

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

José Henrique Rodrigues da Rocha

**Avaliação de argilas organomodificadas e dispersantes no  
preparo de suspensões magnetoreológicas**

Itajubá  
2021

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

José Henrique Rodrigues da Rocha

**Avaliação de argilas organomodificadas e dispersantes no  
preparo de suspensões magnetoreológicas**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia como parte dos requisitos para obtenção de Título de Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia

Área de Concentração: Não metais

Orientador: Prof. Dr. Antônio José Faria  
Bombard

Co-orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos  
Ancelotti Junior

Itajubá  
2021

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

**José Henrique Rodrigues da Rocha**

**Avaliação de argilas organomodificadas e dispersantes no  
preparo de suspensões magnetoreológicas**

Dissertação aprovada por banca  
examinadora em 03 de maio de 2021,  
conferindo ao autor o título de Mestre em  
Ciências em Materiais para Engenharia.

**Banca Examinadora:**

---

**Prof. Dr. Antônio José Faria Bombard  
Orientador**

---

**Prof. Dr. Antônio Carlos Ancelotti Junior  
Co-orientador**

---

**Prof. Dr. Marcos Akira d'Ávila  
1º Examinador**

---

**Prof. Dra. Daniela Sachs  
2º Examinador**

**ITAJUBÁ  
2021**

# DEDICATÓRIA

Dedico à Nana.

# AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, fonte do conhecimento pleno e da vida.

Agradeço imensamente ao meu orientador Prof. Dr. Antônio José Faria Bombard pela prontidão, paciência e suporte desde o início do trabalho! Muito obrigado! Agradeço ao suporte do meu co-orientador Prof. Dr. Antônio Carlos Ancelotti Jr.

Agradeço a minha noiva Fernanda (Nana) pela paciência, amor e dedicação comigo. Sem você nada seria possível. Obrigado por se fazer presente em minha vida. Obrigado por acreditar quando parecia não ser possível! Você é incrível!

Finalmente, eu agradeço à minha família querida, José Reis, Elizabete e Kayky. Vocês sempre foram meu porto seguro e refúgio nos momentos difíceis. Muito obrigado por me ensinar, com toda a sua simplicidade, a verdade e a beleza das coisas simples, a profunda sabedoria daqueles que aprenderam a viver com propósito.

# EPÍGRAFE

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

(Martin Luther King)

## RESUMO

Os fluidos magnetoreológicos (FMR) são materiais inteligentes que quando submetidos à influência de um campo magnético apresentam uma resposta nas suas propriedades reológicas. O presente trabalho apresenta o processo de preparo e caracterização de um fluido magnetoreológico contendo partículas de ferro carbonilo suspensas em uma matriz de óleo poli (alfa-olefina), PAO, e diferentes tipos de argilas organomodificadas (OM) como elemento estabilizante. A seleção do gel tixotrópico foi feita em um grupo de 15 géis distintos contendo diferentes argilas OM. Observou-se que argilas de filosilicatos (OM) resultaram em gel fracamente viscoelástico ( $G' \sim 100$  a  $300$  Pa e  $G'' \sim 30$  a  $50$  Pa) na região viscoelástica linear (VEL), enquanto, argilas smectitas ou bentonitas OM formaram géis viscoelásticos consistentes ( $G' \sim 1$  a  $5$  kPa e  $G'' \sim 70$  a  $250$  Pa). A formulação 6 (23,067 g de PAO, 1,234 g de argila, 0,436 g de ativador polar) selecionada apresentou tensão de escoamento  $\tau_y = (42,3 \pm 2,6)$  Pa, módulo de armazenamento  $G' = (2690 \pm 201)$  Pa, densidade de energia coesiva D.E.C. =  $97,86$  mJ/m<sup>3</sup>. Foram preparados 7 (A-G) fluidos magnetoreológicos estáveis e funcionais, utilizando partículas de ferro carbonilo HS/PAO. Os resultados dos testes de tixotropia revelaram os valores de A (147,6%), B (181,2%), C (118,3%), D (152,0%), E (145,8%), F (140,9%) e G (114,5%) para a recuperação dos fluidos. As formulações A, B e C, apresentaram resultado de redispersibilidade similar, após 1 ano de preparação, força normal até 0,6 N, porém, o fluido C apresentou efeito magnetoreológico superior de  $EMR = 2000x$  e  $G'_{off} = 10000$  Pa e redispersibilidade após um ano  $F_N = 0,39$  N e  $W = 9,4$  mJ. Os resultados dos testes realizados permitiram concluir que o fluido MR fabricado com o dispersante C apresentou melhor equilíbrio entre as propriedades medidas:  $G'_{off}$ ,  $\tau_y$ , EMR e, sobretudo, redispersibilidade após 1 ano de preparação.

**Palavras-chave:** fluido magnetoreológico, argila organomodificada, reologia.

## ABSTRACT

Magnetorheological Fluids (FMR) are smart materials that, when subjected to the influence of a magnetic field, present a response in their rheological properties. This work presents the process of preparing and characterizing a MRF containing carbonyl iron particles dispersed in a matrix of polyalphaolefin (PAO) oil, and different types of organoclays (OC) as a suspension stabilization element. The selection of the thixotropic pre-gel was made in a group of 15 options prepared using different organoclays. It was observed that phyllosilicate OC resulted in a gel with a weak viscoelastic behavior ( $G' \sim 100$  to  $300$  Pa and  $G'' \sim 30$  to  $50$  Pa) in the linear viscoelastic region, while the smectite or bentonites formed consistent viscoelastic gels ( $G' \sim 1$  to  $5$  kPa and  $G'' \sim 70$  to  $250$  Pa). The formulation 6 (23.067 g of PAO, 1.234 g of clay, 0.436 g of polar activator) was selected, it showed yield stress  $\tau_y = (42.3 \pm 2.6)$  Pa, storage module  $G' = (2690 \pm 201)$  Pa, cohesive energy density =  $97.86$  mJ / m<sup>3</sup>. Seven (A-G) stable and functional MRF were prepared using HS / PAO iron carbonyl particles. The result of the thixotropy tests demonstrated the values for A (147.6%), B (181.2%), C (118.3%), D (152.0%), E (145.8%), F (140.9%) and G (114.5%) regarding thixotropic recover. The formulations A, B and C, showed similar redispersibility results after 1 year of preparation, the normal strength measured was up to  $0.6$  N. However, the fluid C showed better MR effect =  $2000\times$ ,  $G'_{off} = 10000$  Pa, and redispersibility after one year - FN =  $0.39$  N and W =  $9.4$  mJ. The test results performed allow to the conclusion the MR fluid manufactured with dispersant C showed a better compromise between the measured properties:  $G'_{off}$ ,  $\tau_y$ , MR effect, and most importantly, the redispersibility after 1 year of preparation.

**Keywords:** Magnetorheological Fluids , organoclays, rheology.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Esquema simplificado da atuação de um campo magnético em um fluido MR. ....	17
<b>Figura 2</b> – Principais aplicações de fluidos magnetoreológicos adaptado de Sanchez – Alonso et al. (2020). ....	21
<b>Figura 3</b> - Componentes de um fluido magnetoreológico adaptado de Sanchez-Alonso (2020). ....	22
<b>Figura 4</b> – Diagrama do recobrimento/revestimento de partículas de magnetita utilizando ácido cítrico. ....	24
<b>Figura 5</b> - Mecanismo de Gelificação de uma Argila Organofílica e a analogia de cada etapa com um baralho de cartas. ....	25
<b>Figura 6</b> – Curvas de fluxo de diferentes tipos de fluidos. ....	27
<b>Figura 7</b> – Imagem esquemática de uma lâmina usada no teste de redispersibilidade de uma amostra de fluido MR: a - lâmina fixada ao cabeçote do reômetro. b – interface ar e óleo, c – interface óleo e sedimento, d – fundo do tubo. ....	31
<b>Figura 8</b> – Fluxograma das etapas de preparação dos géis tixotrópicos a partir dos 15 diferentes tipos de argila. ....	33
<b>Figura 9</b> – Fluxograma com as etapas de preparação dos fluidos magnetoreológicos utilizando 7 dispersantes diferentes. ....	36
<b>Figura 10</b> – Reômetro MCR 301 utilizado para avaliação das propriedades reológicas das amostras de suspensões magnetoreológicas. ....	37
<b>Figura 11</b> – Tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) versus deformação ( $\gamma$ ) para os 12 géis. ....	40
<b>Figura 12</b> – Módulo de armazenamento ( $G'$ ) versus deformação ( $\gamma$ ) para os 12 géis. ....	41
<b>Figura 13</b> – Determinação de $G'$ e Módulo de armazenamento ( $G''$ ) versus deformação ( $\gamma$ ) para os 12 géis. ....	42
<b>Figura 14</b> – Módulo elástico ( $G'$ ) versus tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) para os géis #1, 13, 14 e 15. ....	44
<b>Figura 15</b> – Módulo elástico ( $G'$ ) versus tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) para os géis #5, 6, 7 e 8. ....	45
<b>Figura 16</b> – Módulo de armazenamento ( $G''$ ) versus tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) para os géis #9, 10, 11 e 12. ....	46
<b>Figura 17</b> – Módulo de armazenamento ( $G''$ ) versus tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) para o gel #5. ....	47
<b>Figura 18</b> – Módulo de armazenamento ( $G''$ ) versus tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) para o gel #6. ....	48
<b>Figura 19</b> – Módulo de armazenamento ( $G''$ ) versus tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) para o gel #14. ....	48
<b>Figura 20</b> – Módulo de armazenamento ( $G''$ ) versus tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) para os géis #5, 6 e 14. ....	49
<b>Figura 21</b> – Resultado de varredura em frequência para o gel fabricado com a argila #5 mostrando: viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) – círculo, módulo de armazenamento ( $G'$ ) – quadrado e o módulo de perda ( $G''$ ) – triângulo. ....	50
<b>Figura 22</b> – Resultado de varredura em frequência para o gel fabricado com a argila #6 mostrando: viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) – círculo, módulo de armazenamento ( $G'$ ) – quadrado e o módulo de perda ( $G''$ ) – triângulo. ....	51
<b>Figura 23</b> – Resultado de varredura em frequência para o gel fabricado com a argila #14 mostrando: viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) – círculo, módulo de armazenamento ( $G'$ ) – quadrado e o módulo de perda ( $G''$ ) – triângulo. ....	52
<b>Figura 24</b> – Resultado de varredura em frequência mostrando viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) para os géis fabricados com as argilas #5 (em vermelho), 6 (em preto) e 14 (em azul). ....	53

<b>Figura 25</b> – Módulo de armazenamento ( $G'$ ) versus tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) para o gel #6 variando-se a concentração em peso da argila entre 1-5% . . . . .	54
<b>Figura 26</b> – Viscosidade complexa versus Tensão de Cisalhamento obtida em ensaio de varredura em frequência para géis produzidos com a argila #6, variando-se o percentual em peso de 1-5% . . . . .	55
<b>Figura 27</b> – Módulo de armazenamento ( $G'$ ) versus Tensão ( $\tau$ ) para o fluido MR A: em preto a curva sem campo; em vermelho, a curva com $B = 185$ mT; em azul a curva com $B = 395$ mT. 57	
<b>Figura 28</b> – Módulo de armazenamento ( $G'$ ) versus Tensão ( $\tau$ ) para o fluido MR B: em preto a curva sem campo; em vermelho, a curva com $B = 185$ mT; em azul a curva com $B = 395$ mT. 58	
<b>Figura 29</b> – Módulo de armazenamento ( $G'$ ) versus Tensão ( $\tau$ ) para o fluido MR C: em preto a curva sem campo; em vermelho, a curva com $B = 185$ mT; em azul a curva com $B = 395$ mT. 58	
<b>Figura 30</b> – Módulo de armazenamento ( $G'$ ) versus Tensão ( $\tau$ ) para o fluido MR D: em preto a curva sem campo; em vermelho, a curva com $B = 185$ mT; em azul a curva com $B = 395$ mT. 59	
<b>Figura 31</b> – Módulo de armazenamento ( $G'$ ) versus Tensão ( $\tau$ ) para o fluido MR E: em preto a curva sem campo; em vermelho, a curva com $B = 185$ mT; em azul a curva com $B = 395$ mT. 59	
<b>Figura 32</b> – Módulo de armazenamento ( $G'$ ) versus Tensão ( $\tau$ ) para o fluido MR F: em preto a curva sem campo; em vermelho, a curva com $B = 185$ mT; em azul a curva com $B = 395$ mT. 60	
<b>Figura 33</b> – Módulo de armazenamento ( $G'$ ) versus Tensão ( $\tau$ ) para o fluido MR G: em preto a curva sem campo; em vermelho, a curva com $B = 185$ mT; em azul a curva com $B = 395$ mT. 60	
<b>Figura 34</b> – Módulo de armazenamento ( $G'$ ) versus Tensão ( $\tau$ ) para os 7 fluidos MR (A-G) sem aplicação de campo magnético, portanto, estado desativado ou off. . . . .	61
<b>Figura 35</b> – Módulo de armazenamento ( $G'$ ) versus Tensão ( $\tau$ ) para os 7 fluidos MR (A-G) com aplicação de $B = 185$ mT ( $I = 1$ A). . . . .	62
<b>Figura 36</b> – Módulo de armazenamento ( $G'$ ) versus Tensão ( $\tau$ ) para os 7 fluidos MR (A-G) com aplicação de $B = 385$ mT ( $I = 2$ A). . . . .	63
<b>Figura 37</b> – Ensaio de Mag Sweep para os fluidos A (preto) e D (vermelho). . . . .	64
<b>Figura 38</b> – Curva de Tixotropia para os fluidos A, B, D e E. . . . .	66
<b>Figura 39</b> – Curva de Tixotropia para os fluidos C, F e E. . . . .	67
<b>Figura 40</b> – Foto das amostras dos fluidos A-G utilizadas nos testes de redispersibilidade. . . . .	68
<b>Figura 41</b> – Curvas de redispersibilidade para os 7 fluidos (A-G) após 3 dias de preparação. . . . .	69
<b>Figura 42</b> – Curvas de redispersibilidade para os 7 fluidos (A-G) após 7 dias de preparação. . . . .	70
<b>Figura 43</b> – Curvas de redispersibilidade para os 7 fluidos (A-G) após 30 dias de preparação. . . . .	71
<b>Figura 44</b> – Curvas de redispersibilidade para os 7 fluidos (A-G) após 1 ano de preparação. . . . .	72
<b>Figura 45</b> – Curvas de redispersibilidade para o fluido MR com dispersante C: em cinza curva de 3 dias, em vermelho curva de 1 semana, em azul curva de 1 mês e em verde a curva de 1 ano. . . . .	73
<b>Figura 46</b> – Curvas de redispersibilidade para o fluido MR com dispersante G: em cinza curva de 3 dias, em vermelho curva de 1 semana, em azul curva de 1 mês e em verde a curva de 1 ano. . . . .	74
<b>Figura 47</b> – Trabalho calculado pela integração das curvas de redispersibilidade para os 7 fluidos. . . . .	75

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Composição dos géis tixotrópicos a partir das argilas organomodificadas. ....	39
<b>Tabela 2</b> – Densidade de Energia Coesiva para os géis tixotrópicos. ....	43
<b>Tabela 3</b> – Resultados médios e erros para Tensão de escoamento e Módulo de Armazenamento para os géis fabricados a partir das argilas #5, 6 e 14. ....	49
<b>Tabela 4</b> – Composição dos fluidos magnetoreológicos fabricados com 7 dispersantes (A-G). 56	
<b>Tabela 5</b> – Comparação entre os valores de $G'$ para os 7 fluidos frente à variação da intensidade de campo magnético aplicada.....	65
<b>Tabela 6</b> – Resumo do teste de tixotropia a 3 intervalos, mostrando o resultado de recuperação. ....	67
<b>Tabela 7</b> – Resumo dos resultados dos ensaios de redispersibilidade. ....	76
<b>Tabela 8</b> – Propriedades exibidas pelas suspensões magnetoreológicas. ....	76

## Sumário

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>2. OBJETIVOS.....</b>	<b>15</b>
<b>3. OBJETIVO GERAL.....</b>	<b>15</b>
<b>4. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....</b>	<b>15</b>
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>16</b>
<b>3.1. Materiais Inteligentes.....</b>	<b>16</b>
<b>3.2. Fluidos magnetoreológicos.....</b>	<b>17</b>
<b>3.2.1. Aplicações de fluidos magnetoreológicos .....</b>	<b>20</b>
<b>3.3. Componentes de fluidos de magnetoreológicos .....</b>	<b>22</b>
<b>3.3.1. Aditivos.....</b>	<b>22</b>
<b>3.3.2. Argilas organofílicas.....</b>	<b>24</b>
<b>3.4. Caracterizações de fluidos MR.....</b>	<b>26</b>
<b>3.4.1. Ensaio oscilatório .....</b>	<b>27</b>
<b>3.4.2. Tixotropia .....</b>	<b>29</b>
<b>3.4.3. Redispersibilidade.....</b>	<b>31</b>
<b>4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>32</b>
<b>4.1. Materiais e equipamentos.....</b>	<b>32</b>
<b>4.2. Metodologia.....</b>	<b>32</b>
<b>4.2.1. Géis Tixotrópicos.....</b>	<b>32</b>
<b>4.2.2. Fluidos Magnetoreológicos.....</b>	<b>34</b>
<b>4.2.3. Testes no reômetro .....</b>	<b>36</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>39</b>
<b>5.1. Géis Tixotrópicos.....</b>	<b>39</b>
<b>5.2. Fluidos Magnetoreológicos.....</b>	<b>55</b>
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>78</b>
<b>7. TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>80</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>81</b>

# 1. INTRODUÇÃO

Materiais inteligentes podem ser definidos como materiais que variam uma ou mais de suas propriedades quando estes encontram-se submetidos a uma ação externa. Os fluidos magnetoreológicos (FMR) são materiais inteligentes que quando submetidos à influência de um campo magnético, formam estruturas ordenadas e, desta forma, aumentam momentaneamente a viscosidade de 100 a 1000 vezes [1], [2]. [3]

Os fluidos MR foram primeiramente descritos por J. Rabinow em 1948 e, desde então, estudos mostraram que a proporção e a natureza de cada componente dos fluidos MR são determinantes para as propriedades resultantes como a relação viscosidade *off state*, viscosidade *on state*, tensão de cisalhamento e durabilidade.[4] [5] A maioria das formulações de fluidos MR são feitas utilizando-se os seguintes componentes: um pó de partículas magnéticas (geralmente ferro carbonil), um óleo carreador (geralmente não magnético e de baixa viscosidade) e aditivos que visam melhorar as propriedades. [6]

Nos últimos anos, diversos foram os estudos envolvendo diferentes áreas para a aplicação de fluidos magnetoreológicos. Segundo estudo levantado por Sanchez Alonso e colaboradores (2020), encontram-se trabalhos envolvendo aplicações desde a indústria automotiva até aplicações no campo da medicina. [7]

Os principais defeitos que ocorrem em fluidos MR são relacionados à oxidação das partículas, separação fluido e partícula, instabilidade da suspensão, degradação química do óleo carreador, faixa de temperatura de trabalho restrita, sedimentação rápida e agregação permanente das partículas.[8] Uma estratégia comumente utilizada para corrigir ou diminuir estes defeitos é a utilização de aditivos na formulação dos fluidos MR, o que pode levar a uma deterioração das propriedades magnetoreológicas do fluido MR que dependem do equilíbrio dos seus componentes de maneira que a composição percentual e a eventual interação físico-química entre eles resultem no material desejado (LIM, 2005). [9]

Argilas organofílicas, resultado da associação de argilas minerais com surfactantes e outros compostos orgânicos que mudam suas características, têm sido investigadas em diferentes áreas da indústria, principalmente devido ao fato de que o empilhamento das camadas propicia o uso de pequenas quantidades de argila orgânica para a formação de uma estrutura dita reológica[10, 11].

Neste trabalho foram investigadas as propriedades reológicas de 15 géis tixotrópicos preparados a partir de diferentes argilas organomodificadas como candidatas

a aditivos estabilizantes na formulação de um fluido MR. Finalmente, verificou-se a influência de 7 dispersantes nas propriedades de um fluido MR fabricado com óleo PAO e partículas de ferro carbonilo HS, em ensaios variados de reometria: varredura em amplitude (VA), varredura em frequência (VF), tixotropia, varredura de campo magnético e redispersibilidade.

## 2. OBJETIVOS

### 3. OBJETIVO GERAL

Síntese e caracterização de fluido magnetoreológico contendo partículas de ferro carbonilo HS suspensas em uma matriz de óleo poli (alfa-olefina), PAO, utilizando argila organomodificada como elemento estabilizante e aditivos dispersantes de diferente natureza.

### 4. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigação das propriedades reológicas de 15 géis produzidos a partir de argilas organomodificadas de diferentes naturezas.
- Determinação do gel tixotrópico, após a preparação de 15 géis distintos, avaliou-se a preparação que apresentasse características necessárias para a aditivação de partículas e estabilizante para produção do FMR.
- Preparo de FMR a base de óleo PAO, com partículas de ferro HS, aditivados com o gel tixotrópico escolhido e variando-se os dispersantes utilizados. A formulação deve ser tal que:
  - % em peso do ferro HS aproximadamente de 90%;
  - % em volume dos sólidos (argila + ferro) igual a 51%;
  - % em volume dos líquidos (óleo + dispersante + ativador) igual a 49%.
- Ensaio de **Varredura em Amplitude** visando determinação do módulo de armazenamento ( $G'$ ), tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) e tensão de escoamento ( $\tau_y$ ).
- Ensaio de **Varredura em Frequência** visando determinação de do módulo de armazenamento ( $G'$ ), do módulo de perda ( $G''$ ) e viscosidade complexa ( $\eta^*$ ).
- Ensaio de **Varredura em Amplitude**, variando-se a intensidade do campo magnético (B), visando verificar a influência nas propriedades reológicas.
- Ensaio de *Mag Sweep* visando analisar de maneira contínua a influência do aumento de B nos resultados de módulo de armazenamento.
- **Ensaio de Tixotropia** com 3 intervalos visando verificar a regeneração das propriedades dos fluidos MR.
- **Ensaio de Redispersibilidade** visando verificar a degradação das propriedades do fluido com o passar do tempo.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo será apresentada uma breve revisão bibliográfica contextualizando a importância do estudo de fluidos magnetoreológicos, bem como as caracterizações utilizadas para a realização do estudo.

#### 3.1. Materiais Inteligentes

O desenvolvimento da sociedade humana, desde o homem primitivo até o homem moderno, sempre esteve intimamente relacionado com a capacidade humana de manipulação dos materiais que encontrava na natureza. Historicamente, o desenvolvimento de tecnologia de materiais despertou grande interesse da comunidade científica e esteve relacionado a pontos de virada de eras tecnológicas. O termo “Materiais Inteligentes” foi utilizado primeiramente no final da década de 1980, e desde então tornou-se recorrente nos periódicos, estando ainda presente em diversas áreas da indústria. [12]

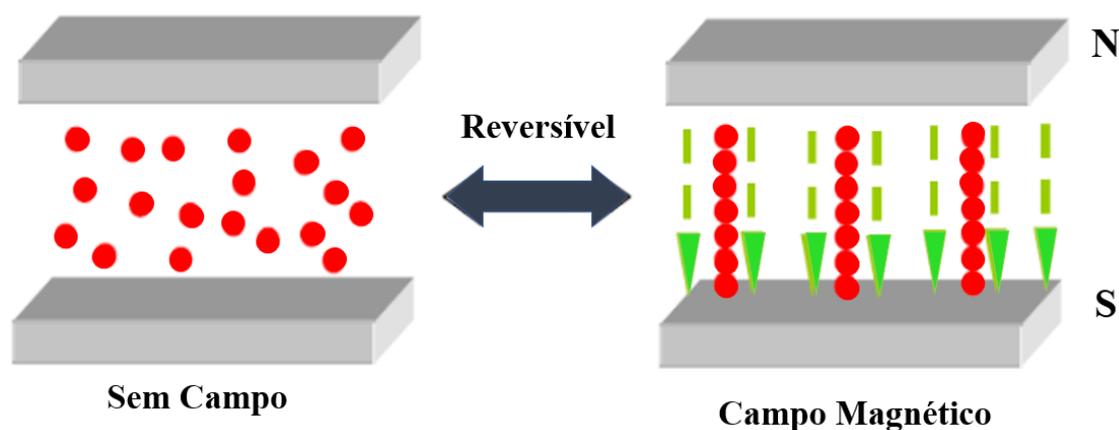
Materiais inteligentes podem ser definidos como materiais que variam uma ou mais de suas propriedades quando estes encontram-se submetidos a uma ação externa. Atualmente são conhecidos diversos tipos de materiais que apresentam respostas a diferentes tipos de estímulos, dos quais é possível citar, músculos artificiais, um termo genérico aplicado para materiais que desempenham ações de contração, expansão e/ou rotação reversivelmente em resposta à um estímulo externo, fluidos eletro-reológicos (ER) e magnetoreológicos (MR), os quais apresentam mudanças em sua viscosidade quando submetidos respectivamente à ação de campos elétrico ou magnético, materiais piezoelétricos, os quais possuem a capacidade de transformar estímulos mecânicos em respostas elétricas, ligas com memórias de forma, as quais conseguem retornar ao seu estado original após a retirada do estímulo, entre outros.[8], [13], [14]

Suspensões magnéticas são fluidos que apresentam variações significativas quando se encontram na presença de um campo magnético. Segundo Ashtiani (2015) podemos dividir em dois grupos distintos: ferro fluidos (mistura coloidal) e fluidos MR. [13]

### 3.2. Fluidos magnetoreológicos

Fluidos magnetoreológicos foram apresentados pela primeira vez em 1948 por Jacob Rabinow no US National Bureau of Standards. Sabe-se que os fluidos MR representam um tipo de fluido inteligente, no qual uma parte líquida, geralmente composta por óleos, graxas, entre outros é responsável por transportar partículas ditas ferromagnéticas (micrométricas), que quando submetidas à influência de um campo magnético, tendem a se reorganizar dentro do fluido por meio de sua polarização, ocasionando uma mudança nas propriedades reológicas do material. Em outras palavras, aplicação de um campo magnético externo ocasiona uma reorientação das partículas por meio da indução de um dipolo magnético resultando em interações muito fortes entre as partículas. [8], [13], [15], [16]

A Figura 1 apresenta de maneira simplificada a reorganização das partículas magnéticas dentro do fluido quando este encontra-se submetido a aplicação de um campo magnético. Nota-se que se trata de um processo reversível, onde ao retirarmos o campo as partículas tendem a retornar ao estado inicial.



**Figura 1** – Esquema simplificado da atuação de um campo magnético em um fluido MR. Fonte: Adaptado de Kumar (2016). [17]

Na ausência de um campo magnético aplicado, os fluidos MR possuem comportamento aproximado ao de líquidos newtonianos. Kumar e Ratol (2016) ressalta que para a maioria das aplicações de engenharia, um modelo simples de plástico de Bingham pode ser utilizado na descrição das características essenciais de um fluido dependente do campo. [17] Portanto, o fluido na ausência de um campo pode ser analisado utilizando a Equação 1:

$$\tau = \mu \cdot \dot{\gamma} \quad \text{Equação 1}$$

Onde  $\tau$  representa a tensão de cisalhamento ( $\text{N/m}^2$ ),  $\mu$  a viscosidade do fluido MR sem a presença de um campo magnético e  $\dot{\gamma}$  pode ser definida como a taxa de cisalhamento.

A tensão de cisalhamento pode ser obtida por meio da Equação 2:

$$\tau = \frac{F}{A} \quad \text{Equação 2}$$

Onde  $F$  representa a força de cisalhamento dada em newtons e  $A$  representa a área em metros quadrados. A unidade da tensão de cisalhamento é dada em pascal ( $1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ Pa}$ ).

A taxa de cisalhamento, por sua vez pode ser obtida utilizando a Equação 3:

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{h} \quad \text{Equação 3}$$

Onde  $v$  representa a velocidade em metros por segundo e  $h$  representa o gap de cisalhamento em metros. A unidade da taxa de cisalhamento é dada  $1/\text{s} = \text{s}^{-1}$ .

O comportamento reológico de fluidos MR pode ser comparado a fluidos não newtonianos (ou seja, a tensão de cisalhamento não é diretamente proporcional à taxa de deformação), os quais possuem tensões de escoamento dependentes do campo magnético aplicado, e essas características podem ser controladas pela manipulação da intensidade do campo. [7]

A própria existência tensão de escoamento, definida como a tensão a partir da qual o fluido passaria a de fato escoar, é motivo de debate na literatura. Entretanto, em termos pragmáticos e de aplicação física, a adoção da existência da tensão de escoamento nos modelos matemáticos é uma realidade. A partir do modelo de Bingham e da tensão de escoamento, foi proposta um modelo matemático para relacionar as propriedades do fluido e alguns parâmetros de um freio MR do tipo disco simples. Nos fluidos MR, quando o campo magnético é aplicado, o comportamento do fluido apresenta força de escoamento variável.[18] A equação 1 é modificada de modo que resulta:

$$\tau = \mu \cdot \dot{\gamma} + \tau_y \quad \text{Equação 4}$$

Onde  $\tau_y$  representa a tensão de escoamento, tendo valor dependente do campo magnético B da bobina magnética e é desenvolvido em resposta a esse campo magnético aplicado.

Outros modelos mais complexos, podem descrever com mais detalhes o comportamento de um fluido MR. Geralmente, seguindo com uma variação do modelo de Bingham e, portanto, mantendo a influência da tensão de escoamento. Exemplos são: Herschel-Bulkley e Casson.[19]

Devido à rapidez da mudança de estado físico, a qual pode acontecer em cerca de milissegundos, diversas são as aplicações para fluidos magnetoreológicos, ressalta-se, portanto, o uso deste tipo de material em freios magnetoreológicos, embreagens, entre outros, tornando esta, uma área de elevado interesse para aplicações de engenharia. [20], [21]

De maneira similar as análises reológicas em outros tipos de dispersões, a reologia de um fluido MR é determinada por meio da observação de sua microestrutura interna, a qual é controlada pela fração de volume de partícula e interações de partícula.[22]

Em 2017, Lijesh e colaboradores desenvolveram fluidos MR objetivando alcançar boa redispersibilidade e estabilidade na suspensão de partículas de ferro carbonilo (partículas ferromagnéticas), óleo de silicone (fluido transportador), hidróxido de tetrametil amônio (facilita a suspensão das partículas) e ácido oleico (utilizado para reduzir o atrito entre as partículas de ferro), visando o desenvolvimento de fluidos que apresentassem alta tensão de cisalhamento quando submetidos à um campo magnético e baixa viscosidade quando em estado desligado (ou seja, sem aplicação de campo). Com base nos resultados obtidos por monitoramento da tensão de cisalhamento em função do campo magnético, observação óptica do processo de sedimentação e análise do desempenho dos fluidos sintetizados, foi possível inferir que: i) na ausência do ácido oleico os resultados foram imprevisíveis e aleatórios; ii) a estabilidade do fluido MR aumentou à medida em que a porcentagem de hidróxido de tetrametil de amônio foi aumentada; iii) os fluidos contendo 1% de hidróxido de tetrametil de amônio e 0,25% de ácido oleico apresentaram resultados mais adequados para aplicação em freios MR.[15]

Vezy e colaboradores (2017), objetivando determinar a sedimentação de cinco diferentes tipos de fluidos magnetoreológicos (MRF-140CG e MRF- 122EG da fabricante Lord, USA, MRHCCS4-A e MRHCCS4-B da *Liquids Research Company*, UK e MUDZH-3, fabricado em *Luikov Heat and Mass Transfer Institute*, Belarus) e a sua

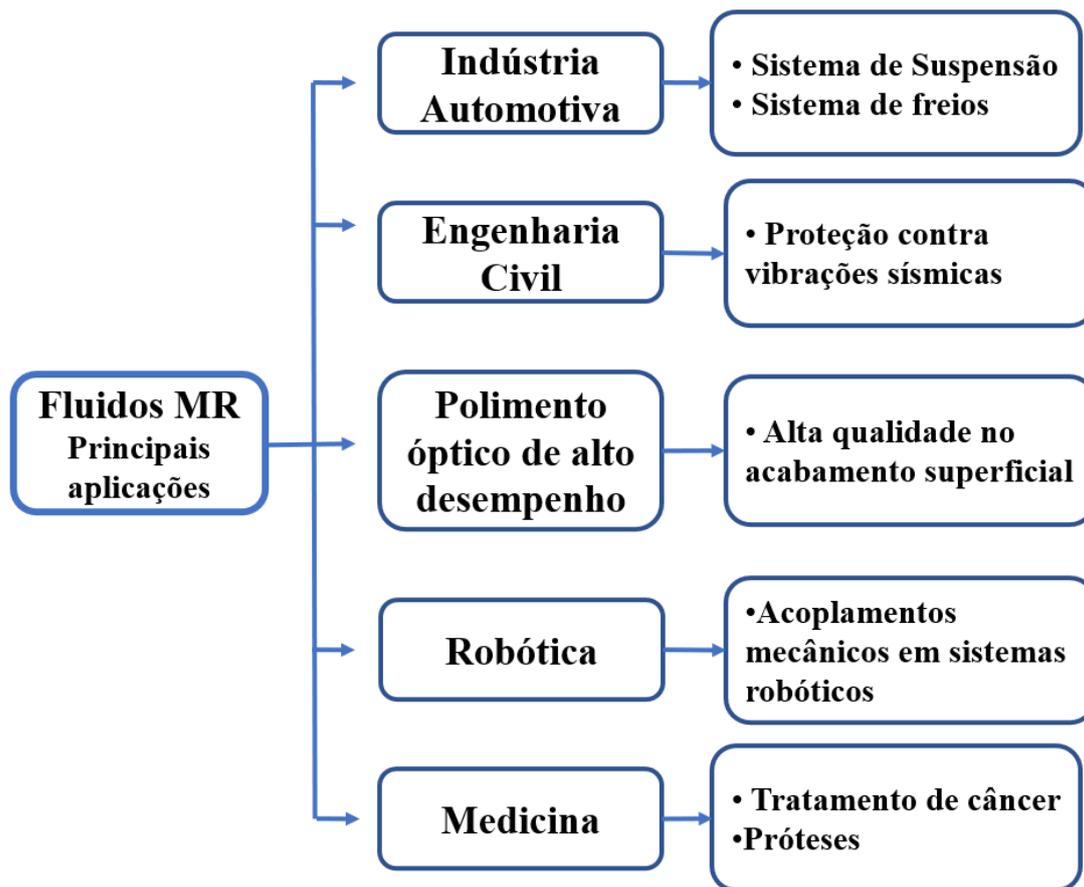
influência no momento de torque de um freio magnetoreológico, avaliaram por meio de um reômetro a viscosidade dos fluidos quando submetidos a um campo magnético de 0-1 T. A sedimentação foi determinada utilizando dados de resistividade elétrica dos fluidos por meio de um modelo matemático proposto. Os autores concluíram que a sedimentação do fluido influenciou no momento de torque do freio com base nas medidas efetuadas ao longo do tempo, foram utilizados piezo-atuadores a fim de possibilitar a redistribuição das partículas do fluido, porém notou-se que apesar de misturarem, o fluido MR não foi capaz de reter suas condições iniciais, demonstrando, portanto, uma queda no torque em função da taxa de sedimentação. [16]

Kumar e Ratol (2016) objetivando a preparação de fluidos MR para aplicação em um freio magneto reológico desenvolveram um mecanismo por meio do emprego de sensores de campo de magnético a fim de determinar a força do campo magnético e torque durante a frenagem. Em seu trabalho foram preparadas três composições de fluidos magneto reológicos dos quais, a maior porcentagem de partículas magnéticas (ferro carbonilo) foi de 36% em peso foi utilizada para investigação do torque de frenagem em velocidades de 350 rpm a 550 rpm com aplicação de correntes alternadas de 0 a 2,6 A. Apesar dos diversos avanços na área os autores concluíram que o torque de transmissão gerado no freio composto pelo fluido MR ainda era menor do que um freio hidráulico convencional.[17]

Entretanto, apesar de apresentar características interessantes para seu estudo e aplicação, o uso de fluido magnetoreológicos apresenta um grave problema relacionado à sedimentação de suas partículas ferromagnéticas, fenômeno que se agrava quando o fluido passa por longos períodos em repouso (sem que haja uma ativação por aplicação de campo magnético).

### **3.2.1. Aplicações de fluidos magnetoreológicos**

Nos últimos anos diversos foram os estudos envolvendo diferentes áreas para a aplicação de fluidos magnetoreológicos. Segundo estudo levantado por Sanchez Alonso e colaboradores (2020), encontram-se trabalhos envolvendo aplicações desde a indústria automotiva até aplicações no campo da medicina conforme ilustrado no fluxograma da Figura 2. [7]



**Figura 2** – Principais aplicações de fluidos magnetoreológicos adaptado de Sanchez – Alonso *et al.* (2020).

Fonte: Adaptado de Sanches – Alonso (2020). [7]

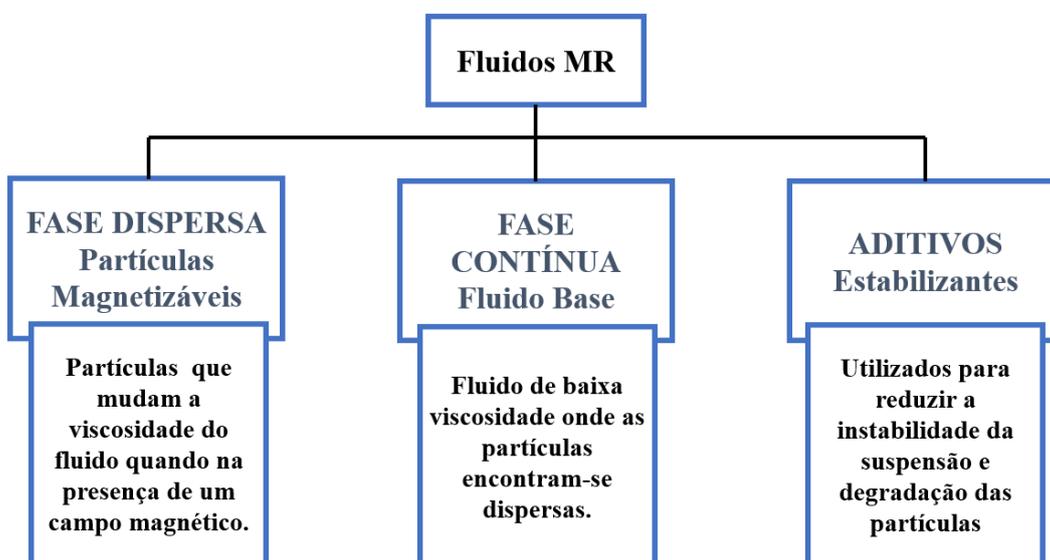
Os fluidos MR foram inicialmente aplicados em amortecedores de veículos, sendo alguns destes ainda disponíveis no mercado. Na área da robótica, fluidos MR, vem sendo empregados desde 2000, encontram-se publicados diferentes estudos sobre o desenvolvimento de robôs para as mais diferentes aplicações.[12]

Em 2018, um grupo de pesquisa liderado por Cha e colaboradores desenvolveram um novo sistema háptico com seis graus de liberdade e dois atuadores magneto reológicos visando aplicações na área biomédica. A cirurgia robótica apresenta uma limitação significativa que frequentemente impede a sua aplicação, a qual é representada pela falta de informação sensorial, fato de extrema relevância durante uma cirurgia, alguns estudos ressaltam ainda, que a ausência de informação sensorial pode ocasionar um aumento nas lesões intraoperatórias. O uso de fluidos MR apresentam algumas vantagens na sua aplicação em dispositivos que necessitam de continuidade do torque, fácil geração de baixo nível de torque, reversibilidade, entre outras. O aparato desenvolvido apresentou um bom rastreamento ( sem a presença de erros significativos) da força repulsiva e do

torque desejados, sugerindo portanto resultados promissores para posterior acoplamento em robôs cirurgiões a serem utilizados em teleoperação.[23]

### 3.3. Componentes de fluidos de magnetoreológicos

Dentre os principais componentes de um fluido MR é possível ressaltar o óleo transportador ou fluido de base, sendo este geralmente um óleo mineral ou sintético, agentes de suspensão (aditivos ou estabilizadores que evitam a aglomeração ou sedimentação das partículas) e fração de volume das partículas magnetizáveis que se encontram dispersas no fluido, estes componentes na ausência de um campo magnético, são os responsáveis pela viscosidade do material. A Figura 3 apresenta um esquema simplificado dos principais componentes de um fluido magnetoreológico. [7], [8], [13]



**Figura 3** - Componentes de um fluido magnetoreológico adaptado de Sanchez-Alonso (2020).

Um dos grandes desafios no desenvolvimento de fluidos MR encontra-se na estabilidade da resposta reológica e estabilidade química do fluido em função da aplicação de campo ao longo do tempo, portanto diversos estudos visam elucidar a atuação de diferentes aditivos/estabilizadores e demais componentes de fluidos MR. [7]

#### 3.3.1. Aditivos

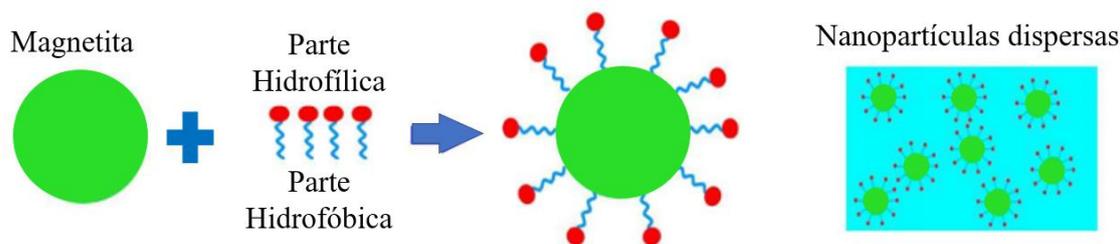
Alguns fatores, inerentes à natureza física e química dos fluidos MR, influenciam diretamente no desempenho e, conseqüentemente, na determinação e viabilidade de aplicações. Os principais defeitos que ocorrem em fluidos MR são relacionados à oxidação das partículas, separação fluido e partícula, instabilidade da suspensão,

degradação química do óleo carreador, faixa de temperatura de trabalho restrita, sedimentação rápida e agregação permanente das partículas.[8]

Uma estratégia comumente utilizada para corrigir ou diminuir estes defeitos é a utilização de aditivos na formulação dos fluidos MR. Entretanto, a adição de materiais não-magnéticos à composição dos fluidos MR, frequentemente, leva a uma deterioração das propriedades magneto-reológicas, por exemplo, diminuindo os efeitos de aumento de tensão no estado ativado (*on*) e aumento do tempo de resposta; portanto, resultando em uma indesejada queda de desempenho. Dessa forma, a formulação de um fluido MR com propriedades específicas e planejadas é uma tarefa desafiadora que exige paciência, experimentação e conhecimento para equilíbrio dos componentes de maneira que a composição percentual e a eventual interação físico-química entre eles resultem no material desejado. [9]

Os principais aditivos em fluidos MR são aqueles relacionados a busca da melhora da estabilidade da suspensão. Tipicamente, aditivos estabilizantes para diminuir a tendência de agregação das partículas e aditivos tixotrópicos para retardar a sedimentação das partículas de ferro (maior densidade) [6]. Conforme demonstrado no trabalho de Lim *et al.* (2005), a adição de argilas organofílicas na preparação de fluido MR resultou na diminuição da sedimentação e dos efeitos de aglomeração de partículas (floculação). Por esta razão os estudos da influência de adição de argilas e dispersantes no desempenho dos fluidos MR tornou-se nos últimos anos objeto de estudo e interesse.[9]

Nos últimos anos, conforme relatado por Sanches-Alonso *et al.* (2020), com o objetivo de diminuir os efeitos de sedimentação seguida de agregação, uma estratégia cada vez mais utilizada é o revestimento das partículas de ferro em suspensão. A “casca” ou recobrimento das partículas atua diminuindo interação entre elas levando a um aumento na estabilidade contra agregação. Diversos materiais têm se mostrado soluções baratas e eficazes para revestimento de partículas magnéticas como por exemplo sílica, polissacarídeos e ácido cítrico ilustrado na Figura 4. (o qual mostrou-se uma solução barata e eficaz). [7]



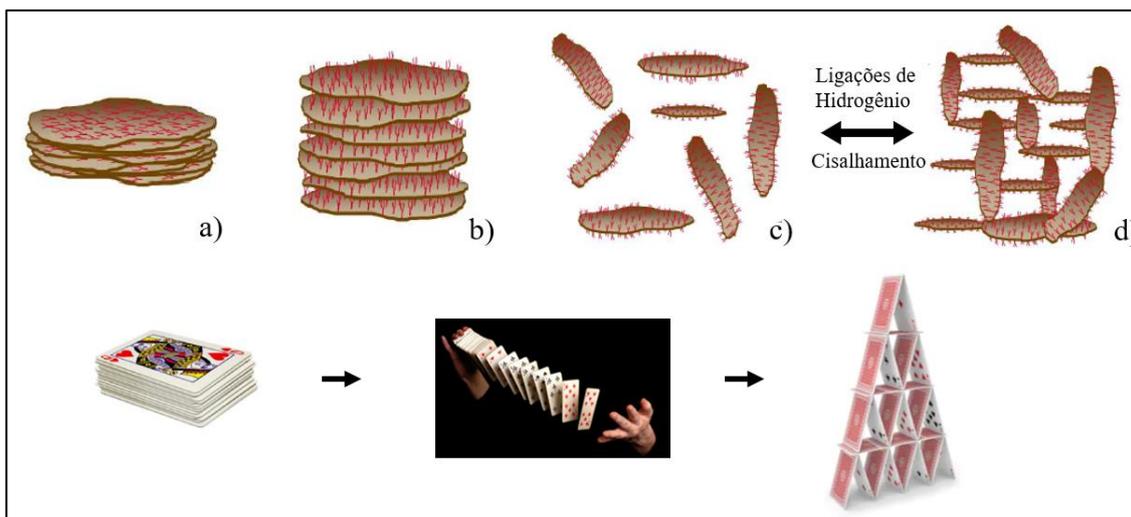
**Figura 4** – Diagrama do recobrimento/revestimento de partículas de magnetita utilizando ácido cítrico.

Fonte: Adaptado de Divandari (2018). [24]

### 3.3.2. Argilas organofílicas

Argilas organofílicas resultam da associação de argilas minerais (exemplos: montmorilonita, saponita, hectorita e bentonita) com surfactantes e outros compostos orgânicos que mudam suas características. A inserção de surfactantes dentro da estrutura das argilas minerais, através de diferentes processos físico-químicos, resulta em um material híbrido de estrutura laminar, hidrofóbico e com grande área superficial [11]. No caso dos fluidos MR, as argilas podem ser utilizadas para aumentar a estabilidade da suspensão de partículas de ferro após o processo de gelificação.

O processo de gelificação é um fenômeno complexo que ocorre como resultado de diferentes mecanismos. De maneira simplificada pode ser entendido conforme as etapas mostradas na Figura 5. Inicialmente, a argila que é um material com estruturas em lamelas ou “folhas” (como um baralho de cartas) é inchada (camadas se separam) por absorção de um meio líquido. Então, faz-se a dispersão dessas camadas por aplicação de cisalhamento. Este processo é otimizado pela utilização de um ativador polar (e.g.: carbonato de propileno). O resultado é um gel tixotrópico resultado do estabelecimento de ligações de hidrogênio entre as bordas adjacentes de cada placa ou camada, lembrando a organização de um castelo de cartas. A estrutura do material obtido, bem como as propriedades reológicas, depende do processo de síntese especialmente da etapa de cisalhamento e natureza química do ativador [25].



**Figura 5** - Mecanismo de Gelificação de uma Argila Organofílica e a analogia de cada etapa com um baralho de cartas.

Fonte: Adaptado de Divandari (2018). [24]

Os filossilicatos são materiais que possuem estruturas de planos contendo sílica, superpostos em forma de camadas. As argilas orgânicas são silicatos laminares modificados organicamente, são os espessantes inorgânicos mais amplamente utilizados e têm encontrado muitas aplicações na indústria de tintas e revestimentos. Na década de 30, em estudos acerca do comportamento reológico de alguns tipos de argilas foram descobertas que as ditas argilas smectitas, ou argilas esmectíticas, quando submetidas a forças de cisalhamento em condições controladas de pH, apresentaram uma estrutura similar a um gel. [26]

A smectita é formada basicamente por três camadas compostas por silicatos, a camada interna possui uma estrutura octaédrica de trióxido de di-alumínio ( $Al_2O_3$ ) cercada de estruturas de óxido de silício ( $SiO_2$ ) tetraédrico. A montmorillonita e hectorita são argilas smectitas que apresentam diferença na camada central entre suas lamelas.

A montmorillonita é um silicato laminar de alumínio,  $[(Al_{3,34}Mg_{0,66})Si_8O_{20}(OH)_4]Na_{0,66}$ , nas camadas centrais, a cada seis íons de alumínio ( $Al^{3+}$ ) são substituídos isomorficamente por íons de magnésio ( $Mg^{2+}$ ). Ressalta-se, porém, que é quase impossível encontrar montmorillonita pura na natureza, sendo encontrado, portanto, frequente íons de cálcio e sódio, por exemplo, em sua estrutura. Os silicatos laminares com teor elevado de montmorillonita são as bentonitas. [26]

A hectorita é um silicato laminar de magnésio,  $[(Al_{5,34}Li_{0,66})Si_8O_{20}F]Na_{0,66}$ , nas camadas octaédrica de óxido de magnésio, a cada nove íons de magnésio ( $Mg^{2+}$ ) são substituídos isomorficamente por íons de lítio ( $Li^+$ ). A compensação de carga se dá pela presença de íons de sódio ( $Na^+$ ). Segundo Bieleman (2000) o único depósito viável do material encontra-se próximo a cidade de Hector na Califórnia, EUA. Devido a quantidade de impurezas, esse tipo de argila é usualmente passado por um processo de purificação e/ou modificação, visando melhorar suas propriedades para aplicações comerciais.

Pós de argila organomodificados são utilizados em diferentes áreas da indústria e despertam grande interesse da comunidade científica, principalmente devido ao fato de que o empilhamento das camadas propicia o uso de pequenas quantidades de argila OM para a formação de uma estrutura dita reológica.

Segundo Aruna (2020), a utilização de aditivos a base de argila no projeto de dispositivos magnetoreológicos (exemplo: amortecedores MR) mostrou-se uma boa alternativa para prevenção de um processo acelerado de sedimentação e deterioração do fluido MR, sem comprometer o desejado efeito MR. Processos alternativos, como revestimento das partículas de ferro com polímeros, são geralmente métodos caros e complexos para controle de estabilidade do fluido MR em comparação à adição. [10]

### 3.4. Caracterizações de fluidos MR

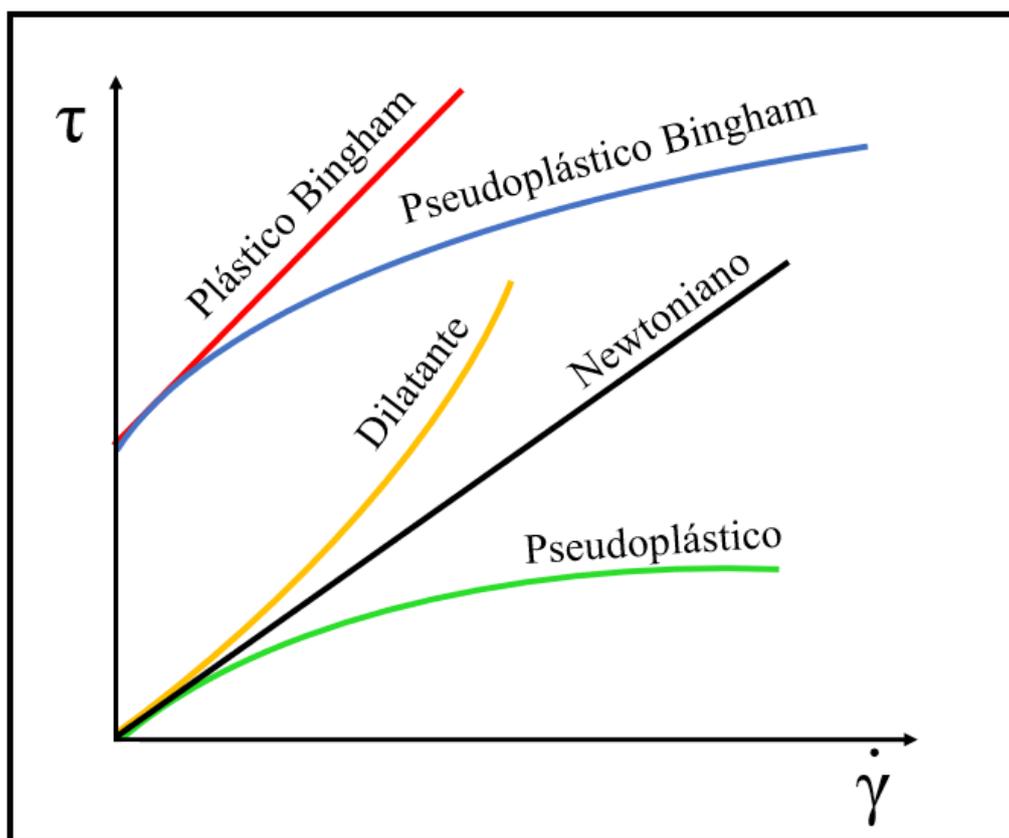
A reologia, segundo Phan-Thien (2017), é a ciência que estuda a deformação e o fluxo (escoamento) dos materiais. Esta definição remonta da fundação, por Bingham, Scott-Blair e Reinier em 1929, da Sociedade de Reologia cujo *slogan* é o ditado de Heráclito “Tudo escoa”, uma referência à ideia de que uma vez que seja dado tempo suficiente de observação todo e qualquer material (até uma montanha) pode fluir/escoar.[27]

Em termos mais práticos, a reologia é importante na caracterização de materiais, desde a fase inicial de desenvolvimento até a produção em escala, em diversas indústrias como de alimentos, cosméticos, tintas e energia. É, ainda, uma ferramenta importante na ciência para estudo do comportamento de materiais mais complexos pela determinação de importantes propriedades como: densidade, viscosidade, tensão de cisalhamento, taxa de deformação, módulo de relaxação, recuperação, tixotropia. [28]

### 3.4.1. Ensaio oscilatório

Reologicamente é possível descrever todos os tipos de materiais de maneira a utilizarmos dois extremos de comportamento quando estes encontram-se submetidos a uma taxa de cisalhamento. Estes extremos são os líquidos viscosos ideais e sólidos elásticos ideais. Portanto os comportamentos viscoso e elástico podem ser exemplificados por óleos minerais de baixa viscosidade e esferas de aço rígidas, respectivamente. [28]

A Figura 6 apresenta um gráfico onde é possível observar o comportamento de diferentes tipos de fluidos; fluidos viscosos ideais tem comportamento semelhante a curva do fluido newtoniano, onde um aumento na taxa de cisalhamento é diretamente proporcional ao aumento na tensão de cisalhamento. Nota-se, portanto, uma relação linear entre a taxa e a tensão de cisalhamento em fluidos idealmente viscosos.



**Figura 6** – Curvas de fluxo de diferentes tipos de fluidos.

Fonte: Adaptado de Mezger (2014).[28]

Sabe-se, porém, que a maioria dos materiais apresentam uma combinação da porção viscosa e elástica, ou seja, podem exibir uma mistura entre o comportamento viscoso e o elástico quando submetidos ao cisalhamento, este tipo de resposta é denominado

comportamento viscoelástico. Alguns fatores podem influenciar no comportamento reológico dos materiais, o que pode ser exemplificado pelo fato de que em temperaturas mais baixas as redes moleculares podem ser menos suscetíveis à movimentação, os materiais em temperaturas mais baixas podem, portanto, ter a tendência de serem menos flexíveis e mais rígidos, quando comparados com temperaturas mais elevadas, as quais propiciam a movimentação dentro das cadeias.

Segundo Mezger (2014), testes oscilatórios são utilizados para analisar materiais viscoelásticos. Utilizando instrumentos modernos o mecanismo de movimentação oscilatória é controlado eletronicamente. Quando aplicados testes oscilatórios em fluidos idealmente viscosos, aplica-se a lei de Newton.

$$\tau(t) = \eta^* \cdot \dot{\gamma}(t) \quad \text{Equação 5}$$

Onde  $\eta^*$  representa a viscosidade complexa, para uso prático a viscosidade complexa pode ser considerada como a resistência viscoelástica ao fluxo de uma determinada amostra. Amostras com comportamento idealmente viscoso apresentam um atraso entre a curva  $\tau$  e a curva  $\dot{\gamma}$  com ângulo de deslocamento de fase de  $\delta = 90^\circ$ . [28].

Ao realizarmos testes oscilatórios em materiais elásticos ideais, tais como sólidos completamente inflexíveis e rígidos, as análises são regidas pela lei de Hooke, ou seja, após um ciclo de carga, um material idealmente elástico retorna completamente ao estado inicial (Equação 6).

$$G = \frac{\tau(t)}{\dot{\gamma}(t)} \quad \text{Equação 6}$$

Onde  $G$  representa o módulo de cisalhamento, para uso prático o módulo de cisalhamento pode ser considerado a rigidez do material a ser analisado, sendo, portanto, a resistência à deformação.

Ensaio rotacionais no reômetro podem ser realizados de dois modos baseado no controle da taxa de deformação na velocidade de rotação da ferramenta ( $\dot{\gamma}$ ) ou da tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) ou torque aplicado pelo cabeçote do reômetro. Varreduras de amplitude são ensaios oscilatórios executados variando-se a amplitude da taxa de deformação a uma frequência de oscilação fixa. Deste ensaio é possível obter, por exemplo, o limite viscoelástico linear, os módulos de perda e armazenamento, bem como verificar a existência e determinar o valor da tensão de escoamento [28]. Além destes,

ressalta-se a possibilidade de cálculo da densidade de energia de coesão de um gel por meio do ensaio de varredura de amplitude.

Em seu estudo acerca do uso de medidas viscoelásticas para o estudo da estabilidade e floculação de dispersões concentradas, Tadros (1990) apresentou a equação 7, onde, a partir de  $G'$  (módulo de armazenamento na região viscoelástica linear) e da deformação crítica,  $\gamma_{cr}$ , é possível obter a densidade de energia coesiva (D.E.C.) em  $J/m^3$ . [29]–[31]

$$Ec = \int_0^{\gamma_{cr}} \sigma \cdot d\gamma = \int_0^{\gamma_{cr}} G' \gamma_{cr} d\gamma = \frac{1}{2} G' (\gamma_{cr})^2 \quad \text{Equação 7}$$

A densidade de energia coesiva (D.E.C.), portanto, pode ser obtida por meio de ensaios de reometria oscilatória, representa um método alternativo para medir a estabilidade por meio do monitoramento da variação da densidade de energia coesiva da emulsão em função do tempo. A D.E.C. é um importante parâmetro quantitativo que pode ser utilizado na caracterização da resistência da estrutura de uma emulsão. [30], [31]

Varreduras de frequência, também chamado de oscilação dinâmica, são testes oscilatórios executados variando a frequência angular aplicada a amostra enquanto mantido um valor fixo de amplitude de deformação. Considerando que a frequência é uma grandeza inversamente proporcional ao tempo, as VF são testes utilizados para estudar o comportamento da amostra frente ao tempo: resposta rápida (curto espaço de tempo - segundos) ou lenta (grande espaço de tempo – dias ou anos). [28]

### 3.4.2. Tixotropia

Muitas substâncias apresentam um comportamento reológico que não é facilmente descrito por modelos matemáticos simples. Nestes casos, a viscosidade aparente não é função apenas da taxa de deformação ou da tensão de cisalhamento, mas também da duração a que essas substâncias são submetidas a um cisalhamento, ou seja, da sua história reológica. Dependendo da resposta reológica do material frente à passagem do tempo, as substâncias podem ser divididas em dois grupos: tixotrópicos e reopédicos (ou antitixotrópicos).[32], [33] O termo “tixotropia” reologicamente pode ser definido como a capacidade de mudança estrutural ou transição devido a influência de cargas mecânicas com o tempo. [28]

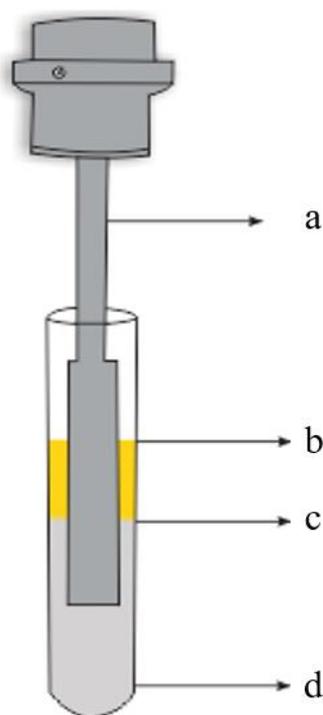
A tixotropia é um fenômeno que pode ser usualmente definido como a característica exibida por certos tipos de materiais, os quais apresentam diminuição da viscosidade quando submetidos a temperatura e taxa de cisalhamento constantes, no entanto, ao cessar o fluxo, ocorre uma recuperação parcial ou total da viscosidade. Portanto, materiais ditos tixotrópicos podem ser interpretados como materiais onde há uma competição entre o acúmulo e a destruição das microestruturas do material quando estes encontram-se submetidos ao cisalhamento.[34]

A tixotropia é responsável portanto pela mudança reversível da viscosidade dependente no tempo, sendo relacionada à formação e destruição de estruturas internas microscópicas durante o fluxo em fluidos MR. [34] Não podendo, entretanto, ser confundida com o processo de mudança de viscosidade que ocorre com os materiais dilatantes e pseudoplásticos. De fato, na literatura, há trabalhos que tratam a tixotropia como um dos fenômenos não-lineares de viscoelasticidade. Entretanto, em materiais que apresentam alguma não-linearidade viscoelástica como relaxação de tensão, verifica-se que são pouco ou não tixotrópico. Ainda, os modelos matemáticos de viscoelasticidade não-linear, quando aplicados ao comportamento de materiais tixotrópicos como polímeros fundidos, não são capazes de descrever o aumento de viscosidade após a passagem do tempo da deformação. [19], [35]

Os testes de tixotropia portanto são necessários para o estudo da regeneração das propriedades dos fluidos MR. O comportamento tixotrópico de um material é definido em função do tempo. Quando um material não retorna a suas condições iniciais os resultados são expressos em porcentagem da “regeneração parcial” da viscosidade inicial. [28]. A determinação da tixotropia pode ser feita, dentre outras maneiras, por meio da avaliação da tensão de cisalhamento com o aumento e diminuição da taxa de cisalhamento, a chamada histerese na curva de fluxo do material. Tipicamente, um material tixotrópico tem um *loop* de histerese no sentido horário. Outra forma de determinar a tixotropia do material é através do ensaio de tixotropia a três intervalos. Onde inicialmente, faz-se o material é submetido a uma baixa taxa de cisalhamento (intervalo 1). Então, no segundo intervalo (de alto cisalhamento) o material é submetido a um alto grau de deformação. Finalmente, observa-se a viscosidade no intervalo 3 (também de baixo cisalhamento). Um material tixotrópico, apresenta uma queda na viscosidade durante o intervalo de alto cisalhamento, mas com a passagem do tempo a viscosidade tende à retornar ao patamar inicial no intervalo 3, a chamada recuperação tixotrópica.[28], [35]

### 3.4.3. Redispersibilidade

De acordo com Sousa *et al* (2019) o ensaio de redispersibilidade é uma variação do ensaio de penetração ASTM D869 – 85. Para análise da estabilidade de fluidos MR com o passar do tempo, o ensaio de redispersibilidade é um ensaio importante e útil consistindo, de maneira geral, em medir a força normal enquanto uma ferramenta anexada ao cabeçote do reômetro penetra a amostra a uma velocidade constante. Deste teste é possível retirar a curva de Força vs. Profundidade e comparar as curvas para diferentes idades do fluido, por exemplo: após 1 semana e 1 ano da preparação. Um aumento na força normal com o passar do tempo pode indicar a tendência do fluido de ocorrer aglomeração das partículas de ferro e, portanto, a formação de sedimentos duros que não são facilmente dispersos por agitação. Finalmente, uma vez que a curva de redispersibilidade é uma curva de Força vs. Distância, a integral desta curva resulta no trabalho executado na descida da ferramenta durante a penetração no material. Na Figura 7 é mostrado um diagrama esquemático do aparato de teste para a execução do ensaio de redispersibilidade.[36]



**Figura 7** – Imagem esquemática de uma lâmina usada no teste de redispersibilidade de uma amostra de fluido MR: a - lâmina fixada ao cabeçote do reômetro. b – interface ar e óleo, c – interface óleo e sedimento, d – fundo do tubo.

Fonte: Adaptado de Souza (2019). [36]

## 4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Nesta seção serão apresentadas a metodologia para obtenção das suspensões magnetoreológicas e análises de caracterização do fluido realizadas no Laboratório de Reologia pertencente à Universidade Federal de Itajubá – campus Itajubá/MG.

### 4.1. Materiais e equipamentos

Materiais:

- **Fase ativa:** Pó de ferro carbonilo HS de granulometria entre  $2 \sim 3\mu m$ .
- **Matriz:** óleo poli-alfa-olefina (PAO), densidade igual a  $0,796 \text{ g/cm}^3$  e viscosidade a temperatura ambiente  $\sim 6,4 \text{ mPa.s}$ .
- **Ativador polar:** carbonato de propileno (CP) densidade de  $1,204 \text{ g/cm}^3$ .
- **Argilas organomodificadas em pó.** Foram utilizadas 15 argilas, organizadas em 4 grupos comerciais, de diferentes naturezas: filossilicatos, bentonita, montmorillonita e hectorita.
- **Dispersantes:** Foram utilizados 7 dispersantes, nomeados de A-G, de diferentes naturezas ou grupos funcionais: álcoois, aminas, fosfatos, fosfatídeos e fosfatidil colina.

Equipamentos e instrumentos:

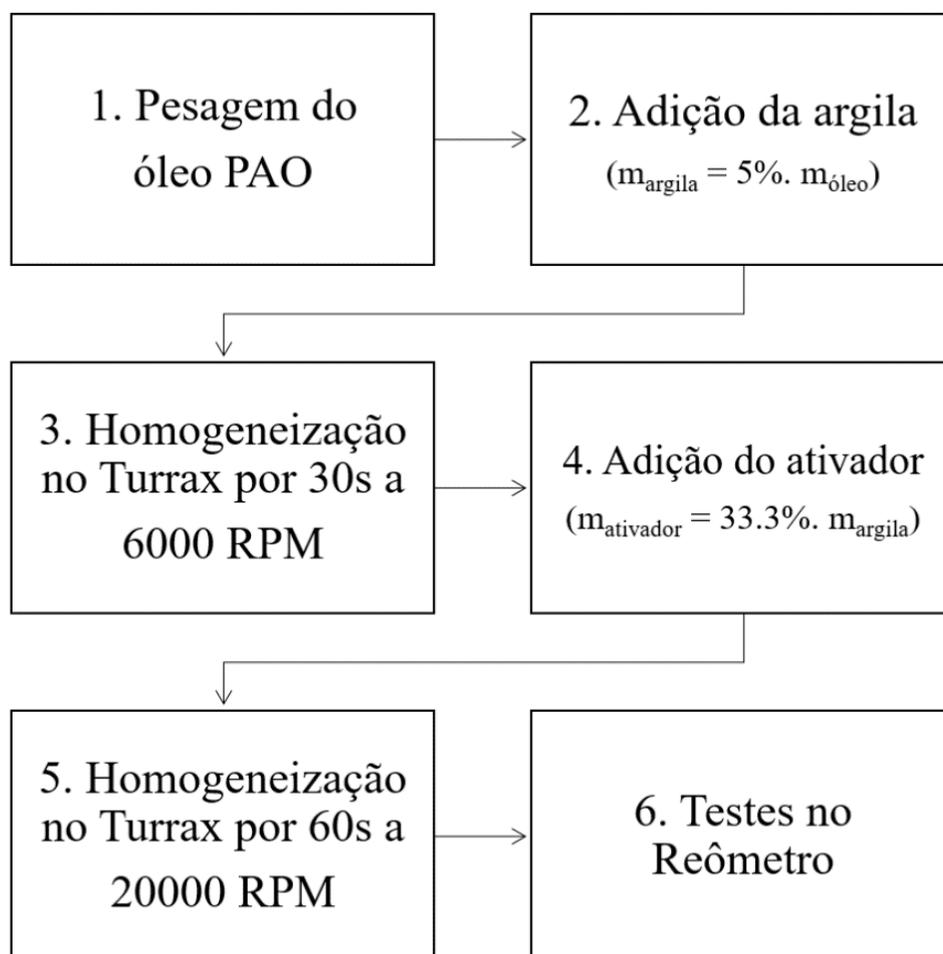
- Reômetro Anton Par Physica MCR 301
- Balança analítica BioPrecisa FA2104N
- Dispensor Ultra Turrax IKA T18 Basic
- Gaussímetro Magnet Physik Dr. Steingroever GmbH FH 54
- Ultrassom
- Pipetas manuais e automáticas
- Picnômetro de vidro

### 4.2. Metodologia

#### 4.2.1. Géis Tixotrópicos

Para obtenção dos géis tixotrópicos, foram executadas as seguintes etapas, variando a argila utilizada. Na balança analítica, após a tara de do recipiente, fez-se a adição da

massa da matriz de óleo PAO. Então, foi adicionada a massa de argila correspondente a 5% p/p da massa do óleo. A seguir, a mistura foi levada ao dispersador Turrax para homogeneização a 6000 rpm por 30 s. Utilizando-se uma pipeta, foram adicionadas gotas do ativador polar (CP) à mistura, em uma razão de 1/3 entre massa do ativador e massa da argila. Finalmente, então, a mistura foi vigorosamente agitada (cisalhada) no Turrax por 60s a 20000 rpm para homogeneização final. Durante esta etapa, verificou-se por observação macroscópica a ocorrência ou não da gelificação; ou seja, se a mistura final de óleo, argila e ativador resultou um gel. Todas as amostras foram devidamente etiquetadas e reservadas para ensaio de varredura em amplitude (VA) no reômetro. A Figura 8, a seguir, resume o processo de preparação dos géis a partir das argilas.



**Figura 8** – Fluxograma das etapas de preparação dos géis tixotrópicos a partir dos 15 diferentes tipos de argila.

Fonte: Dados do Autor.

As amostras que, após as etapas descritas, formaram um gel foram levadas ao reômetro para ensaio de varredura em amplitude, para determinação da Tensão de Cisalhamento ( $\tau_y$ ) e Módulo de Armazenamento ( $G'$ ). A amostra com maior valor de  $G'$  e  $\tau_y$  foi a selecionada como aditivo dos fluidos magneto reológicos sintetizados. Adicionalmente, foi realizado o ensaio oscilatório de varredura em frequência para análise da viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) e comparação entre módulos de armazenamento ( $G'$ ) e perda ( $G''$ ).

#### 4.2.2. Fluidos Magnetoreológicos

A primeira etapa na fabricação dos fluidos MR, foi a determinação experimental da densidade do pó de ferro carbonilo HS. Esta determinação de densidade foi feita através da picnometria conforme as seguintes etapas.

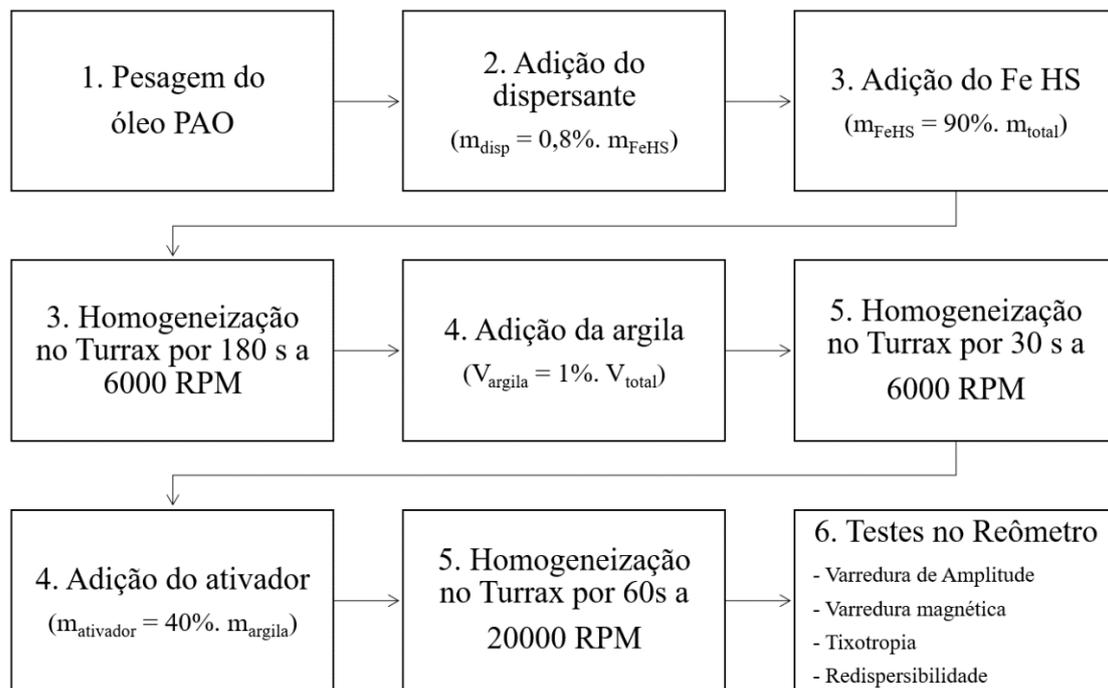
1. Verificação da massa do picnômetro vazio -  $m_{pv}$ .
2. Enchimento do picnômetro com isopropanol.
3. Inserção da tampa e remoção (secagem) do volume de líquido que extravasou.
4. Pesagem do picnômetro. Verificação da:
  - massa do picnômetro cheio -  $m_{pc}$
  - temperatura do líquido -  $T_{iso}$
5. Descarte e secagem do picnômetro.
6. Adição de aproximadamente 8g de pó de ferro carbonilo HS e verificação da massa da amostra -  $m_{HS}$ .
7. Enchimento do picnômetro com isopropanol.
8. Agitação em ultrassom por 5 minutos.
9. Decantação forçada das partículas de ferro com ímã no fundo do picnômetro.
10. Inserção da tampa do picnômetro e remoção do líquido que extravasou.
11. Verificação da massa total do picnômetro com isopropanol e ferro HS -  $m_{iso+HS}$ .
12. Determinação da massa de isopropanol deslocado -  $m_d$ :
  - $m_d = (m_{HS} + m_{pc}) - m_{iso+HS}$
13. Determinação do volume deslocado de isopropanol, sabendo-se o valor de densidade ( $\rho_{iso}$ ) a temperatura do teste ( $T_{iso}$ ):
  - $V_d = m_d / \rho_{iso}$
14. Determinação da densidade do ferro HS, considerando que  $V_d = V_{HS}$ :

- $\rho_{HS} = m_{HS} / V_{HS} = m_{HS} / V_d$

O processo foi repetido 3 vezes para determinação da média e desvio padrão da densidade do ferro carbonilo HS. Em cada rodada de testes, foi utilizada acetona e ar comprimido nas etapas de secagem e lavagem das vidrarias para garantir a completa remoção dos materiais.

Uma vez determinada a densidade do ferro HS, bem como de todos os outros materiais componentes do fluido, foram realizados os cálculos de massa e volume para fabricação dos fluidos objetivando-se que a composição final fosse de 49% vol/vol de líquidos (PAO + CP + dispersante) para 51% de sólidos (argila + ferro HS). Ainda, a relação em peso do ferro carbonilo HS deveria ser de aproximadamente 90% p/p. Então, para obtenção dos fluidos magnetoreológicos, foram executadas as seguintes etapas, variando o dispersante utilizado para preparação dos diferentes tipos de fluidos.

Foi observado que a ordem de adição dos componentes influenciava nas propriedades do fluido e, portanto, eles foram preparados na seguinte sequência. Na balança analítica, após a tara do recipiente, fez-se a adição da massa da matriz de óleo PAO. Então, o volume objetivado do dispersante foi pipetado no recipiente, o volume de dispersante adicionado foi correspondente à 0,8% p/p da massa do ferro. A seguir, foi adicionada a massa de ferro HS calculada. Então, a amostra foi levada para homogeneização no Turrax a 6000 rpm por aproximadamente 2-3 minutos. Após, foi adicionada a massa de argila correspondente a 1% vol/vol do fluido final, novamente fez-se a homogeneização no Turrax por 30 s a 6000 rpm. Finalmente, utilizando-se uma micropipeta automática foi adicionado o volume do ativador, na proporção de 40% p/p da massa da argila. Então, a amostra foi submetida a agitação vigorosa e cisalhamento no Turrax por 60 s a 20000 rpm para gelificação da argila. As amostras foram devidamente etiquetadas (A-G) e reservadas para ensaio no reômetro. A Figura 9, a seguir, resume o processo de preparação dos géis a partir das argilas.



**Figura 9** – Fluxograma com as etapas de preparação dos fluidos magnetoreológicos utilizando 7 dispersantes diferentes.

Fonte: Dados do Autor.

### 4.2.3. Testes no reômetro

Os testes de reometria foram realizados no equipamento da Anton Par Physica modelo MCR 301 nas seguintes condições:

- **Varredura em Amplitude (VA):** utilizando a ferramenta cone-placa de 25 mm de diâmetro, com espaço de teste (*gap*)  $d = 0,056$  mm, frequência  $\omega = 10$  rad/s, variando a deformação na faixa  $0,001\% < \gamma < 100\%$ , mantendo-se a temperatura  $T = 25$  °C.
- **Varredura em Frequência (VF)** utilizando a ferramenta cone-placa de 25 mm de diâmetro, espaço de teste (*gap*)  $d = 0,5$  mm, deformação máxima  $\gamma = 0,05\%$  (dentro do regime linear), variando a frequência angular na faixa de  $0,05 < \omega < 500$  rad/s, mantendo-se a temperatura  $T = 25$  °C.
- **Testes sob campo magnético** foram realizadas VA utilizando o módulo (célula) magnetoreológicas mostrado na Figura 10. Desta forma, pelo controle da corrente aplicada ( $I_1=0$ ,  $I_2=1$  e  $I_3=2$  A), foi possível avaliar o comportamento dos fluidos MR quando submetidos a três condições de densidades de fluxo magnético de  $B_1 = 0$ ,  $B_2 = 192$  e  $B_3 = 398$  mT

aproximadamente. A ferramenta (geometria) utilizada foi placa-placa de 20 mm de diâmetro, espaço de teste (*gap*)  $d = 0,5$  mm, frequência  $\omega = 10$  rad/s, variando a deformação na faixa  $0,001\% < \gamma < 100\%$ , mantendo-se a temperatura  $T = 25$  °C. Para cada amostra e campo magnético foram realizadas 3 medidas (triplicata).



**Figura 10** – Reômetro MCR 301 utilizado para avaliação das propriedades reológicas das amostras de suspensões magnetoreológicas.

Fonte: Dados do Autor.

- **Varredura magnética (*Mag Sweep*)** – foi realizado com os mesmos acessórios mostrados anteriormente, mas desta vez a corrente variou continuamente entre 0-3 A, a intensidade do campo foi medida com gaussímetro, a frequência de teste foi  $\omega = 10$  rad/s e a deformação  $\gamma = 0,01$  %.
- **Tixotropia** – foi realizado o teste tradicional de tixotropia com 3 intervalos, taxa de deformação igual  $\dot{\gamma} = 0,01$  s<sup>-1</sup> no primeiro e terceiro intervalos e  $\dot{\gamma} = 100$  s<sup>-1</sup> no segundo intervalo (de alta deformação), a ferramenta utilizada foi a placa-placa com diâmetro igual a 20, mantendo-se um *gap*  $d = 1$  mm. Os dados

de viscosidade antes e após o intervalo de alta deformação foram utilizados para calcular a recuperação (%).

- **Redispersibilidade** – para o teste de redispersibilidade, uma amostra de cada fluido MR foi vertida em um tubo de ensaio. O teste consistiu em fixar o tubo na base do reômetro e verificar a força normal medida, enquanto a ferramenta (haste com 4 palhetas finas) descia a uma velocidade constante ( $v = 1 \text{ mm/s}$ ) penetrando no material. Finalmente, as curvas resultantes foram integradas para determinar a área e, portanto, o trabalho realizado durante o teste em mJ. Os testes foram repetidos para cada um dos fluidos, após diferentes períodos (idade) de preparação: 3 dias, 1 semana, 1 mês e 1 ano.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Géis Tixotrópicos

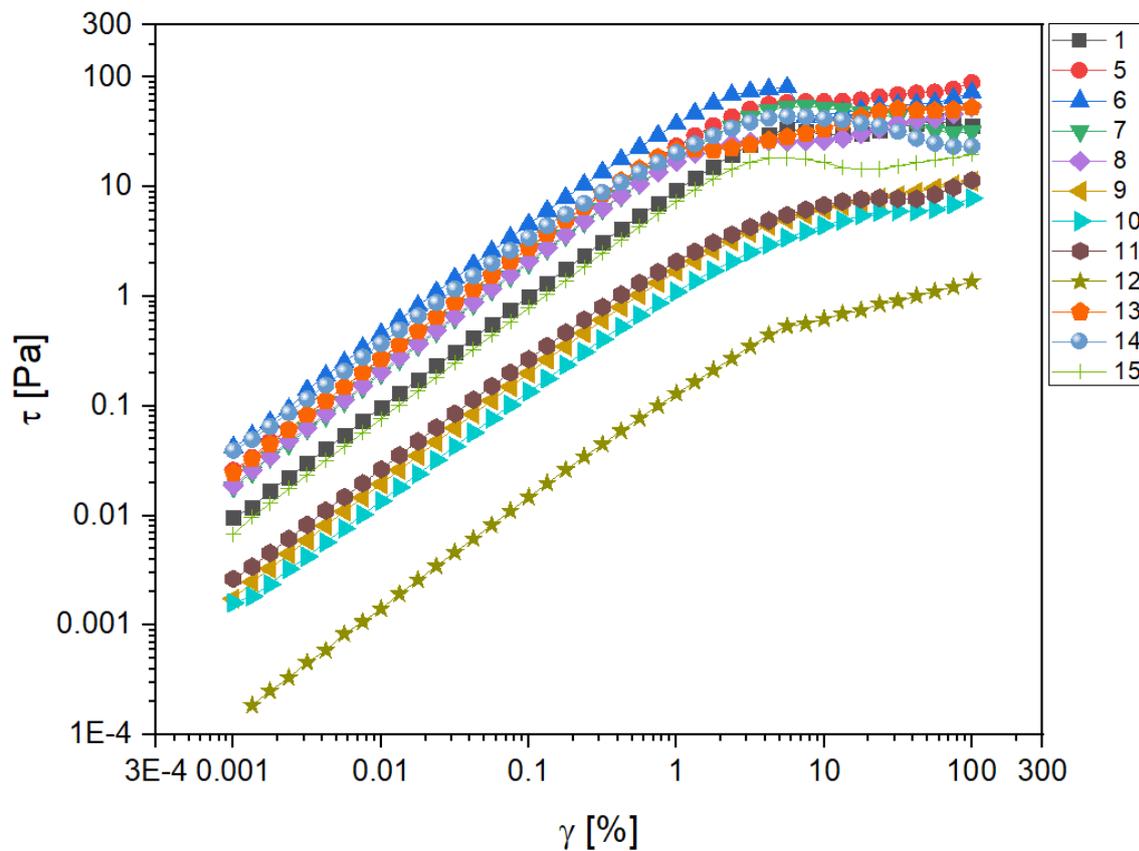
A Tabela 1 a seguir mostra a composição de cada uma das 15 argilas organizadas em 4 grupos comerciais. A última coluna mostra o resultado da observação macroscópica da consistência do material resultante, ou seja, da verificação visual de formação de gel logo após o processo de agitação vigorosa no Turrax. Era esperado que todas as argilas, em presença do ativador polar, formassem gel quando submetidas a cisalhamento intenso. Entretanto, do grupo comercial I, composto por argilas de natureza bentonita, apenas a número 1 gelificou. Todas as argilas do grupo III, argilas de filossilicatos, resultaram em um gel pouco viscoso, quase líquido. As argilas do grupo II e IV, já no início do cisalhamento no Turrax, formaram um material consistente e firme. Nestes grupos estão argilas bentonitas e smectitas (montmorilonita ou hectorita) organomodificadas

**Tabela 1** – Composição dos géis tixotrópicos a partir das argilas organomodificadas.

Grupo Comercial	Argila Nº	Massa (g)			Verificação % p / p		Gel?
		Óleo	Argila	Ativador	Argila/Total	Ativador/Argila	
I	1	22,608	1,288	0,454	5,29%	35%	Sim
	2	23,114	1,223	0,412	4,94%	34%	Não
	3	23,013	1,222	0,414	4,96%	34%	Não
	4	23,105	1,227	0,385	4,92%	31%	Não
II	5	23,112	1,230	0,404	4,96%	33%	Sim
	6	23,067	1,234	0,436	4,99%	35%	Sim
	7	23,014	1,234	0,404	5,01%	33%	Sim
	8	23,020	1,230	0,408	4,99%	33%	Sim
III	9	23,050	1,247	0,410	5,05%	33%	Pouco
	10	23,014	1,231	0,404	4,99%	33%	Pouco
	11	23,004	1,250	0,416	5,07%	33%	Pouco
	12	23,113	1,236	0,408	4,99%	33%	Pouco
IV	13	23,016	1,244	0,427	5,04%	34%	Sim
	14	23,012	1,232	0,411	5,00%	33%	Sim
	15	23,075	1,237	0,421	5,00%	34%	Sim

Todas as argilas que formaram gel, foram levadas ao reômetro para ensaio de varredura em amplitude. A Figura 11 mostra a curva de tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) versus

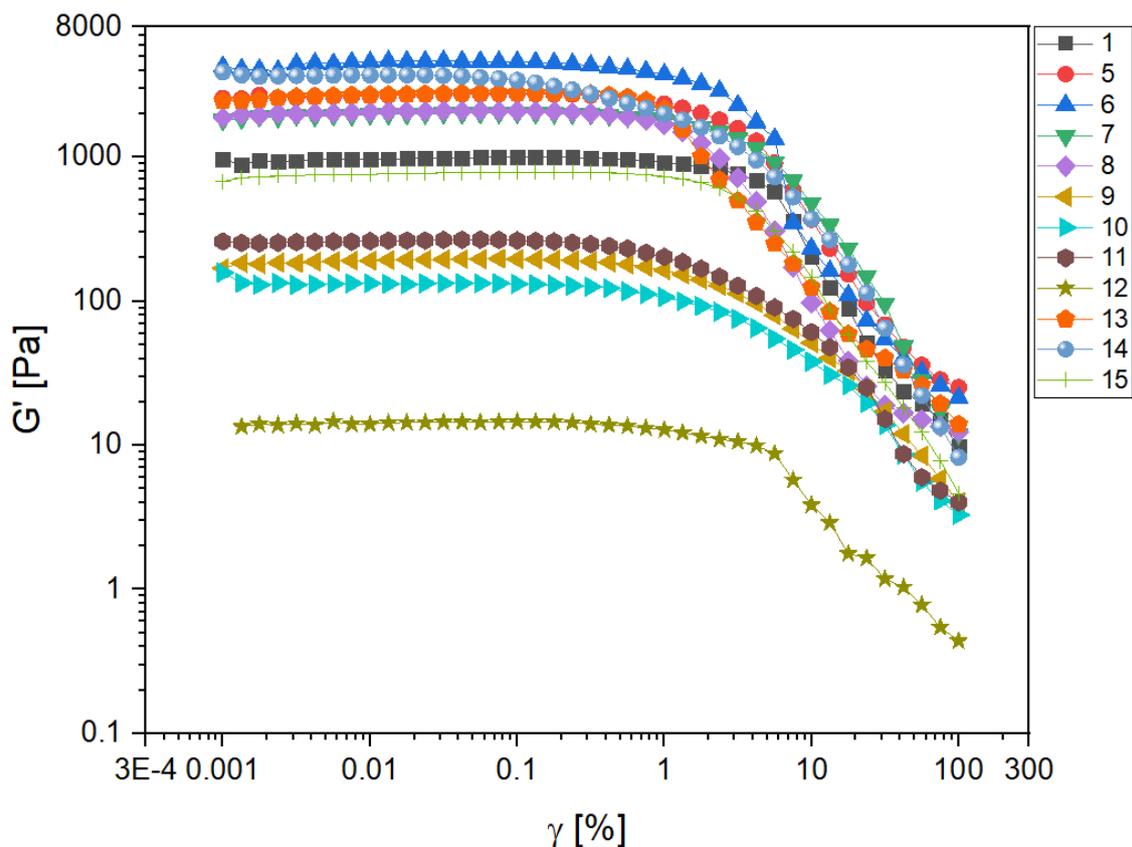
deformação ( $\gamma$ ) em escala logarítmica para os 12 géis analisados. É possível observar que o comportamento das curvas é parecido para todos os géis, apresentando um comportamento linear até aproximadamente 3% de deformação. Entretanto, existem 4 patamares claros de valores de tensão de cisalhamento, a 1% de deformação é possível verificar o gel #12 no primeiro patamar com  $\tau = 0,13$  Pa, no segundo patamar estão os géis #9, 10 e 11 com tensão aproximada  $\tau = 2,5$  Pa, acima estão os géis #1 e 15 com valores de tensão da ordem de 9,25 Pa e, finalmente, com aproximadamente  $\tau = 21$  Pa estão os géis #5-8 e 14.



**Figura 11** – Tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) versus deformação ( $\gamma$ ) para os 12 géis.

Fonte: Dados do autor.

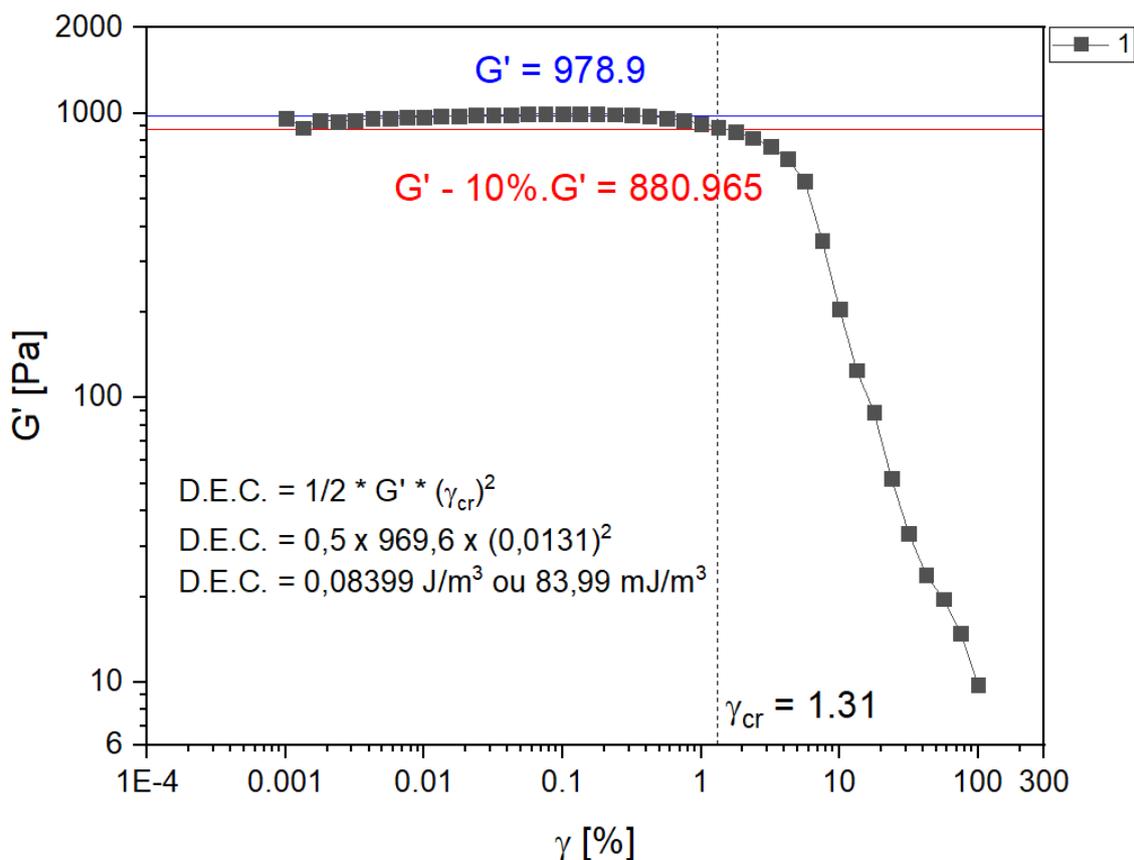
Na Figura 12, é possível comparar os resultados de módulo de armazenamento ( $G'$ ) versus deformação ( $\gamma$ ) em escala logarítmica. Mais uma vez, é possível observar os patamares verificados no gráfico anterior. No regime linear, o gel #12 apresentou valores de módulo de armazenamento  $G' = 14.3$  Pa. Em comparação, o gel feito com a argila #6 apresentou valores de módulo de armazenamento 300x maior quando comparado ao gel #12,  $G' = 4590$  Pa. Os maiores valores de  $G'$  foram observados para os géis preparados com as argilas #5, 6, 7 e 14.



**Figura 12** – Módulo de armazenamento ( $G'$ ) versus deformação ( $\gamma$ ) para os 12 géis.

Fonte: Dados do autor.

A verificação da tensão de escoamento pode ser feita por diversas técnicas ou caminhos. Por exemplo, pela observação da curva de fluxo no ensaio de deformação constante ou pela medição do *overshoot* (sobremedida) de viscosidade em curvas de início de fluxo. Em ensaios oscilatórios, pela observação do chamado ponto de cruzamento dos módulos, quando há uma inversão da preponderância do  $G'$  e  $G''$ . Neste trabalho, a determinação da tensão de escoamento, foi realizada a partir dos resultados dos ensaios oscilatórios pela curva de Módulo Elástico e Deformação. Para cada uma das argilas, por meio da curva de  $G'$  versus  $\gamma$  determinou-se os valores de  $G'$  médio e deformação crítica ( $\gamma_{cr}$ ). Desta maneira, pela equação 7, pode-se calcular os valores de Densidade de Energia Coesiva (D.E.C.) para cada gel tixotrópico. A Figura 13 mostra as etapas de determinação de D.E.C. para o gel #1. O valor de  $G' = 978,9$  Pa foi determinado como a média dos valores de módulo elástico no patamar linear, indicado pela reta azul. A deformação crítica ( $\gamma_{cr} = 1,31\%$ ) foi determinada como a deformação correspondente à uma variação de 10% de  $G'$  ( $G' - 10\%G' = 880,965$  Pa).



**Figura 13** – Determinação de  $G'$  e Módulo de armazenamento ( $G'$ ) versus deformação ( $\gamma$ ) para os 12 géis.

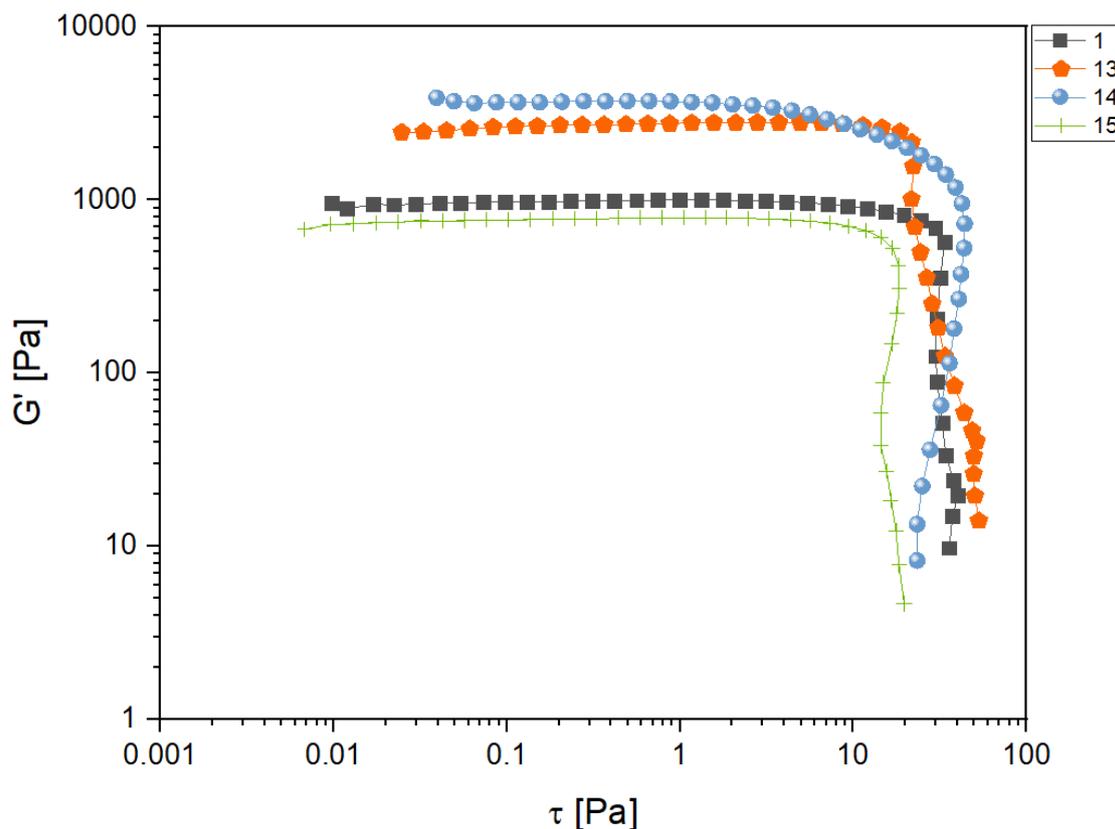
Fonte: Dados do autor.

Esse procedimento foi repetido para todas as argilas e os resultados de densidade de energia coesiva estão demonstrados na Tabela 2. Pode-se verificar que os maiores valores de D.E.C. foram observados para os géis formados a partir das argilas #1, 5 e 6. Enquanto, as argilas 10, 11 e 12 apresentaram os menores valores de D.E.C., o que sugere que estas argilas podem não ser adequadas como aditivo estabilizante, uma vez que maior o valor de D.E.C indica maior estabilidade da suspensão.

**Tabela 2** – Densidade de Energia Coesiva para os géis tixotrópicos.

Argilas N°	<b>G' médio (Pa)</b>	$\gamma_{cr}$ (%)	<b>D.E.C (mJ/m<sup>3</sup>)</b>
1	978,9	1,31	83,99
5	2691,1	0,80	85,26
6	4632,5	0,65	97,86
7	1995,0	0,83	68,72
8	2058,9	0,57	33,45
9	193,4	0,72	5,01
10	132,3	0,59	2,30
11	261,3	0,46	2,76
12	14,3	0,98	0,69
13	2710,0	0,75	76,22
14	3685,5	0,53	50,79
15	767,4	1,47	82,91

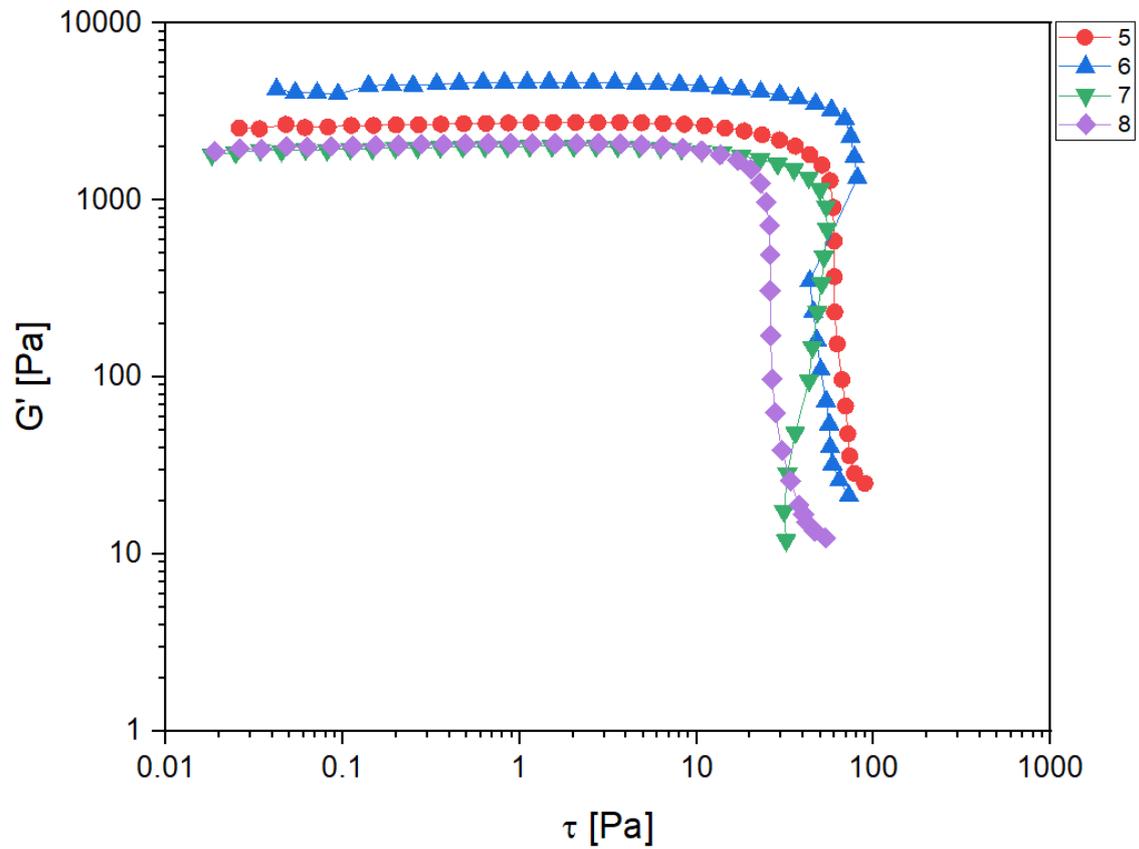
Os géis foram preparados e avaliados quanto a sua reologia, com objetivo de ser um aditivo estabilizante na composição dos fluidos magnetoreológicos e, portanto, retardar os processos de sedimentação e agregação das partículas de ferro. Dessa maneira, a priori, os géis com maior valor de tensão de escoamento ( $\tau_y$ ) e módulo de armazenamento ( $G'$ ) são os melhores candidatos a aditivos dos fluidos MR. A Figura 14 mostra no eixo vertical, em escala logarítmica, o módulo de armazenamento ( $G'$  em Pa) e no eixo horizontal, a tensão de cisalhamento ( $\tau$  em Pa) também em escala logarítmica. O valor médio de módulo de armazenamento foi determinado como o valor médio de  $G'$  na fase linear, onde o módulo de armazenamento é aproximadamente paralelo ao eixo das abscissas. Em materiais com tensão de escoamento, a curva  $G'$  vs  $\tau$  apresenta uma queda brusca do valor de  $G'$ . O valor de tensão referente a este ponto é a chamada tensão de cisalhamento. Dentre os géis mostradas na figura, aquele fabricado a partir da argila #14 mostrou os maiores valores de módulo e tensão de escoamento, conforme mostrado na figura  $G' = 3700$  Pa e  $\tau_y = 42.5$  Pa.



**Figura 14** – Módulo elástico ( $G'$ ) versus tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) para os géis #1, 13, 14 e 15.

Fonte: Dados do autor.

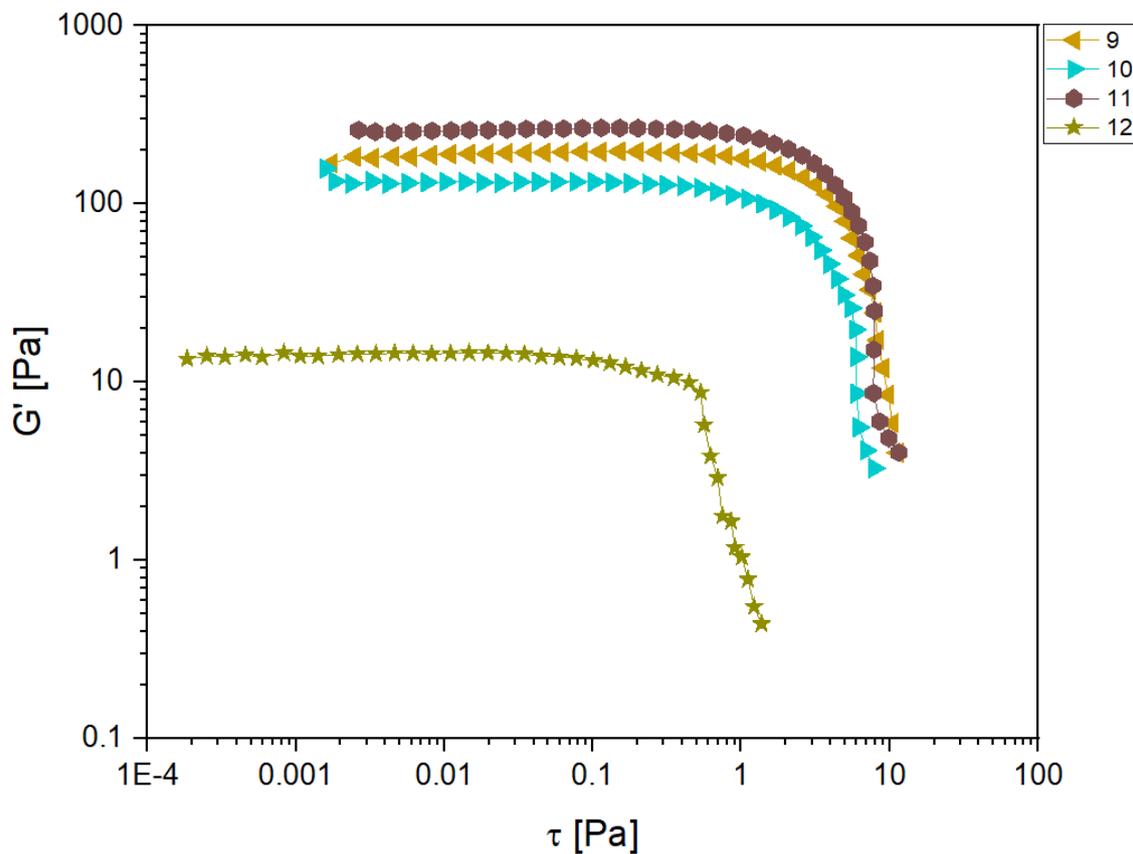
Conforme mostrado na Figura 15, os géis #5-8 apresentaram os maiores valores de  $G'$  e  $\tau$ . Especificamente o gel #6 apresentou valores de módulo de armazenamento e tensão de escoamento iguais a 4650 Pa e 70 Pa para  $G'$  e  $\tau_y$ , respectivamente.



**Figura 15** – Módulo elástico ( $G'$ ) versus tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) para os géis #5, 6, 7 e 8.

Fonte: Dados do autor.

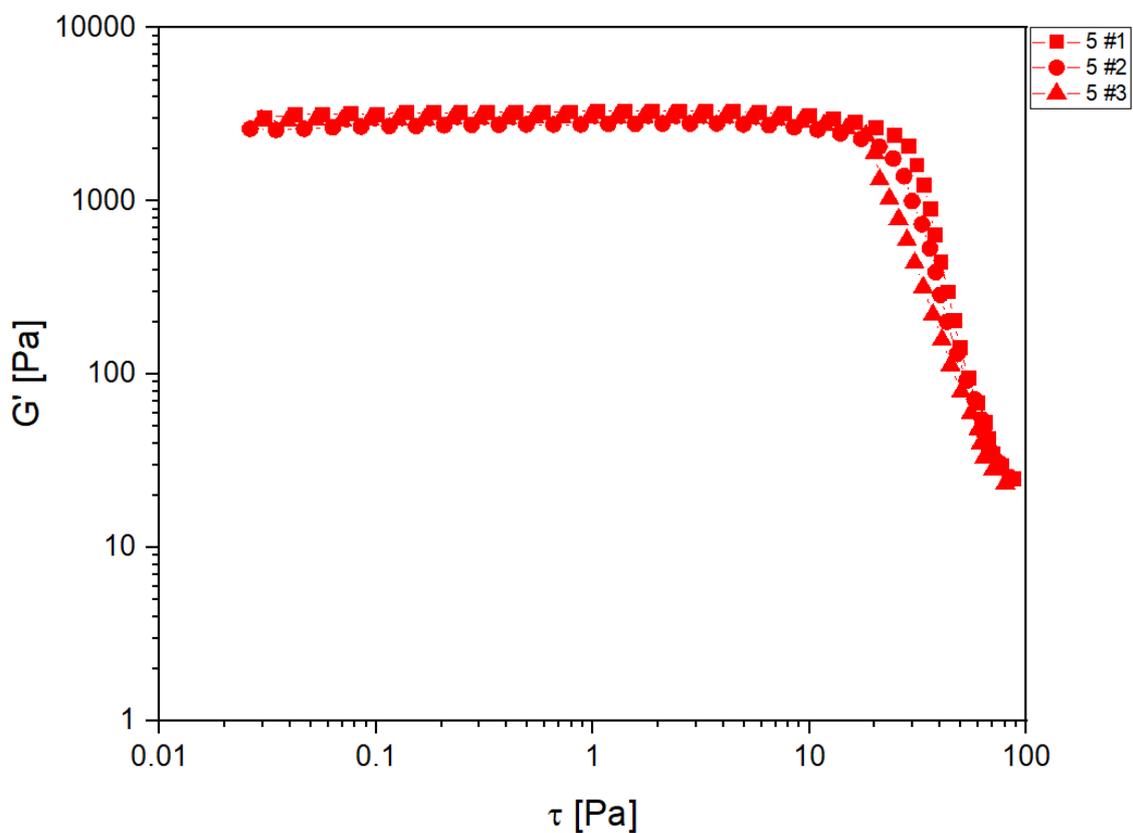
Na Figura 16, é possível observar que os géis resultantes das argilas #9-12, entretanto, apresentaram os menores valores de  $G'$  e  $\tau_y$ . Para os géis #9, 10 e 11 o valor de  $\tau_y$  foi de aproximadamente 5,5 Pa; portanto, apenas 13% da tensão de escoamento verificada para o gel #14. O gel fabricado com a argila #12, apresentou os piores resultados de  $G'$  e  $\tau_y$  dentre todos.



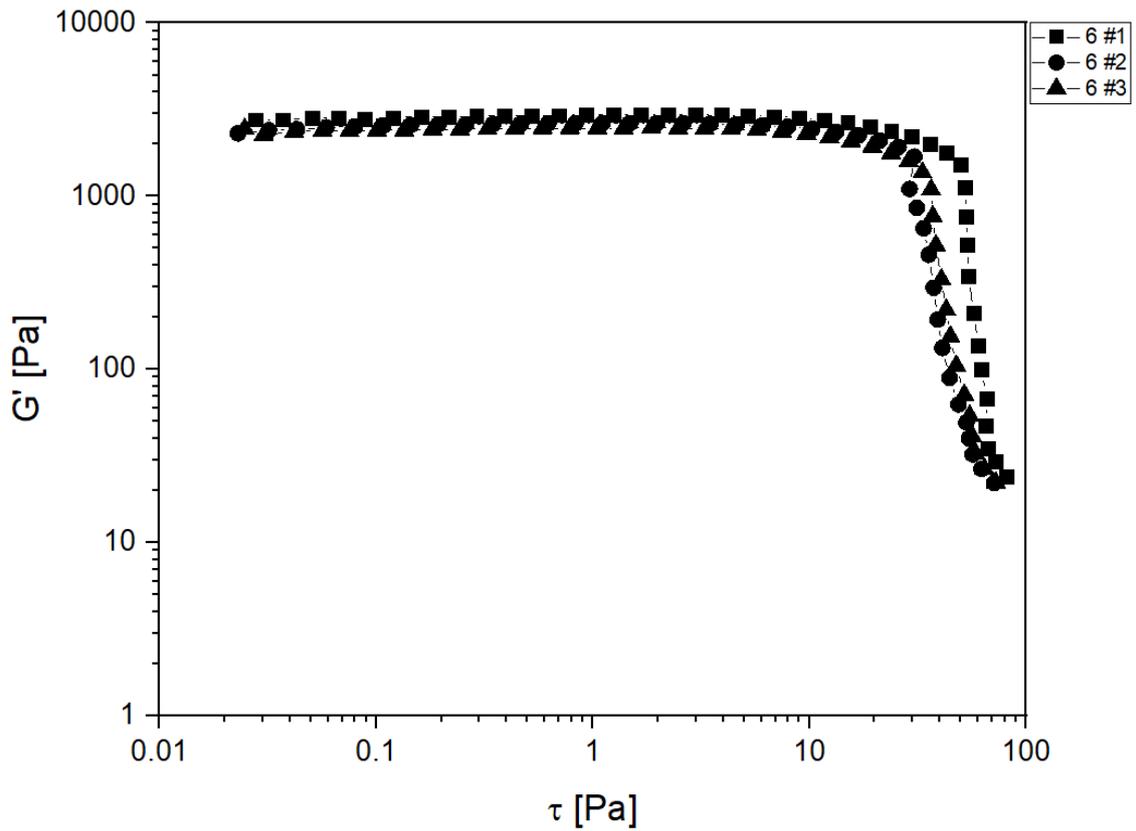
**Figura 16** – Módulo de armazenamento ( $G'$ ) versus tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) para os géis #9, 10, 11 e 12.

Fonte: Dados do autor.

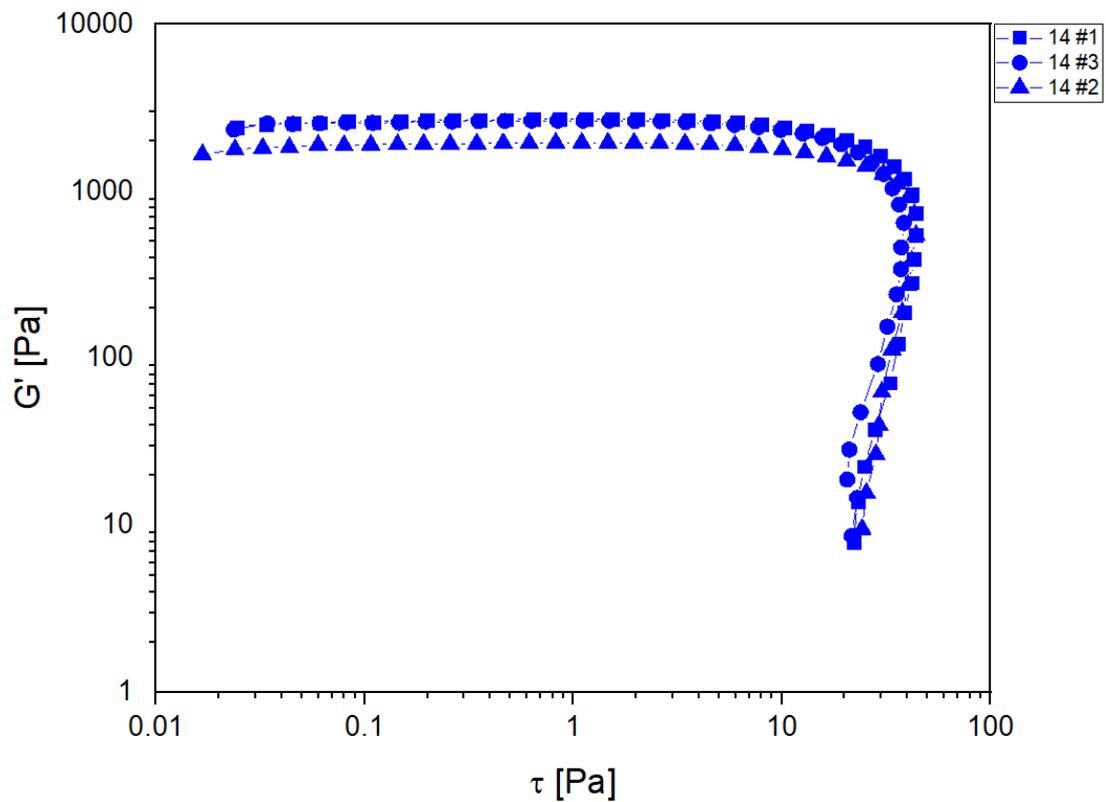
Com base nestes resultados, em ordem de determinar o melhor aditivo para o fluido MR, os testes de varredura de amplitude foram repetidos em rodada tripla para os géis fabricadas a partir das argilas #5, 6 e 14. As Figuras 17 a 19, mostram os resultados desta segunda rodada de testes para cada um dos géis.



**Figura 17** – Módulo de armazenamento ( $G'$ ) versus tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) para o gel #5.  
Fonte: Dados do autor.

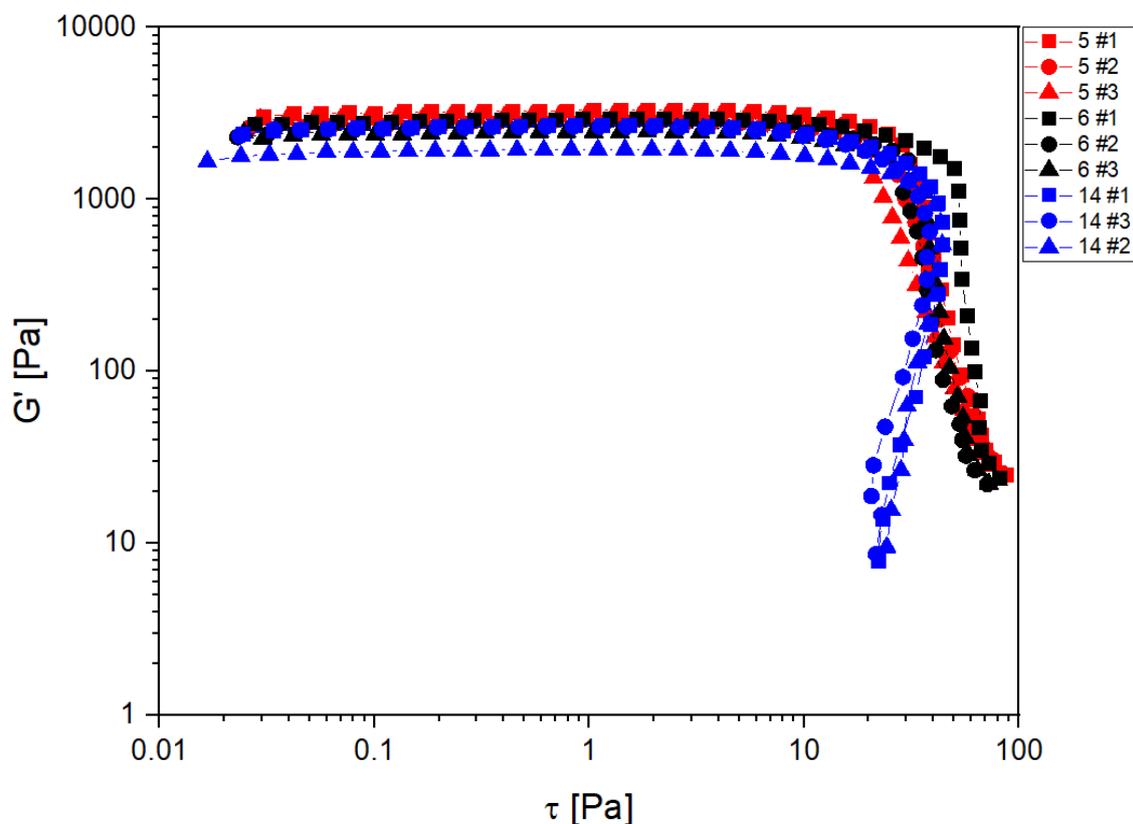


**Figura 18** – Módulo de armazenamento ( $G'$ ) versus tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) para o gel #6.  
Fonte: Dados do autor.



**Figura 19** – Módulo de armazenamento ( $G'$ ) versus tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) para o gel #14.  
Fonte: Dados do autor.

Na Figura 20 é possível fazer uma comparação direta entre os três géis. A Tabela 3 resume os resultados de  $G'$  e  $\tau_y$  médios resultantes destes ensaios.



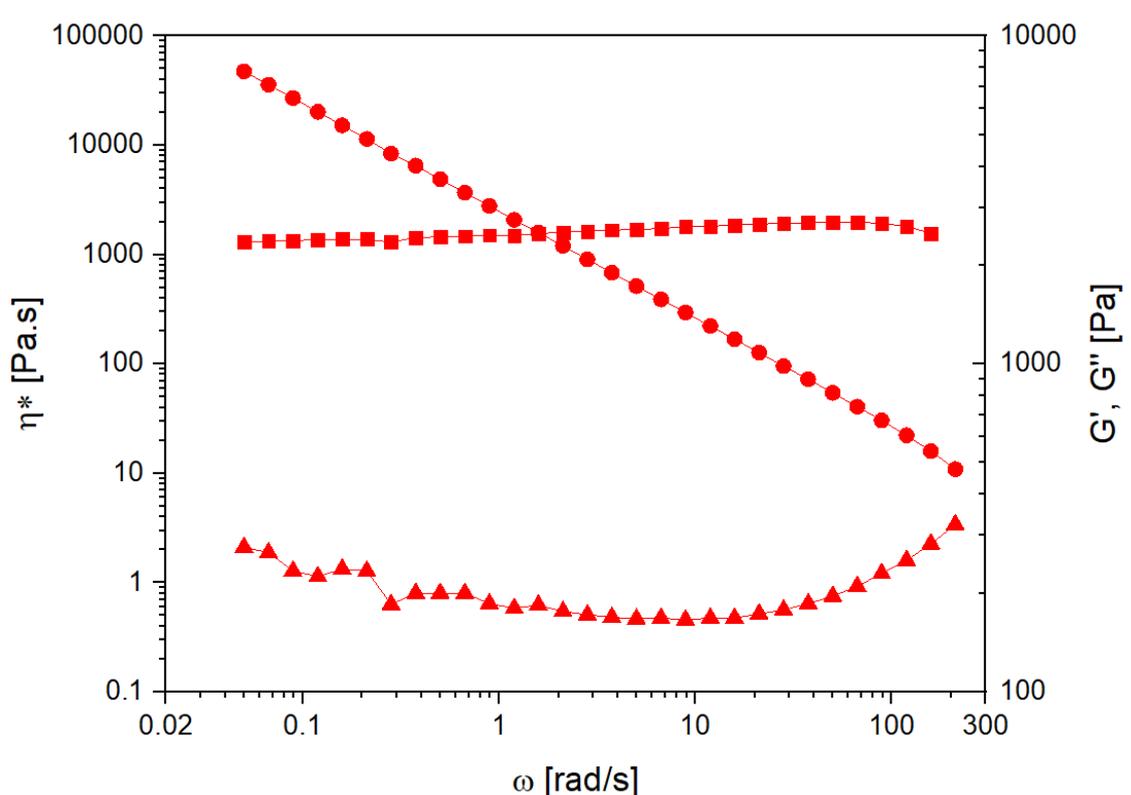
**Figura 20** – Módulo de armazenamento ( $G'$ ) versus tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) para os géis #5, 6 e 14.

Fonte: Dados do autor.

**Tabela 3** – Resultados médios e erros para Tensão de escoamento e Módulo de Armazenamento para os géis fabricados a partir das argilas #5, 6 e 14.

Argila	Valor (Pa)	Rodada			Média	Desvio Padrão
		1	2	3		
#5	$\tau_y$	37,83	33,11	25,83	29,47	$\pm 3,64$
	$G'$	3312,2	2801,0	3053,9	3055,7	$\pm 208,7$
#6	$\tau_y$	53,03	35,58	38,42	42,34	$\pm 7,65$
	$G'$	2958,4	2637,0	2476,0	2690,5	$\pm 200,5$
#14	$\tau_y$	44,14	43,97	38,47	42,19	$\pm 2,63$
	$G'$	2708,9	1950,7	2652,7	2437,4	$\pm 344,9$

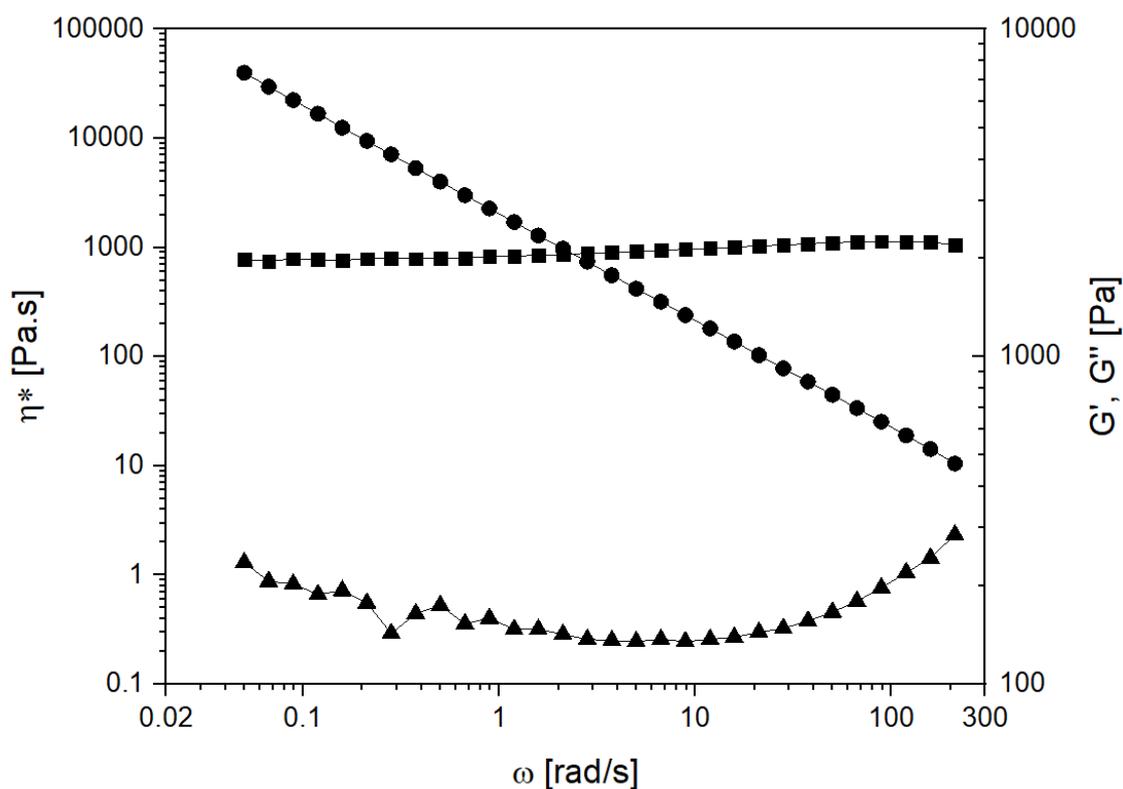
Adicionalmente, foram realizados ensaios de varredura em frequência para os géis fabricadas a partir das argilas #5, 6 e 14. A Figura 21 mostra, em escala logarítmica, no eixo horizontal a frequência ( $\omega$ ), no eixo vertical esquerdo a viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) e no eixo vertical direito os valores de módulo de armazenamento ( $G'$ ) e módulo de perda ( $G''$ ). É possível verificar que a o  $G' > G''$  confirmando o carácter predominantemente elástico do gel fabricado com a argila #5.



**Figura 21** – Resultado de varredura em frequência para o gel fabricado com a argila #5 mostrando: viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) – círculo, módulo de armazenamento ( $G'$ ) – quadrado e o módulo de perda ( $G''$ ) – triângulo.

Fonte: Dados do autor.

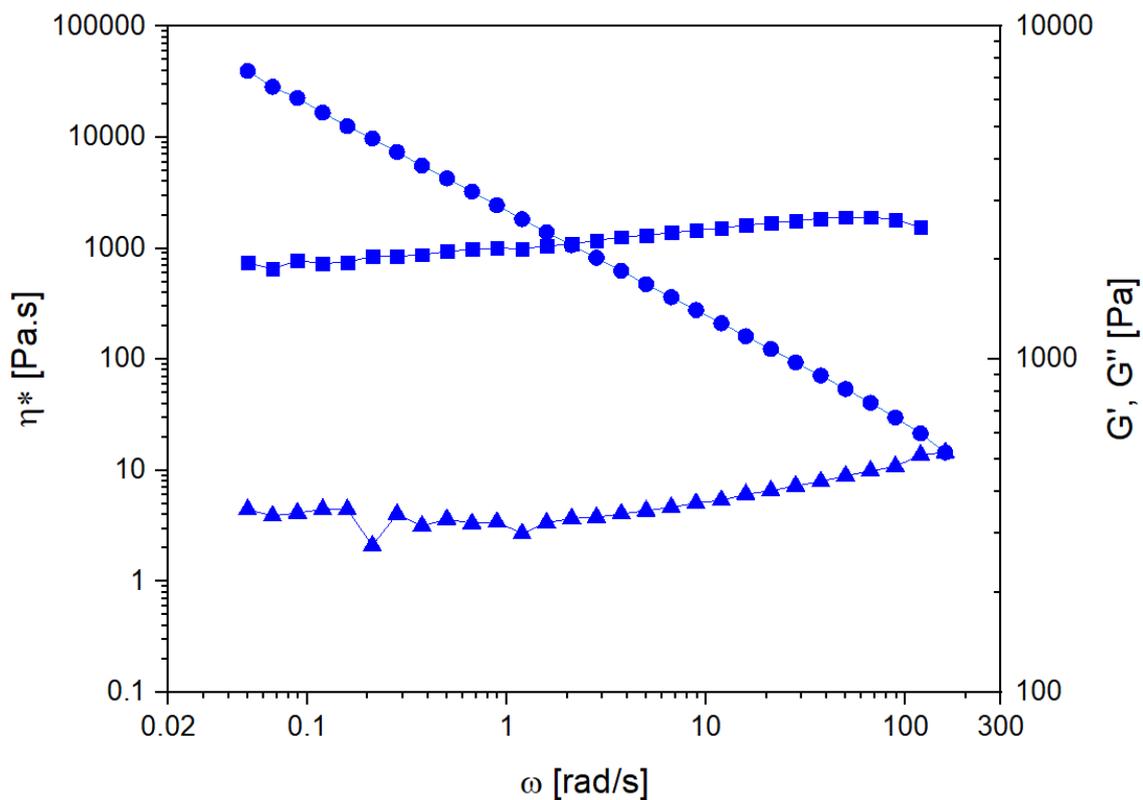
O resultado da varredura em frequência para o gel #6 pode ser verificado na Figura 22. Novamente, os valores de módulo de armazenamento foram superiores ao módulo de perda, resultado esperado diante da análise de um material em gel. Ainda, a efeito do comportamento verificado para o gel #5, o fator de amortecimento ( $\tan \delta$ ) ou seja a razão entre os módulos  $G''$  e  $G'$  para o gel #6, é similar ao observado anteriormente  $\tan \delta = 0,06$ .



**Figura 22** – Resultado de varredura em frequência para o gel fabricado com a argila #6 mostrando: viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) – círculo, módulo de armazenamento ( $G'$ ) – quadrado e o módulo de perda ( $G''$ ) – triângulo.

Fonte: Dados do autor.

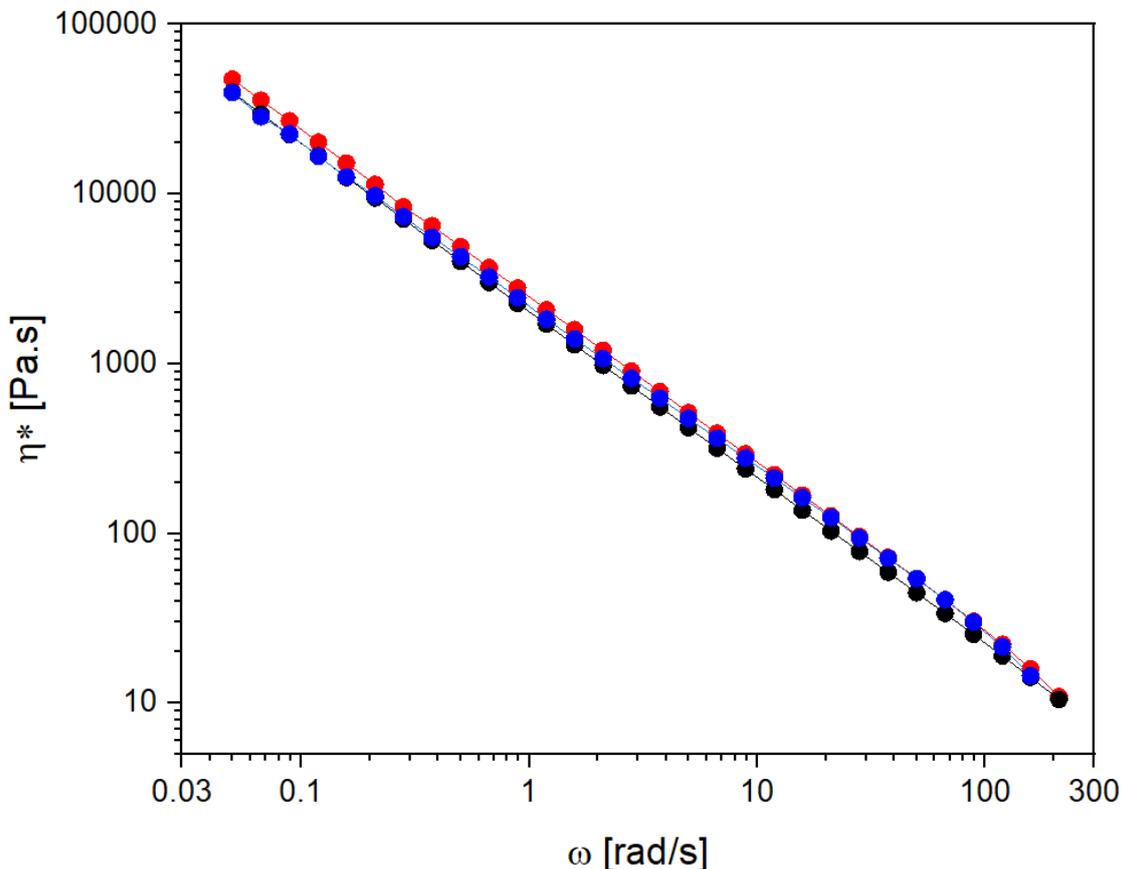
Na Figura 23 é possível observar um comportamento parecido da viscosidade complexa do gel #14 em comparação ao gel fabricado com as argilas #5 e 6. Pode-se observar, também, a predominância do caráter elástico ( $G' > G''$ ). A diferença, porém, entre os módulos de armazenamento e perda para o gel #14 é menor que a observada anteriormente,  $G' \approx 7 G''$  para o gel #14, ou seja, o fator de amortecimento é  $\text{tang. } \delta = 0,06$ .



**Figura 23** – Resultado de varredura em frequência para o gel fabricado com a argila #14 mostrando: viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) – círculo, módulo de armazenamento ( $G'$ ) – quadrado e o módulo de perda ( $G''$ ) – triângulo.

Fonte: Dados do autor.

De maneira geral, pode-se afirmar que o comportamento das argilas #5, 6 e 14 em teste oscilatório de varredura em frequência foi bastante similar. Conforme demonstra a Figura 24, a viscosidade complexa para os três géis tixotrópicos é aproximadamente igual durante toda faixa de frequência.



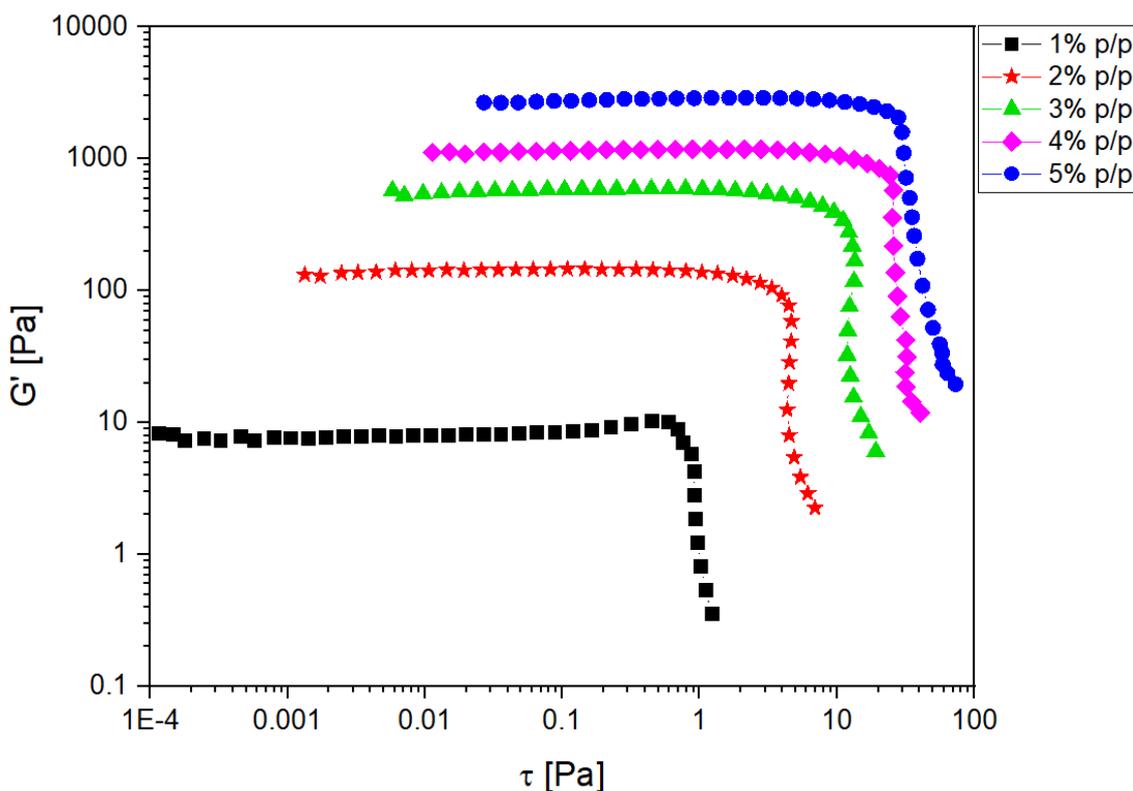
**Figura 24** – Resultado de varredura em frequência mostrando viscosidade complexa ( $\eta^*$ ) para os géis fabricados com as argilas #5 (em vermelho), 6 (em preto) e 14 (em azul).  
Fonte: Dados do autor.

Diante da similaridade do comportamento dos géis nos testes de varredura em frequência, os resultados da varredura em amplitude foram determinantes na escolha da argila a ser usada na formulação dos fluidos magnetoreológicos finais. Conforme destacado na Tabela 3, os maiores valores de tensão de escoamento foram verificados para as argilas #6 e #14 ( $\tau_y = 42$  Pa), cerca de 43% maior que o valor de tensão de escoamento verificado para a argila #5 (29,5 Pa).

Analisando os valores de módulo de armazenamento entre os géis #6 e #14, o gel fabricado a partir da argila organomodificada #6 foi escolhido para fabricar o gel tixotrópico aditivo dos fluidos MR uma vez que apresentou os maiores valores médios de

$G'$ . Adicionalmente, conforme anteriormente mostrado na Tabela 2, o gel #6 (97,86 J/m<sup>3</sup>) apresentou valor de D.E.C. quase 2 vezes maior que para o gel #14 (50,79 mJ/m<sup>3</sup>).

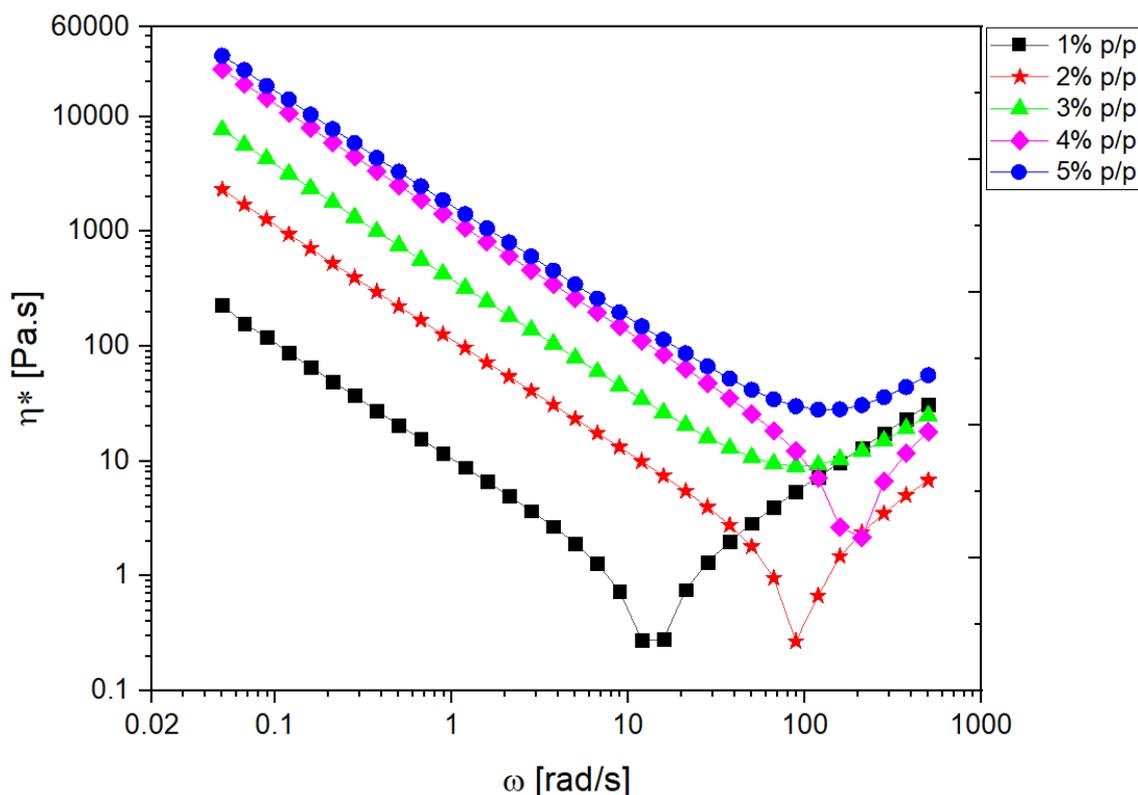
Conforme explicado anteriormente, foi planejado fabricar fluidos magnetoreológicos com limitação de fase sólida (argila+partículas) em 51% vol/vol. Quanto maior o percentual de partículas de ferro, maior o efeito magnetoreológico sob campo. Por esta razão, foi verificado o efeito de menores concentrações de argila nas propriedades do gel tixotrópico. A Figura 25 abaixo, demonstra a existência de uma correlação direta entre o percentual em peso de argila nas propriedades do gel tixotrópico. De fato, conforme comparação entre as curvas em preto e azul, a diminuição de 5x da concentração de argila (de 5% para 1% p/p) significou uma redução de 30 vezes do valor da tensão de escoamento. A diminuição de apenas 20% da concentração de argila (de 5% para 4% p/p) resultou na diminuição de 40% do valor de  $G'$  (de 2900 Pa para 1180 Pa), conforme comparação entre as curvas azul e rosa abaixo.



**Figura 25** – Módulo de armazenamento ( $G'$ ) versus tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) para o gel #6 variando-se a concentração em peso da argila entre 1-5%.

Fonte: Dados do autor.

A Figura 26, mostra a influência do percentual de argila adicionado à composição do gel na viscosidade complexa medida em ensaio de varredura em frequência (VF). Conforme pode-se verificar, o comportamento geral da viscosidade é parecido em todos os casos, mas o aumento de percentual de argila adicionado desloca a curva de  $\eta^* \times \tau$  para a direita e para cima; indicando que a formulação com 5% p/p de argila apresenta melhores resultados sob a perspectiva de um aditivo estabilizante.



**Figura 26**– Viscosidade complexa versus Tensão de Cisalhamento obtida em ensaio de varredura em frequência para géis produzidos com a argila #6, variando-se o percentual em peso de 1-5%. Fonte: Dados do autor.

Dessa forma, para fabricação dos fluidos magnetoreológicos foi escolhida o gel tixotrópico sintetizado a partir da argila organomodificada #6, com concentração em peso de 5% da argila.

## 5.2. Fluidos Magnetoreológicos

A Tabela 4 a seguir mostra a composição de cada um dos 7 fluidos magnetoreológicos. De acordo com a literatura, há uma grande influência da composição (massa de cada componente) nas propriedades do fluido MR; por esta razão, a pesagem

foi feita com extremo cuidado para garantir que todos os fluidos finais obtidos atenderiam as restrições planejadas:

- Massa do ativador igual a 40% da massa da argila;
- Massa do dispersante igual a 0,8% da massa do ferro HS;
- No fluido final, percentual em peso do ferro HS aproximadamente de 90%;
- No fluido final, percentual em volume da argila de 1%;
- No fluido final, percentual em volume dos sólidos (argila + ferro) igual a 51%;
- No fluido final, percentual em volume dos líquidos (óleo + dispersante + ativador) igual a 49%.

**Tabela 4** – Composição dos fluidos magnetoreológicos fabricados com 7 dispersantes (A-G)

Fluido MR	A	B	C	D	E	F	G	peso	vol.
	Massa (g)							%	%
Óleo	5,007	5,011	5,014	4,988	5,000	5,001	5,358	9,8	45,3
Ferro	45,154	45,151	45,150	45,158	45,151	45,152	45,150	88,8	50,0
Dispersante	0,361	0,365	0,365	0,365	0,369	0,368	0,363	0,7	3,1
Argila	0,238	0,240	0,239	0,237	0,239	0,238	0,238	0,5	1,0
Ativador	0,095	0,098	0,094	0,095	0,097	0,096	0,096	0,2	0,6

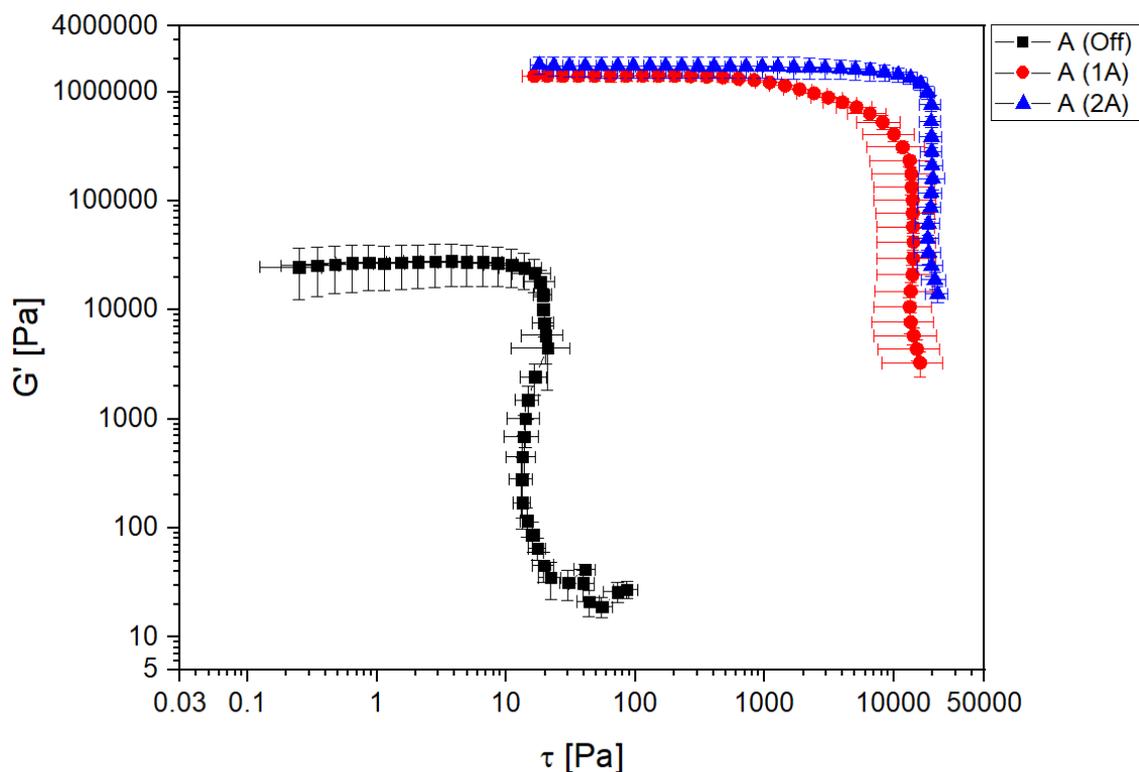
Foi observado que a melhor maneira de se garantir a uniformidade do fluido era preparar conforme os passos descritos na seção 4.2.2 ao invés de, por exemplo, primeiro fazer um pré-gel tixotrópico para, posteriormente, misturá-lo ao fluido. Ao final da preparação dos fluidos, após a adição da argila #6 e do ativador polar, todos os fluidos (A-G) formaram um material consistente, indicando que o cisalhamento no Turrax levou a gelificação da argila no interior da mistura. Então, os fluidos foram levados para varredura de amplitude no reômetro em diferentes condições:

1. sem corrente (I) e, portanto, sem densidade de campo (B);
2. corrente  $I = 1A$  (aplicada) que resultou em  $B \approx 185$  mT (medido);
3. corrente  $I = 2A$  (aplicado) que resultou em  $B \approx 385$  mT (medido);

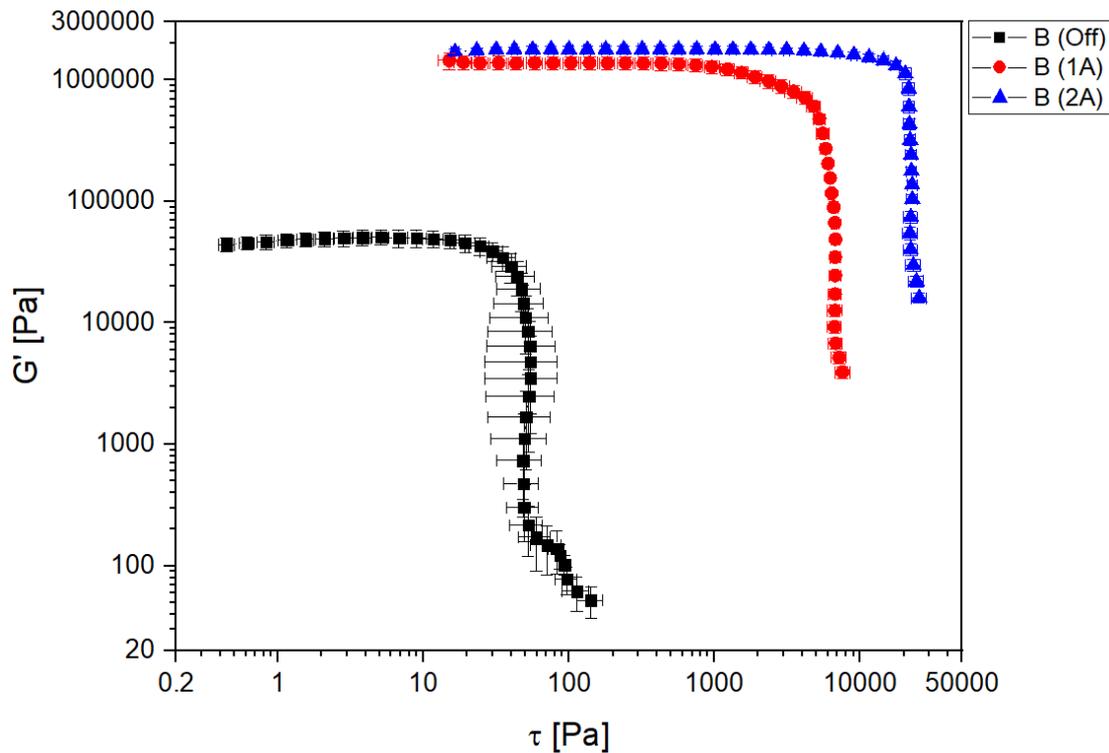
Portanto, para cada um dos fluidos e condições (corrente igual a 0 A, 1 A e 2 A), foram realizados 3 ensaios de VA. As curvas e erros resultantes para cada fluidos estão mostradas nas Figuras 27 a 33 seguintes. Conforme esperado, a aplicação do campo

magnético resulta em mudança brusca das propriedades reológicas de todos os fluidos. De fato, acontece um salto de aproximadamente duas ordens de grandeza para o módulo de armazenamento ao aplicar quando sob corrente de 1A (ou  $B = 185\text{mT}$ ). Ainda, quanto maior o campo aplicado mais definida fica a curva  $G'$  vs.  $\tau$  e mais proeminente o patamar de comportamento linear e o ponto de definição da tensão de escoamento.

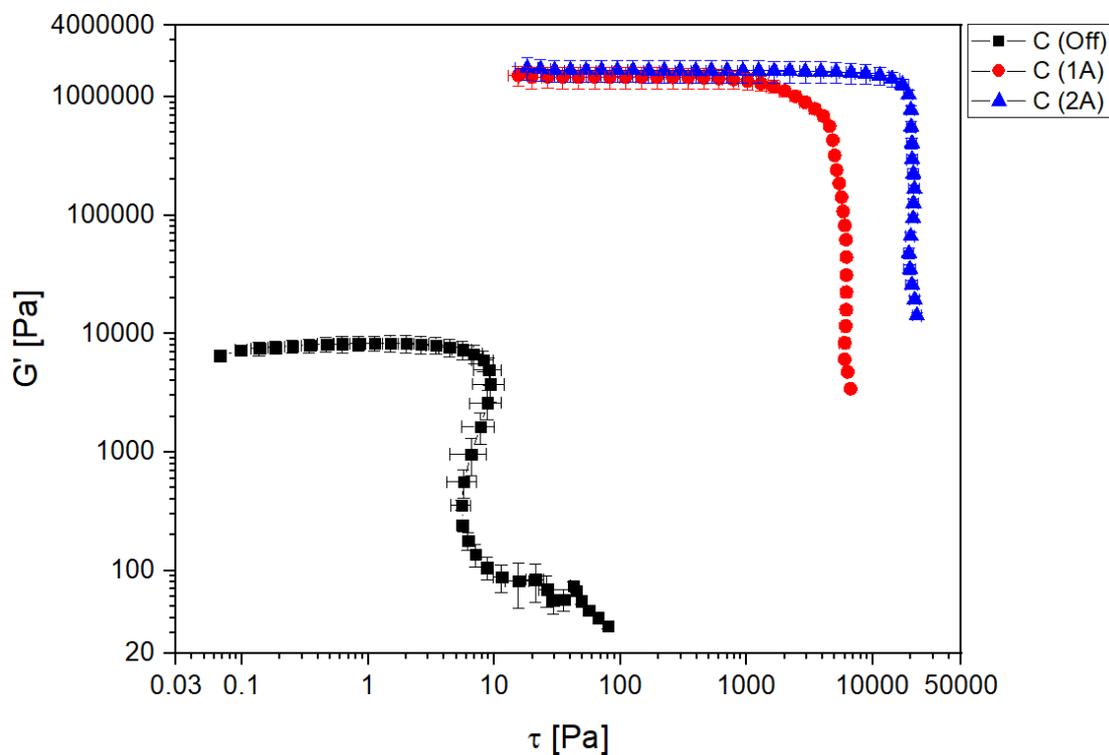
Na Figura 27 é possível verificar uma diferença da influência da intensidade do campo nos resultados de  $G'$  e  $\tau$ . Este comportamento acontece para todos os fluidos, mas é especialmente visível para o fluido D. Existe um aumento de  $G'$  do estado não ativado para o estado ativado 1 ( $I = 1\text{ A}$ ) de  $5400\text{ Pa}$  para  $1420000\text{ Pa}$ , respectivamente. Entretanto, a partir deste patamar, aumentar o campo não significa um aumento de  $G'$ . De fato, para campo  $B = 385\text{ mT}$  ( $I = 2\text{ A}$ ), o valor de  $G'$  é de aproximadamente igual a  $1430000\text{ Pa}$ . Para a tensão de escoamento, entretanto, existe uma diferença significativa entre os 3 estados (ativado,  $B = 185\text{ mT}$  e  $B = 385\text{ mT}$ ), igual a  $3\text{ Pa}$  ( $I = 0\text{ A}$ ),  $4100$  ( $I = 1\text{ A}$ ) e  $34400\text{ Pa}$  ( $I = 2\text{ A}$ ).



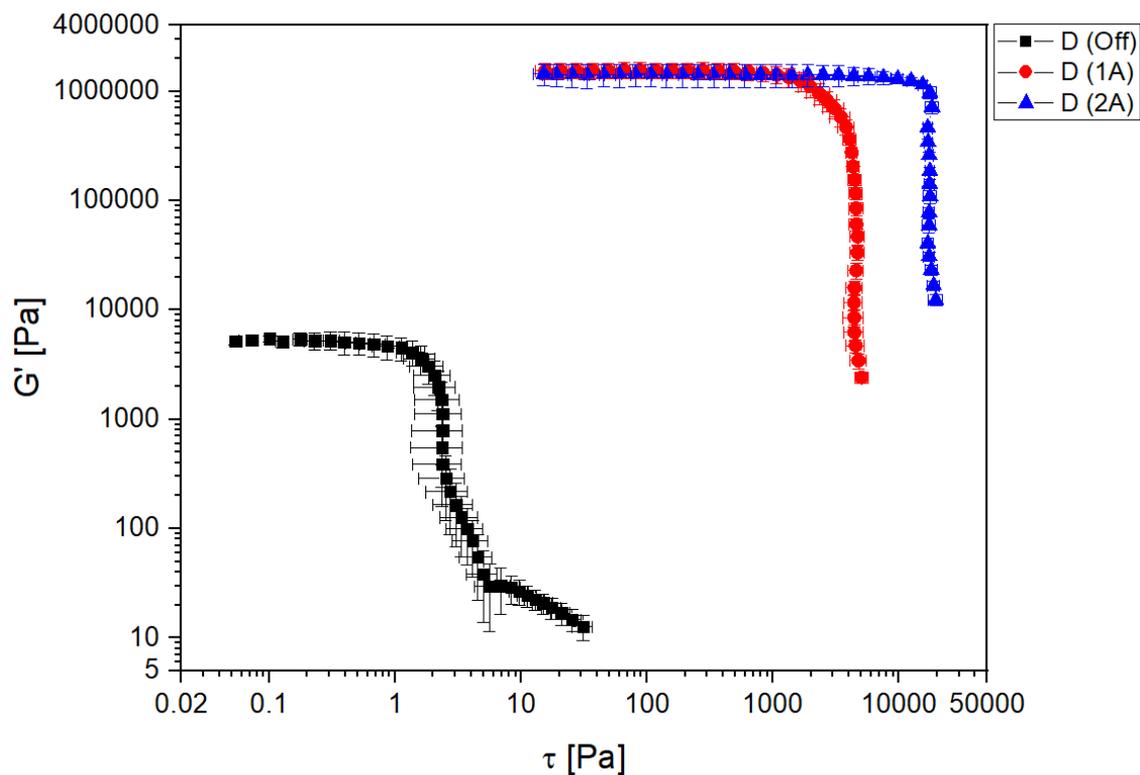
**Figura 27** – Módulo de armazenamento ( $G'$ ) versus Tensão ( $\tau$ ) para o fluido MR A: em preto a curva sem campo; em vermelho, a curva com  $B = 185\text{ mT}$ ; em azul a curva com  $B = 395\text{ mT}$ .  
Fonte: Dados do autor.



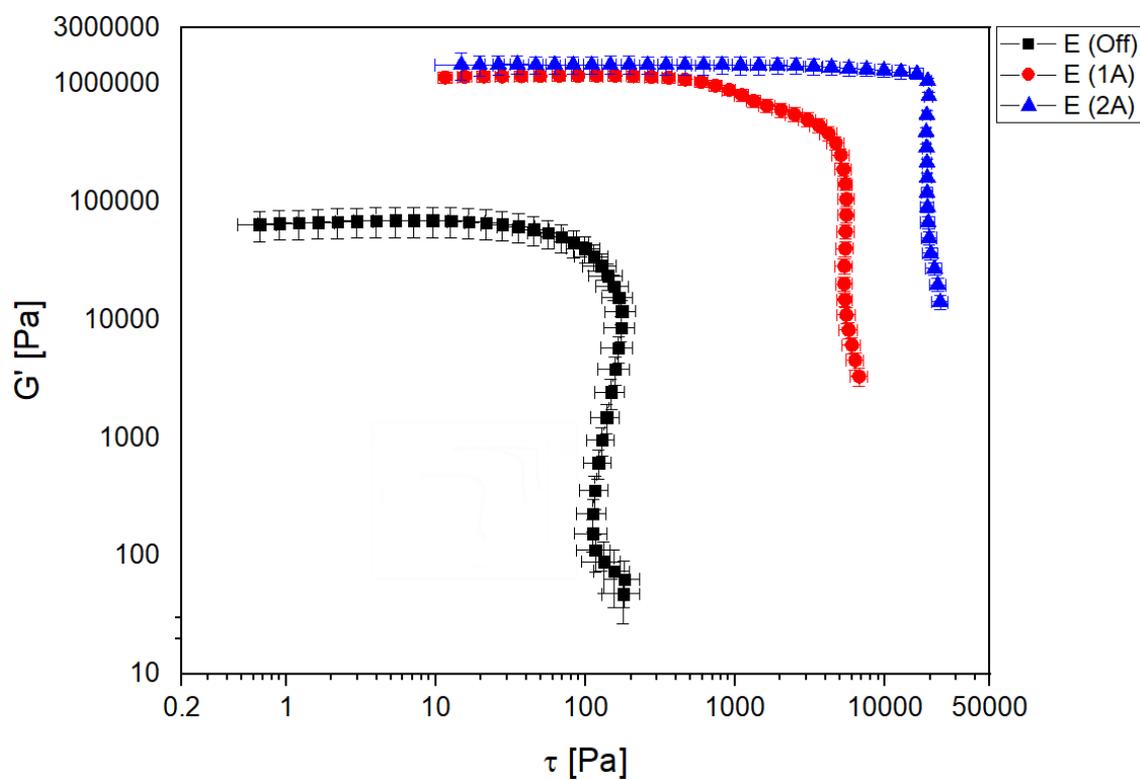
**Figura 28** – Módulo de armazenamento ( $G'$ ) versus Tensão ( $\tau$ ) para o fluido MR B: em preto a curva sem campo; em vermelho, a curva com  $B = 185$  mT; em azul a curva com  $B = 395$  mT.  
Fonte: Dados do autor.



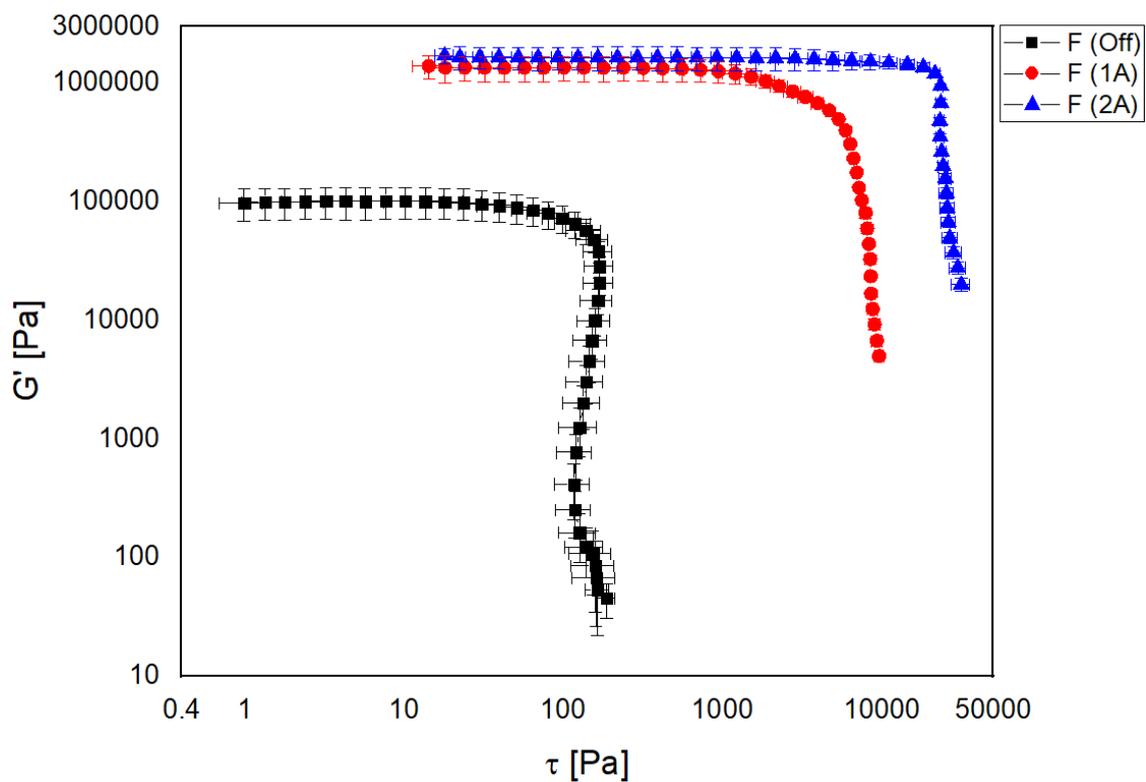
**Figura 29** – Módulo de armazenamento ( $G'$ ) versus Tensão ( $\tau$ ) para o fluido MR C: em preto a curva sem campo; em vermelho, a curva com  $B = 185$  mT; em azul a curva com  $B = 395$  mT.  
Fonte: Dados do autor.



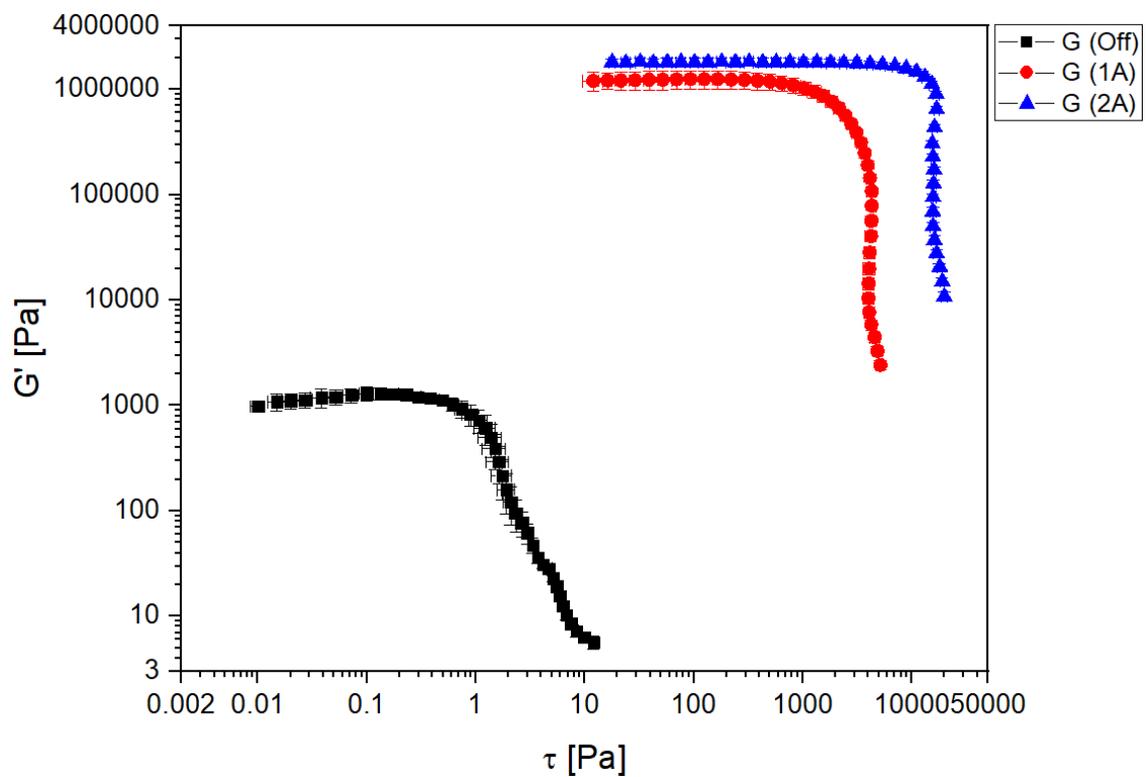
**Figura 30** – Módulo de armazenamento ( $G'$ ) versus Tensão ( $\tau$ ) para o fluido MR D: em preto a curva sem campo; em vermelho, a curva com  $B = 185$  mT; em azul a curva com  $B = 395$  mT. Fonte: Dados do autor.



**Figura 31** – Módulo de armazenamento ( $G'$ ) versus Tensão ( $\tau$ ) para o fluido MR E: em preto a curva sem campo; em vermelho, a curva com  $B = 185$  mT; em azul a curva com  $B = 395$  mT. Fonte: Dados do autor.

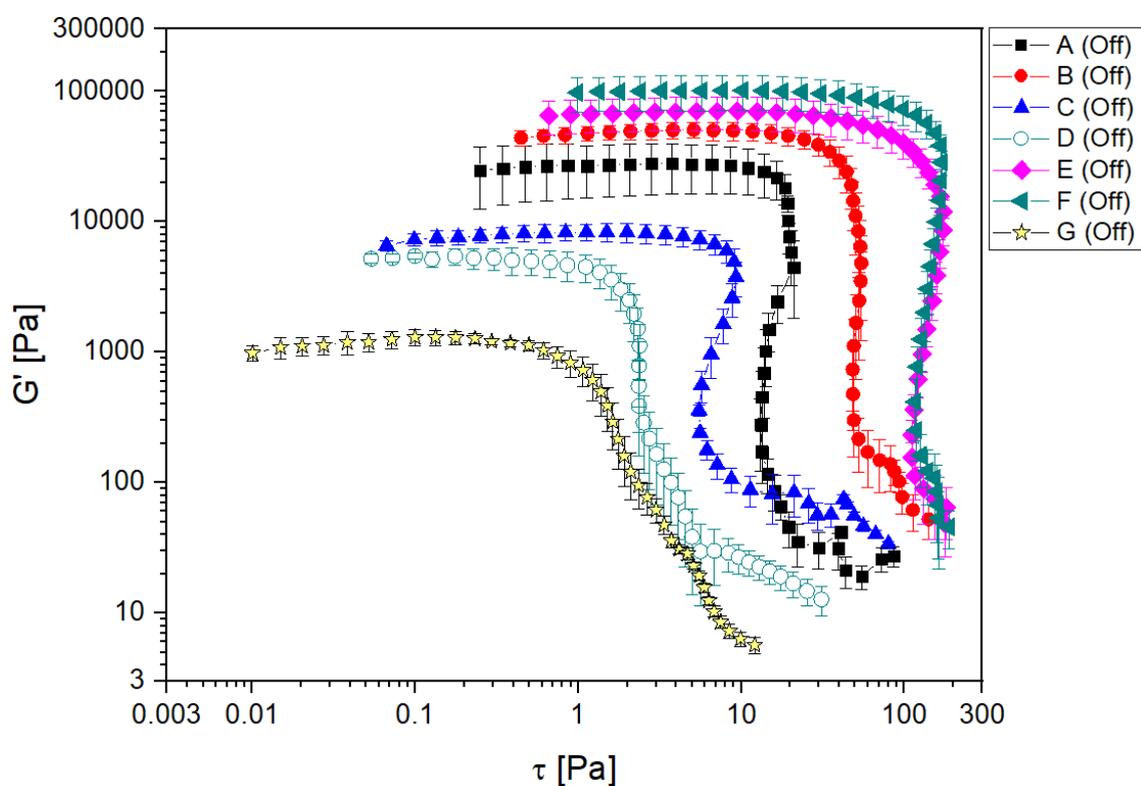


**Figura 32** – Módulo de armazenamento ( $G'$ ) versus Tensão ( $\tau$ ) para o fluido MR F: em preto a curva sem campo; em vermelho, a curva com  $B = 185$  mT; em azul a curva com  $B = 395$  mT.  
Fonte: Dados do autor.



**Figura 33** – Módulo de armazenamento ( $G'$ ) versus Tensão ( $\tau$ ) para o fluido MR G: em preto a curva sem campo; em vermelho, a curva com  $B = 185$  mT; em azul a curva com  $B = 395$  mT.  
Fonte: Dados do autor.

Por meio da Figura 34 é possível comparar diretamente os 7 fluidos quanto aos resultados de  $G'$  e  $\tau$  sem campo. O fluido G apresentou módulo de armazenamento e tensão de escoamento cerca de 2 ordens de grandeza (100x) menor que para o fluido F. Os fluidos E e F apresentaram valores de  $\tau_y$  próximos de aproximadamente 160 Pa, ao passo que o valor de  $G'$  para estes dois fluidos apresentou uma considerável diferença, 70400 Pa e 101600 Pa, para os fluidos E e F respectivamente. De maneira geral, sem campo existe um comportamento específico de cada fluido relacionado. Uma vez que a argila, o ferro HS e o óleo utilizados, bem como a quantidade de cada componente, foram os mesmos para todos os fluidos, esta diferença está associada à influência do dispersante no material.

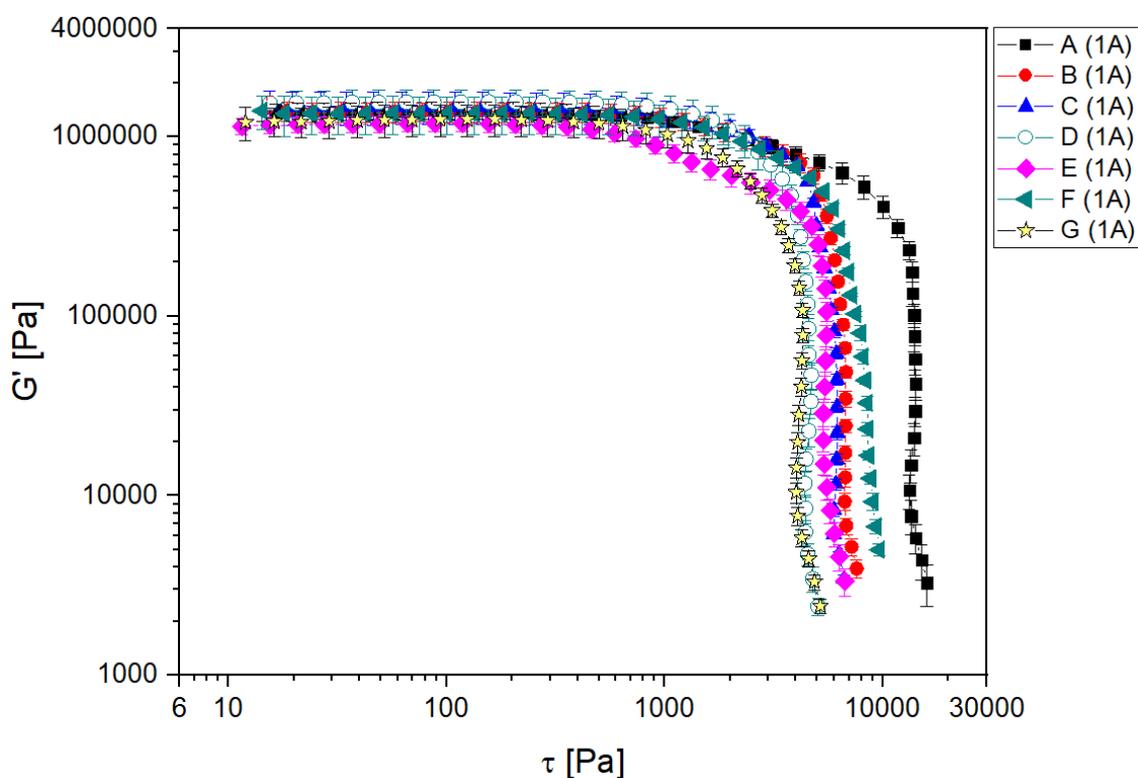


**Figura 34** – Módulo de armazenamento ( $G'$ ) versus Tensão ( $\tau$ ) para os 7 fluidos MR (A-G) sem aplicação de campo magnético, portanto, estado desativado ou *off*.

Fonte: Dados do autor.

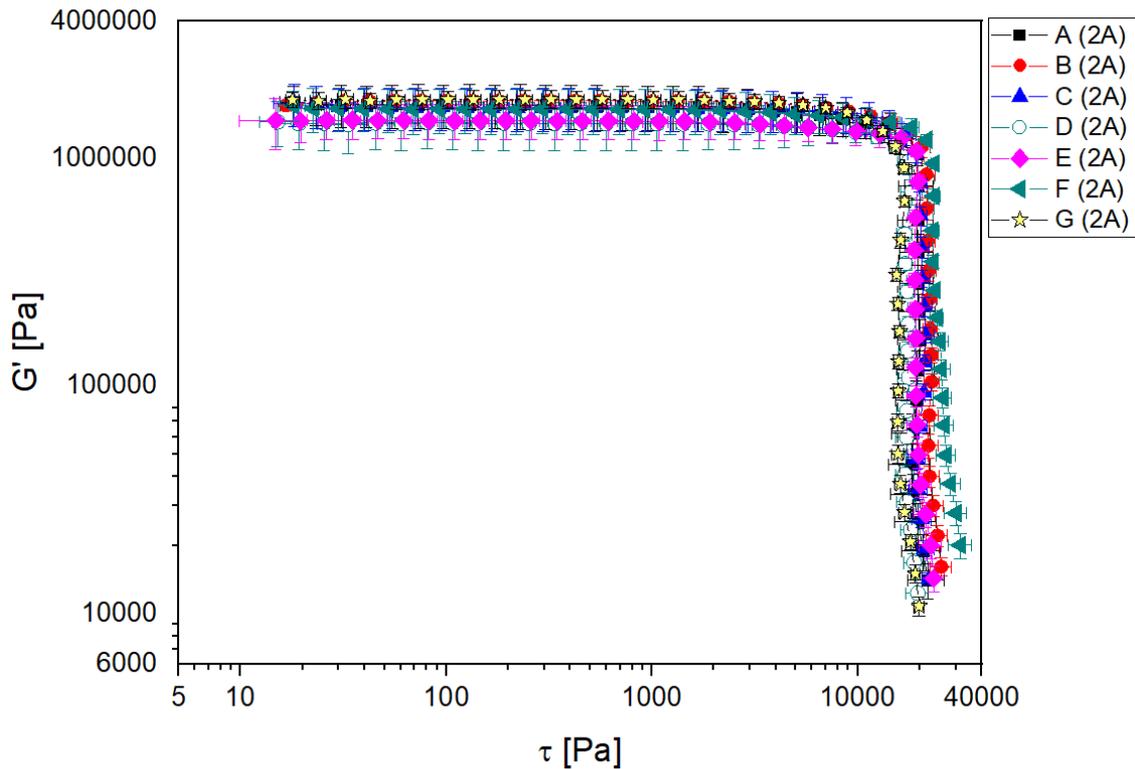
Uma vez que é aplicado campo magnético na amostra de fluido, a influência das interações químicas entre os componentes da suspensão, é largamente superada pelo efeito do campo magnético nas partículas de ferro HS. A rápida reorganização das partículas em cadeias no sentido das linhas de campo, muda as propriedades do fluido MR e fazem aumentar bruscamente os valores de  $G'$  e  $\tau$  em comparação ao estado não ativado.

Uma vez que a influência do campo ocorre apenas nas partículas de ferro HS e a quantidade percentual em peso destas partículas é aproximadamente igual para os 7 fluidos deste estudo, quanto maior o campo aplicado mais próximo deveria se tornar o comportamento das curvas, independentemente do dispersante utilizado. De fato, conforme ilustram as Figuras 35 e 36, a aplicação de um campo magnético nas amostras de fluido, resultam em curvas de comportamento parecido para todos os fluidos, verifica-se altos valores de  $G'$  e  $\tau$  em comparação ao estado inativado; um patamar de linearidade maior e definido; menor diferença entre os valores máximos de  $G'$  e  $\tau$  entre fluidos diferentes; além de uma inflexão bem demarcada na curva  $G'$  e  $\tau$ , indicando com clareza a presença de valor da tensão de escoamento de cada fluido.



**Figura 35** – Módulo de armazenamento ( $G'$ ) versus Tensão ( $\tau$ ) para os 7 fluidos MR (A-G) com aplicação de  $B = 185$  mT ( $I = 1$  A).

Fonte: Dados do autor.



**Figura 36** – Módulo de armazenamento ( $G'$ ) versus Tensão ( $\tau$ ) para os 7 fluidos MR (A-G) com aplicação de  $B = 385$  mT ( $I = 2$  A).

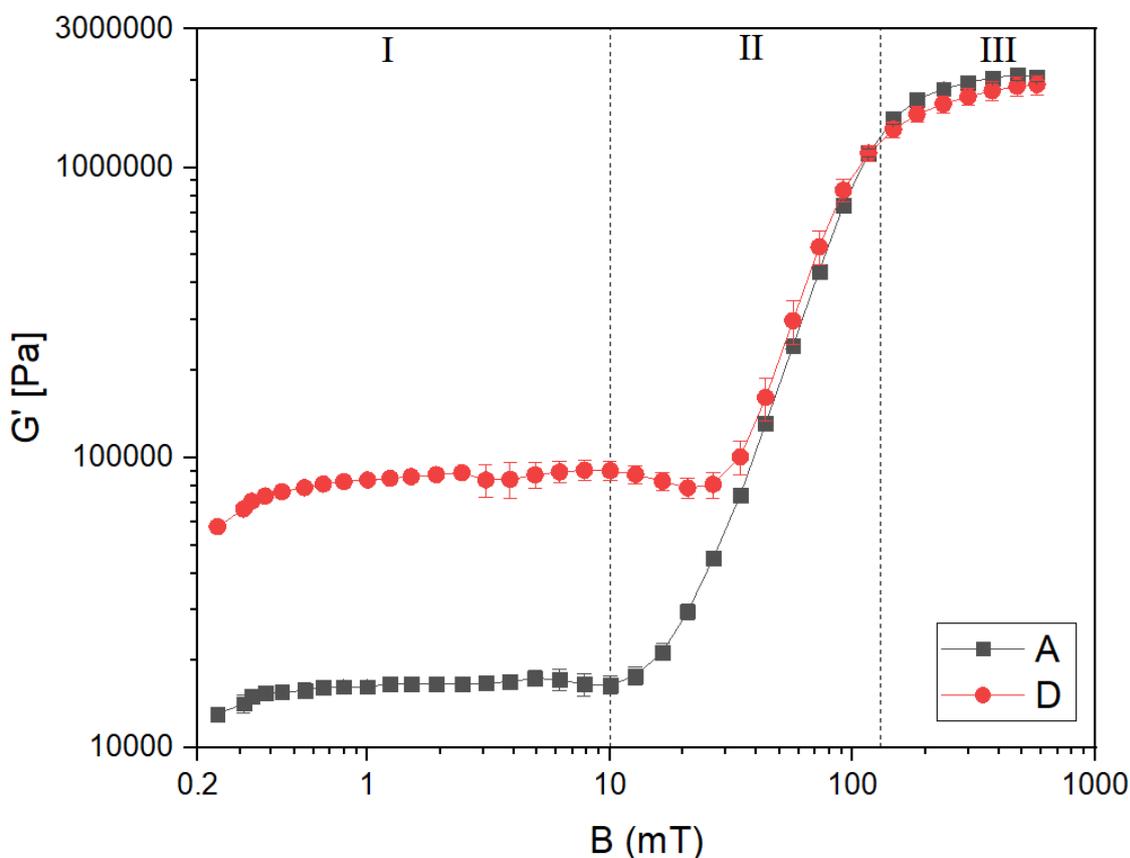
Fonte: Dados do autor.

Essa similaridade do comportamento dos fluidos, quando foi aplicada uma corrente de 2 A e, conseqüentemente, medida a intensidade de campo magnético  $B \approx 385$  mT, está relacionada a aproximação do estado de saturação magnética das partículas de ferro. Uma vez atingido o patamar de saturação, um aumento de campo magnético já não resulta em mudança considerável das propriedades reológicas do fluido MR. Este efeito pode ser visualizado nos resultados do ensaio de varredura magnética (*Mag Sweep*).

A Figura 37 destaca os resultados de *Mag Sweep* realizados para os fluidos fabricados com os dispersantes A e D. No eixo horizontal, estão os valores de intensidade de campo magnético (B) medidos com o Gaussímetro. No eixo vertical, os valores de módulo de armazenamento ( $G'$ ) em Pascal.

Para valores pequenos de  $B < 10$  mT, região inicial I, observou-se uma diferença considerável entre as medidas de módulo de armazenamento dos fluidos A e D,  $G' = 16600$  Pa e  $G' = 86600$  Pa respectivamente. Quando a intensidade de campo magnético ultrapassou 11 mT, os valores de  $G'$  para ambos os fluidos começaram a aumentar de forma intensa. Nesta região (II), pequenos aumentos no campo resultaram em grande elevação do valor de módulo elástico. Os valores de  $G'$  para os fluidos A e D se aproximaram cada vez mais com o aumento progressivo do campo magnético.

Entretanto, conforme indicado na fase III, uma vez que a intensidade de campo ultrapassou 300 mT, os valores de módulo de armazenamento para os fluidos A e D estabilizaram em aproximadamente 1840000 Pa, quando foi atingido o patamar de saturação magnética.



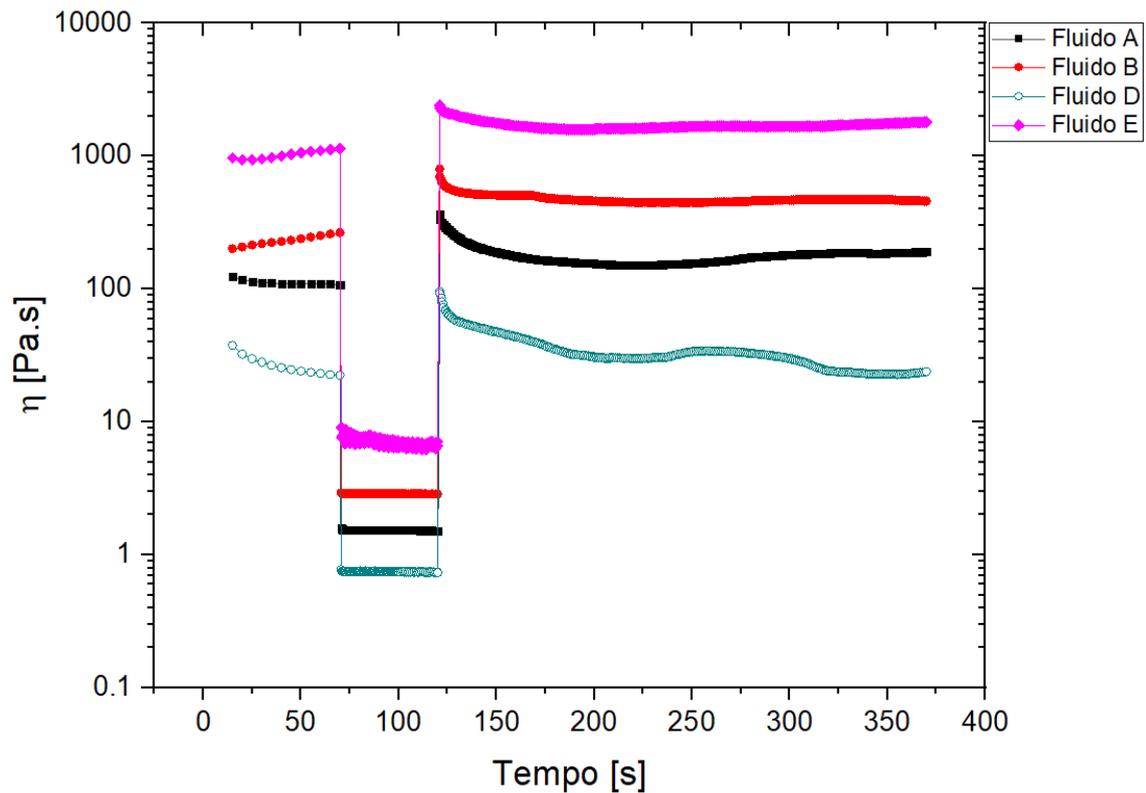
**Figura 37** – Ensaio de *Mag Sweep* para os fluidos A (preto) e D (vermelho).  
Fonte: Dados do autor.

Para a maioria das aplicações de fluidos MR, o objetivo é um fluido que sem campo apresente baixa viscosidade e, portanto, escoe com facilidade diminuindo a perda de energia por apresentar menor atrito viscoso oferecido. Na presença de campo magnético, espera-se que a viscosidade aumente abruptamente para que as propriedades de tensão de cisalhamento e módulo de armazenamento sejam tais que o fluido suporte os esforços mecânicos. A Tabela 5 mostra uma comparação entre os valores de  $G'$  na fase linear dos 7 fluidos sem campo e com campo magnético aplicado ( $B = 385$  mT). Conforme pode ser observado, o fluido G apresentou um aumento de mais de 1300 vezes do valor do módulo elástico; enquanto, este aumento foi de apenas 16 vezes para o fluido F. Uma análise dos dados apresentados até o momento, indica que o dispersante G apresenta uma vantagem quanto aos resultados com e sem campo magnético, em comparação aos outros 6 dispersantes utilizados.

**Tabela 5** – Comparação entre os valores de  $G'$  para os 7 fluidos frente à variação da intensidade de campo magnético aplicada.

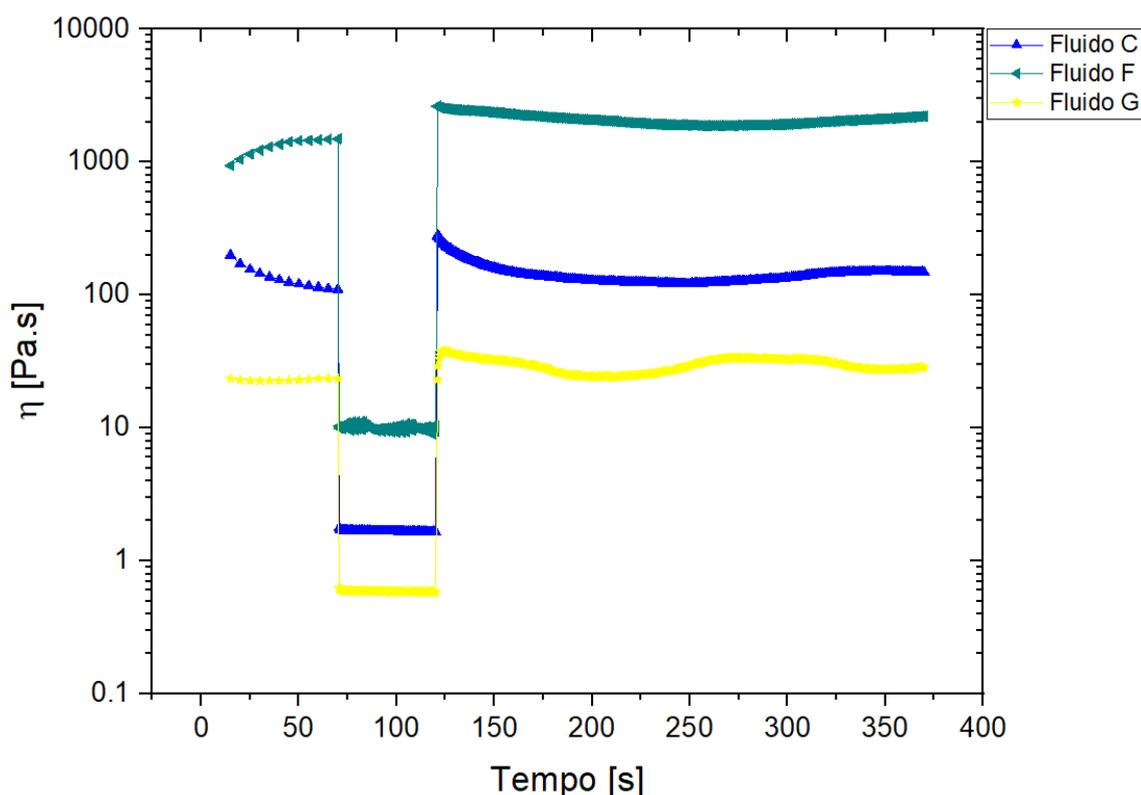
<i>Fluido</i>	<b>Módulo de Armazenamento <math>G'</math> (1000 x Pa)</b>						
	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>
I = 0 A B = 0 mT	27,0	50,4	8,2	5,2	70,4	100,9	1,3
I = 2 A B = 385 mT	1820	1780	1670	1430	1460	1650	1800
$\frac{G'(2A)}{G'(0 A)}$ (x)	67	35	204	275	21	16	1385

A Figura 38 mostra os resultados do ensaio de Tixotropia de 3 intervalos para os fluidos A, B, D e E. No eixo vertical, em escala logarítmica, estão os valores de viscosidade ( $\eta$ ) em Pa.s. No eixo horizontal, em escala linear, está representada a passagem do tempo em segundos. É possível observar que os 4 fluidos apresentaram comportamento parecido; ou seja, foi observada uma queda acentuada da viscosidade no intervalo de deformação brusca e uma rápida recuperação após retirada do cisalhamento.



**Figura 38** – Curva de Tixotropia para os fluidos A, B, D e E.  
Fonte: Dados do autor.

A Figura 39 mostra o resultado de Tixotropia dos fluidos restantes C, F e G. Verificou-se também a existência de uma pequena recuperação para os três fluidos. Os resultados de recuperação, ou seja, comparação da viscosidade entre o terceiro e o primeiro intervalo de teste, estão resumidos na Tabela 6, sendo  $\eta_1$  o valor da viscosidade ao final do intervalo 1 e  $\eta_3$  a viscosidade média calculada no intervalo 3, entre o tempo 150-250 segundos.



**Figura 39** – Curva de Tixotropia para os fluidos C, F e E.  
Fonte: Dados do autor.

**Tabela 6** – Resumo do teste de tixotropia a 3 intervalos, mostrando o resultado de recuperação.

Fluidos	A	B	C	D	E	F	G
$\eta_1$ (Pa.s)	109,0	259,0	112,0	22,7	1120,0	1480,0	23,5
$\eta_3$ (Pa.s)	160,4	468,7	132,5	34,5	1633,1	2084,7	26,9
$100\% \cdot \frac{\eta_3}{\eta_1}$	147,6	181,2	118,3	152,0	145,8	140,9	114,5

Os resultados dos testes de tixotropia a três intervalos mostraram que todos os fluidos MR deste estudo, em menor ou maior grau, tem um comportamento tixotrópico. Sendo importante ressaltar, entretanto, que os altos valores de recuperação observados

sugerem que outros fatores podem estar envolvidos na variação da viscosidade no último de intervalo do teste. Isto pode ser resultado da complexidade dos fluidos ou até mesmo da ocorrência de algum fenômeno extra de não linearidade viscoelástica durante o intervalo de cisalhamento intenso. De qualquer maneira, para efeito de comparação da influência dos dispersantes, ressaltando que as formulações mantiveram a mesma natureza e quantidade de argila, óleo base e as partículas de ferro utilizados, o resultado de tixotropia permite comparar os fluidos entre si. Sendo assim, a recuperação da viscosidade foi menor para o fluido G (114,5%) e maior para o fluido B (181,2%).

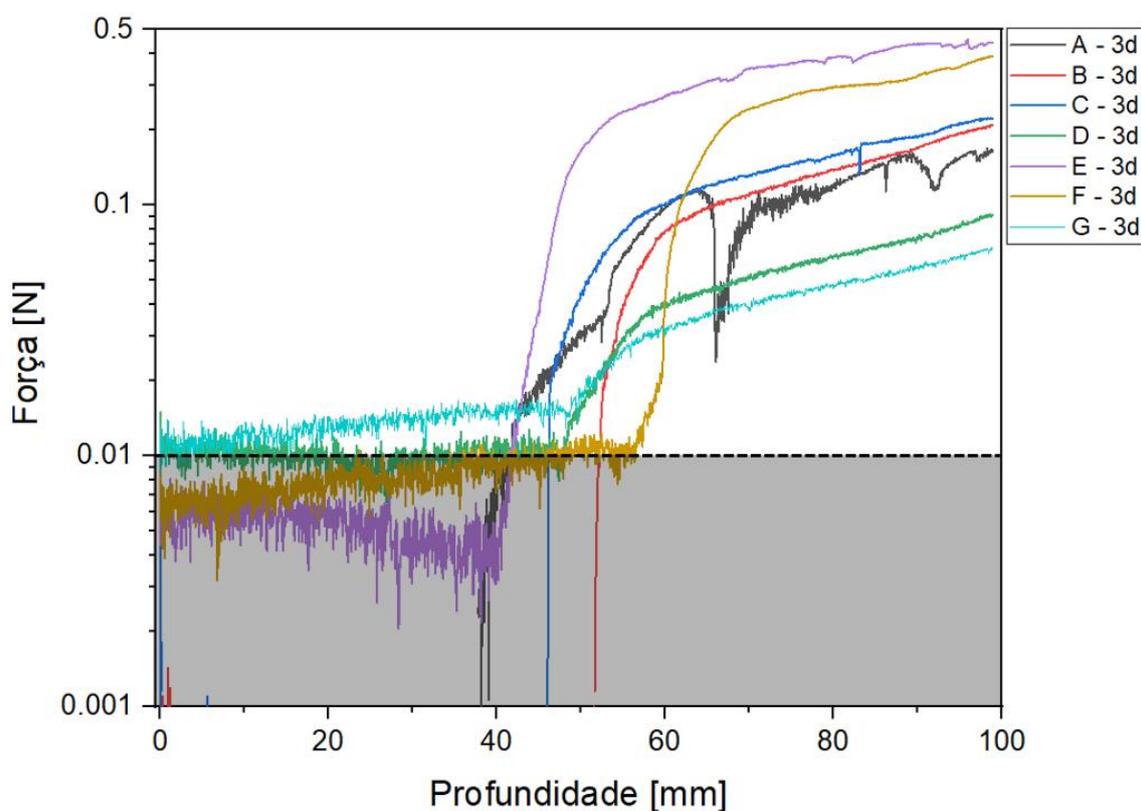
Para o teste de redispersibilidade, parte do volume de cada fluido preparado foi reservado e acondicionado em tubos de ensaio conforme foto da Figura 40. Após 3 dias da preparação dos fluidos, realizou-se a primeira rodada de testes de redispersibilidade. Esse teste foi repetido após 1 semana, 1 mês e 1 ano contando da formulação dos fluidos MR.



**Figura 40** – Foto das amostras dos fluidos A-G utilizadas nos testes de redispersibilidade.

Fonte: Dados do autor.

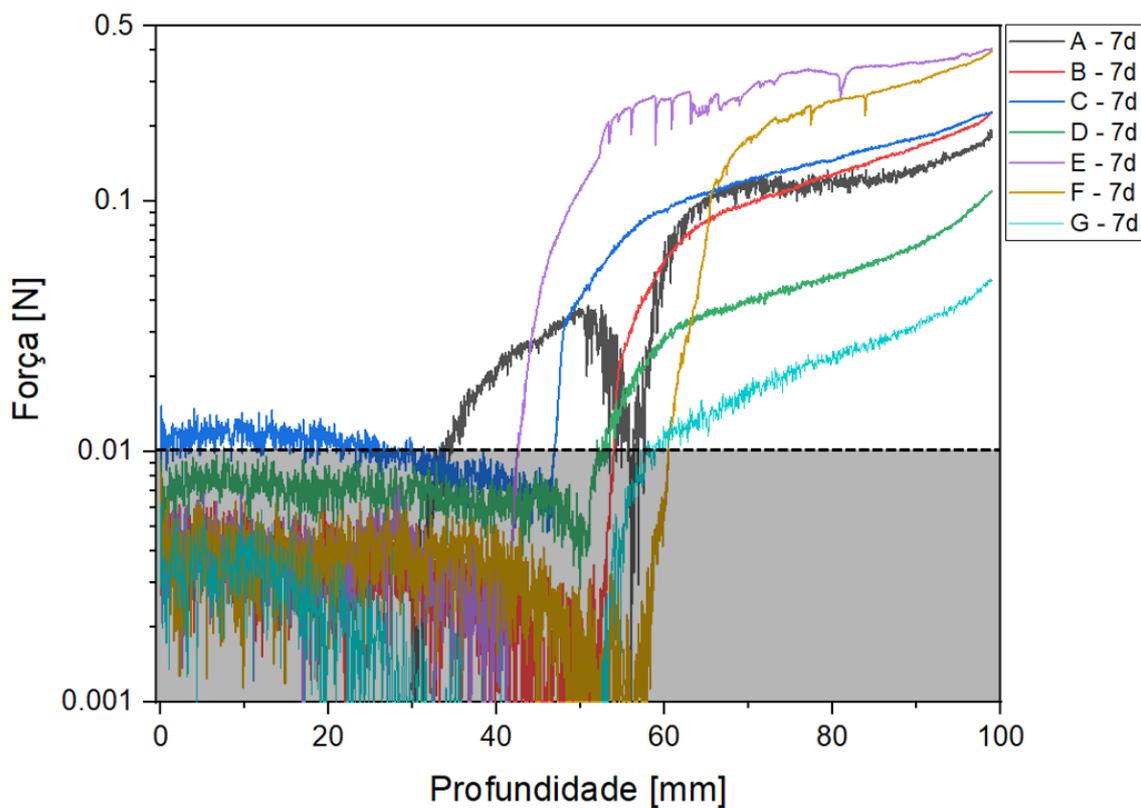
A Figura 41 apresenta o resultado do teste de redispersibilidade para os 7 fluidos após 3 dias de preparação. No eixo das ordenadas está, em escala logarítmica, a força normal (N) medida pelo reômetro durante a descida e penetração da ferramenta no material. No eixo das abscissas, em escala linear, está representado a profundidade de penetração em milímetros. Durante a descida da ferramenta, devido à grande sensibilidade do reômetro, antes mesmo da haste entrar em contato com o material (no ar) e na fase inicial de contato com o sobrenadante (óleo), são detectados ruídos na medição da força normal. A curva de redispersibilidade (3 dias) mostra que os maiores valores de força foram verificados para os fluidos E e F, enquanto os menores valores de força medidos foram para os fluidos D e G.



**Figura 41** – Curvas de redispersibilidade para os 7 fluidos (A-G) após 3 dias de preparação.

Fonte: Dados do autor.

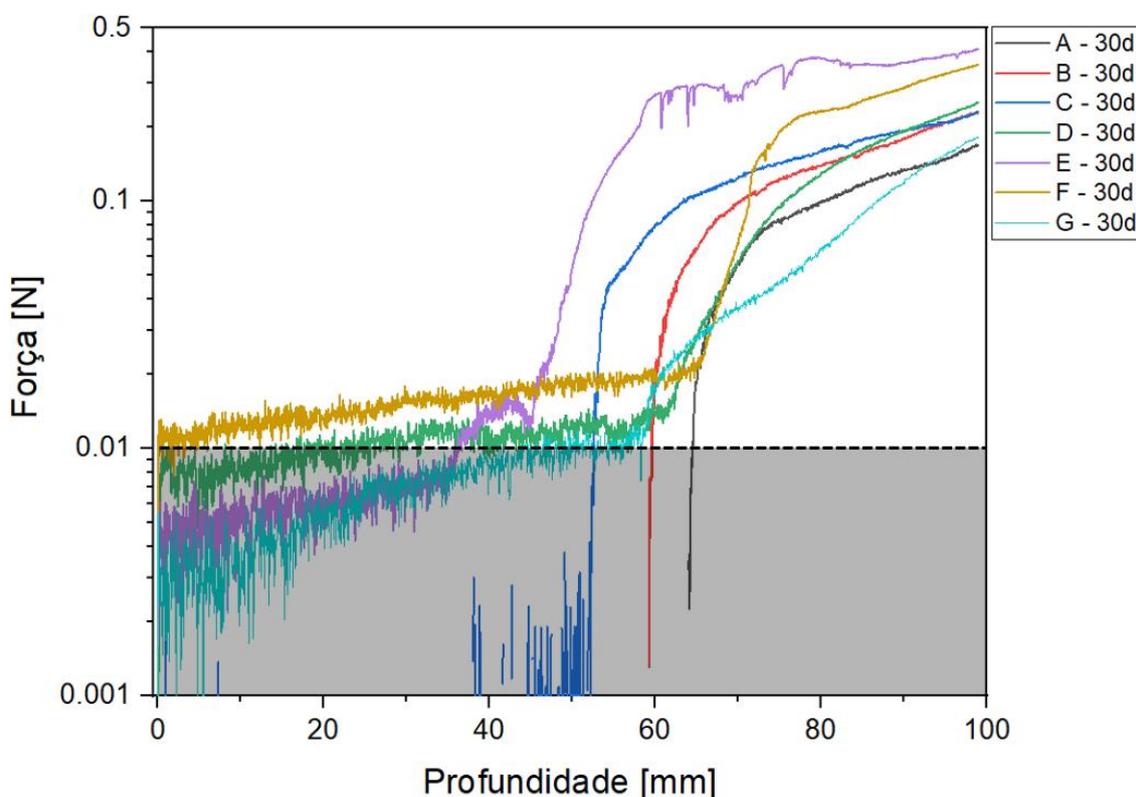
Após uma semana de preparação das amostras, não foi observado alteração significativa do comportamento da curva de redispersibilidade das amostras conforme Figura 42. Assim como na curva de 3 dias, as maiores forças foram verificadas respectivamente para os fluidos magnetoreológicos E, F, C, B A, D e G.



**Figura 42** – Curvas de redispersibilidade para os 7 fluidos (A-G) após 7 dias de preparação.

Fonte: Dados do autor.

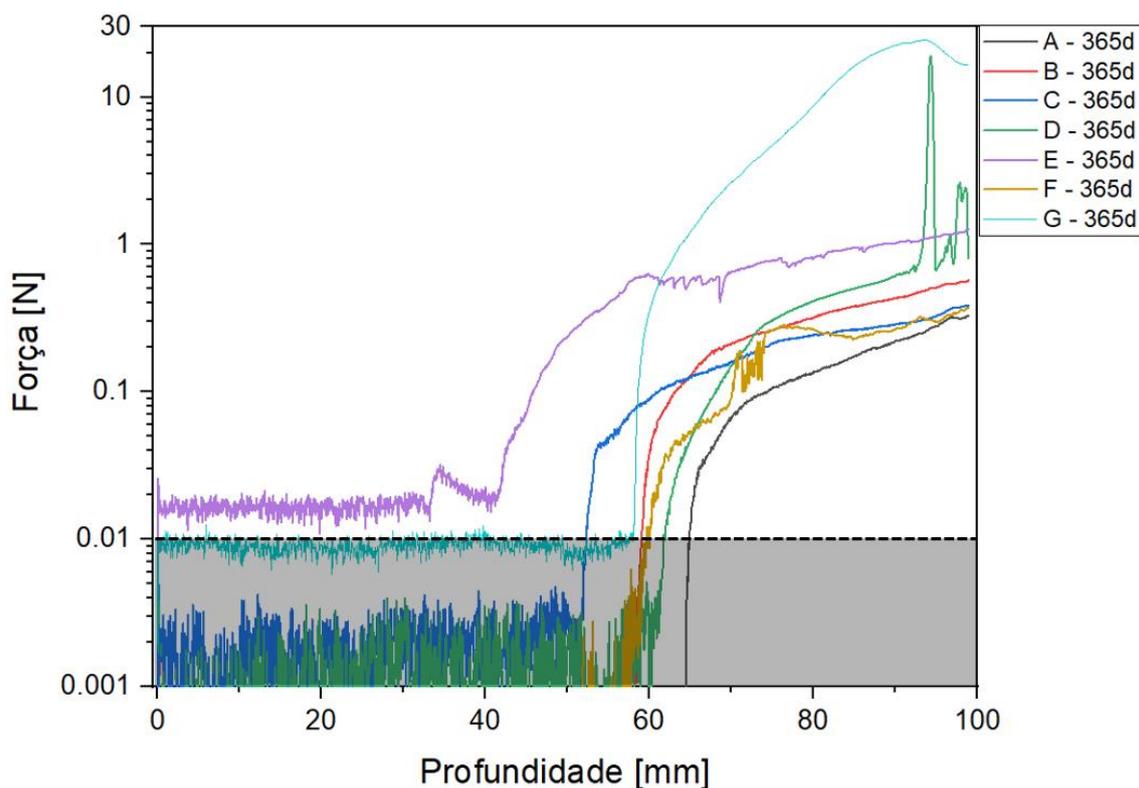
Passados 30 dias da formulação dos fluidos, foi possível observar uma alteração de comportamento da curva de redispersibilidade conforme Figura 43. Apesar dos maiores valores de força normal ainda serem verificados para os fluidos fabricados com os dispersantes E e F; por outro lado, a curva de Força vs. Profundidade do fluido G que antes registrava os menores valores de força, apresentou uma inclinação maior e leituras acima inclusive da amostra A, o que sugere um possível processo de segregação de particulados duros. Uma tendência de aumento de força normal também foi observada para o fluido D. Ainda assim, os maiores valores de força normal registrados não ultrapassaram 0,5 N. Com 1 mês de idade, as maiores forças foram verificadas respectivamente para os fluidos magnetoreológicos E, F, D, B, C, G e A.



**Figura 43** – Curvas de redispersibilidade para os 7 fluidos (A-G) após 30 dias de preparação.

Fonte: Dados do autor.

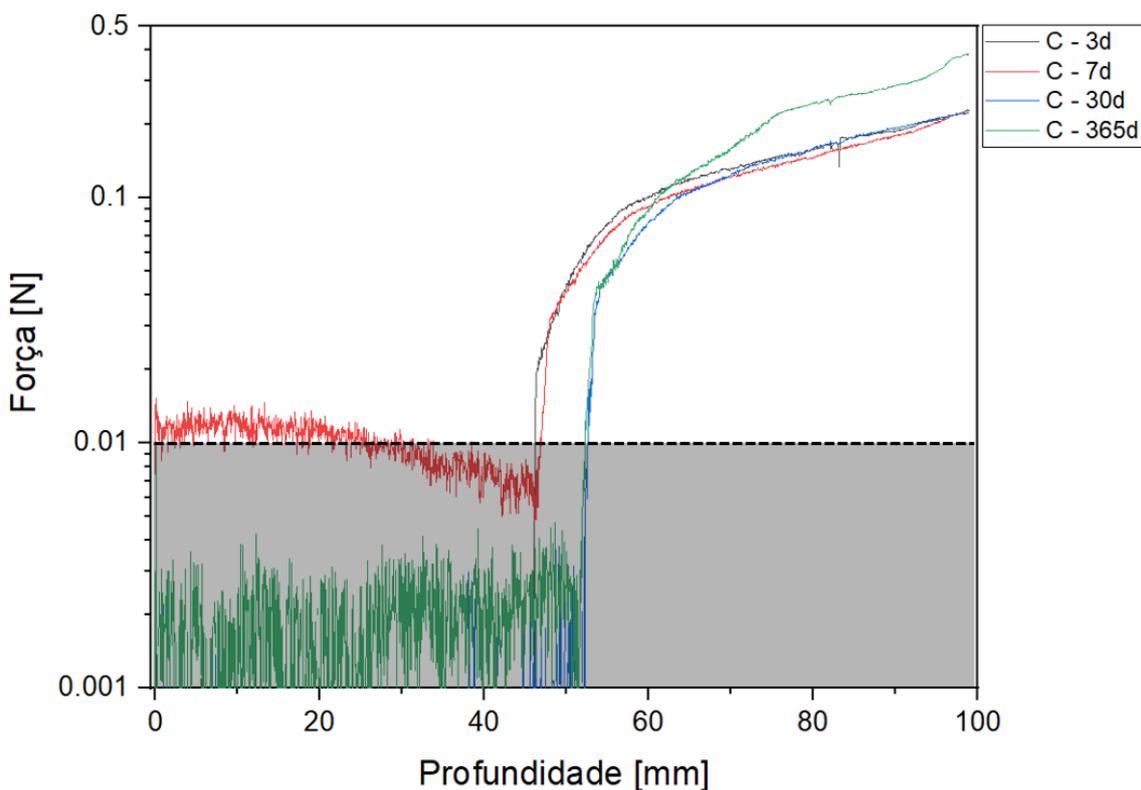
Finalmente, após 1 ano de preparação das amostras, o teste de redispersibilidade foi novamente executado e os resultados são mostrados no gráfico da Figura 44. Os fluidos A, B, C e F, mesmo após 1 ano, apresentaram curvas parecidas com as respectivas curvas de 1 mês ou menos, apresentando valores máximos de força normal menores que 0,5 N. O fluido E também manteve o tipo de curva parecido com as anteriores, porém apresentou um aumento da força máxima registrada de 0,5 N para 1,3 N. Já o fluido D, que após 3 dias apresentava leituras baixas de força normal, teve picos de força ultrapassando 10 Newtons na redispersibilidade após 1 ano. Da mesma forma, o fluido G que havia sido o fluido com menores valores de força na redispersibilidade após 3 dias, passou a ser o fluido para o qual foram registrados os maiores valores de força normal no ensaio de 1 ano, na ordem de 20 N.



**Figura 44** – Curvas de redispersibilidade para os 7 fluidos (A-G) após 1 ano de preparação.

Fonte: Dados do autor.

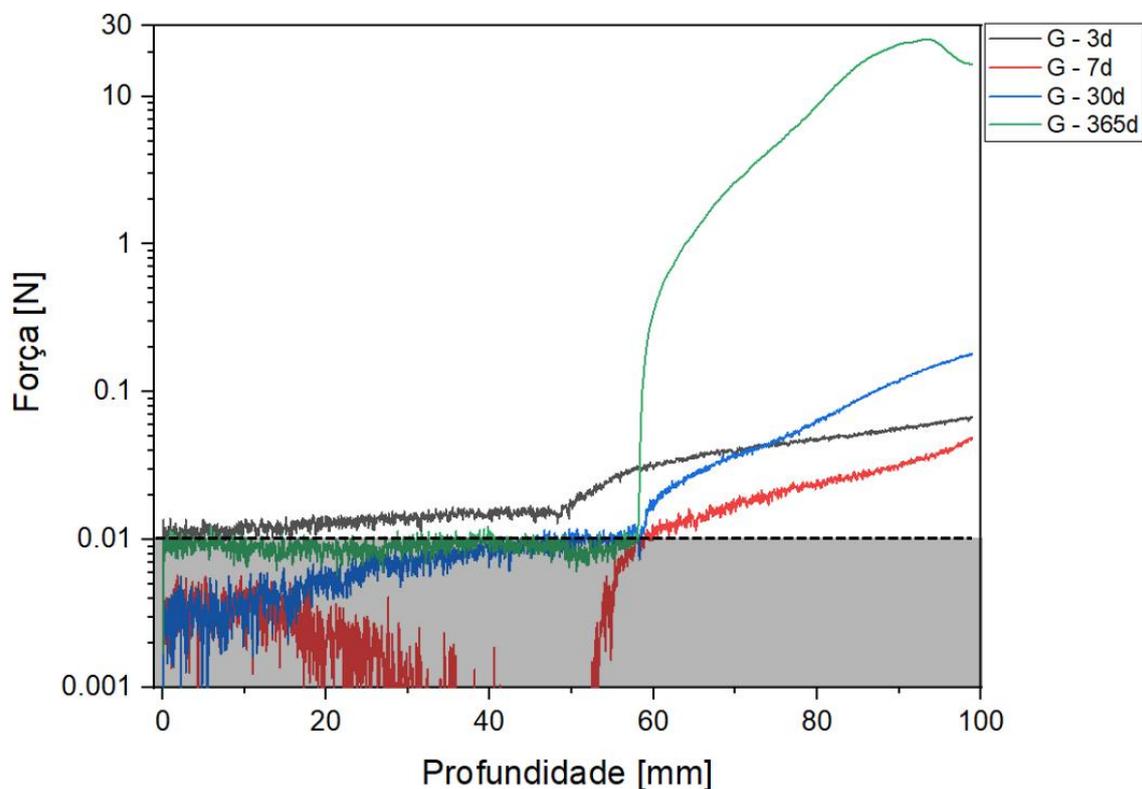
Portanto, no ensaio de redispersibilidade foi possível observar que alguns fluidos mesmo após 1 ano da data de preparação, mantiveram bons resultados de redispersibilidade como, por exemplo, o fluido C – força normal igual 0,23 N; enquanto outros, a exemplo do fluido G houve uma deterioração dos resultados de redispersibilidade com o passar do tempo – força normal igual a 24,40 N. Na Figura 45 é possível observar as 4 curvas do fluido C, o formato das curvas se mantém e, o mais importante, mesmo após 1 ano, os valores máximos de força normal não extrapolaram 0,4 N.



**Figura 45** – Curvas de redispersibilidade para o fluido MR com dispersante C: em cinza curva de 3 dias, em vermelho curva de 1 semana, em azul curva de 1 mês e em verde a curva de 1 ano.

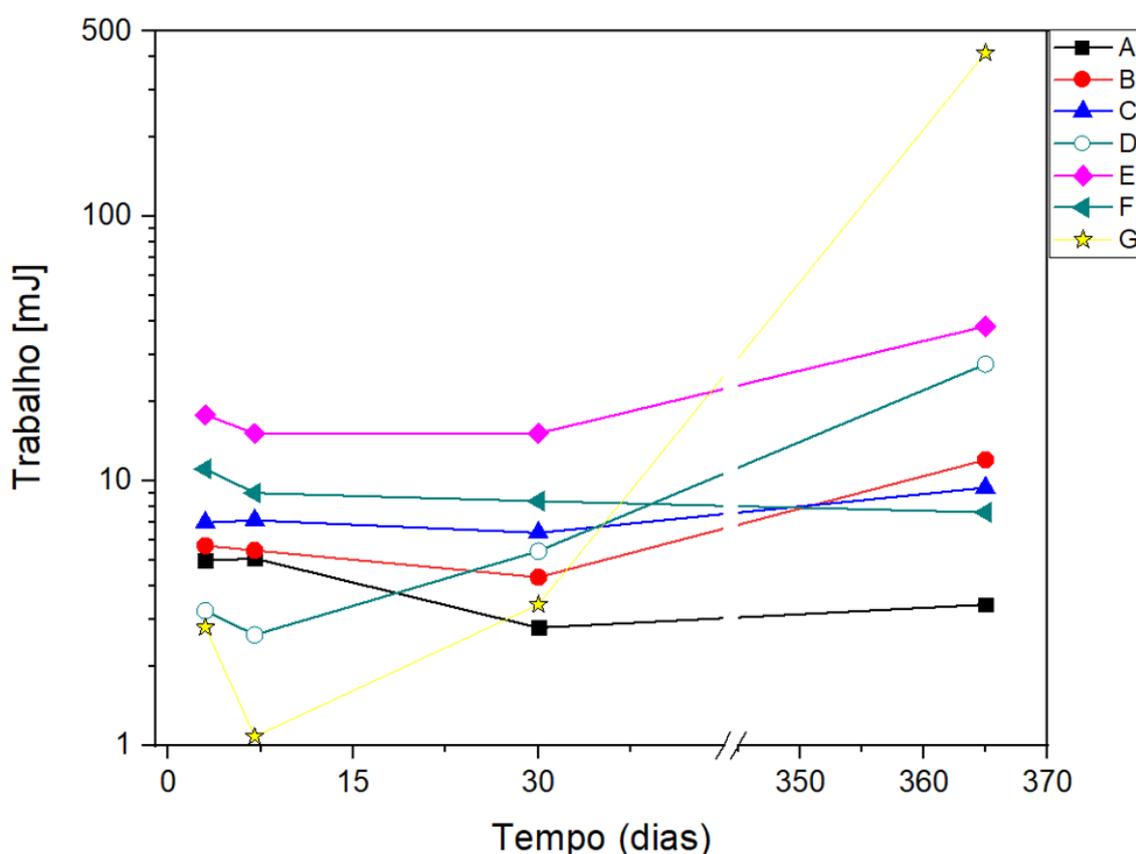
Fonte: Dados do autor.

Na Figura 46 é possível observar as 4 curvas do fluido MR fabricado com o dispersante G. A aproximadamente 70 mm de profundidade, há um aumento abrupto da força normal na curva de 1 ano, fato que não aconteceu nos ensaios de redispersibilidade anteriores. A força máxima e o trabalho verificados, após 1 ano da preparação inicial, foram de 24,40 N e 414,5 mJ.



**Figura 46** – Curvas de redispersibilidade para o fluido MR com dispersante G: em cinza curva de 3 dias, em vermelho curva de 1 semana, em azul curva de 1 mês e em verde a curva de 1 ano. Fonte: Dados do autor.

As curvas de redispersibilidade (Força vs distância) anteriormente apresentadas, podem ser utilizadas para cálculo do trabalho realizado durante a descida da ferramenta. Pela integração da curva de redispersibilidade é possível obter a área e, portanto, o trabalho em mJ realizado pela ferramenta durante a descida e penetração no material do tubo de ensaio. O gráfico da Figura 47, mostra a evolução do trabalho realizado, para cada fluido em cada um dos 4 ensaios de redispersibilidade executados após 3, 7, 30 e 365 dias da formulação. Quanto maior a inclinação na reta que liga os pontos de 30 e 365 dias, maior a diferença entre o trabalho realizado na descida da ferramenta e, portanto, maior a indicação de piora dos resultados de redispersibilidade e indicação da formação sedimentação e aglomeração de partículas. As maiores inclinações são verificadas para os fluidos G e D.



**Figura 47** – Trabalho calculado pela integração das curvas de redispersibilidade para os 7 fluidos.

Fonte: Dados do autor.

A Tabela 7, resume os resultados dos ensaios de redispersibilidade para os 7 fluidos MR formulados, mostrando os valores máximos de força normal ( $F_N$ ) medidas bem como os valores de trabalho ( $W$ ) calculados pelas curvas Força vs. Profundidade. Após 1 ano, os menores valores de trabalho e força normal foram verificados para o fluido A,  $W = 3,4$  mJ e  $F_N = 0,33$  N.

**Tabela 7** – Resumo dos resultados dos ensaios de redispersibilidade.

Fluido	3 dias		1 semana		1 mês		1 ano	
	$F_N$ (N)	W (mJ)						
A	0,17	5,0	0,19	5,1	0,17	2,79	0,33	3,4
B	0,21	5,7	0,23	5,5	0,23	4,33	0,57	12,0
C	0,22	7,0	0,23	7,1	0,23	6,37	0,39	9,4
D	0,09	3,2	0,11	2,6	0,25	5,43	19,00	27,6
E	0,46	17,8	0,41	15,1	0,41	15,14	1,27	38,4
F	0,39	11,1	0,40	9,0	0,36	8,40	7,61	7,6
G	0,07	2,8	0,05	1,1	0,18	3,42	24,40	414,5

As propriedades reológicas dos FMR preparados, no estado ativado, dependem basicamente da saturação magnética do pó e da fração volumétrica. Como estes parâmetros se mantiveram constantes em todas as preparações, a diferença do efeito magnetoreológico representado na Tabela 8 pode ser atribuída aos tipos de aditivos utilizados no preparo das suspensões MR. O efeito MR foi calculado como a razão entre os valores de tensão de cisalhamento no estado *off* e ativado.

**Tabela 8** – Propriedades exibidas pelas suspensões magnetoreológicas.

Amostra	Efeito MR (x)	$G'_{off}$ (Pa)	$F_N$ (N) (1 ano)	W (mJ) (1 ano)
A	1000	30000	0,33	3,4
B	400	50000	0,57	12
C	<b>2000</b>	<b>10000</b>	<b>0,39</b>	<b>9,4</b>
D	10000	5000	19,00	27,6
E	130	60000	1,27	38,4
F	130	90000	7,61	7,6
G	10000	1000	24,40	414,5

É possível observar ainda, que os diferentes aditivos influenciaram nos valores de  $G'$  com ausência de campo, sabe-se que quanto maior o valor de  $G'$  (sem campo) maior é o “atraso” na sedimentação das partículas, podendo comprometer o comportamento

magnetoreológico. As amostras D e G apresentaram os menores valores de  $G'$  e em contrapartida os maiores valores de força normal ( $F_N$ ) e trabalho ( $W$ ) após um ano. Desta maneira, as amostras D e G foram descartadas pois apesar alto valor de efeito magnetoreológico estes apresentam baixo valor de  $G'$ , não apresentando bons valores de redispersibilidade.

As amostras E e F apresentaram baixos valores de efeito magnetoreológico (130x) e, em termos de redispersibilidade, valores intermediários de força e trabalho. Os fluidos MR preparados com os dispersantes A, B e C apresentaram resultados similares no ensaio de redispersibilidade após 1 ano. Entretanto, o aditivo C apresenta um efeito magnetoreológico de 2000x, em comparação ao efeito MR 1000x (A) e 400x (B), sendo mais vantajoso nestes aspectos.

Portanto, os resultados de todas as propriedades verificadas neste estudo, conforme descrito na Tabela 8, demonstraram que a amostra de fluido MR fabricada com o dispersante C, apresentou a melhor combinação e compromisso entre as efeito magnetoreológico ( $EMR = 2000x$  e  $G'_{off} = 10000$  Pa) e redispersibilidade após um ano ( $F_N = 0,39$  N e  $W = 9,4$  mJ). Por esta razão, a utilização do dispersante C, juntamente com o gel tixotrópico feito com a argila #6, resultou em um fluido MR funcional e estável com período de validade de um ano.

## 6. CONCLUSÕES

Com relação aos **géis viscoelásticos de argila**:

- Dentre as 15 argilas organomodificadas (OM) no escopo deste trabalho, apenas 3 não formaram gel quando misturadas ao óleo poli-alfa-olefinas. Dentre as 12 restantes que gelificaram, os resultados de reometria apontaram as argilas #5, 6 e 14 como boas candidatas a aditivo tixotrópico para preparo de suspensões coloidais de partículas. A argila escolhida foi a #6 por apresentar:
  1. maior valor de tensão de escoamento  $\tau_y = (42,3 \pm 2,6)$  Pa,
  2. maior módulo de armazenamento  $G' = (2690 \pm 201)$  Pa.
  3. maior valor de D.E.C = 97,86 mJ/m<sup>3</sup>.
- Argilas de filossilicatos organomodificados (OM) resultaram em gel fracamente viscoelástico:
  - $G' \sim 100$  a 300 Pa;
  - $G'' \sim 30$  a 50 Pa na região viscoelástica linear (VEL).
  - Argilas smectitas ou bentonitas OM formaram géis viscoelásticos consistentes:
    - $G' \sim 1$  a 5 kPa;
    - $G'' \sim 70$  a 250 Pa.
- A viscosidade complexa da argila utilizada nas formulações MR aumenta com a % peso, como seria de se esperar.

Com relação aos **fluidos MR**:

- Utilizando-se a argila #6, foi possível fabricar 7 fluidos magnetoreológicos estáveis e funcionais, dispersando partículas de ferro carbonilo HS em uma matriz de óleo PAO, com as composições inicialmente planejadas:
  - Percentual em peso do ferro HS de aproximadamente de 90%;
  - Percentual em volume dos sólidos (argila + ferro) igual a 51%;
  - Percentual em volume dos líquidos (óleo + dispersante + ativador) igual a 49%.
  - Massa do ativador igual a 40% da massa da argila;
  - Massa do dispersante igual a 0,8% da massa do ferro HS;
  - Percentual em volume da argila de 1%.

O ensaio de varredura em amplitude com aplicação de campo magnético permitiu verificar a abrupta mudança das propriedades reológicas para todos os fluidos A-G. Os maiores valores de efeito MR (10000x) foram verificados para os fluidos fluido D e G. Os fluidos E e F, apresentaram os menores valores de efeito MR (130x).

Os resultados dos testes de tixotropia a três intervalos mostraram que todos os fluidos MR deste estudo, em menor ou maior grau, tem um comportamento tixotrópico. A recuperação da viscosidade foi menor para o fluido G (114,5%) e maior para o fluido B (181,2%). Valores intermediários de recuperação foram registrados para os outros fluidos: A (147,6%), C (118,3%), D (152,0%), E (145,8%) e F (140,9%).

O ensaio de redispersibilidade mostrou que para os fluidos D e G houve uma grande deterioração da estabilidade da suspensão após 1 ano de preparação, conforme evidenciado pelos altos valores de força normal e trabalho mecânico registrados no ensaio de redispersibilidade:  $F_N = 19,00$  N e  $W = 27,6$  mJ para o fluido D e  $F_N = 24,40$  N e  $W = 414,5$  mJ para o fluido G. Já as formulações A e C, apresentaram ótimo resultado de redispersibilidade; mesmo após 1 ano de preparação, os resultados de força normal foram menores que 0,6 N. Para o fluido C, especialmente, os valores de força normal e trabalho após 1 ano foram 0,39 N e 9,4 mJ, respectivamente.

Os resultados dos testes realizados permitem concluir que o fluido MR fabricado com o dispersante C apresentou melhor equilíbrio entre as propriedades medidas:  $G'_{off}$ ,  $\tau_y$ , efeito MR e, sobretudo, redispersibilidade após 1 ano de preparação. A utilização do dispersante C, juntamente com o gel tixotrópico #6, resultou em um fluido MR funcional e estável pelo menos com período de validade de um ano.

## 7. TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a influência da exposição a variações de temperatura para estabilidade dos fluidos MR com os diversos dispersantes utilizados;
- Avaliar o efeito e a aplicabilidade de outras argilas organomodificadas como base para sintetização de géis tixotrópicos;
- Repetir os estudos, mantendo-se o dispersante C, mas variando o gel tixotrópico usado na formulação.
- Aplicar o fluido MR C em um dispositivo (por exemplo, freio MR) e comparar a performance com outros fluidos comerciais.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. R. Patil and S. M. Sawant, “Experimental Studies on Magnetorheological Brake for Automotive Application,” *Africa’s potential Ecol. Intensif. Agric.*, vol. 15, no. 1, pp. 4893–4908, 2018.
- [2] S. R. Patil and R. A. Lohar, “Experimental investigations and characterization of shear and squeeze mode magnetorheological brake,” *J. Brazilian Soc. Mech. Sci. Eng.*, vol. 40, no. 11, pp. 1–15, 2018.
- [3] K. P. Lijesh, D. Kumar, and K. V. Gangadharan, “Design of magneto-rheological brake for optimum dimension,” *J. Brazilian Soc. Mech. Sci. Eng.*, vol. 40, no. 3, 2018.
- [4] M. T. Avraam, “MR-fluid brake design and its application to a portable muscular rehabilitation device,” *Eng. Sci.*, no. November, p. 152, 2009.
- [5] B. K. Kumbhar, S. R. Patil, and S. M. Sawant, “Synthesis and characterization of magneto-rheological (MR) fluids for MR brake application,” *Eng. Sci. Technol. an Int. J.*, vol. 18, no. 3, pp. 432–438, 2015.
- [6] A. J. F. BOMBARD, “Suspensões Magneto-Reológicas de pós de ferro carbonilo: um estudo da influência das propriedades magnéticas e do tamanho das partículas,” Universidade Estadual de Campinas, 2005.
- [7] M. A. Sánchez-Alonso, J. E. Camporredondo-Saucedo, L. G. Castruita-Avila, F. Equihua-Guillén, A. M. García-Lara, and A. A. Muñoz-Zertuche, “Magnetorheological fluids: synthesis, properties and applications,” *Respuestas*, vol. 25, no. 1, pp. 184–194, 2020.
- [8] J. S. Kumar, P. S. Paul, G. Raghunathan, and D. G. Alex, “A review of challenges and solutions in the preparation and use of magnetorheological fluids,” *Int. J. Mech. Mater. Eng.*, vol. 14, no. 1, 2019.
- [9] S. T. LIM, M. S. CHO, and H. J. CHOI, “Magnetorheological characterization of organoclay added carbonyl-iron suspensions,” *Int. J. Mod. Phys. B*, vol. 19, pp. 1142–1148, 2005.
- [10] M. . N. ; ARUNA, M. R. . RAHMAN, S. Joladarashi, and H. Kumar, “Investigation of sedimentation , rheological , and damping force characteristics of carbonyl iron magnetorheological fluid with / without additives,” *J. Brazilian Soc. Mech. Sci. Eng.*, vol. 42, no. 5, pp. 1–13, 2020.

- [11] R. Guégan, “Organoclay applications and limits in the environment,” *Comptes Rendus Chim.*, vol. 22, no. 2–3, pp. 132–141, 2019.
- [12] J. W. Sohn, G. Kim, and S. Choi, “A State-of-the-Art Review on Robots and Medical Devices Using Smart Fluids and Shape Memory Alloys,” *Appl. Sci.*, vol. 8, no. 10, p. 1928, 2018.
- [13] M. Ashtiani, S. H. Hashemabadi, and A. Ghaffari, “A review on the magnetorheological fluid preparation and stabilization,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 374, pp. 716–730, 2015.
- [14] S. M. Mirvakili, A. Rafie, I. W. Hunter, C. S. Haines, and N. Li, “Simple and strong : Twisted silver painted nylon artificial muscle actuated by Joule heating,” *Electroact. Polym. Actuators Devices*, vol. 9056, p. 90560I, 2014.
- [15] K. P. Lijesh, D. KUMAR, and H. Hirani, “Synthesis and field dependent shear stress evaluation of stable MR fluid for brake application,” *Ind. Lubr. Tribol.*, vol. 69, no. 5, pp. 655–665, 2017.
- [16] J. Vėžys, D. Mažeika, R. Kandrotaitė-Janutienė, E. Dragašius, A. Kilikevičius, and E. V. Korobko, “Sedimentation Influence on Magnetorheological Brake Torque Moment,” *Strength Mater.*, vol. 50, no. 2, pp. 357–367, 2018.
- [17] R. Kumar and J. S. Ratol, “To Investigate the Braking Torque of Magnetorheological Fluid Brake with Synthetic Magnetorheological Fluid,” *Int. J. Eng. Res.*, vol. V5, no. 04, pp. 211–217, 2016.
- [18] A. Z. bin Zainordin, K. Hudha, H. Jamaluddin, and N. R. bin M. Nuri, “Design and characterisation of magnetorheological brake system,” *Int. J. Eng. Syst. Model. Simul.*, vol. 7, no. 1, pp. 62–70, 2015.
- [19] J. F. Steffe and C. R. Daubert, *Bioprocessing Pipelines : Rheology and Analysis*. Freeman Press, 2006.
- [20] R. M. Andrade, A. B. Filho, C. B. S. Vimieiro, and M. Pinotti, “Optimal design and torque control of an active magnetorheological prosthetic knee,” *Smart Mater. Struct.*, vol. 27, no. 10, p. 105031, 2018.
- [21] H. Sayyaadi and S. H. Zareh, “Intelligent control of an MR prosthesis knee using of a hybrid self-organizing fuzzy controller and multidimensional wavelet NN †,” *J. Mech. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 7, pp. 3509–3518, 2017.
- [22] J. R. Morillas and J. De Vicente, “Physics of Magnetorheological Fluids,” *Encycl. Smart*

*Mater.*, no. Physics of Magnetorheological Fluids, p. 9, 2020.

- [23] S. W. Cha, S. R. Kang, Y. H. Hwang, S. B. Choi, Y. S. Lee, and M. S. Han, “Design and control of a parallel mechanism haptic master for robot surgery using magnetorheological clutches and brakes,” *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, vol. 29, no. 19, pp. 3829–3844, 2018.
- [24] H. Divandari, A. Hemmati-sarapardeh, M. Schaffie, and M. Ranjbar, “Integrating synthesized citric acid-coated magnetite nanoparticles with magnetic fields for enhanced oil recovery: Experimental study and mechanistic understanding,” *J. Pet. Sci. Eng.*, 2018.
- [25] M. I. Faraz, “Rheology of Organoclay Dispersions and Modeling of Gelation Behavior and Finding Overlap Concentration,” *Arab. J. Sci. Eng.*, vol. 44, no. 12, pp. 10117–10126, 2019.
- [26] J. H. Bieleman, *Thickeners*. Weinheim: Wiley -VCH, 2000.
- [27] N. Phan-Thien and N. Mai-Duy, *Understanding viscoelasticity: an introduction to rheology*, 3<sup>a</sup>. Springer International Publishing, 2017.
- [28] T. G. Mezger, *The Rheology Handbook*, 4<sup>a</sup>. Vincentz Network, 2014.
- [29] T. F. Tadros and A. Hopkinson, “Use of viscoelastic measurements for investigating the stability/flocculation of concentrated dispersions,” *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, vol. 90, pp. 41–55, 1990.
- [30] J. Miras, S. Vílchez, C. Solans, T. Tadros, and J. Esquena, “Kinetics of chitosan hydrogel formation in high internal phase oil-in-water emulsions (HIPEs) using viscoelastic measurements,” *Soft Matter*, vol. 9, no. 36, pp. 8678–8686, 2013.
- [31] J. A. Silva, “Reologia de pastas cimentícias com cinza de casca de arroz,” Universidade Federal de Itajubá, 2020.
- [32] A. Deshpande, M. J. Krishnan, and P. B. S. Kumar, *Rheology of Complex Fluids*. London: Springer, 2010.
- [33] H. A. Barnes, J. F. Hutton, and K. F. R. S. Walters, *An introduction to rheology*, vol. 1. Elsevier, 1989.
- [34] C. Yang, Z. Liu, M. Yu, and X. Bian, “The influence of thixotropy on the magnetorheological property of oil-based ferrofluid,” *J. Mol. Liq.*, vol. 320, p. 114425, 2020.

- [35] J. Mewis and N. J. Wagner, *Colloidal Suspension Rheology*. Cambridge University Press, 2012.
- [36] S. R. G. DE SOUSA, “MAGNETO REOLOGIA : CARACTERIZAÇÃO DE FLUIDOS E GÉIS,” Universidade Federal de Itajubá, 2019.