar a teoria DLVO para confirmar a estabilidade em um fluido preparado e monitorado quanto a redispersibilidade durante um ano em repouso com 30% *vol/vol* de partículas de ferro carbonilo (CIP) do tipo HS (tamanho  $\sim 2\mu m$ ) e dispersante 1-octilamina (0,5% *vol/vol*) em PAO.

### 2.1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste capítulo é analisar de forma teórica os potenciais de energias (DLVO) que influenciam na estabilidade de suspensão não aquosas como são os óleos magneto-reológicos.

### 2.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Preparar e medir a estabilidade de um fluido magneto-reológico com dispersante 1-octilamina, para obter dados experimentais que corroborem a aplicação da teoria DLVO;

Analizar a partir de teorias quais as energias potenciais que influenciam na estabilidade dos fluidos MR;

Vincular os resultados simulados de diferentes potenciais de energia com os resultados experimentais obtidos, a fim de aprofundar o entendimento sobre estabilidade de suspensões magneto-reológicas.

## 2.2 EXPERIMENTAL

As formulações de MRF foram preparadas utilizando de óleo de poli (alfa-olefina) (PAO) densidade de 0,796 g/cm<sup>3</sup> e viscosidade de ~6,4mPa à temperatura ambiente. Além deste óleo o fluido conteve aditivo dispersante 1-octilamina ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$ ) utilizando 0,5%vol/vol e o pó de ferro carbonilo (CIP) com tamanho de partícula de ~2μm (30% vol/vol). Foi usado homogeneizador de alto cisalhamento Ultra Turrax IKA® T18 para dispersar o CIP.

A caracterização reológica dos fluidos foi realizada utilizando reômetro Anton Paar MCR 301. Nele, utilizou-se acessório TG16/MRD/ST/CX para medidas de curvas de fluxo de 0,001 a 1000s<sup>-1</sup> com 10pt./dec em sistema rotacional. Como o interesse era a medida em ‘off-state’ não houve aplicação de campo magnético desligado ( $B = off$ ). No acessório TG16/MRD/ST/CX a amostra preenche toda região inferior e superior do ‘spindle’, facilitando medidas em altas taxas de cisalhamento sem perda de amostra por efeito rotacional.

No ensaio de redispersibilidade, foi usado acessório ST14-4V-35 com penetração de 1mm/s. As amostras foram armazenadas em tubo de ensaio de volume 15mL (~100mm) e deixadas em repouso. As amostras foram levadas aos ensaios de penetração nos intervalos determinados de 3 semanas e 9 meses. Além disto, um controle de ensaio foi programado a fim de prevenir danos no equipamento na qual o ensaio seria parado se o mesmo atingisse o máximo de força suportada (50N).

## 2.3 REFERÊNCIAL E DICUSSÃO DOS RESULTADOS

Quando duas partículas carregadas em solução se aproximam, seu potencial de interação pode ser descrito por meio da teoria Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO). Feke et al. (1984), apresentou uma equação geral que pode ser usada para

calcular o potencial total entre duas partículas esféricas em água (Van der Waals, repulsão eletrostática e repulsão de Born), dada por [43]:

$$V_{total} = \left[ -\frac{A}{6} \left( \frac{2a^2}{D(4a+D)} + \frac{2a^2}{(2a+D)^2} + \ln \frac{D(4a+D)}{(2a+D)^2} \right) \right] + \left[ N_r \frac{\tanh^2 \frac{F_c \psi_0}{4RT}}{k^2} \exp(-k(s-2)) \right] + \left[ N_{12} \frac{1}{s} A \left( \frac{s^2-14s+54}{(s-2)^7} + \frac{-2s^2+60}{s^7} + \frac{s^2-14s+54}{(s-2)^7} \right) \right] \quad Eq. 1$$

Em que,  $s$  é a distância centro-a-centro das esferas tornada adimensional;  $a$  é o raio de partículas,  $A$  é a constante de Hamaker,  $\psi_0$  é o potencial na superfície,  $R$  é a constante de gás ideal,  $F_c$  é a constante de Faraday e  $T$  é a temperatura absoluta em Kelvin.

Os primeiros parâmetros da equação deste potencial de interação  $N_r$ , relaciona a força de repulsão eletrostática à atração de van der Waals no sistema

$$N_r = \frac{64\pi a^3 R T C_0}{A} \quad Eq. 2$$

Onde  $a$  é o raio da partícula e  $C_0$  é a concentração de eletrólito no fluido, enquanto o segundo parâmetro  $N_{12}$  expressa a razão das forças repulsivas de Born para as forças de van der Waals:

$$N_{12} = 4 \frac{4!}{10!} \left( \frac{\sigma_{12}}{a} \right) \quad Eq. 3$$

Onde  $\sigma_{12}$  é a distância de separação em que o potencial total é zero, e varia de 0,208 a 0,5 nm nas simulações [44]. Após o processo de equilíbrio para simulações típicas atribui-se 0,3nm neste caso.

Entretanto, todas as equações clássicas mostradas seriam referentes a sistemas aquosos, não explicando de forma satisfatória sistemas onde a constante dielétrica da fase continua é muito baixa, como os óleos sintéticos utilizados nas formulações de FMR.

### 2.3.1 DLVO PARA SISTEMAS NÃO-AQUOSOS

Morrison (1991), utiliza uma derivação da teoria DLVO para sistemas não aquosos com solução de xileno com aerossol OT como estabilizante e considera que a força de interação total entre duas partículas dispersas no meio é dada por [41]:

$$V_{total} = -\frac{Aa}{12D} + \frac{4\pi\varepsilon_m\varepsilon_0 a^2 \phi_0^2}{s} \quad Eq. 4$$

Onde:  $A$  é a constante de Hamaker,  $a$  é o raio da partícula,  $D$  é a distância face-a-face entre duas partículas,  $\varepsilon_m$  é a permissividade do meio,  $\varepsilon_0$  a permissividade no vácuo,  $\phi_0$  o potencial de superfície, e  $s$  a distância centro-a-centro de duas partículas. Neste caso, Morrison utiliza a equação aproximada do potencial de Van der Waals para casos em que  $D \ll a$  [41,45].

Considerando a equação 4 e utilizando os valores descritos no artigo de Morrison podemos obter a Figura 1, na qual apresenta os valores de potencial total em função da distância face-a-face ( $D$ ) simulada utilizando os parâmetros propostos no artigo dele.

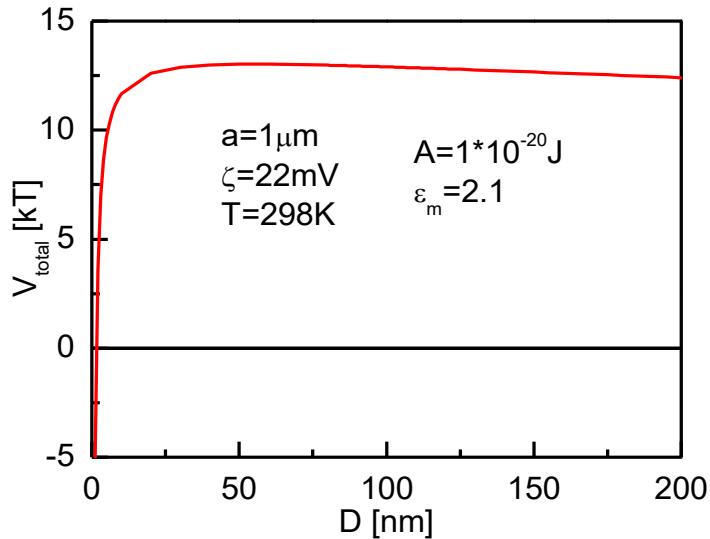


Figura 1 - Curva de energia potencial total para condições atribuídas por Morrison [41].

A Figura 1 mostra que não existe barreira de potencial. De acordo com Vold e Vold (1983), uma barreira de  $\sim 15kT$  é considerada intransponível para sistemas aquosos [46]. Dessa forma, pode-se atribuir que nas condições aplicadas o sistema é não estável.

O sistema utilizado no experimento com 1-octilamina e PAO na qual temos valores próximos de alguns utilizado por Morrison (raio da partícula e a permissividade do meio). Podemos utilizar a equação simplificada de Van der Waals (Eq. 4).

Contudo, diferente da constante de Hamaker empregado por ele, a constante de Hamaker do ferro carbonilo utilizado será estimado por Israelachvili (2011), na qual “para interações envolvendo meios condutores: metais, semicondutores e materiais piezoelétricos”, a constante de Hamaker é dada pela equação 5 [47]:

$$A = \frac{3}{4} k_B T + \frac{3}{16\sqrt{2}} h \omega_{UV} \quad Eq. 5$$

Em que  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura absoluta,  $h$  é a constante de Planck, e  $\omega_{UV}$  é a frequência de absorção eletrônica principal na região UV dos espectros eletromagnéticos (também chamada de frequência de Plasmon do gás eletrônico livre). Portanto, com o valor da frequência de Plasmon, pode-se estimar a constante de Hamaker.

Usando a abordagem de um gráfico de Cauchy recomendado por Hough e White (1980), e com as propriedades ópticas (índice de refração) de metais e semicondutores compilados por Weaver e Frederikse, é possível encontrar o valor do  $\omega_{UV}$  para o ferro [48].

A Figura 2 mostra  $(n^2 - 1)$  como função de  $\omega^2(n^2 - 1)$  para ferro metálico zerovalente com dados na região UV. Isso é chamado de índice de refração de Cauchy, que deve produzir uma linha reta de inclinação  $1/(\omega_{UV})^2$ .

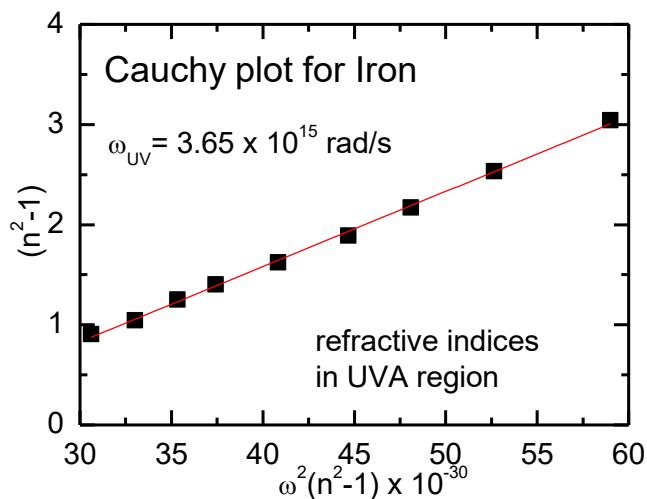


Figura 2 – Gráfico de Cauchy para ferro metálico, de cuja linha reta é possível estimar a frequência de Plasmon na região UV do ferro.

Da Figura 2, obtemos  $\omega_{UV} = 3,65 \times 10^{15}$  rad/s com essa abordagem. No entanto, o ferro é um dos metais mais complicados para obter dados confiáveis com o modelo Drude-Sommerfeld (gás de elétrons livres).

Procurando por dados mais precisos e confiáveis do  $\omega_{UV}$  encontramos outros valores. A Tabela 1 mostra esses outros valores, juntamente com o valor do gráfico de Cauchy e os valores correspondentes da constante de Hamaker calculado pela Equação 5, considerando  $T = 298,15K$ .

*Tabela 1 – Frequência de Plasmon e Hamaker para o ferro metálico puro.*

$\omega_{UV}$ OU $\omega_{plasmon}$ [rad/s]	A - Hamaker cte [zJ]	Referencias
$3,65 \times 10^{15}$	324	Gráfico de Cauchy acima [48,49]
$5,167 \times 10^{15}$	457	[50]
$5,557 \times 10^{15}$	491	[51]
$6,65 \times 10^{15}$	562	[52]

Neste caso, poderíamos considerar o valor da constante de Hamaker para ferro-vácuo-ferro de 457zJ calculado com o  $\omega_{plasmon}$  relatado por Mendoza Herrera et al. (2017), praticamente o mesmo valor médio de 458,5zJ obtido com os 4 valores da tabela acima [50].

Entretanto, no caso de dispersões em líquidos, e considerando que a partícula de ferro está envolvida pelo aditivo a constante de Hamaker (A) não é propriamente a atribuída para o ferro puro.

Assim, descrever as energias de superfície ( $\gamma$ ) a partir das relações de combinação ou leis de combinação é frequentemente usado para obter valores aproximados para constantes desconhecidas de Hamaker em termos de conhecidas proposta por Israelachvili (2011) [47]. Em outras palavras, a energia da superfície é igual a metade da energia necessária para separar duas superfícies planas do contato ao infinito - isto é, é a metade da energia de adesão, dada pela Equação 6:

$$\gamma = \frac{A}{24\pi D_0^2} \quad Eq. 6$$

Para calcular  $\gamma$ , deve-se usar uma distância "cortada"  $D_0$  que seja substancialmente menor que a distância centro-a-centro ( $s$ ) interatômica e intermolecular [48,53–55]. O valor típico usado para  $D_0=0,16\text{nm}$ . Assim, a equação pode reduzir os termos em:

$$\gamma = \frac{A}{24\pi(0.165)^2} \quad \text{Eq. 7}$$

Então, usando esta equação juntamente com valores medidos experimentalmente da tensão superficial obtidos de  $\gamma = 26,95\text{mJ/m}^2$  obtemos o valor para PAO puro de 55,32zJ. No entanto, de acordo com Israelachvili (2011), a constante de Hamaker para um material sólido 1 interagindo através de um material 3 pode ser obtida (estimada) pela equação abaixo [47]:

$$A_{131} \approx (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})^2 \quad \text{Eq. 8}$$

No nosso caso, as micropartículas de ferro (CIP) são o material 1 e o meio líquido, ou seja, o óleo PAO é o material 3. Assim, pode-se estimar as constantes de Hamaker para  $A_{\text{PAO-PAO}}$  e  $A_{\text{Fe-PAO-Fe}}$  pela equação 8 proposta por Israelachvili (2011) [47]. De tal modo, temos:  $A_{11} = A_{\text{Fe}} = 457\text{zJ}$  e  $A_{33} = A_{\text{PAO}} = 55\text{zJ}$ , obtem  $A_{131} = 195\text{zJ}$ .

Wiesing e Grundmeier (2018) descreveram o uso da técnica Reflection Electron Energy Loss Spectros-copy (REELS), para o cálculo de constantes de Hamaker usando a teoria de Lifshitz [56]. Eles relataram os valores de  $A_{\text{Fe-Vac-Fe}} = 254\text{ zJ}$  (ferrovácuo-ferro) e  $A_{\text{Fe-H}_2\text{O-Fe}} = 135\text{zJ}$  (ferro-água-ferro), para a constante de Hamaker não retardada de interfaces de material simétrico através de vácuo ou água, conforme calculado a partir de dados ópticos REELS relatados na literatura. Portanto, nossa estimativa de 195zJ para ferro-PAO-ferro parece um valor razoável para a constante de Hamaker.

Nguyen (2000) criticou a simplificação de usar apenas a região UV dos espectros eletromagnéticos, para calcular a constante de Hamaker para a água. De fato, Israelachivili (2011), comenta que a teoria original de Dzialochvski e Lifschitz se estenderia além de UV, atingindo as regiões de infravermelho e micro-ondas do espectro. Nguyen (2000), obteve o valor da função dielétrica completa para a água,  $A_{\text{H}_2\text{O}} = 50\text{zJ}$  ( $1\text{zJ} = 10^{-21}\text{J}$ ) o mesmo valor foi obtido por Fernández-Varea e García-Molina (2000), usando os dados obtidos por Ninham e Parsegian [47,57]. Esses

autores argumentam  $A_{H2O} = 55zJ$  seria um valor mais preciso para o caso água-vácuo-água.

Blundell e Wai (2005), mediram experimentalmente as forças de van der Waals entre superfícies de ferro/ferro, em água, empregando microscopia de força atômica [58]. Eles usaram esferas de ferro com raio de 0,1, 3 ou 7 $\mu\text{m}$ . O valor para a constante de Hamaker que eles obtiveram, calculado a partir do salto de força no AFM, foi  $A_{Fe/H2O/Fe} = 300 \pm 20zJ$ . Com este valor, e aplicando a equação de Israelachvili (2011), considerando  $A_{131} = 300zJ$  e  $A_{33} = 50zJ$  para a água, encontra-se  $A_{Fe} (A_{11}) \approx 595zJ$ . Com este valor e aplicando a Equação 8 obtemos:  $A_{Fe/PAO/Fe} \approx 288zJ$ .

A Tabela 2 apresenta os valores de constante de Hamaker de forma mais prática de cada um dos materiais. Como não há um consenso de qual seria o valor real de A para o ferro, será apresentado mais de um valor.

Tabela 2 – Cálculo estimado das constantes de Hamaker, com base nos valores de tensão superficial e dados obtidos pela literatura para obter  $A_{232}$ .

Substância	Tensão superficial [mJ/m <sup>2</sup> ]	Const. de Hamaker $A_{ii}$ [zJ]	Const. de Hamaker $A_{131}$ [zJ] (Eq. 8)
Óleo PAO	26,95	55,32	-
1-octilamina	27,39	56,2	0,262
Ferro	-	458*	195
		596**	288

\*Valor obtido a partir da literatura [50]

\*\*Valor obtido utilizando os dados experimentais obtidos por Blundell e Wai [58].

Apesar de Morrison propor a utilização da equação simplificada de Van der Waals para o potencial atrativo (Eq. 4), Gregory menciona que esta pode ser uma aproximação grosseira, levando a obter resultados cerca de 70% mais altos que o da equação completa (Eq. 1) [59]. Dessa forma, será utilizado a equação completa para o potencial atrativo de Van der Waals.

Utilizando os valores de  $A_{131}$  podemos apresentar a Figura 3 que mostra o potencial atrativo de Van der Waals usando a equação completa para os valores de constante de Hamaker obtidas para o ferro.

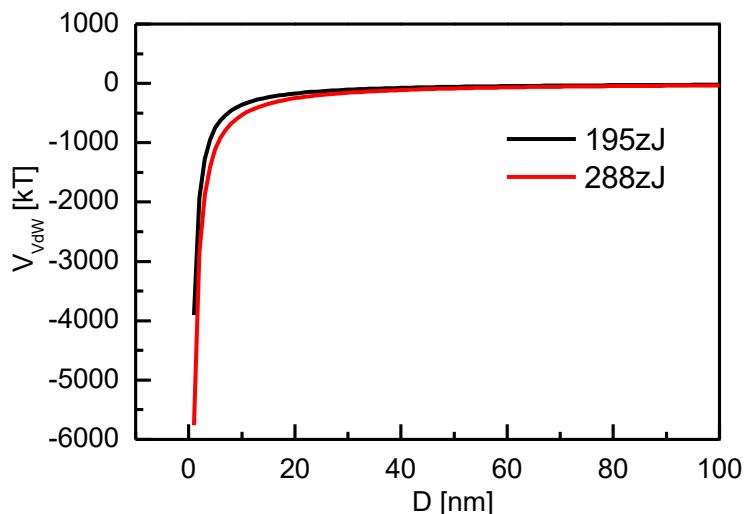


Figura 3 – Curvas de potencial atrativo de Van der waals a partir da Eq.1 não-retardada para duas opções de constante de Hamaker do ferro ( $A_{131}$ ).

Contudo, apesar de ser possível utilizar os valores de Hamaker sugeridos nos dois casos propostos: a) obtido a partir da literatura de Mendoza; b) experimental obtidos a partir dos dados medidos por Blundell e Wai (2005), devemos levar em consideração que a diferença entre os valores torna difícil definir qual dos valores pode ser considerado correto [58].

Por outro lado, ainda analisando as teorias sugeridas para o potencial de Van der Waals, diferentes autores mencionam que existe um termo de retardação que deve ser aplicado no caso onde o raio da partícula ( $\alpha$ ) é muito maior que a distância face-a-face ( $D$ ) [59–68].

Para facilitar a visualização de cada das equações propostas pelos diferentes autores a Tabela 3 apresenta cada um dos fatores de retardação, bem como o autor da mesma.

**Tabela 3 – Fatores de retardação proposto por diferentes autores.**

<b>Equação do fator de retardação</b>	<b>Autor</b>
$\text{para } 0 < p < 3$ $f_{(p)} = 1, 10 - 0,14p$ $\text{e acima de } 3 < p < \infty$ $f_{(p)} = \frac{2,45}{p} - \frac{2,04}{p^2}$	Overbeek (Kruyt, 1952 p.266)

$$p = \frac{2\pi D}{\lambda}$$

$$f = \frac{1}{1 + \frac{13,88D}{\lambda}} \quad [59]$$

$$f = \frac{49,336}{D^6(D + 49,336)} \quad [61]$$

$$f = \left[ \frac{\xi_1 L_1}{(L_1^2 + D^2)^{\frac{1}{2}}} + \frac{\xi_2 L_2}{(L_2^2 + D^2)^{\frac{1}{2}}} \right] \quad [70]$$

$$A_{\omega>0}(D) = \frac{3\hbar c}{32\sqrt{2n_m D}} \left( \frac{n_1^2 - n_m^2}{n_1^2 + n_m^2} * \frac{n_2^2 - n_m^2}{n_2^2 + n_m^2} \right) * \left[ \left( 2 + \frac{3}{2} v_T D \right) e^{-v_T D} - (2 + v_\infty D) e^{-v_\infty D} \right] \quad [65]$$

$$v_T = \frac{4\pi k_B T n_m}{c \hbar}$$

$$v_\infty = \frac{\pi}{\sqrt{2}} * \frac{n_m n_1}{2} * \frac{\omega_e}{c}$$

$$f = \left( \frac{1}{1 + \frac{11,12D}{\lambda}} \right) \quad [64]$$

$$f_{(p)} = \frac{2,45}{p} - \frac{2,17}{p^2} + \frac{0,59}{p^3} \quad [71]$$

$$p = \frac{2\pi D}{\lambda}$$

Todos os termos de retardação da Tabela 3 podem ser observados de forma mais aprofundada nas respectivas referencias. Contudo, temos:  $\lambda$  é o comprimento de onda característico, muitas vezes assumido como sendo cerca de  $100nm$ ;  $D$  a distância face-a-face entre duas partículas;  $n_m$  o índice de refração do meio no caso da PAO;  $n_1 = n_2$  o índice de refração da fase dispersa (ferro carbonilo);  $c$  é a velocidade da luz;  $\hbar$  é a constante de Planck/ $2\pi$ ;  $\omega_e$  é o máximo de absorção do meio (PAO) que é  $\sim 6,85 * 10^{15} rad/s$ ;  $\xi_1 = 0,462$ ,  $L_1 = 0,485L$ ,  $\xi_2 = 0,538$ ,  $L_2 = 1,443L$  e  $L = 244nm$ .

O termo de retardação é importante porque em distâncias de separação muito pequenas, especialmente para partículas grandes como por exemplo partículas com  $a = 1\mu m$ , pode-se obter redução de 11% no potencial com apenas  $1nm$  de distância e cerca de 50% de redução da energia de interação em  $10nm$  [59].

Dessa forma, utilizando cada uma das equações dos termos sugeridos e analisando o termo do fator de retardação ( $f$ ) podemos obter a Figura 4, que apresenta as curvas de ( $f$ ) em função da distância ( $D$ ) de cada uma das equações em escala linear-log para melhor visualizar a diferença entre as curvas.

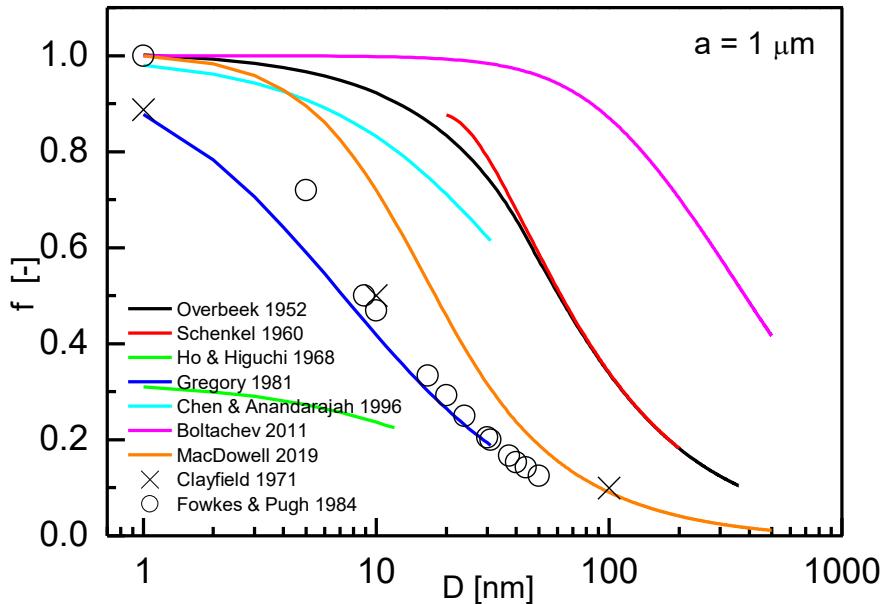


Figura 4 – Curvas referentes aos fatores de retardação ( $f$ ) das diferentes equações.

Levando em consideração o mencionado por Gregory (1981) na qual a equação de Clayfield (1971) é considerada a exata, embora seja pouco prática para ser aplicada [59,62]. Podemos observar na Figura 4 que o fator de retardação de Ho e Higuchi (1968), é o que ocorre melhor aproximação, se estendido até a distância de 1000nm no caso do fluido analisado [72].

Utilizando o fator de retardação de Ho e Higuchi (1968), no potencial atrativo de Van der Waals e somando com o potencial repulsivo eletrostático temos o potencial total ( $V_{total}$ ) em função da distância de separação entre as partículas ( $D$ ) para opção retardada e não-retardada (Figura 5).

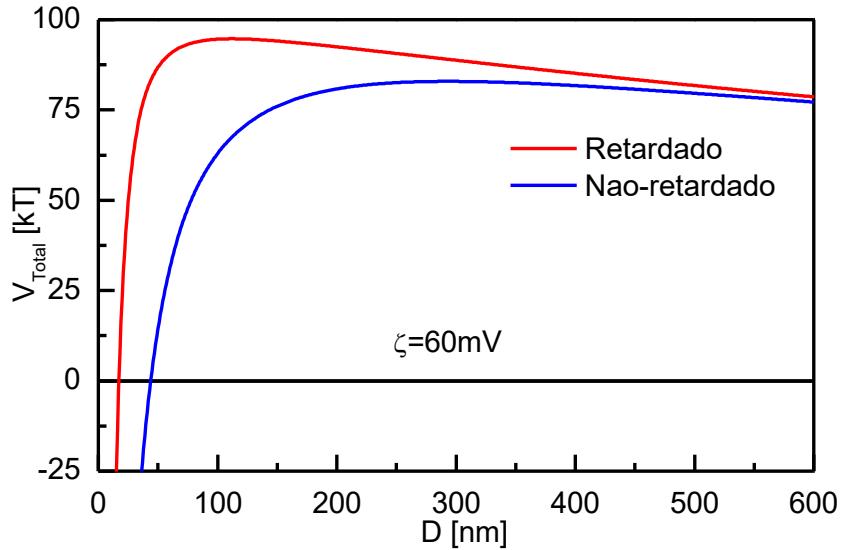


Figura 5 – Curvas do potencial total para as duas opções; (vermelho) com aplicação do termo de retardo de Ho e Higuchi e (azul) sem aplicação do termo. Considerando  $\zeta = 60\text{mV}$  e  $A = 288\text{zJ}$ .

Nota-se na Figura 5 que com a aplicação do fator de retardo obtém-se uma barreira de potencial significativa, e ainda que não exista mínimo secundário as partículas necessitariam de uma grande energia para ultrapassar essa barreira e cair no mínimo primário que causa coagulação. Na Figura 6 podemos observar de forma mais clara esta barreira.

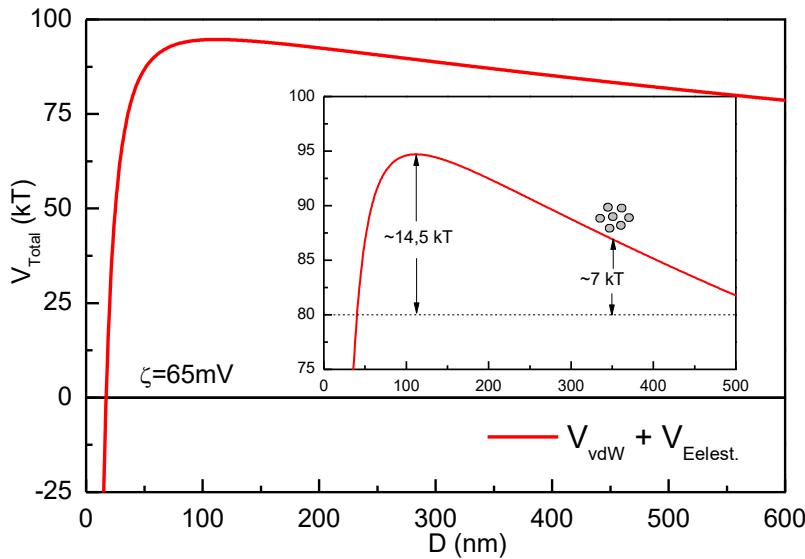


Figura 6 – Potencial total com o termo de retardo aplicado considerando  $\zeta = 60\text{mV}$  e  $A = 288\text{zJ}$ .

Considerando a inclinação na qual as partículas teriam que transpor como é visto no aumento da Figura 6 e que a distância de equilíbrio da suspensão é  $\sim 360\text{nm}$  as partículas teriam que obter um mínimo de  $7,5\text{kT}$  de energia para chegar ao topo da

barreira. Com isto, podemos sugerir que pode haver sim sedimentação das partículas por força gravitacional, entretanto as mesmas não coagulam necessitando de pouca energia para dispersar novamente no sistema.

Assim, levando em consideração o fator de retardação pode-se obter uma forma suspensão considerada estável ainda que não apresente o mínimo secundário ideal para estabilidade de suspensões. Porém, até onde foi nosso estudo e entendimento pode ocorrer que a teria de sistema DLVO para fluidos magneto-reológicos ainda necessite de muito estudo e termos de correção por se tratar de um sistema coloidal não-aquoso e de baixa constante dielétrica. Pois, apenas considerando um valor de potencial zeta de  $60mV$  obteve-se apenas um vale de no máximo  $14,5kT$ .

### 2.3.3 COMPLEMENTOS DA TEORIA DLVO

#### 2.3.3.1 Potencial Magnético

Phule (1999), propôs que a instabilidade da maioria dos fluidos MR está ligada à pequena, mas não nula, magnetização remanente das partículas magnéticas e calculou a magnetização remanente sobre as forças entre partículas nos FMR [73]. O termo de interação magnética pode ser expresso em termos de uma função potencial de energia,  $V_{mag}$ , dado por [74,75]:

$$V_{mag} = -\frac{8\pi\mu_0 M^2 a^3}{9\left(\frac{D}{a}+2\right)^3} \quad Eq. 9$$

Onde:  $M$  é a magnetização do material,  $a$  o raio da partícula,  $D$  é a distância de face-a-face entre duas partículas em metros, e  $\mu_0$  é a permeabilidade no vácuo.

Em meios em que se contém partículas magnéticas o  $V_{mag}$  quando levado em consideração pode apresentar valores altos de energia atrativa em curtas distâncias. Isto pode mostrar de forma teórica, que a suspensão seria instável. Na Figura 7, foi calculado o  $V_{mag}$ , para distâncias simuladas de acordo com a equação 14 [73–75].

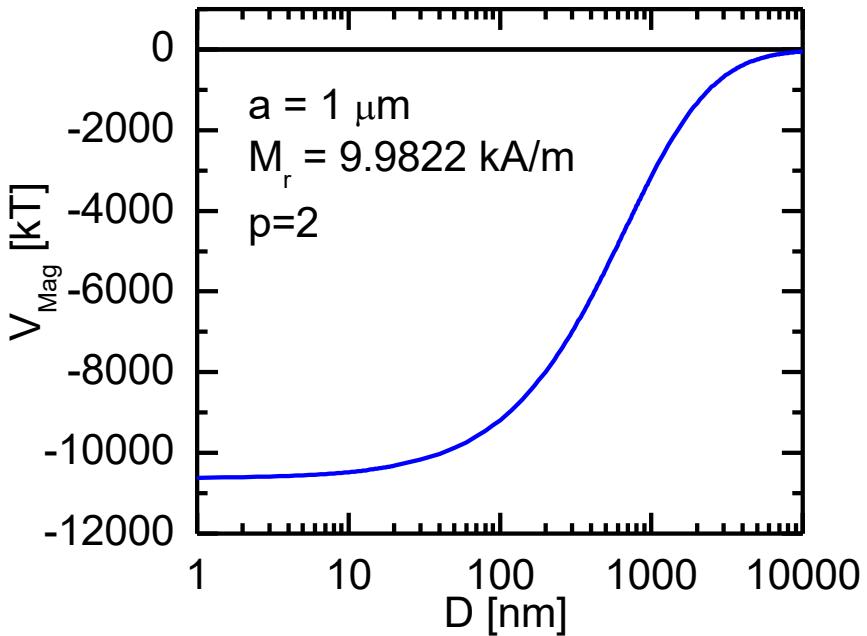


Figura 7 – Curva de potencial de interação magnética de acordo com a equação 14, em função da distância entre as partículas de ferro. Considerando o raio de partícula  $a = 1\mu\text{m}$  e  $M_r = 9,9822 \text{ kA/m}$ .

A Figura 7 ilustra o caso onde as partículas estão em alinhamento, ou seja, considerando  $p = 2$  o  $V_{mag}$  é forte suficiente para causar aproximação e coagulação da suspensão em um poço potencial de  $\sim 10000kT$ . Entretanto, experimentos de redispersibilidade ao longo do tempo demostram que alguns fluidos MR em repouso e sem ação de campo magnético externo (além da Terra), isto é, com  $p \neq 2$ , ainda existe sedimentação dos particulados por ação gravitacional. Todavia, não há coagulação das partículas, levando-nos a acreditar que o potencial magnético neste caso pode ser desprezível.

### 2.3.3.2 Estérico (Osmótico + Depleção + Elástico)

Para aplicação da equação do potencial osmótico, é necessário conhecer ou pelo menos, estimar o valor do parâmetro de Flory-Huggins ( $\chi_{12}$ ) (da solução solvente mais aditivo dispersante [18]).

$$V_{osm} = \frac{4\pi a k_B T}{v_1} \varphi_p^2 \left( \frac{1}{2} - \chi_{12} \right) \left( \delta - \frac{D}{2} \right)^2 \quad \text{se } \delta < D < 2\delta \quad \text{Eq. 10}$$

$$V_{osm} = \frac{4\pi a k_B T}{v_1} \varphi_p^2 \left( \frac{1}{2} - \chi_{12} \right) \delta^2 \left( \frac{D}{2\delta} - \frac{1}{4} - \ln \frac{D}{\delta} \right) \quad \text{se } D < \delta \quad \text{Eq. 11}$$

Em que,  $\varphi_p$  é a fração em volume das moléculas de dispersante em uma camada estérica,  $\delta$  é o tamanho da cadeia da molécula,  $v_1$  volume molecular de PAO, e  $D$  é a distância de face-a-face.

Considerando que 1-octilamina e óleo de poli( $\alpha$ -olefina) são completamente miscíveis, em todas as proporções, assumiremos por simplificação, que formam solução regular. Neste caso, o parâmetro de interação de Flory-Huggins  $\chi_{12}$  é dado pela equação:

$$\chi_{12} = \frac{v_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad Eq. 12$$

Na qual,  $v_1$  é o volume molar do solvente (neste caso o PAO),  $R$  é a constante universal dos gases,  $T$  temperatura absoluta e  $\delta$  o parâmetro de solubilidade de Hildebrand, com os índices 1 e 2, para PAO e 1-octilamina (solvente e soluto), respectivamente. Por sua vez, o parâmetro de Hildebrand é dado por:

$$\delta_i = \left( \frac{\Delta H_{vap} - RT}{v_i} \right)^{1/2} \quad Eq. 13$$

Em que  $\Delta H_{vap}$  é a entalpia molar de vaporização e  $v_i$  o volume molar do i-ésimo componente da mistura.

Os valores de entalpia molar de vaporização, e do volume molar para PAO 2 cSt (solvente, componente 1) são respectivamente:  $92,7 \text{ kJ mol}^{-1}$  [76] e  $354 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  (densidade e massa molar de  $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ , fórmula dos isômeros predominantes em PAO).

Quanto o 1-octylamine (dispersante, soluto, componente 2), a entalpia molar de vaporização e o volume molar são respectivamente:  $55,1 \text{ kJ mol}^{-1}$  [77] e  $162,3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  [78]. Com os valores obtidos, obtemos para  $\delta_{PAO} = 16,0 \text{ MPa}^{1/2}$  e para  $\delta_{octilamina} = 18,0 \text{ MPa}^{1/2}$ . Substituindo estes valores na equação 17, chegamos finalmente, a uma estimativa do parâmetro de Flory-Huggins para solução de 1-octilamina em PAO de  $\chi_{12} \approx 0,571$ . Um valor de  $\chi_{12} > 0,5$  na equação do potencial osmótico implica que este se torna negativo ( $V_{osm} < 0$ ) e assim, atrativo.

Há alguns questionamentos na literatura, argumentando que o uso da equação 17, é uma simplificação grosseira, e que pode tanto subestimar quanto superestimar o valor do parâmetro de Flory-Huggins.

Em outras literaturas existem dados de entalpia molar de excesso para misturas de 1-octilamina em n-hexadecano. Sendo o óleo de PAO uma mistura de isômeros de  $C_{20}H_{42}$  como já mencionado, e não é o mesmo que cetano (hexadecano de cadeia normal). Por outro lado, PAO também não é eicosano de cadeia normal, e sim uma mistura de cadeias saturadas e ramificadas, entre  $C_{14}$  a  $C_{18}$ , predominantemente.

Para confirmar, o ideal seria medir a entalpia de misturas de 1-octilamina em PAO, e então obter um valor mais acurado do parâmetro de solvência de Flory-Huggins. Contudo, na falta de tais dados experimentais, e considerando os dados de Otín et al. (1987), onde reportaram os valores de  $\Delta Hm_{Excess}$  para 1-octilamina, em hexadecano  $C_{16}H_{34}$ , e utilizando a equação 13, que relaciona o parâmetro de Flory-Huggins à entalpia molar de soluções binárias [79,80].

$$\Delta H_{mix} = x_1 \phi_2 \chi_{12} RT \quad Eq. 14$$

Onde:  $\Delta H_{mix}$  é a entalpia de mistura em excesso;  $x_1$  a fração molar do soluto (amina);  $\phi_2$  a fração volumétrica do solvente (hexadecano);  $\chi_{12}$  o parâmetro de interação Flory-Huggins e  $RT$  a constante de gás vezes a temperatura absoluta. Dessa forma, pode-se construir o gráfico apresentado na Figura 8 a partir da equação 14.

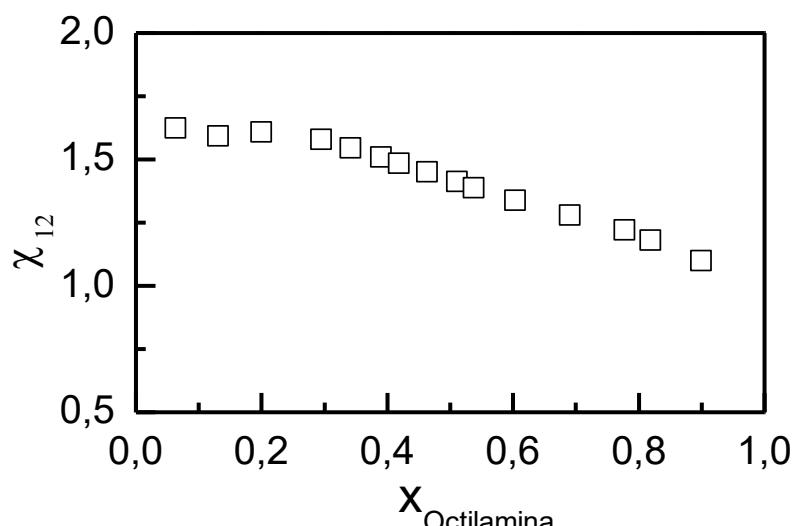


Figura 8 – Parâmetro de Flory-Huggins, calculado a partir de entalpias de molares em excesso medidas a partir de misturas de 1-octilamina e n-hexadecano, em função da fração molar da amina.

Observamos que, o parâmetro  $\chi_{12}$  depende da composição da mistura. Todavia, na região de baixa fração molar de amina,  $\chi_{12}$  é quase constante, e aproximadamente 1,6. Tomando o valor de  $\chi_{12}$  de octilamina em PAO, na equação do potencial osmótico

e o valor de  $\nu_1 = 354 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$  como o volume molar do óleo de PAO;  $a = 1 \mu\text{m}$  para raio da partícula de ferro HS ( $\sim 2 \mu\text{m}$  de diâmetro);  $\chi_{12} = 1,6$  e o valor do tamanho da molécula de octilamina de  $\delta = 1,02 \text{ nm}$ ; e considerando que a adsorção do grupo amina  $-\text{NH}_2$  à superfície do ferro na partícula HS é termodinamicamente espontânea, dado o alto valor da entalpia de quimiossorção.

Podemos propor o valor de  $\varphi_p$  (fração volumétrica das moléculas dispersantes dentro de uma camada estérica) seja elevado, entre 60 a 100% da área de cada partícula. A Figura 9 traz as curvas simuladas para valores de  $\varphi_p = 20, 30, 50, 70$  e 90%, e assumindo  $\chi_{12} = 1,6$ .

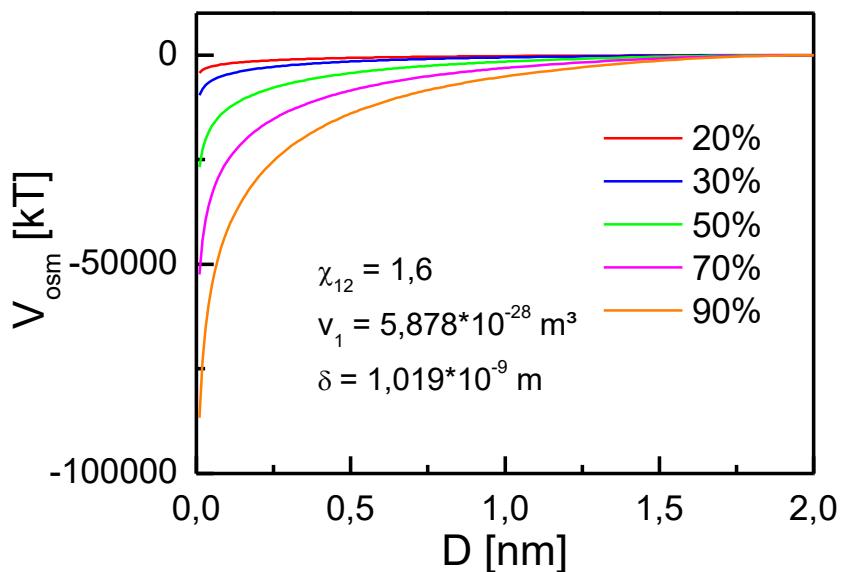


Figura 9 – Curvas com diferentes valores de  $\varphi_p$  para  $V_{osm}$  em função da distância (D).

Nota-se na Figura 9 que o  $V_{osm}$  cai muito rapidamente com a distância ainda que tenhamos um caso ideal na qual há 90% de recobrimento do aditivo sobre a superfície, acima de  $1,5 \text{ nm}$  podemos atribuir que  $V_{osm} \rightarrow 0$ , não sendo, neste caso, significativo.

Considerando que a 1-octilamina apresenta “boa” afinidade com a partícula de ferro podemos atribuir  $\varphi_p = 75\%$ , neste caso. Contudo, por ser muito pequeno o mesmo pode ser desprezível para o potencial total do sistema.

### 2.3.3.3 Potencial de Depleção

De acordo com Walz e Sharma (1996), o potencial de depleção, devido à macromoléculas em solução, ou micelas dispersas em um meio líquido, é dada por [81]:

$$V_{Depleção} = \begin{cases} +\infty, & \text{para } D < 0, \\ -\rho_\infty \pi k_B T \left[ \frac{4}{3}r^3 + 2r^2a - r^2D - 2raD + \frac{aD^2}{2} + \frac{D^3}{12} \right], & \text{para } 0 \leq D < 2r, \\ 0, & \text{para } D > 2r \end{cases}$$

*Eq. 15*

Onde:  $\rho_\infty$  é a concentração de micelas, em número por volume;  $k_B T$  é a constante de Boltzmann;  $T$  a temperatura absoluta,  $r$  o raio da micela,  $a$  o raio da partícula de ferro na dispersão do MRF, e  $D$  a distância face-a-face entre as superfícies das partículas de ferro.

Segundo Abécassis *et al.* (2006), o raio de micela de octanato de octilamina em octano medido por SANS, é de  $1,5\text{nm}$ . Ainda que esta seja uma molécula diferente de 1-octilamina, foi o único dado de literatura encontrado relacionado com micelas reversas em hidrocarboneto [82].

Considerando que uma molécula de 1-octylamine tem comprimento de  $1,02\text{nm}$  (quando totalmente estendida), as micelas reversas de octilamina em óleo de PAO podem ter um raio de micela similar ao medido por Abécassis *et al.* (2006). Neste caso, para uma distância de separação entre partículas acima de  $3\text{nm}$ , o potencial de depleção já é nulo [82]. Contudo, entre 0 e  $3\text{nm}$  de distância de separação entre as partículas, o potencial de depleção é atrativo.

Uma estimativa da concentração máxima de micelas no meio, considerando que:

- a) Não houvesse nenhuma adsorção das aminas à superfície do ferro – que não é verdade – certamente ocorre forte adsorção);
- b) Todas as micelas de 1-octilamina em PAO tivessem a mesma dimensão das micelas medidas por Abécassis, além da forma esférica das micelas
- c) Uma concentração de 1% peso/peso de amina sobre o peso de ferro, ou de ~ 1 vol% sobre o total de FMR, resulta uma concentração de  $\rho_\infty \sim 7,8 \times 10^{23} \text{ micelas/m}^3$ .

Para ferro HS, o raio da partícula é em média, 1 micrometro ( $a = 1 \times 10^{-6} m$ ). Dessa forma, podemos atribuir que não ocorre efeito de depleção no sistema utilizado pois não há excesso de aditivo no meio devido ao volume utilizado. Logo, o potencial de depleção pode ser desconsiderado para concentração de dispersante empregada nos FMR desta tese.

### 2.3.4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A Figura 10, mostra as curvas de viscosidade ( $\eta$ ) em função de taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) para as amostras HS controle e HS com 1-octilamina, na ausência de campo magnético.

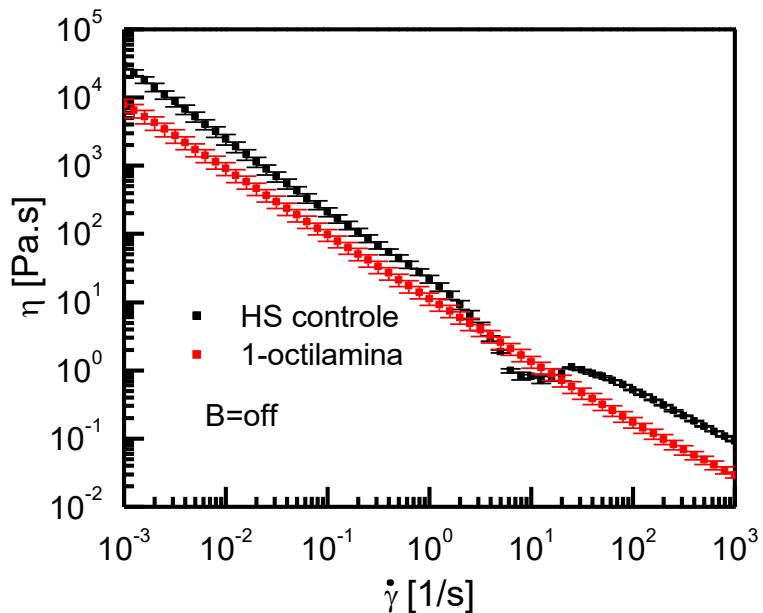


Figura 10 – Viscosidade em função da taxa de cisalhamento para o fluido controle e para amostra aditivada com 1-octilamina.

O comportamento da amostra permanece similar, na qual quanto a maior taxa de cisalhamento menor a viscosidade. Apesar de estarem com viscosidade próximas é possível observar que as amostras estão fora da barra de erro uma da outra. Além disso, na região de  $100 s^{-1}$  temos  $\eta_{octil} = 0,18 Pa.s$  e  $\eta_{HS\ controle} = 0,51 Pa.s$  obtendo variação significativa de viscosidade para as amostras.

A redução de viscosidade causa pela adição de 1-octilamina na amostra pode permitir a utilização de maior quantidade ferro na composição da amostra, acima de 30% *vol/vol*. Contudo, foi mantido a mesma concentração para fins de comparação

de comportamento de cada amostra. Além da adição de mais CIP a redução de viscosidade da amostra pode permitir maior faixa de controle da amostra octilamina, uma vez que o percentual de efeito MR é dado em função da viscosidade sem campo.

Todavia, apenas a redução da viscosidade não determina o comportamento de um “bom” fluido MR. Para isto, o mesmo necessita ser submetido ao teste de redispersibilidade uma vez que determinadas aplicações (amortecedor, por exemplo) o fluido pode permanecer em repouso por longos períodos de tempo até serem ativados.

A Figura 11, apresenta as curvas de redispersibilidade e o trabalho ( $W$ ) em função da profundidade para amostra controle (sem aditivo) e amostra contendo amina 1-octilamina.

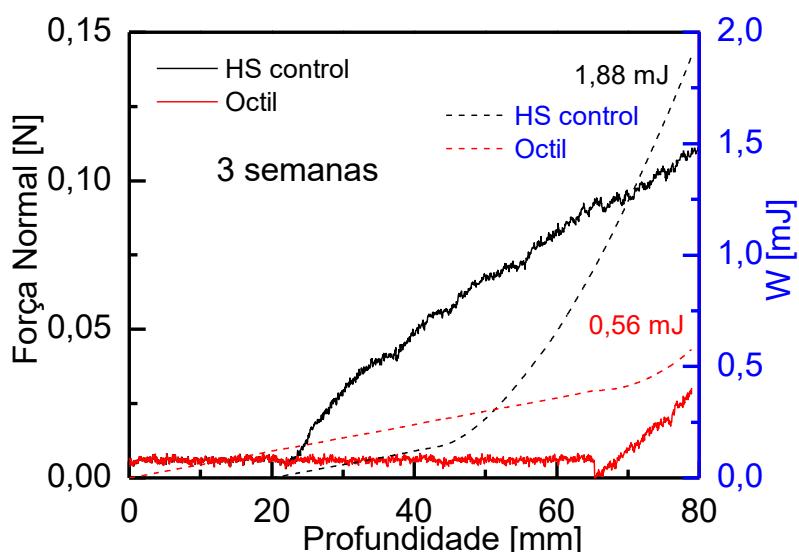


Figura 11 – Ensaio de penetração após três meses das duas amostras preparadas. Do lado direito (em azul) o trabalho necessário para atingir a profundidade de 80mm.

No intervalo de 3 semanas de descanso, as amostras permanecem sem formação de ‘hard cake’, ou seja, sem coagulação. Confirmando isto, no eixo da direita observamos o trabalho necessário para redispersar as amostras chegando no máximo de 1,88mJ para HS controle, e 0,56mJ em octilamina. Isto indica que, possivelmente, não houve queda das partículas de ferro em poço primário de potencial.

Ao longo do tempo podemos analisar melhor o comportamento das amostras (Figura 12) que apresenta o mesmo gráfico da Figura 11, entretanto para os tempos de 9 meses e 1 ano.

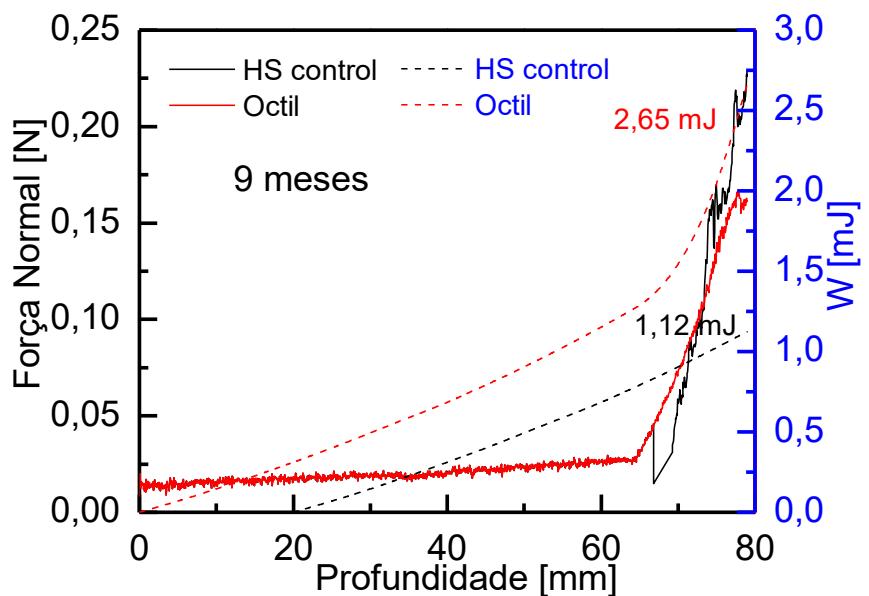


Figura 12 – Ensaio de penetração após nove meses das duas amostras preparadas. Do lado direito (em azul) o trabalho necessário para atingir a profundidade de 80mm para nove meses.

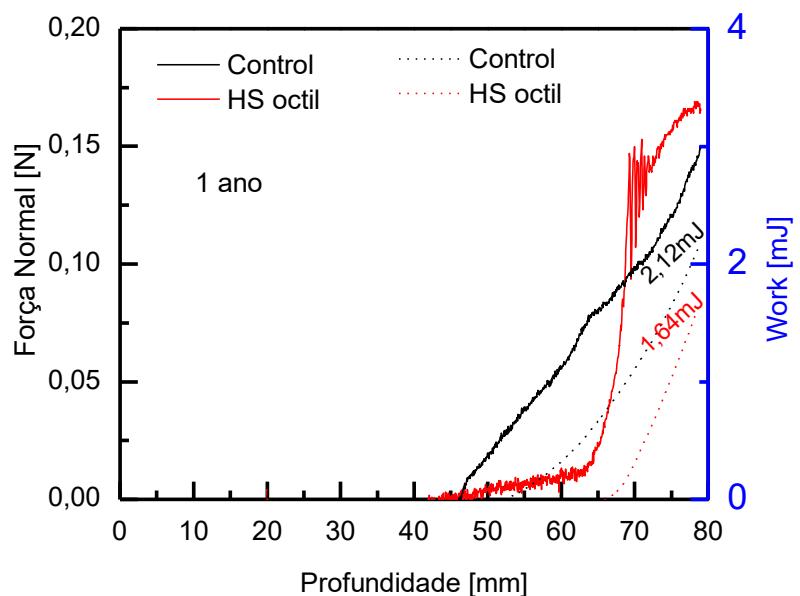


Figura 133 – Ensaio de penetração após nove meses das duas amostras preparadas. Do lado direito (em azul) o trabalho necessário para atingir a profundidade de 80mm para um ano.

Diferente da Figura 11 (3 semanas), o trabalho necessário para redispersar a amostra octilamina aumentou consideravelmente após 9 meses. Entretanto, a força normal para profundidade de 80mm manteve-se baixa atingindo  $\sim 0,15N$  quando o controle HS chega a  $\sim 0,25N$ .

Como o potencial total refere-se à coagulação das partículas e o mesmo não leva em consideração o tempo, podemos sugerir que o  $V_{total}$  para amostra 1-octilamina no intervalo de nove meses mantém a suspensão estável. Ainda que necessite de um trabalho maior para dispersar, não há coagulação, bem como para amostra HS-controle. Entretanto, como demonstram nestes resultados experimentais, a teoria de DLVO para fluidos magneto-reológicos com a aplicação do fator de retardação de Ho e Higuchi (1968), e atribuindo que um barreira de  $\sim 7kT$  seja suficiente para manter a suspensão estável pode explicar o motivo dos fluidos preparados não coagular [72].

## CONCLUSÕES

Analizando os diferentes fatores de retardação de diversos autores observa-se que o termo de Ho e Higuchi (1968) seria a que melhor se aproximação dos dados Clayfield (1971) considerada a curva exata para o potencial de Van der Waals retardado.

Apesar de não houver um consenso sobre a constante de Hamaker do ferro carbonilo foi sugerido e calculado a partir de  $288zJ$  do potencial total baseados no valor experimental medido por Blundell e Wai (2005).

A aplicação da teoria DLVO utilizando o termo de retardação é possível obter uma barreira potencial ainda que não ocorra mínimo secundário. Poder ser que para sistemas com fluidos magneto-reológicos a aplicação da teoria DLVO esteja faltando algum componente que ainda não foi levada em considera para que apareça o mínimo secundário ideia referente a estabilidade da suspensão e assim, confirmar os resultados experimentais obtidos.

Os complementos da teoria DLVO no caso estudado não foram aplicado, pois o sistema não havia aditivo polímero referente ao potencial osmótico, não ocorreu excesso a ponto de causar efeito de depleção e não houve influência de campo magnético externo (além do campo da terra) para ser considerado potencial magnético. Contendo assim para estabilização no potencial total apenas o potencial atrativo de Van der Waals e o potencial repulsivo eletrostático.

Os resultados experimentais mostram que para o sistema não-aquoso, fluido magneto-reológico, não ocorreu coagulação mesmo após intervalos longos de tempo.

Além disso, a utilização de 1-octilamina como aditivo dispersante foi satisfatória na concentração de 1%*vol/vol* pois o mesmo além de reduzir a viscosidade em ~50% da amostra controle apresentou força normal (penetração) muito menor que o da amostra controle sendo de apenas ~0,15*N* após nove meses em repouso.

## CAPÍTULO 3 – FLUIDOS MAGNETO-REOLÓGICOS

### 3.1 INTRODUÇÃO

Muito comumente, quando se pensa em estabilidade de suspensões é possível imaginar que esta está diretamente ligada a sedimentação das partículas em um meio de baixa viscosidade. Dessa forma, é importante entender a diferença entre “estabilidade de sedimentação”, relacionada à Lei de Stokes e a grande diferença de densidade da fase dispersa como partículas sólidas magnéticas geralmente densas com faixa de tamanho de ~ 0,1 - 10 µm, [19]; e o meio dispersante ou fase líquida cujas densidades variam de 0,786 a 1,890g/cm<sup>3</sup> a temperaturas ambiente de ~ 25°C. Considerando que o material magnético mais comum investigado e empregado para formular o FMR é o pó de ferro carbonílo de densidade ~ 7,860g/cm<sup>3</sup>. Pode-se afirmar que a sedimentação é inevitável.

No entanto, muito mais grave do que o problema de sedimentação (ou sedimentação e separação de fases), intrínseco ao FMR, é o problema da estabilidade coloidal, ou seja, coagulação da fase dispersa (ferro carbonílo). A coagulação, no contexto dos coloides, é o problema mais sério na formulação de um bom FMR. Sem aditivos dispersantes o único obstáculo que pode impedir as partículas de ferro de coagular é se as forças de Van der Waals são nulas. Como essas forças são sempre onipresentes em praticamente qualquer dispersão, a única maneira de cancelá-las é combinar a constante de Hamaker na fase magnética (pó de ferro ou outro) com a constante Hamaker da fase líquida [47]. Além das forças atrativas de Van der Waals, os materiais magnéticos também podem se agregar devido à magnetização remanescente e afetar a redispersibilidade do FMR [73]. A teoria e estudo mais aprofundado dessas equações de potenciais e comportamento foi realizado no Capítulo 2. Contudo, é necessário mencionar para que se possa entender o contexto do estudo de redispersibilidade de fluidos MR.

Para contornar esse problema (coagulação) várias abordagens foram testadas, incluindo o revestimento de micropartículas de ferro com finas camadas nanométricas de diferentes polímeros [83,84]. Isso pode ser uma solução, entretanto para conversão das partículas de ferro carbonílo - caras em si – torne-se ainda mais cara. Outra forma possível, mais fácil e eficiente em termos de tempo e dinheiro, é testar diferentes

aditivos dispersantes e encontrar um que modifique a superfície da fase magnética, combinando a natureza físico-química da fase dispersa com a da fase líquida.

Dessa forma, ao longo deste capítulo serão caracterizados fluidos magneto-reológicos perante a seu comportamento reológico e sua redispersibilidade durante o período de um ano em repouso. Caracterização quanto a estabilidade de diferentes dispersantes, no nosso caso os do grupo alquilamina com cadeias C8, pode contribuir de maneira diferente para análises de qualidade de FMR e opções de aditivos com bom desempenho mesmo após longo período em repouso.

### 3.1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste estudo foi preparar e caracterizar FMR com diferentes aditivos dispersantes do grupo amina C8, a fim de encontrar opções com bom desempenho nos ensaios de redispersibilidade ao longo de um ano.

### 3.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

São objetivos específicos deste capítulo:

Produzir variados fluidos magneto-reológicos com dois tipos de partículas de ferro carbonilo HS e HS-I (superfície fosfatada) e combinar com a diferentes aditivos do grupo alquilamina;

Combinar a adição de argila organomodificada SD3 como gelificante com o intuito de definir se estes aditivos podem obter desempenho favorável reduzindo a viscosidade e não causar coagulação das partículas.

Caracterizar o comportamento dos fluidos MR com curvas de fluxo a fim de definir o quanto a adição do dispersante e/ou argila influencia na viscosidade da amostra e no aumento ou redução do efeito magneto-reológico.

Analizar a redispersibilidade durante o período de um ano para indicar quais combinações de aditivos podem ou não causar coagulação (*'hard cake'*) na amostra.

### 3.2 REFERENCIAL TEÓRICO

Os fluidos magneto-reológicos, são compostos de partículas magnéticas suspensas em meio líquido não magnético e pode ser controláveis através de um campo magnético externo [73,84,85]. Em geral na constituição de FMR é utilizado micro partículas (1 a 10 $\mu$ m) dispersas em um material não magnético (óleos sintéticos) [86] ou até mesmo em água [87].

Eles podem ser rapidamente transformados de um estado semelhante ao fluido a um estado sólido (semissólido) em milissegundos de forma reversível. Apresentando mudanças de várias ordens de grandezas em suas propriedades reológicas (por exemplo: viscosidade) e que pode ser controlada pela intensidade do campo magnético externo aplicado. Quando submetidos ao campo magnético, as partículas dispersas em geral aleatoriamente se organizam numa estrutura semelhante a uma cadeia na direção do campo devido a uma interação dipolo-dipolo magnética induzida, como mostrado esquematicamente na Figura 1.

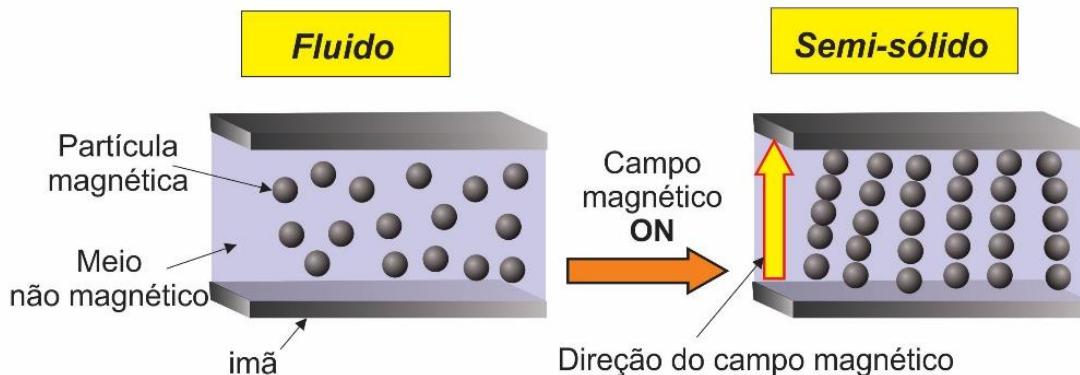


Figura 1 - Esquema da mudança da microestrutura de um fluido MR sob campo magnético

Os FMR em sistemas físico-químico são considerados termodinamicamente instáveis que tendem a sedimentar e podem formar os chamados sedimentos duros ou “hard cake” no fundo de seu recipiente ao longo do tempo, limitando a aplicação em sistemas onde o fluido permanece em repouso por longos intervalos [88]. Portanto, investigar a estabilidade a longo prazo dos FMR é muito importante para sistemas de engenharia em geral.

A formação de sedimentos duros torna os fluidos magneto-reológicos muito difíceis de redispersar. Assim, a falta de redispersibilidade é um sério problema enfrentado pelas aplicações tecnológicas dos FMR. A fim de reduzir a coagulação e sedimentação de partículas, diferentes procedimentos têm sido propostos, tais como: adição de agentes tixotrópicos – por exemplo, fibras de carbono ou nanopartículas de sílica [75,89]; uso de dispersantes como ácido oleico ou ácido esteárico [73,89]; adicionando nanopartículas magnéticas [90,91]; uso de meios viscoplásticos como fase contínua [92]; e/ou emulsões de água em óleo como líquidos transportadores [93].

No entanto, menos atenção tem sido dada ao estudo sistemático e quantitativo do efeito de aditivos na redispersibilidade do FMR. Devido a estabilidade de suspensões depender de diversos fatores como: superfície da fase dispersa, dispersante, concentração do dispersante, adição de gelificantes (argilas), etc. Esta área de estudo acaba sendo por si só de importância para os problemas enfrentados de coagulação. Entretanto, apesar das dificuldades de estabilidade os fluidos MR tem sido comercialmente utilizado em diferentes áreas da engenharia.

### 3.2.1 APLICAÇÕES DOS FMR

Devido a propriedade dos FMR em modificarem seu estado de forma reversível e rápida, a aplicação comercial de fluidos tem crescido rapidamente deixando de limitar-se a indústria automobilística. Em muitas outras aplicações de engenharia que necessitam de controle semi-ativo em vários dispositivos como amortecedores, transdutores de torque, embreagens, controle de vibrações, freios e tecnologia de polimento ultrafino [1].

Mesmo em medicina, os fluidos magneto-reológicos foram também propostos para a entrega de medicamentos e métodos terapêuticos para o câncer [94]. Na indústria de construção civil os fluidos MR são bastante utilizados como amortecedores controláveis, como por exemplo a ponte de Eiland nos Países Baixos [95]. Em engenharia aeronáutica existem aplicações dos FMR em assentos de helicópteros [96].

No automobilismo para obter uma viagem confortável para o passageiro e o motorista, os dispositivos baseados em FMR são usados em sistemas modernos de suspensão de veículos como caminhões pesados, automóveis, tratores, ferrovias e veículos de construção, etc [1,84,97].

Até mesmo em equipamento militar em dispositivos baseados em fluido magneto-reológico utilizados no setor militar para desenvolver tanques do exército e veículos [98,99]. Atualmente, os FMRs são utilizados pelo exército dos EUA para melhorar a blindagem corporal (coletes militares), na qual pode ser totalmente resistente a balas [98,100].

Conforme pesquisado na literatura sobre a aplicação da FMR, numerosos dispositivos ou sistemas têm sido propostos por muitos pesquisadores. Todos os dispositivos e sistemas são criados com base nas propriedades dos fluidos MR como tempo de resposta rápido e alta força gerada necessitando de energia relativamente baixa [1].

No entanto, existem poucos dispositivos que são aplicáveis atualmente. Estes incluem amortecedores automotivos e montagem do motor para isolamento de vibração. Isso indica diretamente que ainda existem vários problemas a serem resolvidos para aplicativos comerciais. Um problema significativo é a coagulação de partículas de ferro. Isso causa a degradação e até mesmo perda do efeito magneto-reológico em alguns sistemas de aplicações.

Outras limitações da atual tecnologia de FMR estão intimamente relacionadas com a robustez contra temperatura de operação, desgaste e abrasividade devido a partículas de ferro (estudado na Capítulo 4), problema de vedação e incremento de peso devido à alta densidade das partículas de ferro.

### **3.3 EXPERIMENTAL**

Na preparação dos fluidos magneto-reológicos foi utilizado óleo poli-alfa-olefina (PAO), densidade 0,796 g/cm<sup>3</sup> e viscosidade a temperatura ambiente ~6,4mPa.s como fluido matriz. Na fase ativa (ou magnética) duas opções de pó de ferro carbonilo na concentração de 30%vol/vol foram usados: HS com granulometria variando entre

$2 \sim 3\mu\text{m}$  e HS-I, com a mesma faixa de tamanho, porém com uma película de fosfato ( $\text{FePO}_4$ ) envolvendo a superfície das partículas.

Diferentes dispersantes com 0,5%vol/vol foram usados com o intuito de encontrar o que apresentasse melhor redispersibilidade ao longo de um ano. Os aditivos utilizados, foram:

- 1-Octilamina ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$ );
  - Dioctilamina [ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{}_2\text{NH}$ ];
  - Trioctilamina ( $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7]_3\text{N}$ );
  - Bis(2-ethylhexil)amina ( $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2]_2\text{NH}$ ).

O tipo de cadeia de cada um dos dispersantes pode ser visto na Figura 2. Além das diversas animas foi preparada algumas amostras contendo 0,3%vol/vol de argila Claytone SD3 de densidade 1,5 gm/cm<sup>3</sup> produzida a partir de bentonita organofílica, com o intuito de aumentar a estabilidade da suspensão utilizando um qelificante.

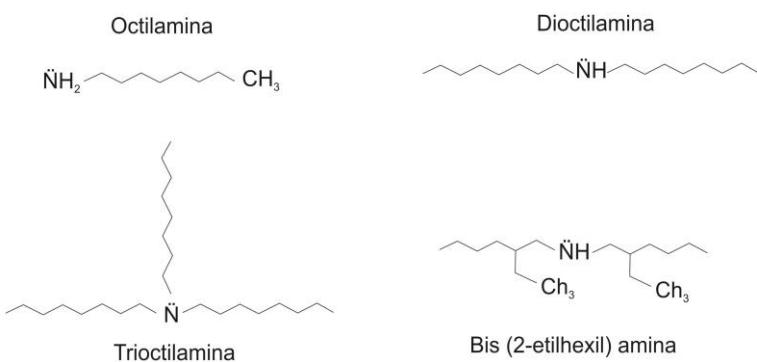


Figura 2 – Estrutura molecular das animas utilizadas para composição dos fluidos MR.

A ordem de adição dos componentes foi: PAO, seguido da amina, seguido do pó de ferro. No caso das amostras com argila a mesma foi acrescentada após o pó de ferro. Após a pesagem e adição de todos os componentes as amostras foram passadas no homogeneizador de alto cisalhamento Ultra Turrax IKA® T18 por aproximadamente três minutos a 22.000*rpm* com o intuito de garantir a total homogeneização do fluido. As amostras foram armazenadas em tubo de ensaio de 15mL e deixadas em repouso ao longo de um ano.

A caracterização reológica dos fluidos foi realizada utilizando reômetro Anton Paar MCR 301. Nele, utilizou-se acessório TG16/MRD/ST/CX para curvas de fluxo de  $0,001$  a  $1000\text{s}^{-1}$  com  $10\text{pt./dec}$ ; e acessório ST14-4V-35 para ensaios de redispersibilidade com  $1\text{mm/s}$  de zero a  $80\text{mm}$  (sendo zero o topo do tubo de ensaio).

Embora se possa sempre utilizar uma espátula simples, de acordo com a ASTM D869-85, ou o chamado “teste instintivo de dureza” [101], a melhor abordagem empregada para testar a redispersibilidade de uma FMR é sugerida por Kieburget *et al.* [102].

O teste pode ser executado em um contêiner de amostras FMR como um tubo de ensaio (volume de  $15\text{ mL}$  ou com  $\sim 100\text{ mm}$  de altura). O reômetro equipado com sensor de Força Normal, rotor de palhetas e movimento vertical descendente com velocidade constante controlada.

Durante o teste um tubo de ensaio contendo a amostra de FMR é deixado em repouso sob gravidade normal. Após o tempo programado (24 horas, 1 semana, 1 mês, etc.), o tubo de teste é colocado sob o centro alinhado com a cabeça do reômetro e um teste de penetração é executado. Uma ferramenta de palhetas é conectada ao acoplamento do reômetro. Então a cabeça é movida para baixo a uma velocidade constante. Normalmente, a velocidade de movimento é ajustada no software para  $1\text{mm}$ . As leituras de força normais do reômetro e registra pontos a cada  $0,05\text{s}$  (ou  $50\text{\mu m}$  de penetração). Além disso, um controle de eventos pode ser programado no software do reômetro, de modo que o teste seja automaticamente interrompido se a força normal atingir o máximo que o sensor capacitivo do reômetro suporta ( $50\text{N}$  neste caso).

A Figura 3 mostra uma ferramenta de lâmina de aço conectada à cabeça do reômetro e um tubo contendo a amostra de FMR em posição para executar o teste de redispersibilidade de penetração. A cabeça começou na posição superior e é movida para baixo, penetrando no FMR e seu conteúdo de pó de ferro (ou qualquer outro sedimento sólido magnético). Todos os testes aqui foram realizados com sedimentação à temperatura ambiente durante meses (1, 2, 3 ... 12meses) no intervalo de um ano.

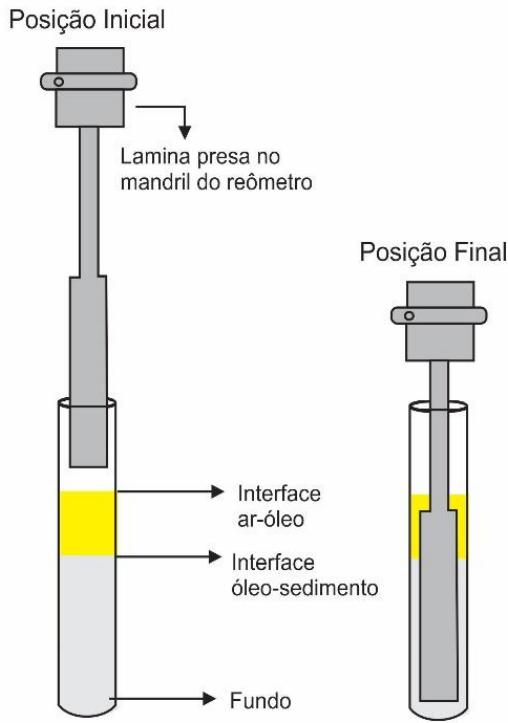


Figura 3 – Esquema ensaio de redispersibilidade realizado com reômetro.

### 3.4 RESULTADOS

Um dos ensaios reológicos para fluido são as curvas de fluxo onde se faz uma rampa de taxa de cisalhamento em intervalos determinados, tendo como resultado a tensão de cisalhamento do material. A partir das curvas obtidas de tensão-taxa de cisalhamento é possível obter valor de viscosidade. Por tratar de comportamento viscoso são apresentados os gráficos de viscosidade em função da taxa de cisalhamento dos dados obtidos diretamente no equipamento (reômetro).

A partir disso, podemos terminar que o material é mais viscoso quando temos tensões mais altas. A Figura 4, mostra as curvas de viscosidade de dois fluidos MR controle (sem aditivo – apenas PAO e CIP) para duas opções de partículas de ferro HS e HS-I sem aplicação de campo magnético.

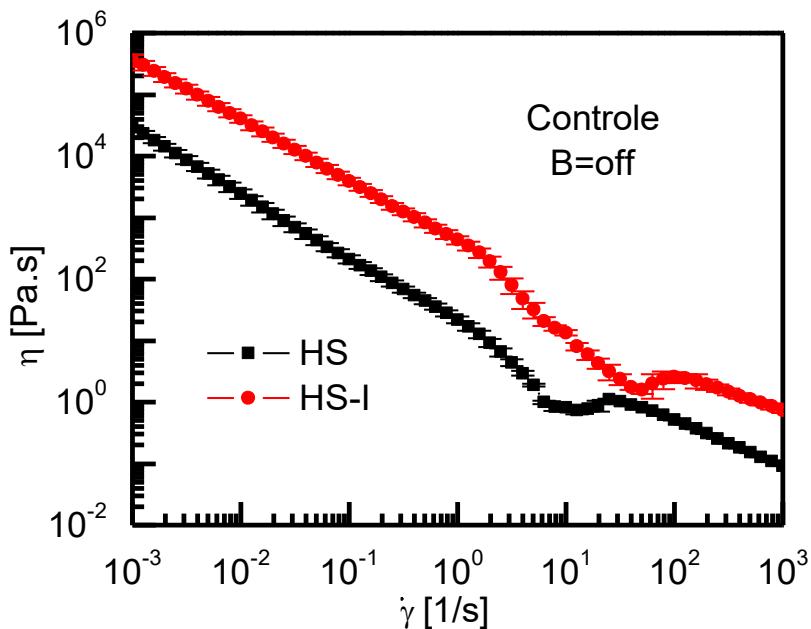


Figura 4 – Curvas de fluxo da amostra controle para duas opções de partículas de ferro sem campo magnético ( $B=off$ ).

Observa-se que a curva da Figura 4 a amostra com partícula de ferro HS apresentou viscosidade menor que o fluido com partículas fosfatadas (HS-I). Lembrando que as duas amostras possuem 30%vol/vol de ferro e não contém aditivos dispersantes o aumento da viscosidade no fluido com HS-I é causado exclusivamente pela modificação da superfície da partícula.

Contudo, era de se esperar que a camada de fosfato afetasse a viscosidade sem a presença de aditivo. Possivelmente, a amostra apresenta valores na energia potencial de Van der Waals (VdW) e da constante de Hamaker (A) diferente da partícula que não é fosfatada devido a capa de fosfato.

Devido a amostra apresentar alta viscosidade contento apenas óleo e partículas de ferro é necessária utilização de aditivos para redução da viscosidade e até mesmo para aumento da fração em volume de ferro. Pois, quanto maior o volume de ferro maior o efeito magneto reológico [73,103]. No nosso caso a fração em volume permaneceu a mesma, entretanto foi analisado diferentes aditivos do grupo amina C8. As Figuras 5A e 5B, apresentam a viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as amostras aditivadas com as duas opções de partículas de ferro sem a presença de campo magnético.

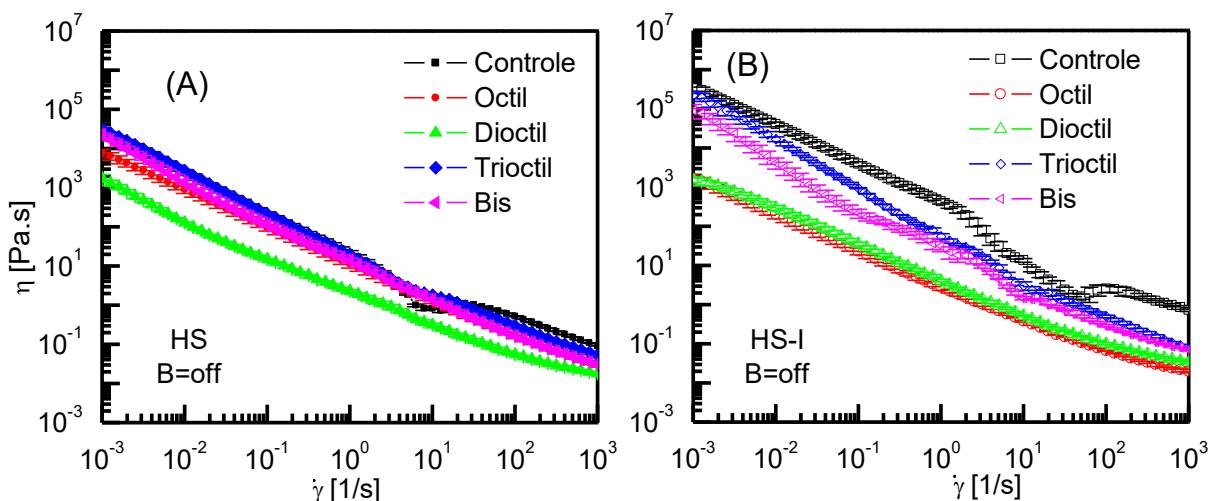


Figura 5 – Curvas de viscosidade dos fluidos aditivados com octilamina, dioctilamina, trioctilamina, ou bis(2-ethylhexil)amina sem campo magnético (A) particuladas HS (B) particuladas HS-I.

Na Figura 5, nota-se claramente diferença no comportamento devido aos aditivos nas amostras. Nos fluidos com partículas HS observamos que a maioria dos aditivos não houve variação significativa na viscosidade com exceção do aditivo dioctilamina que apresentou uma redução de ~20Pa.s permanecendo com ~2,46Pa.s em 1rad/s.

Ainda na Figura 5B, observa-se que diferente dos fluidos com HS as amostras com partículas HS-I apresentaram diferenças significativas na viscosidade em todas as opções de aditivos. Neste caso, a menor redução ocorreu para os dispersantes octilamina (2,7Pa.s) e dioctilamina (4,3Pa.s), seguindo do bis(2-ethylhexil)amina (31,5Pa.s) e por fim trioctilamina (55,42Pa.s), todas elas comparado a amostra controle com maior viscosidade (432,7Pa.s em 1rad/s) apresentaram redução de aproximadamente cem vezes. A redução de viscosidade para os fluidos com HS-I pode ter ocorrido devido a mudança nas forças potenciais dos aditivos que se acoplam na superfície da partícula modificando a interação entre elas.

Além dos aditivos dispersante é possível combinar diversos grupos de componentes com o intuito de reduzir a viscosidade e manter a estabilidade da suspensão. Em alguns casos pode-se usar argilas que atuam como gelificantes acoplados na superfície da partícula juntamente com o dispersante para aumentar a estabilidade modificando as forças potenciais de atração e repulsão. Na Figura 6A e 6B, apresenta as curvas de viscosidade com amostras preparadas com os mesmos aditivos usado anteriormente e acrescentando argila organo-modificada.

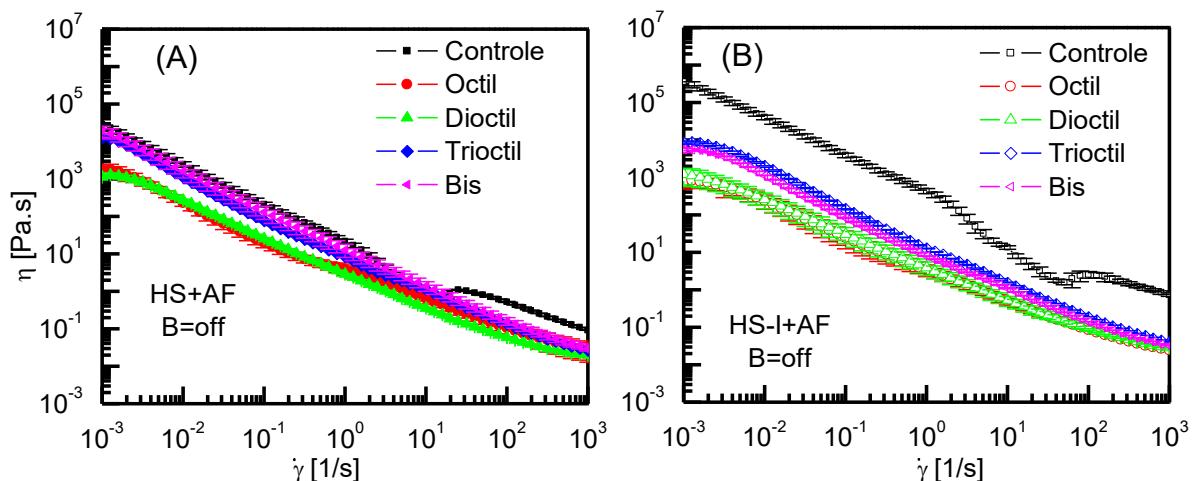


Figura 68 – Curvas de viscosidade dos fluidos aditivados com octilamina, dioctilamina, trioctilamina, ou bis(2-etylhexil)amina e argila organomodificada SD3 com B=off (A) partículas HS (B) partículas HS-I.

Observando as Figuras 6A e 6B, assim como a Figura 5, verifica-se que o aditivo reduziu bastante a viscosidade das amostras com partículas HS-I. Além disto, nota-se que os aditivos trioctilamina e bis(2-etylhexil)amina apresentam redução maior quando adicionado SD3, passando para 12,61Pa.s e 7,9Pa.s, respectivamente.

Por outro lado, os fluidos com pó de ferro HS, não mostraram diferença quando adicionado argila na composição do FMR. Isto pode nos indicar que existe maior afinidade entre a argila SD3 e as partículas fosfatadas, favorecendo o surgimento de ‘castelos de cartas’ referentes a estrutura das argilas orgomodificadas como a SD3.

A estrutura formada pelas argilas, no nosso caso a SD3, além de aparentemente ser compatível com os aditivos do grupo amina mostram que na concentração de 0,3%vol/vol não afetam negativamente a viscosidade (aumentando) como já foi descrito por Halecky (2011) [104] para casos gerais do uso de argilas organomodificadas, pois elas contêm cadeias grandes que podem tornar o material em um gel em dispersões com óleo.

Os FMR necessitam além de caracterizar o comportamento na ausência de campo verificar o comportamento sob diferentes intensidades de campo magnético. No caso das amostras preparadas ao longo deste trabalho, foram aplicadas intensidades de 184mT, 337mT, 476mT e 610mT. Entretanto, para evitar o excesso de curvas nas figuras uma vez que a viscosidade aumenta com a intensidade de campo magnético (B) será analisado apenas B=610mT.

A Figura 7 mostra a medidas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento em escala log-log para as amostras Controle HS e Controle HS-I.

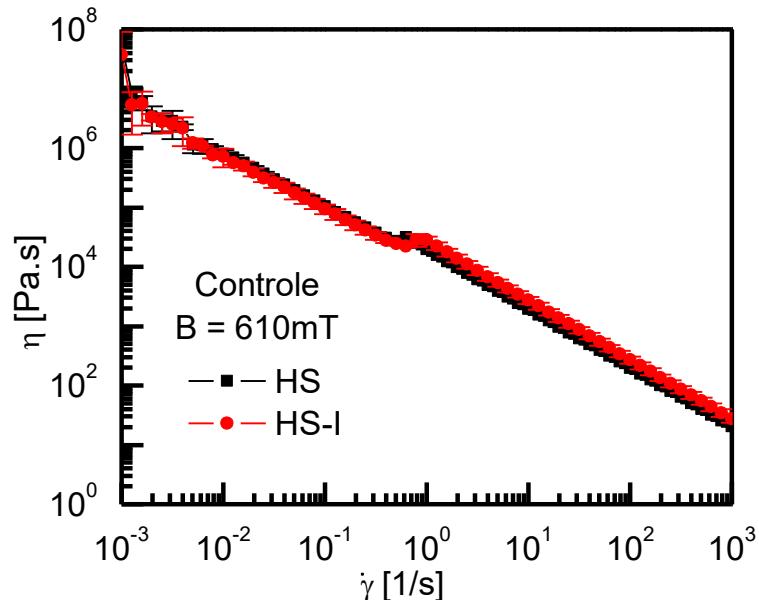


Figura 7 – Curvas de fluxo da amostra controle para duas opções de partículas de ferro com campo magnético de 610mT.

Observando de forma geral a Figura 7, aparentemente pode-se imaginar que não há diferença na viscosidade nas amostras Controle HS e HS-I. Porém, dando um aumento na região de 1rad/s nota-se claramente a diferença (inclusive fora da região da barra de erro) entre elas. A variação de viscosidade entre as amostras é de ~9160Pa.s confirmando que a interação entre as partículas fosfatadas pode apresentar mesmo sob campo magnético viscosidade muito maior que o FMR com pó HS. Pois, de acordo com Bombard (2007), tanto HS quanto HS-I possuem praticamente a mesma magnetização de saturação, descartando a hipótese de grande diferença de magnetização entre as partículas [105].

Apesar da diferença de ~9160Pa.s a mais que a amostra Controle HS-I exibiu se compararmos o ponto de 1rad/s o percentual de efeito magnetoreológico relativo (Eq. 7 – Capítulo 1) pode-se notar que HS demonstrou %EMRr muito maior de 83.095,73% enquanto HS-I foi de 6.574,03%.

Assim como as amostras controle os fluidos aditivados também exibiram aumento na viscosidade quando submetidas ao campo magnético B=610mT que pode ser visto nas Figuras 8A a 8D.

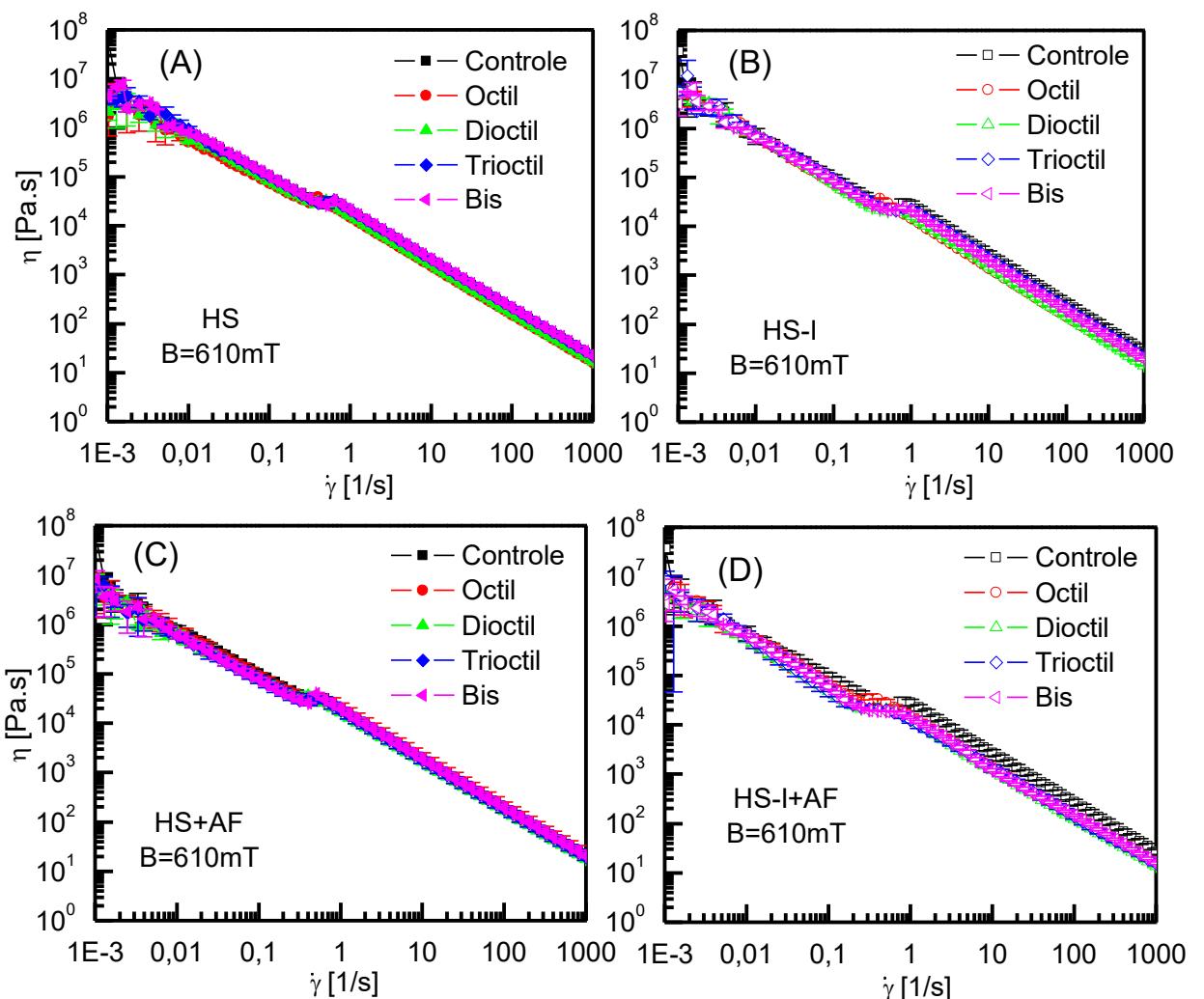


Figura 8 – Curvas de viscosidade dos fluidos aditivados com octilamina, dioctilamina, trioctilamina, ou bis(2-etylhexil)amina sob campo de 610mT (A) partículas HS (B) partículas HS-I. (C) Pó de ferro HS com argila SD3 (D) HS-I e argila SD3.

As Figuras 8A a 8D, mostram que não há grande diferença entre as amostras quando submetidas ao campo magnético, como esperado, mantendo as viscosidades muito próximas ou iguais as da amostra controle com campo B=610mT.

Nota-se que mesmo a adição de argila SD3 nas amostras apresentadas na Figura 8C e 8D não ocorreu diferença. O efeito magneto-reológico é proveniente das partículas magnéticas (ferro HS e HS-I), as amostras em estado “on” a concentração do ferro que domina o efeito de aumento de viscosidade. Como todas as amostras possuem 30%vol/vol de partículas HS ou HS-I e a magnetização de saturação é a mesma podemos dizer que não há diferença significativa entre as amostras no campo de 610mT.

Contudo, se analisarmos o percentual de efeito magneto-reológico (%EMR<sub>r</sub>) relativo, que leva em consideração a viscosidade em estado “off” (sem campo) pode-se observar diferença em cada uma das amostras. Os valores de %EMR<sub>r</sub> de cada fluido para taxa de 1rad/s pode ser visto na Tabela 1.

Tabela 1 – Percentual de efeito magneto-reológico relativo das amostras diferentes taxas de cisalhamento (1rad/s, 100rad/s e 500rad/s).

		<b>1rad/s [%]</b>	<b>100rad/s [%]</b>	<b>500rad/s [%]</b>		<b>1rad/s [%]</b>	<b>100rad/s [%]</b>	<b>500rad/s [%]</b>	
HS	Controle HS	83.095,7 3	39.500,0 0	2.6693,3 3	<b>HS + AF</b>	Octil	518.634, 18	344.333, 33	211.650, 00
	Octil	132.878, 06	75.865,0 0	<b>104.233, 33</b>		Dioctil	<b>565.762, 07</b>	<b>332.820, 00</b>	<b>171.050, 00</b>
	Dioctil	<b>695.806, 14</b>	<b>323.760, 00</b>	83.150,0 0		Trioctil	214.566, 59	96.300,0 0	75.360,0 0
	Trioctil	106.160, 36	70.650,0 0	48.122,2 2		Bis	147.928, 65	175.563, 64	132.333, 33
	Bis	150.904, 30	124.752, 94	86.700,0 0					
HS-I	Controle HS-I	6.574,03	9.484,10	4.377,05	<b>HS -I + AF</b>	Octil	<b>438.068, 52</b>	<b>175.525, 00</b>	<b>99.766,6 7</b>
	Octil	<b>523.245, 13</b>	<b>143.400, 00</b>	<b>76.875,0 0</b>		Dioctil	379.176, 54	136.011, 11	89.900,0 0
	Dioctil	392.547, 06	122.400, 00	71.125,0 0		Trioctil	99.714,9 1	87.712,5 0	59.820,0 0
	Trioctil	371.24,8 3	31.122,2 2	56.263,6 4		Bis	178.026, 22	104.757, 14	76.800,0 0
	Bis	71.894,9 3	54.270,3 7	37.670,0 0					

A Tabela 1, mostrando o %EMR<sub>r</sub> de cada amostra com e sem argila na composição da amostra. Nota-se que os fluidos com HS independente da presença de SD3 a amostra que exibiu maior efeito MR foi com dioctilamina. Contudo, o menor efeito percentual foi com argila foi a amostra HS\_Bis\_AF e na ausência com HS\_Trioctil.

Assim como os fluidos com HS as amostras com HS-I apresentaram consistência em maior %EMR<sub>r</sub>, porém neste caso o maior efeito foi com o aditivo dioctilamina. Além disto, ocorre uma inversão no dispersante que apresenta menor %EMR<sub>r</sub> na qual com SD3 passa a ser o trioctilamina e sem argila o aditivo bis(2-etylhexil)amina.

Visto pela Tabela 1 que se a aplicação do fluido necessita de grande efeito magneto-reológico pode-se imaginar que as melhores combinações de aditivos e

partículas seriam HS+Dioctil e HS-I+Octil, ambas nas duas condições de presença ou não de argila SD3.

Contudo, como apenas a caracterização perante ao efeito MR não é a única preocupação relacionada aos fluidos magneto-reológicos é necessário ensaio de redispersibilidade ao longo do tempo para confirmar se o fluido é ou não considerado uma ‘boa’ formulação. Dessa forma, o tópico a seguir apresenta os resultados obtidos ao longo do período de um ano das amostras preparadas.

#### 2.4.1 REDISPERSIBILIDADE

Várias classes de aditivos dispersantes são discutidas na literatura para formulação de fluidos magnetoreológicos (FMR) [18,73,106]. No entanto, poucos trabalhos enfocam a interação entre a superfície do pó e os agentes dispersantes [107].

A função da mistura dos aditivos é evitar a formação de sedimentos duros (*‘hard cake’*) após longos períodos em repouso. Estes sedimentos afetam diretamente as propriedades dos fluidos MR [108]. Quando um *‘hard cake’* ocorre no sistema este necessita de muita energia para que as partículas tornem a dispersar na matriz fluida. Em alguns casos a coagulação pode ser tão forte que independente da força mecânica aplicada não é possível desprender as partículas desses aglomerados.

Entretanto, a adição de dispersantes nem sempre é a solução do problema, pois, os aditivos dependem de como será a interação com as partículas de ferro e da concentração adicionada no fluido, uma vez que, o excesso de aditivo pode causar efeito contrário ao desejado, formando coagulação do pó de ferro após algum tempo, devido ao efeito de depleção [82,109].

Para obter um comparativo da atuação dos dispersantes utilizados em relação ao comportamento dispersivo, a Figura 9 apresenta as curvas de força normal (F) em função da profundidade (D) para as amostras controle (sem aditivo) com as duas opções de partículas de ferro após diferentes períodos de tempo.

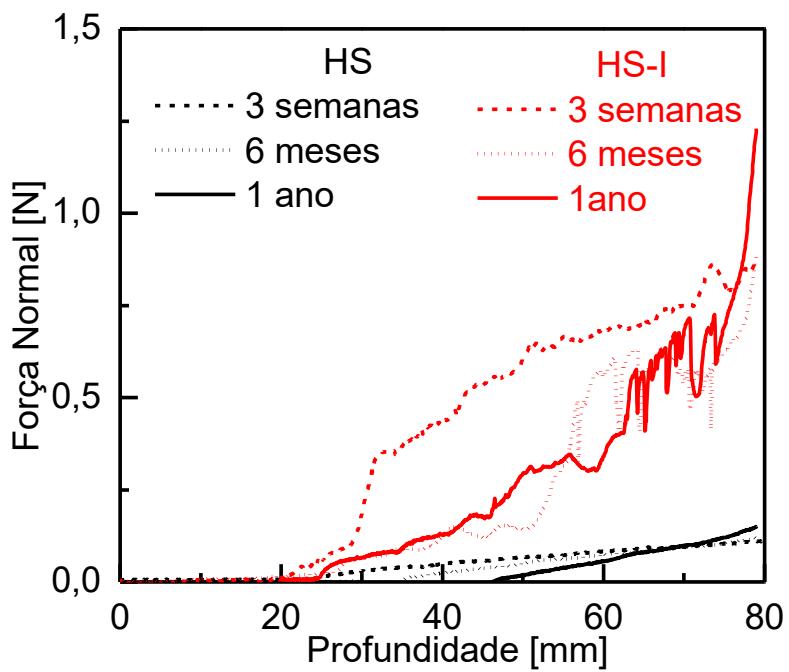


Figura 9 – Curva de redispersibilidade das amostras controle para partículas HS e HS-I.

Na Figura 9, nota-se que a amostra Controle HS-I necessitou muito mais força para atingir a profundidade de 80mm do que o fluido Controle HS, que praticamente não apresentou muita variação entre o período de três semanas há um ano. No fluido HS-I no período de três semanas a seis meses não ocorreu grande variação, entretanto após um ano o fluido necessitou de mais de 1N para que a lâmina penetrasse a mesma profundidade do fluido HS.

Este resultado nos indica que mesmo as partículas de ferro contendo mesma concentração e praticamente o mesmo tamanho de partícula a interação entre elas quando possuem superfície modificada é completamente diferente. Isto sugere que as partículas fosfatadas em óleo podem apresentar energia potencial que as aproxima. Contudo, mesmo após um ano ainda não ocorreu formação de '*hard cake*' no fluido.

Levando em consideração que a falta do dispersante manteve as partículas dispersas, pergunta-se o porquê da utilização de aditivos. A utilização de dispersantes pode ajudar no aumento da fração em volume de ferro e apresentar forças bem abaixo das obtidas com as amostras controle.

O maior intervalo de tempo (um ano) será analisado as curvas de redispersibilidade para os diferentes aditivos (Figura 10).

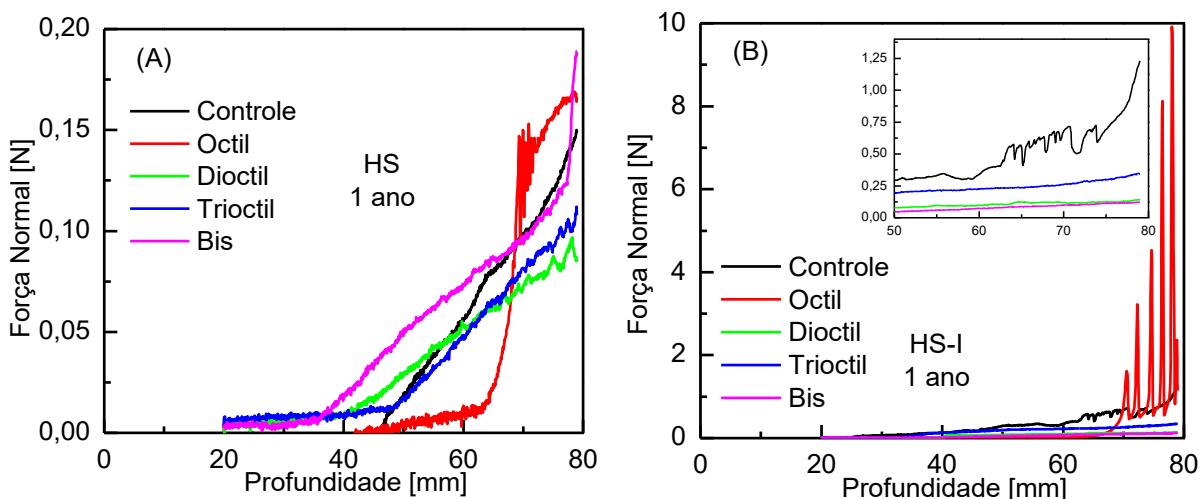


Figura 90 – Curvas de redispersibilidade para amostras aditivadas com aminas após um ano em repouso, onde: (A) contém partículas HS e (B) HS-I.

Na Figura 10A, podemos observar que os fluidos aditivados com dioctilamina e trioctilamina e com partículas HS demonstram força normal mais baixa que a do controle. No caso de bis(2-etylhexil)amina e octilamina a força atingiu valores maiores do que o controle, entretanto ainda mantendo abaixo de 0,2N.

Ao contrário dos fluidos com pó HS, os fluidos com partículas HS-I houve formação de '*hard cake*' com o aditivo octilamina. Contudo, todos os demais fluidos reduziram a força normal atingindo o máximo de ~0,25N para trioctilamina e com os aditivos dioctilamina e bis(2-etylhexil)amina ~0,1N.

Isto pode ser relacionado com a quantidade de mols de cada aditivo no fluido. Considerando que octilamina possui massa molar de 129,24g/mol; dioctilamina e bis(2-etylhexil)amina 241,26g/mol e trioctilamina 353,67g/mol podemos sugerir que em números de mols de octilamina ocorreu um excesso de aditivo uma vez que as densidades são muito próximas. Morillas (2015), apresentou o efeito do excesso de dispersante como causador de coagulação do material o que corrobora com a hipótese sugerida [18].

No caso das aminas trioctilamina, bis(2-etylhexil)amina e dioctilamina que possuem massa molar muito maior a quantidade em mols não é suficiente para ocorrer coagulação. Dessa forma, o aditivo realmente atua a favor da estabilidade da suspensão. Além disto, Zunic (2018), propôs que partículas fosfatadas podem apresentar ligações iônicas (fortes) que podem ajudar (em nosso caso) na estabilidade da suspensão [110].

Analisando que trioctilamina necessitou de maior força para atingir a mesma profundidade (80mm) que as amostras com dioctilamina e bis(2-etilhexil)amina, podemos sugerir que a estrutura da molécula pode facilitar ou dificultar a quantidade de amina ligada a superfície devido ao arranjo espacial. Dessa forma, na Figura 11 observamos o esquema hipotético que mostra as três aminas mencionadas de forma espacial.

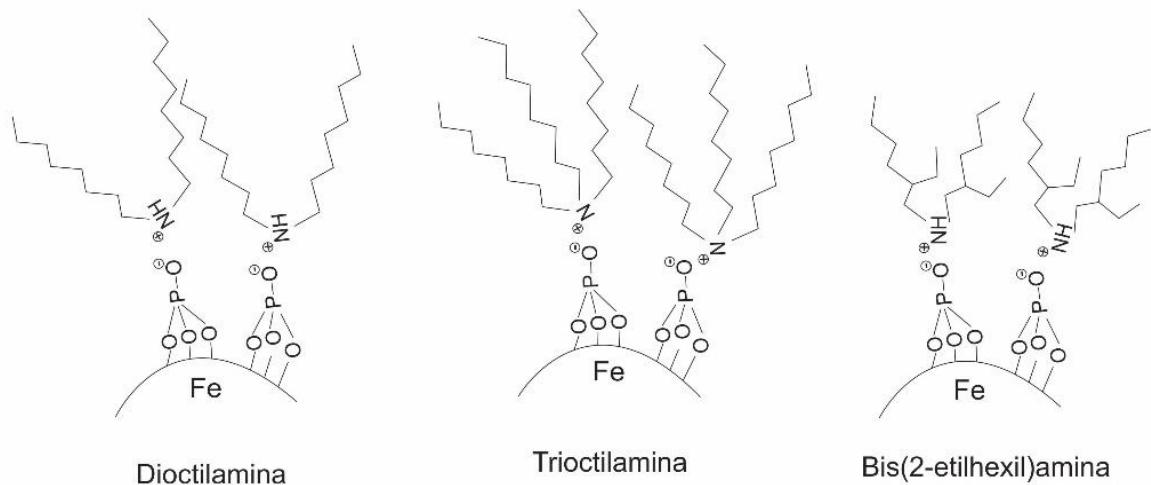


Figura 1101 – Esquema do arranjo espacial proposto com ligação catiônica entre o O<sup>+</sup> e N<sup>-</sup>.

Nota-se que o esquema da Figura 11 a estrutura do dispersante trioctilamina necessita de muito mais espaço do que as demais. Ainda que a massa molar do trioctilamina seja muito maior do que dioctilamina e bis(2-etilhexil)amina o que diminui a quantidade no meio, este pode – devido ao arranjo espacial – não recobrir completamente a partícula, prejudicando a estabilidade da suspensão e aumentando a força normal necessária para atingir a profundidade de 80mm. Em outras palavras, resulta em uma ‘má’ redispersibilidade.

Assim como as aminas influenciam na redispersibilidade dos fluidos, a adição de argila organomodificada na composição pode influenciar no comportamento da redispersibilidade [111]. No caso das argilas costumam atuar como gelificante para fase dispersa, funcionando até mesmo como redutor da sedimentação quando utilizado em altas concentrações [112].

As Figuras 12A e 12B, apresentam as curvas de redispersibilidade após um ano em repouso dos fluidos aditivados com diferentes aminas e argila SD3.

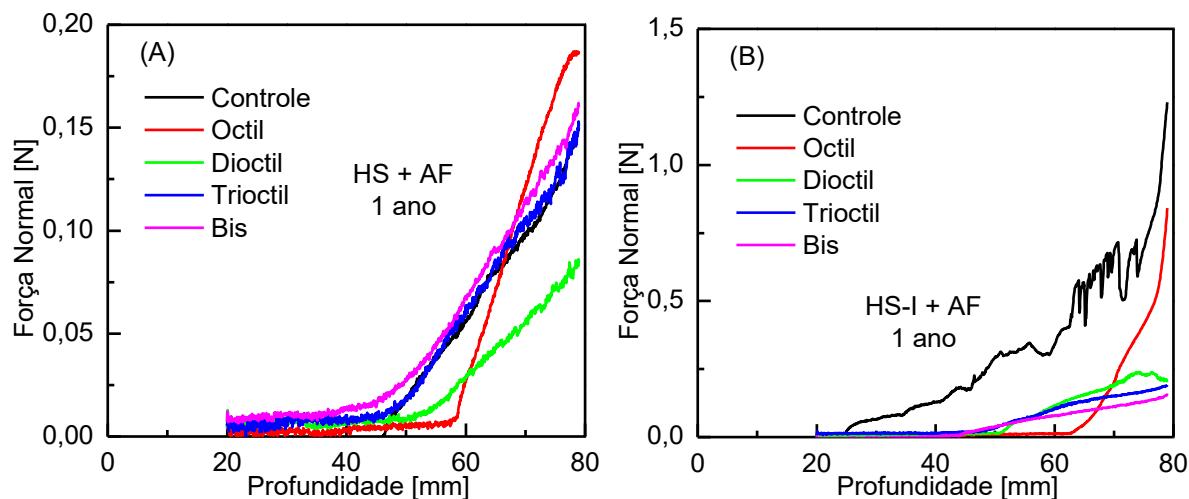


Figura 12 – Curvas de redispersibilidade para amostras aditivadas com aminas e argila SD3 após um ano em repouso, onde: (A) contém partículas HS e (B) HS-I.

Comparando a Figura 11A com a Figura 12A, observa-se que a adição de argila SD3 ocorreu uma piora na redispersibilidade após um ano. Pois, com exceção da amostra com dioctilamina todas as demais (octilamina, trioctilamina e Bis(2-etylhexil)amina) aumentaram a força necessária atingir a profundidade de 80mm. Para bis(2-etylhexil)amina, apesar de atingir força maior que a do controle com adição de SD3, reduziu 0,02N comparado com a anterior (HS\_Bis).

Na Figura 11B, nota-se que diferentemente da Figura 12B os fluidos com argila e partículas fosfatadas (HS-I) não houve coagulação das partículas com octilamina mantendo-a abaixo do controle. Os demais dispersantes (dioctilamina, drioctilamina e bis(2-etylhexil)amina) a interação juntamente com o gelificante SD3 fez com que após um ano mantivessem forças de no máximo 0,2N – valor próximo aos fluidos sem argila – indicando que os fluidos com partículas HS-I aditivadas com agrupamentos aminas C8 na presença de argila são muito mais estáveis do que os mesmos fluidos sem gelificante.

A argila SD3 atua como plaquetas que formam ‘castelos de cartas’ (*house of cards*) no meio, na qual as partículas estariam entre os espaços formados pela argila. Considerando a amostra HS-I\_Octil que apresentou sedimento duro após um ano, nota-se na Figura 12B que a adição da argila SD3, o aditivo não apresentou ‘hard cake’, atingindo força normal menor que a da amostra controle. Neste caso, é sugerido que o excesso de aditivo que poderia causar efeito de depleção é capturado pela

argila, ou seja, não ocorrer excesso de octilamina no meio pois o mesmo estaria ligado as faces da argila [18,109].

A Figura 13 mostra o esquema que sugere a formação de castelos de cartas de SD3 aditivados com octilamina, na qual absorve por ligação catiônica o excesso de dispersante do meio, o que pode causar efeito de depleção.

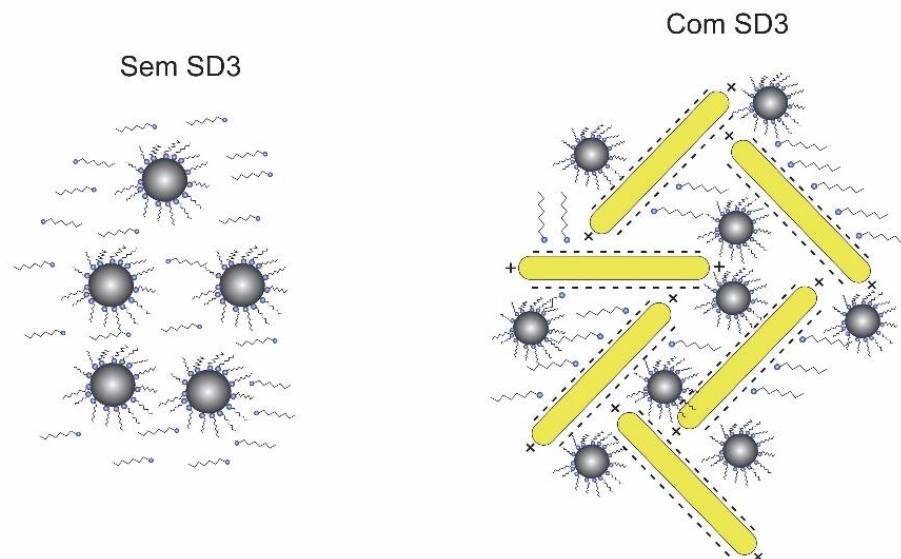


Figura 13 – Esquema de captura do excesso de octilamina pelas faces de argila SD3.

Delbem *et al* (2010), menciona resultados de utilização de argila organomodificada na qual a superfície das placas de argilas possui grande afinidade com o grupo  $\text{N}^+$  de alquilamônia [113]. Essa afinidade pode favorecer a adsorção de octilamina em excesso no meio, aderindo às faces da argila.

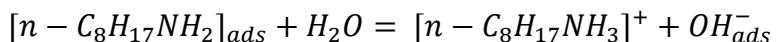
Os fluidos com pó de ferro HS, por outro lado, observa-se que quando adicionado argila os aditivos trioctilamina e octilamina passaram a atingir maior força normal na profundidade de 80mm. Entretanto, permaneceram na mesma ordem de grandeza, podendo ser observado mais detalhadamente na Tabela 2.

Tabela 2 –Força normal necessária para atingir a profundidade de 80mm.

	<b>HS</b>	<b>HS + AF</b>
<b>Octilamina</b>	0,17 N	0,18 N
<b>Dioctilamina</b>	0,08 N	0,08 N
<b>Trioctilamina</b>	0,1 N	0,1 N
<b>Bis(2-etylhexil)amina</b>	0,18 N	0,16 N

A Tabela 2 nos mostra que apesar da adição de argila, as partículas HS permaneceram estáveis para o mesmo período de tempo, fortalecendo hipótese da influência da argila apenas no excesso de dispersante uma vez que a mesma foi adicionada por último durante o preparo dos fluidos.

Vartapetyan *et al.* (2002), estudou a energia de adsorção das aminas em pó de ferro oxidado, na qual ele relata que mesmo partículas de ferro não fosfatadas pode existir ligação catiônica entre o grupo amina e as partículas devido a oxidação do ferro. Pois, a menos que o ferro seja armazenado em atmosfera inerte sempre ocorrerá reação sugerida esta reação [114]:



Na qual a octilamina reage com o ferro oxidado ou com água absorvida na superfície da partícula, dando a octilamina alta energia de interação de adsorção com o pó de ferro. Dessa forma, temos que todos os fluidos após o período de um ano foram satisfatórios quanto a redispersibilidade devido a interação das aminas com a partícula de ferro que favorece a estabilidade.

## CONCLUSÕES

A combinação dos dispersantes do grupo amina C8 foram-se satisfatórios para utilização como ativos redutores de viscosidade e estabilidade ao longo do tempo das duas opções de partículas, com exceção da formulação HS-I combinado com octilamina;

A adição de argila organomodifica aos fluidos aditivados com aminas C8 mostrou uma melhora em relação a redispersibilidade combinada com a partícula de ferro HS-I e octilamina, após um ano, não apresentou sedimento duro (*hard cake*). Levando-se a acreditar que a adição de argila organomodificada pode ajudar na redução do efeito de depleção, capturando o excesso de aditivo devido as cargas superficiais da mesma.

As curvas de fluxo de todas as opções de campo não foram influenciadas de forma significativa pela adição de argila organomodificada. Contudo, há uma diferença em relação a opção de dispersante utilizado;

O efeito magneto reológico relativo para as amostras com partícula HS com dispersante dioctilamina apresentou o maior efeito magneto-reológico relativo 695.806%. A adição de argila Clay AF pode reduzir o %EMRr para 565.762% com a amostra HS combinada com dioctilamina. Na qual essa redução ocorreu possivelmente devido ao aumento da viscosidade da amostra sem campo (off). No caso dos fluidos com partículas fosfatadas o aditivo de melhor desempenho foi a octilamina com conjunto com argila SD3 que apresentou 438.068% de efeito;

A teoria DLVO (apresentada no capítulo 2) pode confirmar a estabilidade das amostras do grupo amina C8 utilizados.

# CAPÍTULO 4 – TRIBOLOGIA DE FLUIDOS MAGNETO-REOLÓGICOS

## 4.1 INTRODUÇÃO

A aplicação de nanotecnologia (nanopartículas) em lubrificantes vem ganhando atenção nos últimos anos [115,116]. Estes estudos com nanopartículas inorgânicas adicionadas a um óleo podem ter comportamento característico de rolamento de fricção na qual as partículas funcionam como espaçadores que reduzem o contato metal-metal entre superfícies. Este comportamento forma uma superfície lubrificada que pode favorecer a redução do coeficiente de fricção (COF) [117,118].

Apesar da partícula em tamanho ‘grande’ trabalhar como abrasivo e dependendo de sua dureza, a possibilidade de um superfície de lubrificação controlável formado por fluido magneto-reológicos em muitas aplicações pode ser a solução de problemas onde a desmontagem do equipamento é de alto custo [119]. Juan (2012), menciona que em muitas aplicações as micropartículas de ferro são dispersas e têm um tamanho típico da mesma ordem de grandeza que a espessura do espaçamento [103].

Vários freios automotivos, amortecedores de vibração, válvulas, rolamentos, compressores e outros dispositivos baseados em FMR foram desenvolvidos com sucesso nas últimas décadas [84,119,120]. Na maioria das aplicações, a superfície dos dispositivos está em contato com o fluido enquanto ele trabalha com movimento relativo (como por exemplo: um movimento linear no caso de um amortecedor). Nessas condições, a superfície se desgasta muito mais rápido por causa da natureza abrasiva das partículas de ferro dentro do fluido MR [121]. Devido ao tamanho das partículas e ao comportamento abrasivo, o estudo da tribologia em fluidos magneto-reológicos se torna importante para garantir que ocorra durabilidade do dispositivo.

Normalmente, os FMR contém partículas que variam entre 1 a 10  $\mu\text{m}$  em funções polidispersas [122,123]. Entretanto, há fluidos que a faixa de tamanho e distribuição de partículas (PSD) possui variação muito menor de ~1 a 3  $\mu\text{m}$ .

Embora os fluidos magneto-reológicos tenham sido estudados no campo do atrito e do desgaste, apenas algumas investigações experimentais focaram nas características tribológicas do fluido MR quando ativados sob campo magnético aplicado [119,121,124,125].

Dessa forma, este trabalho foca no comportamento tribológico de diferentes fluidos MR compostos com aditivos lubrificantes em pó usuais (GRAFITE, Teflon MP1100, MoS<sub>2</sub>) com e sem aplicação de campo magnético.

#### 4.1.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste estudo foi preparar diferentes fluidos magneto-reológicos (FMR) combinados com aditivos lubrificantes usuais (sólidos em pó de grafite, teflon MP1100 ou bisulfeto de molibdênio) e caracterizar tais FMR quanto ao comportamento tribológico sem campo e sob campo magnético.

#### 4.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste capítulo são:

Preparar diferentes fluidos magneto-reológicos compostos com diversos lubrificantes usuais a fim de determinar o comportamento tribológico das partículas de ferro dos FMR em dispositivos mecânicos.

Analizar o coeficiente de atrito de cada amostra com e sem campo magnético fixo aplicado ao ensaio de tribologia.

Determinar qual lubrificante auxiliou a amostra a produzir menor desgaste.

## 4.2 REFERENCIAL TEÓRICO

A palavra tribologia é derivada das palavras grega *Tribos* que significa 'esfregar', e *Logos* que significa estudo, de forma que uma tradução literal significa 'Estudo do Atrito', ou a ciência que estuda o Atrito. Tribologia é definida como "a ciência e a tecnologia da interação entre superfícies com movimento relativo e dos assuntos e práticas relacionadas" de acordo com o *Handbook Wear* [126].

Em muitas aplicações em engenharia, emprega-se o atrito para preencher certas funções requeridas, tais como: freios, embreagens, rodas diretoras de carros e trens que funcionam devido à existência do atrito. Além disto, o sistema de atrito pode

ser empregado em soldagem, acionamentos de sistemas de posicionamento, etc. Como por exemplo, o conjunto porca/parafuso trabalha devido ao atrito presente [127].

Assim como o atrito, o desgaste também é um tópico importante em estudos de tribologia. Este, por sua vez, pode até mesmo ser vantajoso em algumas situações, tal como o desgaste inicial de uma peça para melhor acomodação. Por outro lado, o desgaste ao ponto de necessitar troca de peça/sistema passa a ser uma forte motivação para substituir sistemas e equipamentos já obsoletos.

É comum relacionar atrito e desgaste de forma errônea se pensarmos no senso comum. Entretanto, nem sempre é o caso na qual onde um valor alto do coeficiente de atrito (COF) produz o maior desgaste, pois a relação atrito/desgaste depende do tribosistema. A Tabela 1 apresenta alguns valores para diferentes materiais do COF e do desgaste produzido na peça analisada, medidos por diferentes autores [127–130].

Tabela 1 - Atrito e desgaste de diferentes materiais em teste de pino em anéis [127–130].

Material	COF	Desgaste [cm <sup>3</sup> /cm × 10 <sup>-12</sup> ]
Aço doce / aço doce	0,62	157.000
Aço 60-40 / Chumbo	0,24	24.000
PTFE (Teflon)	0,18	2.000
Polietileno	0,65	30

\*Carga de 400g e velocidade de 180cm/s

Na Tabela 1 pode-se notar que os menores coeficientes de atrito não correspondem aos menores desgastes, da mesma forma que materiais que tem valores próximos de coeficiente de atrito, apresentaram desgastes muito diferentes.

A análise de qualquer projeto mecânico onde haja a necessidade de suportar carga e promover deslocamento relativo entre partes, sempre há questionamentos sobre a solução suportar cargas e apresentar coeficiente de atrito e desgaste que não prejudique o funcionamento do equipamento. O pensamento clássico leva a uma solução via lubrificação fluídica, contudo as soluções de engenharia disponíveis para problemas tribológicos são mais amplas e complexas do que o uso de lubrificantes simples e superfície convencionais. A Figura 1 apresenta um esquema de algumas opções de métodos de lubrificação apresentado por Stout 2000 [131].

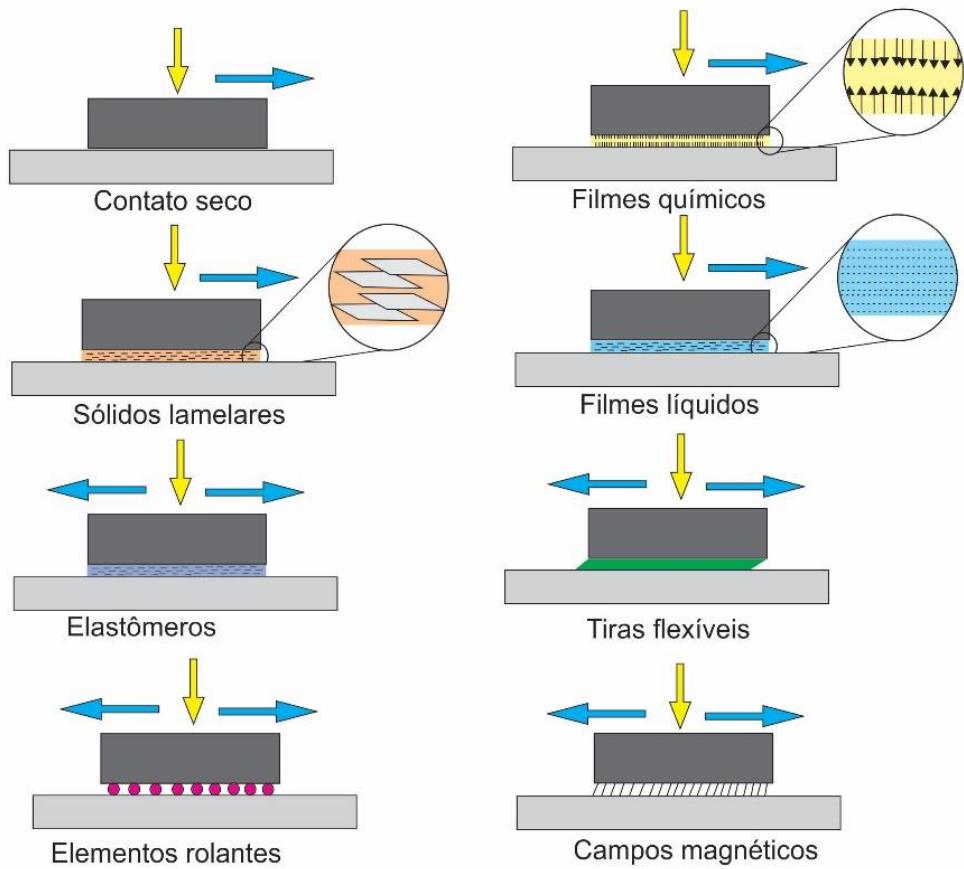


Figura 1 – Diferentes sistemas de lubrificação. Adaptado de Stout [131].

Como apresentado na Figura 1 e analisando que a adição de partículas esféricas magnéticas em um FMR pode comportar-se em partes como sistema de elementos rolantes, uma vez que as partículas de ferro carbonilo (mais comum utilizados em fluidos, géis e elastômetros magneto-reológicos) podem rolar uma sobre as outras facilitando o deslizamento em uma determinada superfície de contato.

O desempenho ideal de um mecanismo é fortemente dependente da lubrificação das superfícies de contato entre dois materiais, por exemplo: metal-metal. A lubrificação por película fina em condições operacionais severas pode levar à quebra da película lubrificante e, consequentemente, ao aumento da pressão de contato e atrito e, eventualmente, o aumento do desgaste causado pela interação direta da superfície [119].

A utilização de lubrificantes sólidos convencionais já é consagrada e existe no mercado diversos produtos com alta performance e qualidade, tais como: grafite, teflon, óleos com aditivos, graxas, bisulfeto de molibdênio, etc. Contudo, o uso de

lubrificantes tradicionais não permite o controle da espessura do filme de lubrificação em condições de difícil acesso do operador ou quando a desmontagem do equipamento é muito cara.

Em geral, a adição de um aditivo apropriado a um lubrificante pode aumentar a sua eficiência reduzindo o atrito e desgaste. Logo, menor consumo de combustível e/ou energia [115]. Hoje, a aplicação de lubrificante aditivado é amplamente utilizada em vários sistemas mecânicos, incluindo aplicações que necessitam de alta carga com o intuito de apresentar melhores resultados [132]. O lubrificante adequado pode depender de diferentes condições e fatores, como por exemplo que o lubrificante não seja corrosivo à superfície que estará em contato; temperatura elevada que leve à diminuição da viscosidade do lubrificante; degradação por uma grande força mecânica de cisalhamento, etc. [133,134].

#### 4.2.1 TRIBOLOGIA DE FLUIDOS MAGNETO-REOLÓGICOS

Fluidos magneto-reológicos são constituídos, resumidamente, por óleo base, aditivos e partículas ferromagnéticas. As partículas dispersas em fluidos MR são na maior parte esféricas, devido à maior durabilidade, menor atrito e anisotropia magnética [135]. Na ausência do campo magnético, o FMR pode apresentar baixa viscosidade, entretanto quando submetidos a campo magnético a viscosidade aumentam consideravelmente dependendo de fatores como, por exemplo, a concentração em volume de ferro na amostra, e da magnetização de saturação do material.

As partículas dispersas em um fluido base podem causar vários tipos de desgaste, dependendo do regime de carregamento e do projeto do componente. No caso dos fluidos MR, o desgaste mais significativo é abrasivo, levando eventualmente ao desgaste das superfícies de contato [136]. Portanto, entender que esse efeito negativo é inevitável em FMR pode ajudar a minimizar e/ou evitar danos causados.

Alguns autores mostram que sem a presença de campo magnético o comportamento do fluido MR pode ser semelhante ao seu fluido base. No entanto, assim que um maior número de partículas entra na área de contato, o desgaste abrasivo ocorre devido ao agrupamento de partículas. A extensão do dano é mais

significativa com o aumento do tamanho e da concentração da fase dispersa [135,137,138].

Embora ocorram efeitos perceptíveis nas propriedades tribológicas dos fluidos MR sem a presença de campo magnético [138–140], a ativação do campo externo poderia modificar significativamente o desempenho e o comportamento do fluido magnético [141]. O campo magnético força as partículas dispersas a formar cadeias de acordo com o fluxo magnético, o que leva ao aumento da viscosidade do fluido MR [142].

Devido a essa capacidade, os fluidos MR podem ser usados no processo de polimento / acabamento de superfícies [143–145]. Ao utilizar este processo, superfícies muito lisas com rugosidade reduzida podem ser alcançadas, uma vez que não há contato direto de ferramentas como a apresentada em uma usinagem convencional, apenas um ímã rotativo criando um campo magnético permanente. A ativação do campo magnético pode causar uma diminuição no coeficiente de atrito no caso de fluidos MR contendo de 6 a 35% em peso de partículas, explicadas como resultado da formação de uma película protetora criada pela adsorção de partículas em superfícies de contato [118,139].

Apesar do desgaste causado pelas partículas metálicas, o intuito de utilizar FMR como lubrificantes é manter a suspensão na área de contato [139,146], pois o mesmo pode ser controlado por campo magnético externo no lugar desejado sem a necessidade de desmontar um equipamento, por exemplo. Dessa forma, o estudo sobre o assunto é relevante devido a aplicação crescente de materiais magneto-reológicos na indústria.

#### **4.3 EXPERIMENTAL**

No preparo das amostras utilizou-se diferentes aditivos lubrificantes mostrados na Tabela 2. Na qual os valores de  $D_{(0,1)}$  são os diâmetros de 10% da população de partículas,  $D_{(0,5)}$  referente a 50% da população de partículas, e  $D_{(0,9)}$  na qual 90% da população de partículas está abaixo destes tamanho. Estes valores foram obtidos pelo granulômetro Microtrac SDC Bluewave. As dispersões dos lubrificantes foram

preparadas com PAO e 1-octilamina como dispersante e levados no banho ultrassom por 30min antes da realização das medidas

Tabela 2 – Densidade e concentração de cada material utilizado

Material	Densidade [g/cm <sup>3</sup> ]	Concentração (%vol/vol)	D <sub>(0,1)</sub> [μm]	D <sub>(0,5)</sub> [μm]	D <sub>(0,9)</sub> [μm]
<b>Grafite</b>	2,16	1	7,56	38,63	105,4
<b>Bissulfeto de molibdênio (MoS<sub>2</sub>)</b>	5,06	1	1,17	3,65	38,71
<b>PTFE (Teflon 1100)</b>	2,20	1	11,18	47,98	75,45
<b>Ferro carbonilo</b>	7,86	30		~2	
<b>Argila SD3</b>	1,6	1			
<b>Carbonato de propileno C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub></b>	1,205	150*			
<b>PAO 2</b>	0,79	**			

\* Valor referente somente ao peso da argila

\*\* Complemento para o total de 5ml

A base (controle das amostras) utilizada foi PAO+SD3+C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> variando os aditivos escolhidos.

Os ensaios de tribologia foram realizados utilizando equipamento Optimol SRV4 e parâmetros próximos ao aplicado por Yano *et al.* [147], com ensaio esfera-disco (esfera ALIS 52100, dureza 60-66HRC) com carga de 20N, frequência de 20Hz, curvo de movimento (*stroke*) 4mm durante 60min a 25°C. Esta configuração foi aplicada em todas as amostras. Foi utilizado disco H13 retificado com rugosidade média (Ra) de ~0,6μm, espessura *h* = 6mm e diâmetro *d* = 24mm; e fixado imã de Nd-Fe-B com *d* = 20mm e *h* = 2mm embaixo dos discos para ser aplicado campo magnético (Figura 2). Para os testes sem aplicação de campo magnético a altura do disco foi de *h* = 8mm mantendo o mesmo diâmetro do anterior (*d* = 24mm).

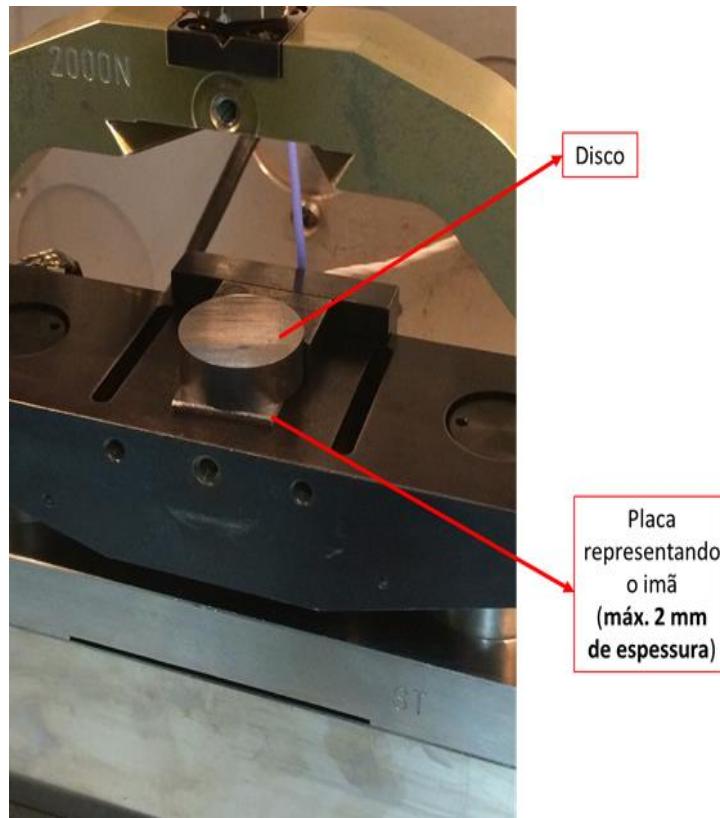


Figura 2 – Esquema de montagem do equipamento SRV para testes com aplicação de campo magnético com imã permanente de 50mT.

Antes de fixar o imã nos discos foi realizado todo procedimento de limpeza, seguindo: lavagem com detergente, seguido de 10min em ultrassom submerso em béquer com álcool etílico e secagem com ar comprimido – o mesmo procedimento foi realizado nas esferas e todo conjunto de teste a cada medida. Nos ensaios com aplicação de campo magnético  $B = 50 \pm 5\text{mT}$  foram utilizados discos padrão de  $h = 8\text{mm}$  e  $d = 25\text{mm}$ .

## 4.4 RESULTADOS

A Figura 3 apresenta as curvas de coeficiente de fricção (COF) em função do tempo ( $t$ ) de cada uma das amostras sem aplicação de campo magnético.

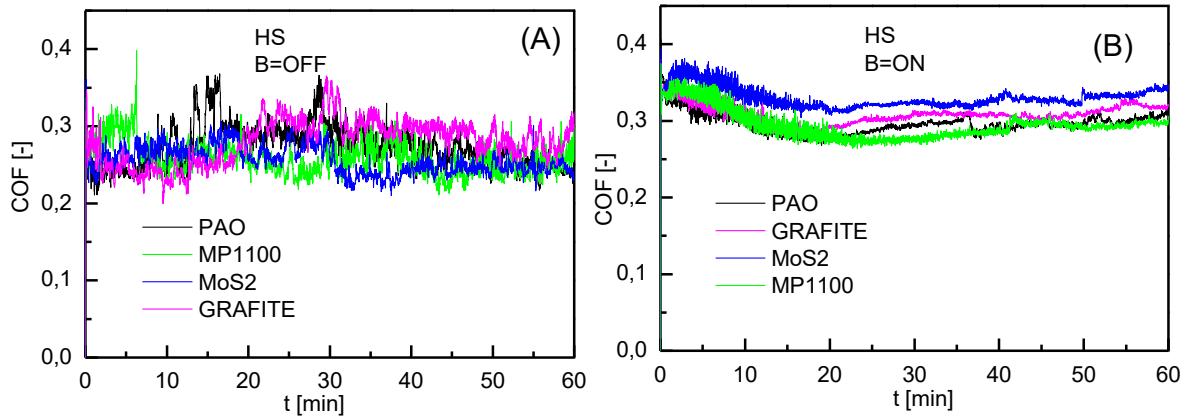


Figura 3 – Curvas de coeficiente de fricção em função do tempo para os fluidos (A) sem campo magnético (B) sob campo magnético de  $50 \pm 5mT$ .

Na Figura 3A sem aplicação do campo magnético, temos um COF com valor alto se comparado com fluidos lubrificantes tradicionais. De acordo com Michalec *et al.* (2018) e Zhang (2015), as partículas magnéticas de ferro carbonilo acabam funcionando como abrasivos aumentando o COF. Como não há fluido magneto-reológico sem fase ativa, ou seja, sem partículas de ferro, valores altos de COF são inevitáveis [119,121].

A partir disto, os resultados discutidos a seguir são apenas com os apenas os fluidos que contém partículas de ferro. A Figura 4 apresenta o de coeficiente de atrito (COF) em função do tempo ( $t$ ) para os fluidos com partículas de ferro sob a ação do campo magnético de  $B = 50 \pm 5mT$ .

Na Figura 3B os resultados mostram-se mais controláveis a partir de  $\sim 25\text{min}$ , deixando a curva mais suave como na Figura 3A. Além disto, é possível notar que apesar de ocorrer um aumento no COF para as amostras, há uma diferença entre as amostras que contém aditivos e a que possui apenas o óleo base (PAO). Entretanto, a única amostra que apresentou de forma aparente uma pequena redução no COF ( $\sim 0,0165$ ), quando comparado com a amostra PAO, foi o fluido que possui PTFE. No caso da amostra com bissulfeto de molibdênio ( $\text{MoS}_2$ ) ocorreu aumento de  $\sim 0,0205$  e de  $\sim 0,0370$  no COF se comparado ao fluido PAO e PTFE respectivamente.

Para visualizar de forma mais fácil o aumento no coeficiente de atrito de cada componente foi tirado uma média aritmética das medidas e apresentada na Figura 4, mostrando o aditivo e cada ponto representa a configuração do ensaio (sem campo magnético B=off e com aplicação do campo B=50mT).

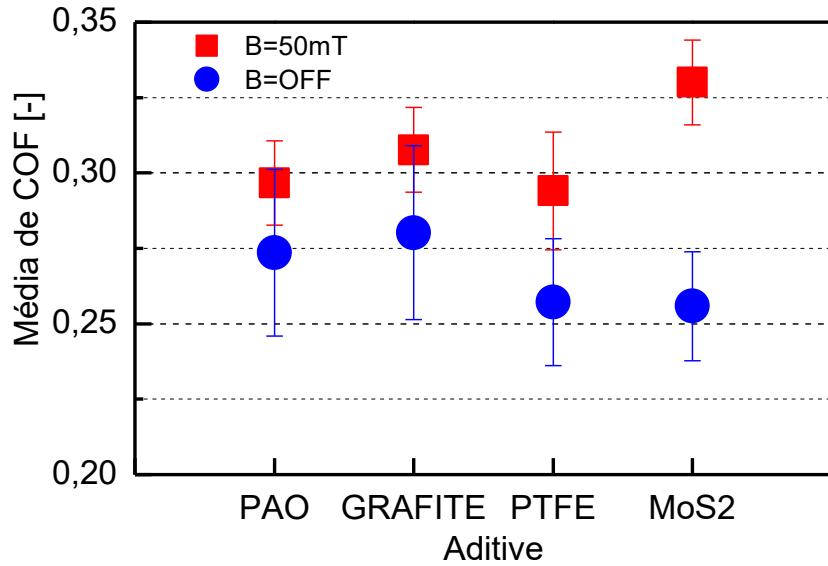


Figura 4 – Média do coeficiente de fricção de cada uma das amostras com (quadrados vermelhos) e sem aplicação de campo magnético (círculos azuis).

Observa-se na Figura 4, sem campo magnético, que as amostras PAO e Grafite apresentam valores próximos ( $\sim 0,275$ ) e para os fluidos com lubrificante PTFE e MoS<sub>2</sub> ocorreu uma redução para aproximadamente 0,250. Quando aplicado o campo magnético de 50mT, observamos uma mudança no comportamento do fluido com MoS<sub>2</sub> que neste caso passou a apresentar o maior valor de  $\sim 0,325$ , para o PTFE permaneceu próximo ao óleo base (PAO), bem como para amostra com Grafite.

Quando submetidas ao campo magnético constante ao longo do tempo há aumento no COF para todos os fluidos, que pode ter ocorrido devido a alta concentração em volume nos fluidos MR, no nosso caso de 30% *vol/vol* que é valor típico utilizado para produção de FMR [86,119,140]. Confirmando com os resultados de Wong *et al.* na qual os fluidos MR com alta concentração de partículas de ferro apresentam aumento no coeficiente de fricção  $\sim 0,3$  sob campo magnético [138].

Alguns autores afirmam que a aplicação do campo magnético pode reduzir o COF produzido [118,139]. Contudo, Hu e Zhang discordam e relatam que a aplicação

do campo magnético (dependendo da intensidade) pode elevar em até quatro vezes o COF [121,148,149]. Concordando com estes últimos, nas amostras analisadas observamos aumento do coeficiente de fricção médio após aplicação do campo magnético, para cada uma das amostras de  $PAO = 0,0231$ ;  $PTFE = 0,0368$ ;  $Grafite = 0,0274$ ; e  $MoS2 = 0,0742$  comparado com a média de COF sem aplicação de campo magnético.

Nota-se nos valores que o maior aumento foi para amostra com bissulfeto de molibdênio ( $MoS_2$ ) e o menor para amostra do fluido base. Indicando que em relação ao aumento do COF nenhum dos lubrificantes em conjunto com as partículas trabalhou como redutor do coeficiente de fricção. Entretanto, ainda que o PTFE tenha apresentado o terceiro maior aumento em relação ao campo desligado o mesmo apresentou o menor valor de COF entre todos os aditivos tanto na ausência quanto presença de campo magnético.

Isto pode estar relacionado ao tamanho de partícula do próprio aditivos presente no fluido MR (Tabela 3).

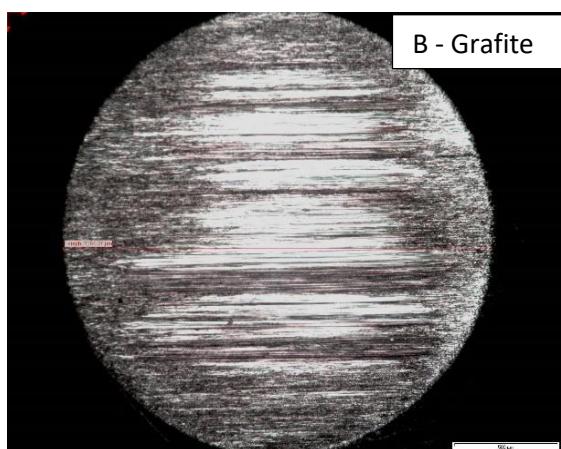
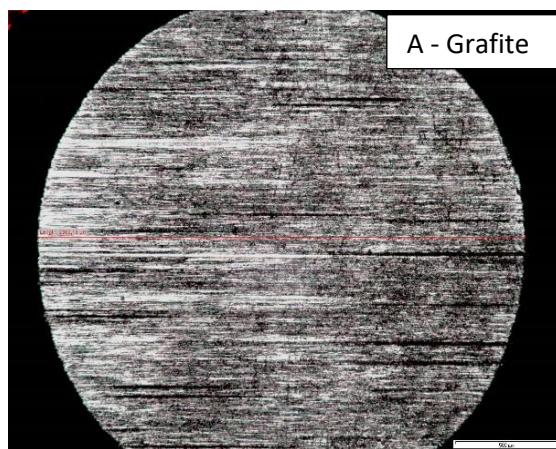
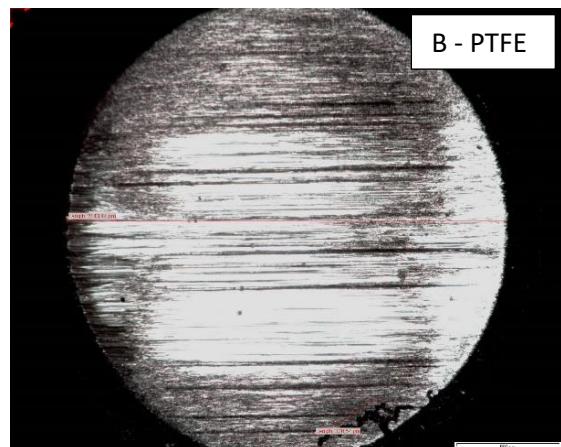
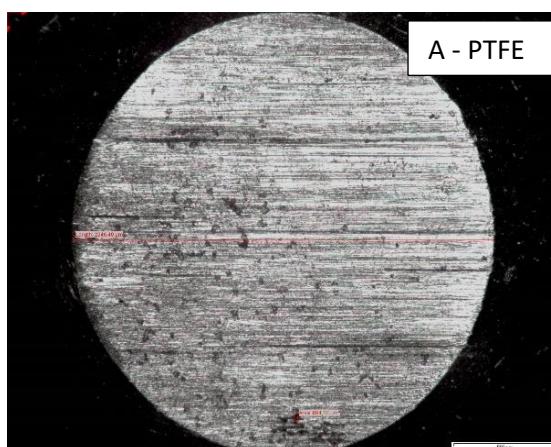
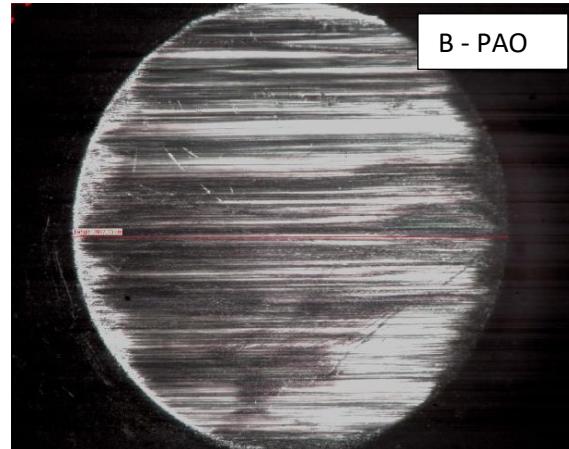
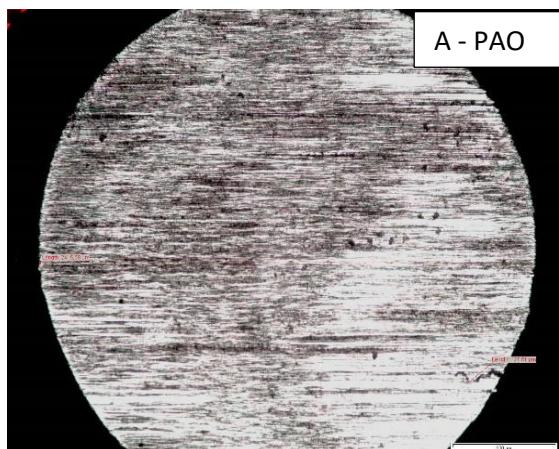
Tabela 3 – Valores de  $D_{(0,1)}$ ,  $D_{(0,5)}$  e  $D_{(0,9)}$  de cada um dos lubrificantes

	$D_{(0,1)} [\mu\text{m}]$	$D_{(0,5)} [\mu\text{m}]$	$D_{(0,9)} [\mu\text{m}]$
<b>Grafite</b>	7,56	38,63	105,4
<b>PTFE</b>	1,17	3,65	38,71
<b>MoS2</b>	11,18	47,98	75,45

Sabendo-se que o tamanho de partícula do ferro carbonilo utilizado seja de  $D_{(0,5)} \sim 2\mu\text{m}$ , e observando a Tabela 3 dos tamanhos de partículas dos aditivos sólidos adicionados ao FMR é possível que os aditivos com partículas menores (PTFE) consigam se manter entre o pó de ferro proporcionando COF relativamente menor. Para o caso dos lubrificantes com partículas muito maiores do que as o pó de ferro (Grafite) pode haver maior dificuldade para elas se manterem em posições onde auxiliem na redução do coeficiente de fricção.

Além dos resultados de COF o desgaste causado na esfera utilizada em cada um dos testes pode mostrar informações fundamentais do comportamento do FMR

aditivado com lubrificantes sólidos. Para isto, podemos observar a calota esférica formada na esfera utilizada no ensaio. Foi realizado duplicata de medidas, porém será mostrado apenas uma imagem de cada amostra (com e sem campo magnético) na Figura 6.



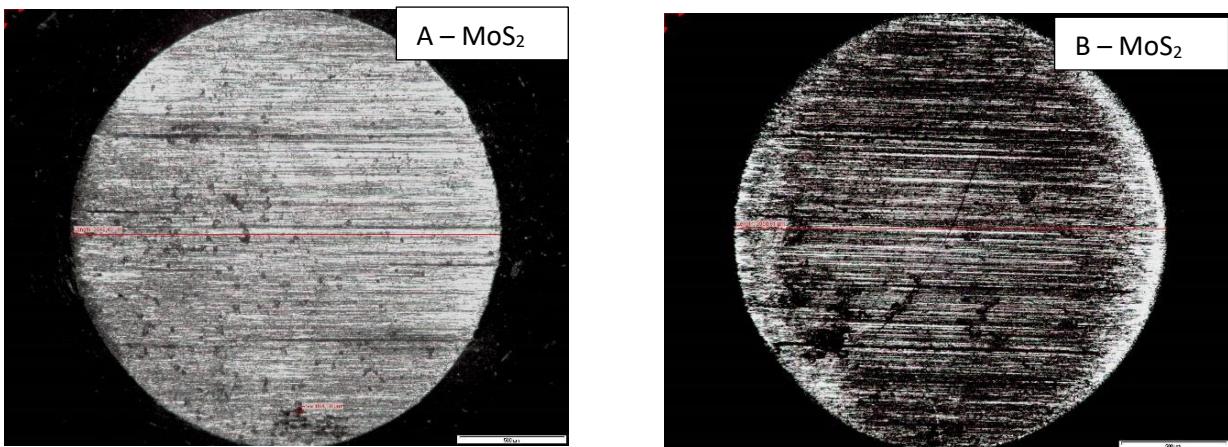


Figura 6 – Imagens de microscopia ótica do desgaste na esfera de ensaio para cada uma das amostras com ampliação de (50x). Do lado esquerdo (A) o desgaste sem aplicação de campo magnético; e do lado direito (B) com campo magnético de 50mT.

Na Figura 6 é possível observar que todas as amostras apresentaram diferença significativa quando ao tamanho da calota esférica sob campo magnético se comparado com o mesmo aditivo sem a presença de campo magnético. Na qual a aplicação do campo magnético apesar de aumentar o coeficiente de atrito para todas os fluidos reduziu o desgaste causado ainda que o pó de ferro apresente comportamento abrasivo.

Inicialmente se analisarmos a amostra PAO (A#1 e B#1), é possível observar que ocorre uma redução de 322,56 $\mu\text{m}$  no diâmetro da marca da esfera quando submetida ao campo magnético constante ao longo do ensaio. Para melhor visualizar os valores de cada uma das marcas produzidas nas esferas para um dos lubrificantes sólidos a Tabela 4 mostra os valores dos diâmetros, em micrometros, com e sem campo magnético.

Tabela 4 – Valores do diâmetro (d) da marca da esfera e do volume da calota esférica produzida nos ensaios para cada um dos fluidos.

Amostra	d B=Off [ $\mu\text{m}$ ]	d B=50mT [ $\mu\text{m}$ ]	Volume da calota esférica B=Off [ $\text{mm}^3$ ]	Volume da calota esférica B=50mT [ $\text{mm}^3$ ]
<b>PAO</b>	2419	2097	0,34	0,19
<b>Grafite</b>	2369	2084	0,31	0,19
<b>PTFE</b>	2046	2143	0,17	0,21
<b>MoS2</b>	2002	2050	0,16	0,18

A Tabela 4, mostra de forma numérica o quanto cada uma das amostras reduziu o valor do desgaste causado na esfera após aplicação do campo magnético contínuo para a amostra controle (PAO) e para o fluido com grafite apresentando uma redução de ~43,86% e ~40,35% no tamanho da calota esférica. A redução pode ter sido causada devido ao alinhamento das partículas de ferro no centro do contato esfera-disco. Como o campo magnético mantém o fluido preso na região de contato pode ter ocorrido o rolamento da esfera sobre o lubrificante sólido misturado no meio das partículas de ferro.

Diferente da amostra com PAO e Grafite, os FMR com MoS<sub>2</sub> e PTFE ligeiro aumento no volume da calota esférica sob ao campo magnético em 17,03% e 9,20%, respectivamente. Mostrando que em conjunto com partículas de pó de ferro não apresentaram boa lubrificação quanto ao desgaste, ainda que para o PTFE apresente redução relativa no COF com e sem campo magnético. Logo, se o interesse é redução do coeficiente de atrito este pode funcionar bem em conjunto com fluidos MR. Entretanto, se o problema é reduzir o desgaste causado pelas partículas abrasivas o grafite mostrou-se satisfatório reduzindo em 40% a calota esférica.

## CONCLUSÕES

A natureza abrasiva das partículas de ferro presentes nos fluidos magneto-reológicos torna difícil obter valores de coeficiente de atrito baixos. A aplicação do campo magnético de 50mT causou aumento no COF em todas as amostras. Apesar de aumento no COF sob campo magnético há, em alguns casos, redução do desgaste.

As amostras PAO e Grafite quando submetidas ao campo magnético reduziram o desgaste na esfera em 43,86% e 40,35% respectivamente. Isto, pode estar relacionado ao alinhamento do pó de ferro e consequentemente este passar a funcionar como um sistema de rolamento. A redução do desgaste apresentada pelo grafite sob campo torna-o favorável para atuar em conjunto com fluido MR em sistemas que necessitam de campo magnético constante.

A amostra com PTFE, apresentou em conjunto com as partículas de ferro o menor valor de COF, por outro lado aumentou em mesma proporção o desgaste em 17,03%. Assim, como o MoS<sub>2</sub> que mostrou se o pior lubrificante sólido utilizado neste

sistema, pois além de obter autos valores de COF também aumentou o desgaste em 9,20%.

Entretanto, ainda que o MoS<sub>2</sub> apresente aumento no desgaste sob campo, este ainda obteve a menor perda de volume na calota esférica do que todos os lubrificantes. Porém foi o que mais aumentou o coeficiente de atrito com e sem campo magnético.

## CONCLUSÕES GERAIS

As conclusões gerais do trabalho foram satisfatórias: cada capítulo respondeu aos objetivos determinados gerando produções científicas referentes ao estudo.

No Capítulo 1, temos a criação e caracterização satisfatória de um material análogo ao FMR com efeito magneto-reológico relativo de mil vezes e definição da importância da metodologia utilizada para produção de GMR. Com isto foi publicado um artigo na revista *Smart Materials* (A1 em engenharias II) denominado: "*Magnetorheological gel based on mineral oil and polystyrene-b-poly(ethene-co-butadiene)-b-polystyrene*".

Para os Capítulos 2 e 3 da tese foi satisfatório a aplicação da teoria DLVO para determinação da estabilidade de suspensão magneto-reológica com a multiplicação do fator de retardação de Ho e Higuchi determinando uma barreira de potencial de ~ 7kT. O estudo de redispersibilidade devido sua importância em fluidos que necessitam permanecer em repouso por longo período de tempo gerou um capítulo no livro *Magneto-Rheological Materials and their applications* denominado *Redispersibility and its relevance on the formulation of magnetorheological fluids*. Além disto, um artigo referente as análises da teoria DLVO está em fase de redação, prestes a ser submetido.

No Capítulo 4, foi dado um passo inicial no entendimento do tribosistema de FMR em parceria com a Poli-USP e a UNIFEI. Na qual será escrito também um artigo sobre a redução do desgaste de fluidos magneto-reológicos sob campo magnético.

## REFERÊNCIAS

- [1] R. Ahamed, S.B. Choi, M.M. Ferdaus, A state of art on magneto-rheological materials and their potential applications, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 29 (2018) 2051–2095. doi:10.1177/1045389X18754350.
- [2] H.N. An, B. Sun, S.J. Picken, E. Mendes, Long time response of soft magnetorheological gels, *J. Phys. Chem. B.* 116 (2012) 4702–4711. doi:10.1021/jp301482a.
- [3] A.K. Bastola, V.T. Hoang, L. Li, A novel hybrid magnetorheological elastomer developed by 3D printing, *Mater. Des.* 114 (2017) 391–397. doi:10.1016/j.matdes.2016.11.006.
- [4] M. Lokander, B. Stenberg, Performance of isotropic magnetorheological rubber materials, *Polym. Test.* 22 (2003) 245–251. doi:10.1016/S0142-9418(02)00043-0.
- [5] Carlson J D, Jolly M R, MR fluid, foam and elastomer devices, *Mechatronics.* 10 (2000) 15. doi:<a href="http://dx.doi.org/10.1016/S0957-4158%2899%2900064-1">http://dx.doi.org/10.1016/S0957-4158(99)00064-1</a>.
- [6] L. Chen, X.L. Gong, W.H. Li, Microstructures and viscoelastic properties of anisotropic magnetorheological elastomers, *Smart Mater. Struct.* 16 (2007) 2645–2650. doi:10.1088/0964-1726/16/6/069.
- [7] M. Yu, B. Ju, J. Fu, S. Liu, S.B. Choi, Magnetoresistance characteristics of magnetorheological gel under a magnetic field, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 4704–4710. doi:10.1021/ie4040237.
- [8] B.W.X.G.W.J.L.Q.Y. Fan, Study on the Properties of Magnetorheological Gel Based on Polyurethane, *J. Appl. Phys.* 118 (2010) 2765–2771. doi:10.1002/app.
- [9] J. Rabinow, Magnetic fluid torque and force transmitting device, 1951. <http://www.freepatentsonline.com/2575360.html> (accessed March 11, 2019).
- [10] J. Rabinow, The Magnetic Fluid Clutch, *Trans. Am. Inst. Electr. Eng.* 67 (1948) 1308–1315. doi:10.1109/T-AIEE.1948.5059821.

- [11] Z. Rigbi, L. Jilkén, The response of an elastomer filled with soft ferrite to mechanical and magnetic influences, *J. Magn. Magn. Mater.* 37 (1983) 267–276. doi:10.1016/0304-8853(83)90055-0.
- [12] T. Shiga, A. Okada, T. Kurauchi, Magnetoviscoelastic behavior of composite gels, *J. Appl. Polym. Sci.* 58 (1995) 787–792. doi:10.1002/app.1995.070580411.
- [13] M.J. Wilson, A. Fuchs, F. Gordaninejad, Development and characterization of magnetorheological polymer gels, *J. Appl. Polym. Sci.* 84 (2002) 2733–2742. doi:10.1002/app.10525.
- [14] B. Hu, A. Fuchs, S. Huseyin, F. Gordaninejad, C. Evrensel, Supramolecular magnetorheological polymer gels, *J. Appl. Polym. Sci.* 100 (2006) 2464–2479. doi:10.1002/app.23578.
- [15] Y. Xu, X. Gong, S. Xuan, Soft magnetorheological polymer gels with controllable rheological properties, *Smart Mater. Struct.* 22 (2013) 075029. doi:10.1088/0964-1726/22/7/075029.
- [16] T. Mitsumata, N. Abe, Giant and reversible magnetorheology of carrageenan/iron oxide magnetic gels, *Smart Mater. Struct.* 20 (2011) 124003. doi:10.1088/0964-1726/20/12/124003.
- [17] P. Venkateswara Rao, S. Maniprakash, S.M. Srinivasan, A.R. Srinivasa, Functional behavior of isotropic magnetorheological gels, *Smart Mater. Struct.* 19 (2010) 085019. doi:10.1088/0964-1726/19/8/085019.
- [18] J.R. Morillas, A.J.F. Bombard, J. De Vicente, Preparation and characterization of magnetorheological fluids by dispersion of carbonyl iron microparticles in PAO/1-octanol, *Smart Mater. Struct.* 25 (2015) 15023. doi:10.1088/0964-1726/25/1/015023.
- [19] A.J.F. Bombard, M. Knobel, M.R. Alcântara, I. Joekes, Evaluation of magnetorheological suspensions based on carbonyl iron powders, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 13 (2002) 471–478. doi:10.1106/104538902030706.
- [20] N. Werely, Magnetorheology: advances and applications, RSC Publishing, 2013.  
<https://books.google.com.br/books?id=tnMoDwAAQBAJ&pg=PA142&lpg=PA1>

42&dq=CHAPTER+6+Thin-film+Rheology+and+Tribology+of+Magneto rheological+Fluids+JUAN+DE+VICENTE\*a+AND+ANTONIO+J.+F.+BOMBARDb&source=bl&ots=u-Ertk93-G&sig=ACfU3U3\_ELGmXamxLrxtycwFloU3kJ092w&hl=pt-BR&sa=X&ved=2ahUKEwjnpqg09zgAhUXJrkGHbNVAEgQ6AEwAHoECAcQAQ#v=onepage&q=CHAPTER 6 Thin-film Rheology and Tribology of Magneto rheological Fluids JUAN DE VICENTE\*a AND ANTONIO J. F. BOMBARDb&f=false (accessed February 27, 2019).

- [21] A.J.F. Bombard, L.S. Antunes, P.P. Balestrassi, A.P. Paiva, Magneto-rheological fluids redispersibility – a factorial design study of phosphate shell on carbonyl iron powder with dispersing additives, *J. Phys. Conf. Ser.* 149 (2009) 012036. doi:10.1088/1742-6596/149/1/012036.
- [22] Y.D. Liu, H.J. Choi, S.B. Choi, Controllable fabrication of silica encapsulated soft magnetic microspheres with enhanced oxidation-resistance and their rheology under magnetic field, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 403 (2012) 133–138. doi:10.1016/j.colsurfa.2012.04.002.
- [23] A.I. Vogel, *Vogel's textbook of quantitative chemical analysis.*, 6th ed., Prentice Hall, Harlow, England ;, 2000.
- [24] G. Lattermann, M. Krekhova, Termoreversible Ferrogels, *Macromol. Rapid Commun.* 27 (2006) 1373–1379.
- [25] A. Tocchio, D. Horak, M. Babic, M. Trchova, M. Veverka, M.J. Benes, M. Slouf, A. Fojtik, Magnetic Poly(Glycidyl metacrylate) particles prepared in the presence of surface-modified  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *J. Polym. Sci.* 47 (2009) 4982–4994.
- [26] W. Nocon, Quantitative monitoring of batch sedimentation based on fractional density changes, *Powder Technol.* 292 (2016) 1–6. doi:10.1016/j.powtec.2016.01.010.
- [27] F.O. Arouca, M.A.S. Barrozo, J.J.R. Damasceno, Analysis of techniques for measurement of the size distribution of solid particles, *Brazilian J. Chem. Eng.* 22 (2005) 135–142. doi:10.1590/S0104-66322005000100014.
- [28] E. Lemaire, A. Meunier, G. Bossis, J. Liu, D. Felt, P. Bashtovoi, N. Matoussevitch, Influence of the particle size on the rheology of

- magnetorheological fluids, *J. Rheol.* (N. Y. N. Y). 39 (1995) 1011–1020. doi:10.1122/1.550614.
- [29] M. Ota, T. Miyamoto, Optimum particle size distribution of an electrorheological fluid, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 5528–5532. doi:10.1063/1.357154.
- [30] B.J. Konijn, O.B.J. Sanderink, N.P. Kruyt, Experimental study of the viscosity of suspensions: Effect of solid fraction, particle size and suspending liquid, *Powder Technol.* 266 (2014) 61–69. doi:10.1016/j.powtec.2014.05.044.
- [31] T. Hao, R.E. Rimani, Calculation of interparticle spacing in colloidal systems, *J. Colloid Interface Sci.* 297 (2006) 374–377. doi:10.1016/j.jcis.2004.10.014.
- [32] M.K. Agarwala, B.R. Patterson, P.E. Clark, Rheological behavior of powder injection molding model slurries, *J. Rheol.* (N. Y. N. Y). 36 (1992) 319–334. doi:10.1122/1.550348.
- [33] J.E. Funk, D.R. Dinger, Predictive Process Control of Crowded Particulate Suspensions, 1994. doi:10.1007/978-1-4615-3118-0.
- [34] a. C. Hoffmann, J. Kevelam, Model for the interparticle surface separation in concentrated mono- and polydisperse suspensions, *AIChE J.* 45 (1999) 285–290. doi:10.1002/aic.690450209.
- [35] M. Ashtiani, S.H. Hashemabadi, A. Ghaffari, Journal of Magnetism and Magnetic Materials A review on the magnetorheological fluid preparation and stabilization, *J. Magn. Magn. Mater.* 374 (2015) 716–730. doi:10.1016/j.jmmm.2014.09.020.
- [36] J. De Vicente, D.J. Klingenbergs, R. Hidalgo-Alvarez, Magnetorheological fluids: A review, *Soft Matter.* 7 (2011) 3701–3710. doi:10.1039/c0sm01221a.
- [37] S. Qi, M. Yu, J. Fu, P.D. Li, M. Zhu, Creep and recovery behaviors of magnetorheological elastomer based on polyurethane/epoxy resin IPNs matrix, *Smart Mater. Struct.* 25 (2015). doi:10.1088/0964-1726/25/1/015020.
- [38] Z. Wang, K. Shahrivar, J. de Vicente, Creep and recovery of magnetorheological fluids: Experiments and simulations, *J. Rheol.* (N. Y. N. Y). 58 (2014) 1725–1750. doi:10.1122/1.4891247.
- [39] M. Dogan, A. Kayacier, Ö.S. Toker, M.T. Yilmaz, S. Karaman, Steady, Dynamic,

Creep, and Recovery Analysis of Ice Cream Mixes Added with Different Concentrations of Xanthan Gum, *Food Bioprocess Technol.* 6 (2013) 1420–1433. doi:10.1007/s11947-012-0872-z.

- [40] M.T. López-López, A. Zugaldia, A. Gómez-Ramirez, F. González-Caballero, J.D.G. Durán, Effect of particle aggregation on the magnetic and magnetorheological properties of magnetic suspensions, *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)* 52 (2008) 901–912. doi:10.1122/1.2931008.
- [41] I.D. Morrison, Criterion for Electrostatic Stability of Dispersions at Low Ionic Strength, *Langmuir*. (1991) 1920–1922. doi:10.1021/la00057a017.
- [42] J. Lyklema, Current Opinion in Colloid & Interface Science Principles of interactions in non-aqueous electrolyte solutions, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 18 (2013) 116–128. doi:10.1016/j.cocis.2013.02.002.
- [43] I. Donald L. Feke, Naresh D. Prabhu, J. Adin Mann, Jr., and J. Adin Mann, A Formulation of the Short-Range Repulsion between Spherical Colloidal Particles, (1984) 5735–5739.
- [44] Z. Ren, Y.M. Harshe, M. Lattuada, Influence of the Potential Well on the Breakage Rate of Colloidal Aggregates in Simple Shear and Uniaxial Extensional Flows, (2015). doi:10.1021/la504966y.
- [45] E.J.W. (Evert J.W. Verwey, J.T.G. (Jan T.G. Overbeek, Theory of the stability of lyophobic colloids, Dover Publications, 1999.
- [46] R.D. Vold, M.J. Vold, Colloid and interface chemistry, Addison-Wesley, 1983. [https://books.google.com.br/books/about/Colloid\\_and\\_Interface\\_Chemistry.htm](https://books.google.com.br/books/about/Colloid_and_Interface_Chemistry.htm) l?id=x99oQgAACAAJ&redir\_esc=y (accessed February 27, 2019).
- [47] J.N. Israelachvili, Intermolecular and surface forces, Academic Press, 2011.
- [48] D.B. Hough, L.R. White, The calculation of hamaker constants from liftshitz theory with applications to wetting phenomena, *Adv. Colloid Interface Sci.* 14 (1980) 3–41. doi:10.1016/0001-8686(80)80006-6.
- [49] D.R. et al. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 87th ed., Boca Raton, Florida, 2005. doi:10.1021/ja906434c.

- [50] L.J. Mendoza Herrera, D.M. Arboleda, J.M.J. Santillán, M.B. Fernández van Raap, L.B. Scaffardi, D.C. Schinca, Nanoscale Dielectric Function of Fe, Pt, Ti, Ta, Al, and V: Application to Characterization of Al Nanoparticles Synthesized by Fs Laser Ablation, *Plasmonics*. 12 (2017) 1813–1824. doi:10.1007/s11468-016-0449-1.
- [51] M.A. Ordal, R.J. Bell, R.W. Alexander, L.L. Long, M.R. Querry, Optical properties of Au, Ni, and Pb at submillimeter wavelengths, *Appl. Opt.* 26 (1988) 744. doi:10.1364/ao.26.000744.
- [52] K.L. Krewer, Z. Mics, J. Arabski, G. Schmerber, E. Beaurepaire, M. Bonn, D. Turchinovich, Accurate terahertz spectroscopy of supported thin films by precise substrate thickness correction, *Opt. Lett.* 43 (2018) 447. doi:10.1364/OL.43.000447.
- [53] D. Tabor, R.H.S. Winterton, Surface forces: Direct measurement of normal and retarded van der waals forces, *Nature*. 219 (1968) 1120–1121. doi:10.1038/2191120a0.
- [54] R. Aveyard, S.M. Saleem, Interfacial tensions at alkane-aqueous electrolyte interfaces, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*. 72 (1976) 1609–1617. doi:10.1039/F19767201609.
- [55] J. Israelachvili, Solvation Forces and Liquid Structure, As Probed by Direct Force Measurements, *Acc. Chem. Res.* 20 (1987) 415–421. doi:10.1021/ar00143a005.
- [56] M. Wiesing, T. De Los Arcos, M. Gebhard, A. Devi, G. Grundmeier, Analysis of dispersive interactions at polymer/TiAlN interfaces by means of dynamic force spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 180–190. doi:10.1039/c7cp05373h.
- [57] J.M. Fernández-Varea, R. Garcia-Molina, Hamaker constants of systems involving water obtained from a dielectric function that fulfills the f sum rule, *J. Colloid Interface Sci.* 231 (2000) 394–397. doi:10.1006/jcis.2000.7140.
- [58] D. Blundell, S. Wai, Measurement of van der Waal's Forces Between Iron/Iron Surfaces in Water by Atomic Force Microscopy, *Microsc. Microanal.* 11 (2005) 382–383. doi:10.1017/s1431927605504331.

- [59] J. Gregory, Approximate Expressions for Retarded van der Waals Interaction, 83 (1981).
- [60] D. Casimir, H. B. G. and Polder, The Influence of Retardation on the London-van der Waals Forces, Phys. Rev. 73 (1947) 360–372. <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.73.360>.
- [61] J. Chen, A. Anandarajah, Van der Waals Attraction between Spherical Particles, Physica. 180 (1996) 519–523.
- [62] E.J. Clayfield, E.C. Lumb, P.H. Mackey, Retarded dispersion forces in colloidal particles-Exact integration of the casimir and polder equation, J. Colloid Interface Sci. 37 (1971) 382–389. doi:10.1016/0021-9797(71)90306-7.
- [63] F.M. Fowkes, R.J. Pugh, Steric and Electrostatic Contributions to the Colloidal Properties of Nonaqueous Dispersions, Polym. Adsorpt. Dispers. Stab. (1984) 331–354. doi:10.1021/bk-1984-0240.ch021.
- [64] N.F.H. Ho, W.I. Higuchi, Preferential Aggregation and Coalescence in Heterodispersed Systems, J. Pharm. Sci. 57 (1968) 436–442. doi:10.1002/JPS.2600570314.
- [65] L.G. Macdowell, Surface van der Waals forces in a nutshell, J. Chem. Phys. 150 (2019). doi:10.1063/1.5089019.
- [66] J.A. Schenkel, J. H. and Kitchener, A TEST OF THE DERJAGUIN-VERWEY-OVERBEEK THEORY WITH A COLLOIDAL SUSPENSION, 97 (1960) 3736–3748.
- [67] A. Anandarajah, J. Chen, Single correction function for computing retarded van der waals attraction, J. Colloid Interface Sci. 176 (1995) 293–300. doi:10.1006/jcis.1995.9964.
- [68] P. Barcellona, R. Passante, A microscopic approach to Casimir and Casimir-Polder forces between metallic bodies, Ann. Phys. (N. Y). 355 (2015) 282–292. doi:10.1016/j.aop.2015.02.012.
- [69] H. Krugt, Colloid science., Elsevier Pu. Co., Amsterdam, 1952. <https://www.worldcat.org/title/colloid-science/oclc/709387478> (accessed April

29, 2019).

- [70] G.S. Boltachev, N.B. Volkov, K.A. Nagayev, Journal of Colloid and Interface Science Effect of retardation in the dispersion forces between spherical particles, *J. Colloid Interface Sci.* 355 (2011) 417–422. doi:10.1016/j.jcis.2010.12.050.
- [71] J.H. Schenkel, J.A. Kitchener, A test of the Derjaguin-Verwey-Overbeek theory with a colloidal suspension, *Trans. Faraday Soc.* 56 (1960) 161. doi:10.1039/tf9605600161.
- [72] W.I. Ho, Norman F.H. and Higuchi, Preferential Aggregation and Coalescence in Heterodispersed Systems, 57 (1968) 436–442.
- [73] P.P. Phule, The role of the dispersed-phase remnant magnetization on the redispersibility of magnetorheological fluids, (1999) 3037–3041.
- [74] J.L. Neuringer, R.E. Rosensweig, Ferrohydrodynamics, 1927 (1964). doi:10.1063/1.1711103.
- [75] J. De Vicente, A. V Delgado, R.C. Plaza, J.D.G. Dura, Stability of Cobalt Ferrite Colloidal Particles . Effect of pH and Applied Magnetic Fields, (2000) 7954–7961. doi:10.1021/la0003490.
- [76] T.E. Karis, H.S. Nagaraj, Evaporation and flow properties of several hydrocarbon oils, *Tribol. Trans.* 43 (2000) 758–766. doi:10.1080/10402000008982405.
- [77] M. Thornton, C. Gobble, J. Chickos, The vaporization enthalpy and vapor pressure of S (+)-methamphetamine at T = 298.15 K by correlation gas chromatography, *J. Chem. Thermodyn.* 73 (2013) 51–56. doi:10.1016/j.jct.2013.08.005.
- [78] W. V Steele, R.D. Chirico, S.E. Knipmeyer, A. Nguyen, N.K. Smith, I.R. Tasker, Thermodynamic Properties and Ideal-Gas Enthalpies of Formation Octylamine , Dioctylamine , Trioctylamine , Phenyl Isocyanate , and 1 , 4 , 5 , 6-Tetrahydropyrimidine, *Engineering.* 9568 (1996) 1269–1284.
- [79] and C.G.L. Santos Otin; Javier Ferndndez; Josh Mufioz Emblid, Inmaculada Velasco, Manuel Veamonte, Excess Molar Enthalpies of Seven n -Hexadecane Binary Liquid Mixtures + n -Alkylamine, (1987) 425–427.

- [80] D.H. Napper, Polymeric stabilization of colloidal dispersions, Academic Press, 1983.  
[https://books.google.com.br/books/about/Polymeric\\_stabilization\\_of\\_colloidal\\_dis.html?id=FQTwAAAAMAAJ&redir\\_esc=y](https://books.google.com.br/books/about/Polymeric_stabilization_of_colloidal_dis.html?id=FQTwAAAAMAAJ&redir_esc=y) (accessed April 3, 2019).
- [81] A. Sharma, J.Y. Walz, Direct measurement of the depletion interaction in a charged colloidal dispersion, 92 (1996) 4997–5004.
- [82] B. Abécassis, F. Testard, L. Arleth, S. Hansen, I. Grillo, T. Zemb, Phase Behavior, Topology, and Growth of Neutral Catanionic Reverse Micelles, *Langmuir*. 22 (2006) 8017–8028. doi:10.1021/la061465r.
- [83] H.Y. Kim, S.H. Kwon, H.J. Choi, Magnetorheology of Snowman-Like Anisotropic Microparticle Added Carbonyl Iron Suspension, *IEEE Trans. Magn.* 53 (2017). doi:10.1109/TMAG.2017.2721501.
- [84] B.J. Park, F.F. Fang, H.J. Choi, Magnetorheology: Materials and application, *Soft Matter*. 6 (2010) 5246–5253. doi:10.1039/c0sm00014k.
- [85] Y.M. Shkel, D.J. Klingenberg, Magnetorheology and magnetostriction of isolated chains of nonlinear magnetizable spheres, *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*. 45 (2001) 351–368. doi:10.1122/1.1343878.
- [86] R.F. Ierardi, A.J.F. Bombard, Off-state viscosity and yield stress optimization of magneto-rheological fluids: A mixture design of experiments approach, *J. Phys. Conf. Ser.* 149 (2009) 012037. doi:10.1088/1742-6596/149/1/012037.
- [87] G. Bossis, Y. Grasselli, A. Meunier, O. Volkova, Outstanding magnetorheological effect based on discontinuous shear thickening in the presence of a superplastifier molecule, *Appl. Phys. Lett.* 109 (2016) 1–5. doi:10.1063/1.4962467.
- [88] H.B. Cheng, P. Hou, Q.J. Zhang, N.M. Wereley, Effect of storage and ball milling on the sedimentation and rheology of a novel magnetorheological fluid, *J. Phys. Conf. Ser.* 149 (2009) 012043. doi:10.1088/1742-6596/149/1/012043.
- [89] G. Bossis, S. Lacis, A. Meunier, O. Volkova, Magnetorheological fluids, *J. Magn. Magn. Mater.* 252 (2002) 224–228. doi:10.1016/S0304-8853(02)00680-7.
- [90] M.T. López-López, J. De Vicente, G. Bossis, F. González-Caballero, J.D.G.

- Durán, Preparation of stable magnetorheological fluids based on extremely bimodal iron-magnetite suspensions, *J. Mater. Res.* 20 (2005) 874–881. doi:10.1557/JMR.2005.0108.
- [91] B.D. Chin, J.H. Park, M.H. Kwon, O.O. Park, Rheological properties and dispersion stability of magnetorheological (MR) suspensions, *Rheol. Acta.* 40 (2001) 211–219. doi:10.1007/s003970000150.
- [92] P.J. Rankin, A.T. Horvath, D.J. Klingenberg, Magnetorheology in viscoplastic media, *Rheol. Acta.* 38 (1999) 471–477. doi:10.1007/s003970050198.
- [93] J.H. Park, B.D. Chin, O.O. Park, Rheological properties and stabilization of magnetorheological fluids in a water-in-oil emulsion, *J. Colloid Interface Sci.* 240 (2001) 349–354. doi:10.1006/jcis.2001.7622.
- [94] G.A. Flores, J. Liu, Embolization of Blood Vessels as a Cancer Therapy Using Magnetorheological Fluids, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* 13 (2002) 641–646. doi:10.1177/1045389X02013010006.
- [95] M. Mohebbi, A. Bagherkhani, OPTIMAL DESIGN OF MAGNETORHEOLOGICAL DAMPERS, 4 (2014) 361–380.
- [96] H.B. Cheng, P. Hou, Q.J. Zhang, N.M. Wereley, Effect of storage and ball milling on the sedimentation and rheology of a novel magnetorheological fluid, *J. Phys. Conf. Ser.* 149 (2009) 012043. doi:10.1088/1742-6596/149/1/012043.
- [97] S.B. Choi, C.H. Lee, W.O. Cho, D.W. Lee, H.C. Yun, J.Y. Choi, Tribological Characteristics Modification of Magnetorheological Fluid, *J. Tribol.* 133 (2011) 031801. doi:10.1115/1.4004106.
- [98] S.H. Ha, M.S. Seong, S.B. Choi, Design and vibration control of military vehicle suspension system using magnetorheological damper and disc spring, *Smart Mater. Struct.* 22 (2013). doi:10.1088/0964-1726/22/6/065006.
- [99] D. Simon, M. Ahmadian, Vehicle Evaluation of the Performance of Magneto Rheological Dampers for Heavy Truck Suspensions, *J. Vib. Acoust.* 123 (2002) 365. doi:10.1115/1.1376721.
- [100] Y. Wang, S. Wang, C. Xu, S. Xuan, W. Jiang, X. Gong, Dynamic behavior of magnetically responsive shear-stiffening gel under high strain rate, *Compos. Sci.*

Technol. 127 (2016) 169–176. doi:10.1016/j.compscitech.2016.03.009.

- [101] M.A. Portillo, G.R. Iglesias, Magnetic Nanoparticles as a Redispersing Additive in Magnetorheological Fluid, *J. Nanomater.* 2017 (2017) 1–8. doi:10.1155/2017/9026219.
- [102] C. KIEBURG, G. OETTER, R. LOCHTMAN, C. GABRIEL, H.M. LAUN, J. PFISTER, G. SCHOBER, H. STEINWENDER, HIGH PERFORMANCE MAGNETORHEOLOGICAL FLUIDS TAILORED FOR A 700 NM AUTOMOTIVE 4-WHEEL-DRIVE CLUTCH, in: Electrorheological Fluids Magnetorheol. Suspens., WORLD SCIENTIFIC, 2007: pp. 101–107. doi:10.1142/9789812771209\_0015.
- [103] A.J.F. Bombard, J. De Vicente, Boundary lubrication of magnetorheological fluids in PTFE/steel point contacts, *Wear.* 296 (2012) 484–490. doi:10.1016/j.wear.2012.08.012.
- [104] A. Halecky, G.J. Lindner, OD Formulations Structured with Self-Activating Organically Modified Clays, 30th Symp. Pestic. Formul. Deliv. Syst. Regul. Innov. 7 (2011) 60-60–17. doi:10.1520/stp49224s.
- [105] A.J.F. Bombard, Phosphate coating on the surface of carbonyl iron powder and its effect in magnetorheological suspensions, *Int. J. Mod. Phys. B.* 21 (2007) 4858–4867.
- [106] H.J. Choi, T.M. Kwon, M.S. Jhon, Effects of shear rate and particle concentration on rheological properties of magnetic particle suspensions, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 889–894. doi:10.1023/A:1004742223080.
- [107] A.J.F. Bombard, L.S. Antunes, D. Gouvêa, Redispersibility in magnetorheological fluids: Surface interactions between iron powder and wetting additives, *J. Phys. Conf. Ser.* 149 (2009) 012038. doi:10.1088/1742-6596/149/1/012038.
- [108] M.T. López-López, A. Zugaldía, F. González-Caballero, J.D.G. Durán, Sedimentation and redispersion phenomena in iron-based magnetorheological fluids, *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)* 50 (2006) 543–560. doi:10.1122/1.2206716.
- [109] Y. Mao, M.E. Cates, H.N.W. Lekkerkerker, Depletion force in colloidal systems,

Phys. A Stat. Mech. Its Appl. 222 (1995) 10–24. doi:10.1016/0378-4371(95)00206-5.

- [110] B. Zunic, S. Peter, World ' s largest Science , Technology & Medicine Open Access book publisher, (2018) 267–322. doi:10.5772/62305.
- [111] A.J.F. Bombard, L.S. Antunes, P.P. Balestrassi, A.P. Paiva, Magneto-rheological fluids redispersibility – a factorial design study of phosphate shell on carbonyl iron powder with dispersing additives, J. Phys. Conf. Ser. 149 (2009) 012036. doi:10.1088/1742-6596/149/1/012036.
- [112] M. Baudu, B. Farkhani, J. Ayele Et, M. Mazet, Etude de l'adsorption de composés organiques dans l'eau sur une argile greffée et comparaison avec d'autres matériaux adsorbants, Environ. Technol. (United Kingdom). 14 (1993) 247–256. doi:10.1080/09593339309385286.
- [113] M.F. Delbem, T.S. Valera, F.R. Valenzuela-diaz, N.R. Demarquette, D. De Engenharia, E. Politécnica, U.D.S. Paulo, A. Prof, M. Moraes, Modification Of A Brazilian Smectite Clay With Different Quaternary Ammonium Salts, 33 (2010) 309–315.
- [114] R.S. Vartapetyan, A.A. Isirikyan, Y.I. Kuznetsov, The Energy of Lower Amines Adsorption by Oxidized Iron Powder, Prot. Met. 38 (2002) 27–31.
- [115] Y.W. Kim, K. Chung, N.S. Kim, D.H. Hwang, W.O. Cho, Synergistic lubricating effect of several ashless dithiocarbamates with Mo-donor additives, Tribol. Int. 40 (2007) 397–404. doi:10.1016/j.triboint.2005.09.029.
- [116] L. Wang, B. Wang, X. Wang, W. Liu, Tribological investigation of CaF<sub>2</sub> nanocrystals as grease additives, Tribol. Int. 40 (2007) 1179–1185. doi:10.1016/j.triboint.2006.12.003.
- [117] W. Liu, J. Zhu, Y. Liang, Effect of bridged cyclotriphosphazenes as lubricants on the tribological properties of a steel-on-steel system, Wear. 258 (2005) 725–729. doi:10.1016/j.wear.2004.09.052.
- [118] W. Li-jun, G. Chu-wen, Y. Ryuichiro, W. Yue, Tribological properties of Mn-Zn-Fe magnetic fluids under magnetic field, Tribol. Int. 42 (2009) 792–797. doi:10.1016/j.triboint.2008.10.009.

- [119] M. Michalec, P. Svoboda, I. Krupka, M. Hartl, Tribological behaviour of smart fluids influenced by magnetic and electric field – A review, *Tribol. Ind.* 40 (2018) 515–528. doi:10.24874/ti.2018.40.04.01.
- [120] Z. Strecker, J. Roupec, I. Mazůrek, M. Klapka, Limiting factors of the response time of the magnetorheological damper, *Int. J. Appl. Electromagn. Mech.* 47 (2015) 541–550. doi:10.3233/JAE-140006.
- [121] P. Zhang, K.-H. Lee, C.-H. Lee, Friction behavior of magnetorheological fluids with different material types and magnetic field strength, *Chinese J. Mech. Eng.* 29 (2015) 84–90. doi:10.3901/cjme.2015.1126.139.
- [122] S. Genc, pradeep Phule, Rheological properties of magnetorheological fluids, *Smart Mater. Struct.* 140 (2002) 140–146.
- [123] J. Gołdasz, B. Sapiński, *Insight into Magnetorheological Shock Absorbers*, Springer International Publishing, Cham, 2015. doi:10.1007/978-3-319-13233-4.
- [124] R. Stanway, Smart fluids: current and future developments, *Mater. Sci. Technol.* 20 (2004) 931–939. doi:10.1179/026708304225019867.
- [125] P. Zhang, G. Lee, C. Lee, H. Yoon, Friction and wear behavior of pin-bushing with magnetorheological fluids, *Ind. Lubr. Tribol.* 69 (2017) 912–918. doi:10.1108/ILT-01-2016-0012.
- [126] M.B. Peterson & W.O. Winer, *Wear Control Handbook*, ASME, 1980.
- [127] W.J. Bartz, Tribology, lubricants and lubrication engineering - a review, *Wear.* 49 (1978) 1–18. doi:10.1016/0043-1648(78)90019-4.
- [128] R.L. Stoeterau, A. Janssen, G. Mallmann, Analysis of dimple textured surfaces on cutting tools, *J. Brazilian Soc. Mech. Sci. Eng.* 39 (2017) 3989–3996. doi:10.1007/s40430-016-0692-6.
- [129] Rodrigo Lima Stoeterau, Andreas Janssen, Guilherme Mallmann, Friction Analyses of Dimple-Structured Surface, *J. Mech. Eng. Autom.* 6 (2016) 269–276. doi:10.17265/2159-5275/2016.06.001.
- [130] W.L. Song, C.H. Lee, S.B. Choi, Sliding wear behavior of magnetorheological fluid for brass with and without magnetic field, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*

(English Ed. 23 (2013) 400–405. doi:10.1016/S1003-6326(13)62476-0.

- [131] K.J. Stout, Engineered surfaces Part 1.— A philosophy of manufacture, *KSME Int. J.* 14 (2000) 72–83. doi:10.1007/BF03184773.
- [132] I. Velkavrh, M. Kalin, Comparison of the effects of the lubricant-molecule chain length and the viscosity on the friction and wear of diamond-like-carbon coatings and steel, *Tribol. Int.* 50 (2012) 57–65. doi:10.1016/j.triboint.2012.01.008.
- [133] K. Hachiya, T. Nitta, Relationship between Friction Coefficient, Viscosity and Compressibility of Polyethylene Glycol, *Tribol. Online.* 3 (2008) 70–75. doi:10.2474/trol.3.70.
- [134] R.L. LeMar, Factors Affecting Sonic Degradation of Polymer Solutions, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 6 (1967) 19–23. doi:10.1021/i360021a003.
- [135] J.L. Viota, F. González-Caballero, J.D.G. Durán, A. V. Delgado, Study of the colloidal stability of concentrated bimodal magnetic fluids, *J. Colloid Interface Sci.* 309 (2007) 135–139. doi:10.1016/j.jcis.2007.01.066.
- [136] W.H. Chuah, W.L. Zhang, H.J. Choi, Y. Seo, Magnetorheology of Core–Shell Structured Carbonyl Iron/Polystyrene Foam Microparticles Suspension with Enhanced Stability, *Macromolecules.* 48 (2015) 7311–7319. doi:10.1021/acs.macromol.5b01430.
- [137] K. Shahrivar, A.L. Ortiz, J. de Vicente, A comparative study of the tribological performance of ferrofluids and magnetorheological fluids within steel–steel point contacts, *Tribol. Int.* 78 (2014) 125–133. doi:10.1016/j.triboint.2014.05.008.
- [138] P.L. Wong, W.A. Bullough, C. Feng, S. Lingard, Tribological performance of a magneto-rheological suspension, *Wear.* 247 (2001) 33–40. doi:10.1016/S0043-1648(00)00507-X.
- [139] W.L. Song, S.B. Choi, J.Y. Choi, C.H. Lee, Wear and friction characteristics of magnetorheological fluid under magnetic field activation, *Tribol. Trans.* 54 (2011) 616–624. doi:10.1080/10402004.2011.584365.
- [140] A.J.F. Bombard, F.R. Gonçalves, K. Shahrivar, A.L. Ortiz, J. de Vicente, Tribological behavior of ionic liquid-based magnetorheological fluids in steel and polymeric point contacts, *Tribol. Int.* 81 (2015) 309–320.

doi:10.1016/j.triboint.2014.09.013.

- [141] E. Uhlmann, G. Spur, N. Bayat, R. Patzwald, Application of magnetic fluids in tribotechnical systems, *J. Magn. Magn. Mater.* 252 (2002) 336–340. doi:10.1016/S0304-8853(02)00724-2.
- [142] D.J. Klingenberg, Magnetorheology: Applications and challenges, *AIChE J.* 47 (2001) 246–249. doi:10.1002/aic.690470202.
- [143] H.W. Sun, S.C. Yang, Revolved Surface Finishing with Smart Fluid Abrasives, *Key Eng. Mater.* 304–305 (2006) 579–583. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.304-305.579.
- [144] P. ZHANG, K.-H. LEE, C.-H. LEE, Reciprocating friction characteristics of magneto-rheological fluid for aluminum under magnetic field, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 24 (2014) 171–176. doi:10.1016/S1003-6326(14)63044-2.
- [145] J. Seok, S.O. Lee, K.-I. Jang, B.-K. Min, S.J. Lee, Tribological Properties of a Magnetorheological (MR) Fluid in a Finishing Process, *Tribol. Trans.* 52 (2009) 460–469. doi:10.1080/10402000802687932.
- [146] H. Ke, W. Huang, X. Wang, Controlling lubricant migration using ferrofluids, *Tribol. Int.* 93 (2016) 318–323. doi:10.1016/j.triboint.2015.09.038.
- [147] S. Yano, S. Kato, R. Tsuboi, S. Sasaki, Particle Size and Surface Texturing Effects on, *Tribol. - Finnish J. Tribol.* 33 (2015) 3–35.
- [148] Z.D. Hu, H. Yan, H.Z. Qiu, P. Zhang, Q. Liu, Friction and wear of magnetorheological fluid under magnetic field, *Wear.* 278–279 (2012) 48–52. doi:10.1016/j.wear.2012.01.006.
- [149] X. Zhang, W. Li, X. Gong, Thixotropy of MR shear-thickening fluids, *Smart Mater. Struct.* 19 (2010). doi:10.1088/0964-1726/19/12/125012.

