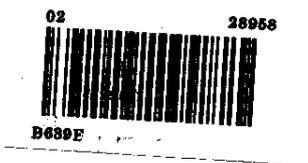


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química

**FLUIDOS ELETROREOLÓGICOS:
SUSPENSÕES de PVA em ÓLEO de MILHO**



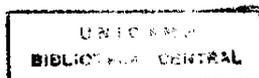
Dissertação de Mestrado

Antonio José Faria Bombard

Orientação:

Prof^a Dr^a Inés Joekes

1996



*À Ennid (in memoriam)
e Miguel,
por toda uma vida...*

*À Besita e Jomar,
pela constante presença...*

*À Raquel e Lina,
com amor...*

“Apliquei-me a conhecer a sabedoria e a considerar a fadiga que se realiza sobre a terra, pois o Homem não conhece repouso, nem de dia, nem de noite. Observei o conjunto da obra de Deus e percebi que o Homem não consegue descobrir tudo o que acontece debaixo do sol. Por mais que o Homem se afadigue em pesquisar, não chega a compreendê-la. E mesmo que o sábio diga que a conhece, nem por isso é capaz de entendê-la.

Refleti sobre tudo isso e compreendi que os justos, os sábios e suas ações estão nas mãos de Deus. O Homem não conhece nem sequer o amor e o ódio, embora isso tudo se desenvolva diante dele.

Portanto, vá, coma o seu pão e beba o seu vinho com satisfação, porque com isso Deus já foi bondoso para com você. Que suas roupas sejam brancas o tempo todo, e nunca falte perfume em sua cabeça. Goze a vida com a(o) esposa(o) que você ama, durante todos os dias da vida fugaz que Deus lhe concede debaixo do sol. Essa é a porção que lhe cabe na vida e no trabalho com que você se afadiga debaixo do sol. Tudo o que você puder fazer, faça-o enquanto tem forças, porque no mundo dos mortos, para onde você vai, não existe ação, nem pensamento, nem ciência, nem sabedoria.”

*Eclesiastes,
capítulo 8, versículos 16-17;
capítulo 9, versículos 1 e 7-10*

*“Tenho pena de vê-lo sofrer, meu irmão!
Mas tenho alegria de vê-lo aplicar suas forças e engrandecer-se quando sofre
bem.”*

Sertillanges

*“Se o coração permanece fiel a Deus no meio das obscuridades deste mundo, dos
choques e das incoerências da vida, das perturbações e das divagações da alma,
é então que há motivo de felicitar-nos e achar nossa parte a mais bela, pois,
onde sua fidelidade encontra menos luz, aplica mais amor.”*

Sertillanges

*“...com justiça e fraternidade, a vida presente, intensamente vivida, é a própria
eternidade.”*

AGRADECIMENTOS

A *Deus*, sobre todas as coisas.

À *Raquel*, pela paciência e amor;

À *Inés*, por ter me acolhido na tempestade, pela orientação segura, por me “ensinar a mostrar” que gosto do que faço; e sobretudo pelo carinho;

À *Claudia*, pela amizade verdadeira, sobretudo nos momentos difíceis;

À *Ercília*, por ser a pessoa alegre e cativante que é;

À *Carol, Maria Helena, Nádia, Rose, Flávia, Flávio, Palhinha, Adriana, Maria Alice, Faber e Luciana*, pelo convívio e companheirismo, e por me ensinarem o que é um verdadeiro Grupo!

Aos Professores Doutores *Marcelo G. de Oliveira, Renato A. Jorge e Edvaldo Sabadini*, pelas valiosas críticas e sugestões no exame de qualificação;

Aos Professores Doutores *Celso A. Bertran e Pedro L. O. Volpe*, pelas inúmeras vezes em que dividiram seu tempo comigo;

À *Patrícia*, pela amostra de Polianilina;

Ao Prof. Dr. *Fernando Galembeck*, pela amostra de Poli(vinilpirrolidona);

À Prof^a Dr^a *Heloise de Oliveira Pastore*, pelas amostras de zeólitas;

Ao Prof. Dr. *José Pissolato Filho*, pelo empréstimo do equipamento de rigidez dielétrica;

Ao *Carlos*, pelo empréstimo do gerador de funções;

Aos senhores *Mário* (oficina mecânica), *Natanael* e *Geraldo* (oficina eletrônica), pela boa vontade e pelo profissionalismo exemplar. Sem eles, este trabalho não teria sido possível.

A todos os colegas do IQ, pela convivência nestes anos todos, especialmente ao *Wagner, César e Rita*;

Aos colegas *Álvaro e Luiz Claudio*, pelo apoio e incentivo;

À toda comunidade do INSTITUTO de QUÍMICA da UNICAMP (especialmente ao *Waddel e Cristina*), pela oportunidade;

À ESCOLA FEDERAL de ENGENHARIA de ITAJUBÁ, em especial aos colegas do Departamento de Física e Química, pelo afastamento concedido;

À CAPES e CNPq, pelo apoio financeiro.

FLUIDOS ELETROREOLÓGICOS: SUSPENSÕES de PVA em ÓLEO de MILHO

Dissertação de Mestrado de Antonio José Faria Bombard

Orientação: Prof.^a Dr.^a Inés Joeques

Instituto de Química - UNICAMP

C.P. 6154 - CEP 13.083-970 - Campinas - SP - Brasil

RESUMO

Fluidos Eletroreológicos estão entre os chamados “materiais inteligentes”. Têm a propriedade de mudar seu comportamento reológico muito rapidamente (frações de segundo) quando submetidos a campos elétricos. Isto possibilita seu uso em dispositivos mecânicos (embreagens, amortecedores, freios) controlados eletronicamente.

Foram estudadas suspensões de PVA a 31% em peso em óleo de milho. A 20 °C, são obtidas tensões de escoamento de 39, 103 e 170 Pa, respectivamente a 500, 1000 e 1500 Vdc/mm. A campo nulo, a tensão de escoamento foi de 7 Pa. A 50 °C, os valores de tensão de escoamento foram: 3, 34, 60 e 68 Pa, respectivamente a 0, 500, 1000 e 1500 Vdc/mm. A 70 °C, as tensões de escoamento foram: 2.5, 14, 26 e 30 Pa, respectivamente a 0, 500, 1000 e 1500 Vdc/mm. Portanto, o aumento da temperatura reduz as tensões de escoamento. Foram realizadas medidas a 500 Vrms/mm, na faixa de frequências de 20 a 1000 Hz e a 25 °C. Tensões de escoamento não foram determinadas, mas o efeito eletroreológico foi bem menos pronunciado sob campo alternado do que sob campo contínuo: a 20 Hz e a taxas de cisalhamento fixas de 10.8, 48.6 e 97.2 s⁻¹, as tensões de cisalhamento foram respectivamente 16, 30 e 50 Pa. Sob campo de 500 Vdc/mm, às mesmas taxas de cisalhamento, as tensões de cisalhamento foram 40, 65 e 90 Pa. A tensão de cisalhamento decresce exponencialmente com o aumento da frequência. A reprodutibilidade do efeito é razoável: os valores se mantêm dentro de ± 20% para triplicata de amostra.

Ao todo, o desempenho destes fluidos é comparável com o relatado em literatura para suspensões de outros tipos.

**ELECTRORHEOLOGICAL FLUIDS:
SUSPENSIONS of POLY(VINYL ALCOHOL) in CORN OIL**

By: Antonio José Faria Bombard

Advisor: Prof. Inés Joeques

Chemistry Institute- State University of Campinas

C.P. 6154 - CEP 13.083-970 - Campinas - SP - Brazil

ABSTRACT

Electrorheological fluids are among the so-called “smart materials”. They are able to change their rheological behaviour very quickly (fractions of second) when submitted to an electric field. So, these fluids can be used in mechanical devices (clutches, shock absorbers, brakes) electronically controlled.

Suspensions of poly(vinyl alcohol) at 31% w/w in corn oil were studied. At 20 °C, yield stresses of 7, 39, 103 and 170 Pa, respectively at 0, 500, 1000 and 1500 Vdc/mm were obtained. At 50 °C, the yield stress values were: 3, 34, 60 and 68 Pa, respectively at 0, 500, 1000 and 1500 Vdc/mm. At 70 °C, the yield stresses were: 2.5, 14, 26 and 30 Pa, respectively at 0, 500, 1000 and 1500 Vdc/mm. Therefore, the temperature rising lead to yield stress decrease. At 25 °C and 500 Vrms/mm, measurements in the range of 20 to 1000 Hz were made. Yield stresses were not obtained, but the electrorheological effect was less pronounced under AC field than DC field: at 20 Hz and steady shear rates of 10.8, 48.6 and 97.2 s⁻¹, the shear stresses were 16, 30 and 50 Pa, respectively. Under 500 Vdc/mm, at the same shear rates, the shear stresses were 40, 65 and 90 Pa. The shear stress decreases exponentially with frequency rise. The reproducibility of this effect is good: the values stay between ± 20% for samples in triplicate.

At all, the performance of these fluids is comparable with the ones reported in the literature for other kind of suspensions.

ÍNDICE

Glossário	1
I - Introdução	2
I.2 - Classes de fluidos eletroreológicos	5
I.3 - Respostas eletroreológicas	6
I.4 - Origem do efeito eletroreológico	9
I.5 - O que afeta um fluido eletroreológico	12
I.6 - Como as propriedades influenciam as aplicações	16
I.7 - Aplicações de fluidos eletroreológicos	18
I.8 - Mais aplicações	22
I.9 - Química e eletroreologia	24
I.10 - Objetivos	29
II - Experimental	30
II.1 - Materiais e equipamentos	30
II.2 - Adaptação do viscosímetro rotacional (Reômetro)	33
II.3 - Preparo das suspensões	36
II.4 - Controle da temperatura	36
II.5 - Medidas eletroreológicas sob campo DC	36
II.6 - Medidas eletroreológicas sob campo AC	37
II.7 - Micrografias ópticas com aplicação de campo elétrico	38
II.8 - Medidas de rigidez dielétrica	39
III - Resultados	40
IV - Discussão	59
IV.1 - Tensão de escoamento e quadrado do campo elétrico	59
IV.2 - PVA/Óleo de milho sob campo elétrico: DC versus AC	63
IV.3 - Reprodutibilidade	64
IV.4 - Tensão de Escoamento: Amido/Óleo de milho versus PVA/Óleo de milho	65
V - Conclusões	67
VI - Bibliografia	69
VII - Apêndice	73

GLOSSÁRIO:

No presente trabalho, utilizaremos as definições abaixo, extraídas da referência 1.

REOLOGIA: ciência do fluxo e deformação da matéria.

CISALHAMENTO: o movimento de uma camada relativo às camadas paralelas adjacentes.

TENSÃO: força por unidade de área.

DEFORMAÇÃO DE CISALHAMENTO (γ): deformação relativa em um cisalhamento.

TENSÃO DE CISALHAMENTO (τ): a componente de tensão paralela a direção de fluxo.

FLUXO: uma deformação, da qual pelo menos uma parte é irrecuperável.

TAXA DE CISALHAMENTO ($\dot{\gamma}$): a variação da deformação de cisalhamento por unidade de tempo (dy/dt).

VISCOSIDADE (η) (em regime permanente de cisalhamento): 1. qualitativamente, a propriedade de um material resistir a uma deformação de cisalhamento. 2. quantitativamente, uma medida desta propriedade, definida como a razão entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento em fluxo estacionário.

FLUXO ESTACIONÁRIO: um fluxo no qual a velocidade em todos os pontos não varia com o tempo.

FLUIDO NEWTONIANO ($\tau = \eta\dot{\gamma}$): qualquer fluido que siga o modelo de Newton: o fluido é caracterizado por uma viscosidade constante em um fluxo de cisalhamento simples (deslocamento relativo de planos paralelos) com diferenças de tensões normais igual a zero.

TENSÕES NORMAIS: as componentes de tensão a 90° à área considerada.

PONTO DE ESCOAMENTO: o ponto sobre a curva tensão/deformação (ou tensão/taxa de deformação) correspondente a transição de deformação elástica para deformação plástica.

TENSÃO DE ESCOAMENTO (τ_0): a tensão correspondente ao ponto de escoamento.

FLUIDO DE BINGHAM ($\tau = \tau_0 + \eta\dot{\gamma}$): qualquer fluido que siga o modelo de Bingham: até a tensão de escoamento o fluido se comporta como um sólido elástico, acima da tensão de escoamento a taxa de cisalhamento é proporcional a tensão de cisalhamento menos a tensão de escoamento.

I - INTRODUÇÃO

Fluidos eletroreológicos (ER)²⁻⁸ são suspensões de partículas de formato regular ou irregular, mas geralmente menores que 100 μm . Estas partículas podem ser de amido, ou celulose, ou sílica, ou aluminossilicatos, ou ainda, alguns polímeros, etc. O meio de dispersão é geralmente um óleo eletricamente isolante como por exemplo óleos de baixa viscosidade: mineral, silicone, vegetais. Quando estes fluidos são colocados entre duas superfícies metálicas isoladas e um campo elétrico da ordem de kV/mm é aplicado, as partículas tendem a se alinhar ao campo, formando estruturas fibrilares, como as da figura 1.

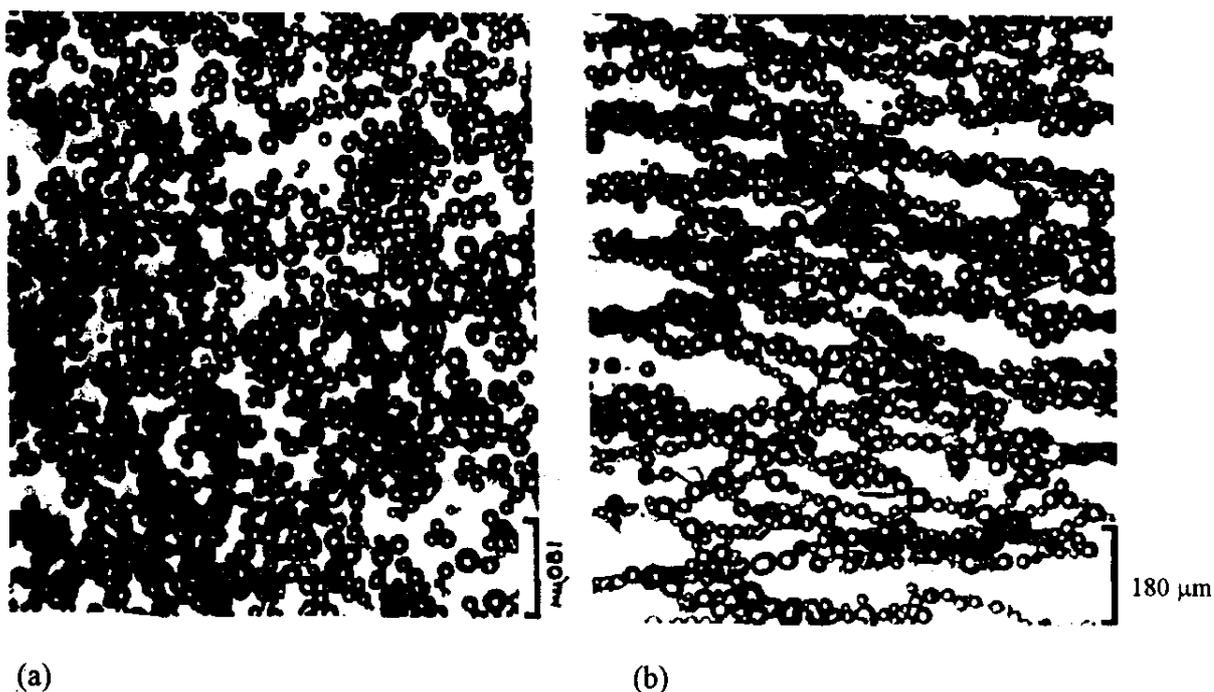


Figura 1. Efeito de campo elétrico sobre a estrutura de um fluido ER modelo consistindo de esferas de vidro com 27 μm de diâmetro numa fração volumétrica de 0.65 em óleo de silicone. (a) campo zero; (b) $E = 1.5 \text{ kV}/\text{mm}$ ⁸

Com exceção de cristais líquidos,⁹ e pequenas mudanças de viscosidade relatadas em certos líquidos simples,¹⁰ fluidos ER são a única classe conhecida de fluidos que

mudam seu comportamento de fluxo (reologia) sob campos elétricos. Mais recentemente, foram desenvolvidos fluidos ER homogêneos.^{11,12}

Este tipo de fluidos foi descrito pela primeira vez por *Winslow*² em 1947, que observou que dispersões de certos pós (amido, pó de pedra, cal, gesso, carvão, gelatina, sílica) em óleos (mineral, de oliva, etc) mostravam aumento da resistência ao fluxo sob ação de campo elétrico, chegando a solidificar na ausência de fluxo (cisalhamento), como pode-se ver na figura 2:

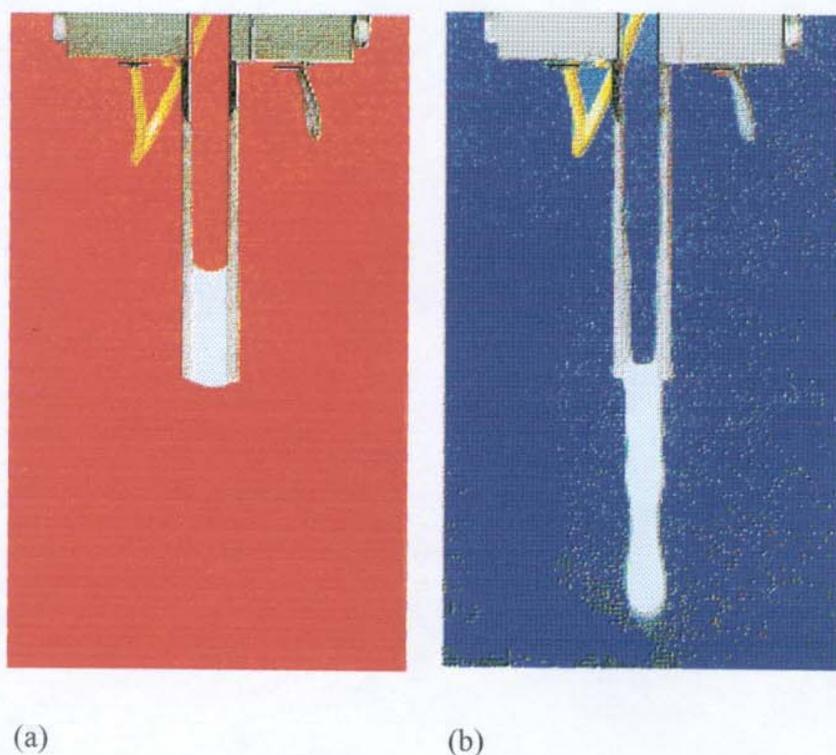


Figura 2: Um fluido ER é retido contra a gravidade (a), quando voltagem é aplicada aos eletrodos, e escoar (b), quando o campo é desligado.⁸

Assim, fluidos ER mostram comportamento de fluido de Bingham induzido por campo elétrico. O estado sólido permanece até que uma tensão de cisalhamento maior que a tensão de escoamento seja aplicada. As suspensões citadas mostraram aumentos substanciais nas tensões de cisalhamento que elas podiam suportar, atingindo valores da ordem de kPa para campos de kV/mm. O uso potencial deste efeito para aplicações

tecnológicas foi reconhecido pelo próprio *Winslow*, que patenteou vários dispositivos mecânicos controlados eletricamente, tais como válvulas hidráulicas, freios e embreagens baseados no efeito ER. Com este início promissor é surpreendente que o fenômeno ER tenha atraído tão pouca atenção até recentemente. O interesse industrial porém, foi maior do que a literatura demonstra, pois muito dos trabalhos desenvolvidos foram mantidos confidenciais. Além disto, o assunto geralmente só é bem conhecido por reologistas e engenheiros de fluidos. Fluidos ER são materiais especializados, envolvendo efeitos elétricos e reológicos, de modo que o assunto exige uma abordagem interdisciplinar. Assim, especialistas de Química, Física, Engenharia e Matemática são necessários para desenvolver e aplicar tais fluidos. O crescimento inicial lento do assunto não foi inteiramente devido à falta de esforço de pesquisa: os primeiros fluidos ER sofriam de alguns problemas técnicos sérios, que tornavam seu uso impraticável. Eles operavam somente entre cerca de -20 e 70 °C, e a demanda de potência para aplicações em trabalho pesado era tão grande que a dissipação de calor era um problema. A armazenagem dos fluidos, escala de produção, e seleção da formulação de fluido adequada também foram obstáculos. Algumas destas dificuldades tem sido superadas ou parecem muito mais tratáveis agora, na medida em que o fenômeno torna-se melhor entendido e novos fluidos com melhores propriedades vão sendo desenvolvidos. Um número crescente de especialistas tem tomado conhecimento do fenômeno ER e de sua importância: de 1987 ao presente tem crescido o número de publicações sobre o assunto, como se vê na tabela abaixo:¹³

Ano:	1987	1988	1989	1990	1991	1992	1993	1994	1995
Citações:	3	2	2	12	28	23	35	60	42

Uma evidência da importância e aplicabilidade destes fluidos é o fato de muitos artigos serem publicados por pesquisadores de grandes indústrias automobilísticas, como Ford,¹⁴ Toyota¹⁵ e Nissan.¹⁶ Todavia, ainda parece estar distante o seu uso comercial.

I.2. CLASSES DE FLUIDOS ELETROREOLÓGICOS

As suspensões originalmente usadas por *Winslow*² (primeira geração) eram muito abrasivas para serem compatíveis com a tecnologia de bombeamento hidráulico. No início dos anos 80, *J. Stangroom* e seu grupo¹⁷ desenvolveram uma classe de fluidos feitos com polímeros iônicos, com propriedades acentuadamente melhores (segunda geração). Porém, assim como no trabalho de *Winslow* e tantos outros pesquisadores, o fluido de *Stangroom* continha água como “ativador”. Tal “ativação” vem da grande diferença de condutividade ou constante dielétrica entre o meio dispersante (óleo, em geral) e a água adsorvida na superfície das partículas. Se por um lado a adição de água a uma suspensão de partículas em óleo pode levar ao efeito ER, por outro lado há uma séria limitação quando se pretende usar um fluido para alguma aplicação tecnológica. Sob altas temperaturas, ou ao longo do tempo, a água pode evaporar, e o efeito ER será perdido. *Block e Kelly*⁵ em 1988 publicaram um artigo de revisão com a composição de vários fluidos. Eles citam como fase dispersa, cerca de 30 substâncias químicas diferentes (sem contar variações) dos mais variados tipos: óxidos e sais inorgânicos, polímeros orgânicos e seus sais, terras diatomáceas, carvão, celulose, gelatina, etc. Quanto à fase dispersante, há desde os mais diversos óleos (naftênico, parafínico, mineral, vegetal, etc) quanto hidrocarbonetos e solventes organoclorados. Além disto, há fluidos com e sem aditivos, como água e surfactantes. A partir de 1987, fluidos anidros (sistemas heterogêneos sem água absorvida - terceira geração) foram desenvolvidos pelos grupos de *Block*⁵ (Cranfield Institute of Technology) e *Filisko*¹⁸ (University of Michigan), entre outros; e continuam surgindo novos fluidos deste tipo. De 1991 em diante, fluidos homogêneos^{11,12} (que podemos chamar de “quarta geração”) tem sido desenvolvidos. Sua principal vantagem é a ausência de sedimentação e abrasividade nula. Estes fluidos de “terceira e quarta geração” são muito promissores para futuras aplicações.

I.3. RESPOSTAS ELETROREOLÓGICAS

Fluidos ER apresentam uma variedade de respostas reológicas sob campos elétricos (E); assumir que todos os fluidos ER comportam-se similarmente é uma consideração muito simplista.³ Exemplos de algumas destas variações são ilustradas na Figura 3. Dentro da faixa de taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$, medida em s^{-1}) usada na maioria dos estudos, muitos fluidos ER mostram comportamento Newtoniano na ausência de campos elétricos. O efeito de se aplicar um campo então depende das condições predominantes. Se o fluido está parado ($\dot{\gamma} = 0$), então o campo elétrico pode converter o fluido em um fluido de Bingham com uma tensão de escoamento ($\tau_0(E)$ medida em Pa) e o fluxo só começa quando esta é excedida (curvas II e III da Figura 3). Quando campos elétricos estão presentes através de um fluido ER em $\dot{\gamma} \neq 0$, manter o fluxo requer tensões de cisalhamento extra [$\Delta\tau(E)$], ou o fluxo é reduzido e pode cessar completamente (as curvas de retrocesso na Figura 3). Há fluidos que mostram um escoamento mas pouca ou nenhuma tensão extra uma vez que o fluxo tenha começado (curva III). Em outros, os níveis de $\tau_0(E)$ e $\Delta\tau(E)$ diferem muito pouco ou nada. Histerese como ilustrada na Figura 3 pode ocorrer em fluidos ER sob campo seguindo-se o ciclo de escoamento, fluxo e então removendo a tensão de cisalhamento para retornar ao repouso. Isto é porque algum “envelhecimento” é necessário para o fluido recuperar o ponto de escoamento inicial.³

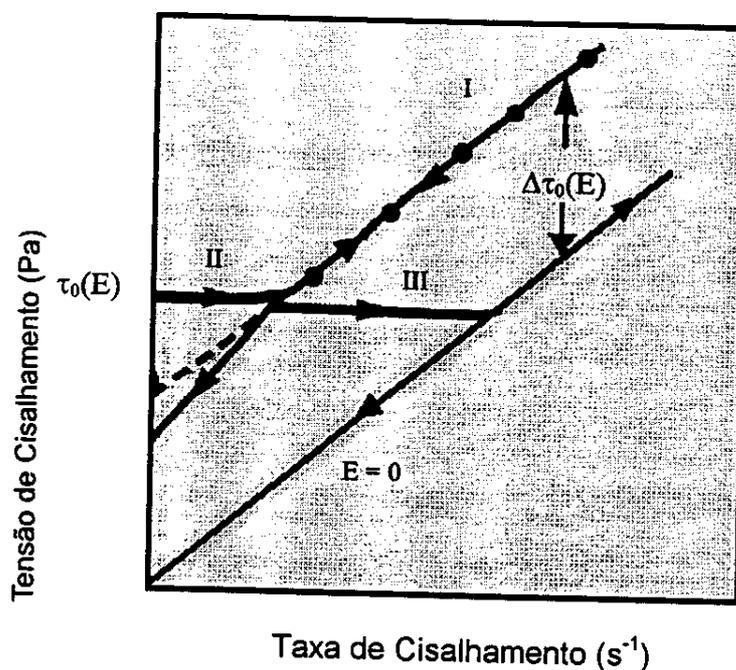


Figura 3: As dependências da Tensão de Cisalhamento τ (Shear Stress) vs Taxa de Cisalhamento $\dot{\gamma}$ (Shear Rate) observadas para fluidos ER sob ação de campo elétrico em relação ao comportamento na ausência de campo (curva inferior; assumida Newtoniana para simplificar)³.

O comportamento da curva I é frequentemente observado usando reometria de taxa (ou velocidade) controlada, que não permite taxas de cisalhamento muito baixas (faixa de trabalho: 10^{-1} a $10^4 s^{-1}$); regiões da curva II podem ser observadas em alguns fluidos usando reômetros de tensão controlada (10^{-6} a $10 s^{-1}$), seguida de falha do comportamento de Bingham e subsequente fluxo; a curva III reflete o comportamento de um fluido ER pobre: tem um ponto de escoamento mas não mostra nenhum aumento na tensão de cisalhamento sob fluxo. As setas mostram exemplos de histerese, que pode ocorrer no ciclo de aumento-redução do fluxo, com “envelhecimento” necessário para completo enrijecimento.

O método de obtenção de curvas Tensão de Cisalhamento vs Taxa de Cisalhamento também tem influência sobre o comportamento percebido de fluidos ER. Medidas de tensão a várias taxas de fluxo (reometria de taxa de cisalhamento controlada)

fornece somente valores de escoamento extrapolados (curva I mais a linha tracejada na Figura 3), que podem ser menores que a tensão de escoamento efetiva do fluido na forma solidificada. Por outro lado, usando a tensão de cisalhamento como variável independente (reometria de tensão controlada), implica num aumento da velocidade angular com o tempo, de modo que um cisalhamento estacionário não é prontamente atingido. Isto cria fluxos acelerantes após o escoamento (regiões II e III da Figura 3), exigindo um certo tempo para que o fluxo atinja um equilíbrio dinâmico.

Estas complexidades de eletroreologia e o comportamento de fluido de Bingham torna o parâmetro viscosidade algo inadequado para descrever e comparar fluidos ER. Os primeiros pesquisadores¹⁹ tendiam a quantificar ER em termos de uma “eletroviscosidade aparente” definida como $\{\tau(E) - \tau(0)\}/\dot{\gamma}$. A baixas taxas de cisalhamento este parâmetro aumenta dramaticamente com a redução da taxa de cisalhamento, refletindo o comportamento de fluido de Bingham. Por outro lado, a taxas de cisalhamento suficientemente altas, a eletroviscosidade aparente tende ao valor correspondente a ausência de campo. Não é evidente de tais dados de viscosidade, que um aumento da tensão de cisalhamento (devido à presença do campo elétrico), possa ser retido a altas taxas de cisalhamento. A dependência da tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento, é muito mais informativa na caracterização de fluidos ER do que a dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento. Felizmente, alguns importantes estudos primordiais que relatam os resultados com base na eletroviscosidade aparente, referem-se a uma só taxa de cisalhamento, de modo que a tensão de cisalhamento é facilmente calculada.

Uma outra dificuldade experimental em obter dados mais expressivos provém da dualidade dos campos elétrico e de fluxo que atuam em ER. Para se obter a uniformidade espacial de ambos os campos é necessário trabalhar com um viscosímetro com geometria *Couette*,³ onde um par de cilindros coaxiais são dispostos de modo que um dos cilindros gira e o fluido a ser estudado preenche o vão entre os cilindros (Figura 4).

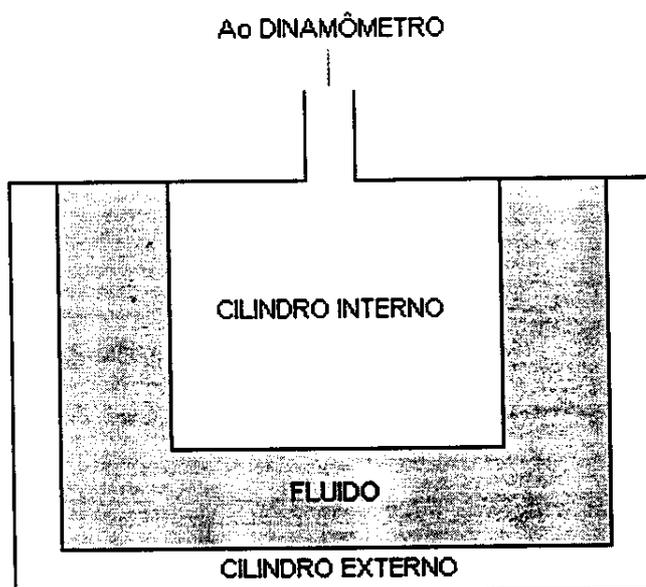


Figura 4: Esquema de um viscosímetro com geometria *Couette*. O fluido ER preenche o vão entre os cilindros.³

Deve-se usar um vão estreito (mas não ao ponto de limitar o número de partículas que podem interagir) e uma razão diâmetro do cilindro/vão suficientemente grande. Ainda assim, sob algumas condições ER, este arranjo simples pode falhar. Em dispositivos práticos (ou protótipos), a dualidade dos campos e as complexidades da geometria e linhas de fluxo torna as respostas difíceis de serem calculadas, particularmente quando o perfil campo-dependente completo é pouco conhecido. Para fins de projetos práticos portanto, dados experimentais são melhores estabelecidos com o próprio dispositivo. Deve-se lembrar dos trabalhos pioneiros que a magnitude do campo elétrico (e não a voltagem aplicada), é a variável que controla o efeito ER.¹⁹

1.4. ORIGEM DO EFEITO ELETROREOLÓGICO

Um modelo simplificado da origem do efeito E.R. é ilustrado na figura 5. Vamos supor que a constante dielétrica das partículas suspensas seja maior que aquela do solvente. Um campo elétrico aplicado, então, polariza as partículas, levando ao

aparecimento de cargas induzidas nas superfícies da partícula. Estas cargas criam um campo dipolar ao redor da partícula, que pode ser representado como um momento de dipolo simples pela equação:⁴

$$\mu = \beta r_d^3 E \quad (1)$$

onde: μ é o vetor momento de dipolo; β é a polarizabilidade efetiva da partícula; r_d o raio da partícula e E é o vetor campo elétrico.

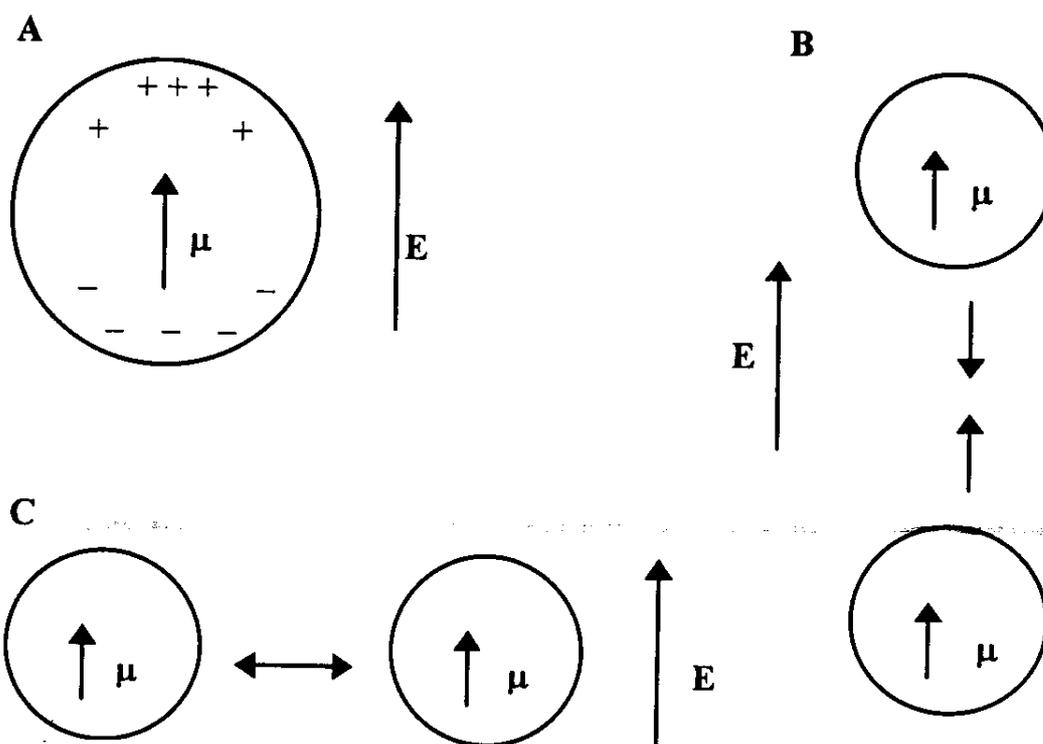


Figura 5: (A) Uma partícula cuja constante dielétrica é diferente da constante dielétrica do fluido em que ela está suspensa desenvolve um momento de dipolo μ devido a polarização induzida por um campo elétrico aplicado E . (B) Duas destas partículas se atraem quando alinhadas em direção paralela ao campo elétrico. (C) Duas partículas se repelem quando dispostas em um plano normal a direção do campo.⁴

A energia de interação U entre duas destas partículas é dada por:⁴

$$U(r, \theta) = \mu^2 / r^3 (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (2)$$

onde r é a distância entre as partículas e θ é o ângulo entre o vetor conectando as duas partículas e a direção do campo elétrico.

A força entre duas partículas polarizadas pode ser obtida diferenciando a equação 2, e tem duas importantes consequências. Em primeiro lugar, é de longo alcance, decaindo como uma lei de potência $1/r^4$, ao contrário das interações de curto alcance entre partículas mais comuns na física da matéria condensada ou de colóides. Em segundo lugar, é altamente anisotrópica. Partículas alinhadas ao longo do campo (figura 5B) atraem umas as outras, enquanto partículas em um plano perpendicular ao campo (figura 5C) se repelem. Há um ângulo crítico θ_c tal que, se o ângulo θ satisfizer $\theta < \theta_c \approx 55^\circ$, então a interação será atrativa; se $\theta > \theta_c$, a interação será repulsiva. A força é proporcional ao quadrado do momento dipolar (μ^2); logo, é também proporcional ao quadrado do campo elétrico (E^2).

Vários efeitos modificam esta situação em fluidos reais. Para partículas com distância $\sim r_d$ umas das outras (onde r_d é o raio da partícula), interações multipolares de ordem maior serão tão importantes quanto a interação dipolar simples.²⁰ Além do mais, se o solvente é não condutor, este moverá cargas para as superfícies das partículas, numa tentativa de neutralizar a carga induzida^{19, 21-22}. Isto resulta no mesmo tipo de polarização que ocorre em esferas dielétricas em um fluido não condutor. As cargas no solvente ao redor das partículas criam momentos de dipolo efetivos para as partículas, ao menos a distâncias suficientemente longas. Assim, teorias formuladas sobre a base de constantes dielétricas desiguais tem sido bem sucedidas em descrever qualitativamente a física das suspensões, mesmo na presença de solventes de condutividade finita. Se um campo elétrico alternante de alta frequência é aplicado, então não há tempo suficiente em um ciclo para as cargas moverem do solvente para a superfície das partículas, e a polarização dielétrica é sem dúvida a fonte das interações dipolares.

I.5. O QUE AFETA UM FLUIDO ELETROREOLÓGICO ?

Todos os fluidos ER têm partículas dispersas em um líquido base. Tal líquido deve ser isolante, para suportar o campo elétrico. Até recentemente acreditava-se que um promovedor (freqüentemente água, mas algumas vezes álcoois ou amins alifáticas) era essencial para o efeito ER. Uma boa listagem de fluidos ER é apresentada na referência 5. Água era inicialmente aditivada a fluidos ER junto com tensoativos, de modo a estabilizar as dispersões. Entretanto, logo perceberam que muitos dos problemas com os primeiros fluidos ER (faixa de temperatura de trabalho, dissipação de calor, ruptura dielétrica e perda local do campo), eram devidos a água. Alguns estudos da resposta ER em termos do teor de água mostraram que para muitos fluidos aditivados com água o efeito é otimizado na faixa de 5 a 10% peso/peso de água nas partículas.^{5, 23-24} Atualmente, fluidos ER anidros com efeito equivalente ou até superior ao de fluidos “hidratados” já foram preparados. Portanto, fluidos anidros são preferíveis em relação a fluidos aditivados com água.

Acredita-se que a causa primária dos efeitos ER é a polarização causada pelo campo elétrico. Uma das teorias para explicar o efeito em suspensões ER efetivas, afirma que o efeito se deve a “portadores de carga” que estão na interface das partículas com o fluido isolante no qual elas estão dispersas. A terminologia “portadores de carga” (*charge carriers*) é largamente utilizada na literatura. Apenas duas explicações para o sentido desta expressão foram encontradas. Ao todo, parece que o termo “portadores de carga” refere-se à substância capaz de doar elétrons ou íons H^{\oplus} à superfície das partículas, com mobilidade suficiente para que as partículas se alinhem quando submetidas ao campo elétrico.

As mudanças reológicas que seguem são consequência das interações partícula-partícula que levam ao encadeamento ou fibrilação das partículas. No estado solidificado tais cadeias estendem-se de eletrodo a eletrodo. A polarização e a extensão do número de interações em fluxo, que precedem a solidificação ou aumento da resistência ao fluxo sob campo, são influenciadas pelo movimento do fluido. Muitas situações de fluxo levam as partículas (ou grupos de partículas) a girar, de modo que a direção do campo “vista” pelas

partículas flutua. A polarização e conseqüentes interações são influenciadas pela resposta dos portadores a esta situação de giro das partículas.

Polarizadores lentos não responderão efetivamente, ao passo que uma polarização muito rápida pode levar a forças repulsivas interpartículas durante alguns estágios do movimento relativo das partículas necessário ao crescimento das cadeias.³ Isto significa que a magnitude e rapidez de migração dos portadores dentro do material dispersado (que determina o comportamento de polarização), devem ser otimizadas para melhorar a resposta ER. A condutividade do meio (*bulk*) ou a condutividade superficial são as propriedades relevantes, e com base nos condutores eletrônicos que tem sido examinados, observou-se³ que fluidos ER efetivos são derivados de semicondutores com condutividade entre 10^{-8} e 10^{-5} S/cm. A níveis abaixo disto, os materiais polarizam muito lentamente para serem efetivos. Materiais com condutividades mais altas também fazem fluidos pobres, não somente pela razão descrita acima mas também porque tais pós condutivos dispersados freqüentemente causam problemas para manter um alto campo, especialmente quando no estado sólido, completamente fibrilado. Semicondutores na faixa de condutividade efetiva operam sem aditivos. A ação destes aditivos para materiais que os exigem é fornecer ou mobilizar os íons necessários para colocar os materiais dentro da faixa de polarizabilidade adequada.

Há observações²⁵ de uma dependência linear de $\tau_0(E)$ ou $\Delta\tau(E)$ sobre E^2 e um envolvimento de E^2 em ER tem alguma base teórica.^{7, 26-28} Entretanto, também há fluidos ER que exibem um limiar de campo antes de manifestar qualquer efeito ER.²⁹ Muitos fluidos ER³⁰ mostram um desvio da dependência quadrática a altos campos elétricos, e obviamente, qualquer fluido ER falha quando sua tensão de ruptura dielétrica é excedida. Muitas investigações e aplicações empregam campos de corrente contínua ou corrente alternada de baixa freqüência, e Winslow assumiu que a freqüência de campos alternados não tinha influência sobre a resposta ER. Isto, todavia, não é verdade a freqüências suficientemente altas,^{19,25,31} como foi primeiro demonstrado por *Klass e Martinek*.¹⁹ Eles observaram que, para uma dispersão de sílica, a eletroviscosidade aparente à uma taxa de cisalhamento fixa começava a declinar a freqüências de campo acima de ≈ 1 kHz, atingindo níveis de ausência de campo a altas freqüências.

É a fase descontínua a responsável pelo efeito ER, e a concentração de partículas, frequentemente citada como fração volumétrica (Φ), é uma variável importante no fenômeno. Mas um número limitado de estudos da dependência da resposta ER em função de Φ não mostrou uma clara universalidade.^{19,28} Muitas vezes tem-se alegado que não há efeito eletroreológico a baixas concentrações ($\Phi < 0.1$), mas talvez seja uma ausência de qualquer solidificação mensurável, pois a questão de se ocorre algum aumento da resistência ao fluxo devido ao campo a estas concentrações não tem sido muito explorada. Aumentando Φ aumenta tanto τ_0 (E) como $\Delta\tau$ (E), mas ao mesmo tempo a fluidez inerente do sistema na ausência de campo elétrico é adversamente afetada. Muitas formulações de fluidos ER com frações acima de 40% tornam-se tão pastosas que são de pouco interesse prático. Em muitas aplicações é a diferença de transmissão de tensão entre os estados “off” e “on” que é importante, mais o requisito de ter a menor resistência possível ao fluxo no estado “off”. Isto pede, além da concentração adequada da fase dispersa, líquidos de baixa viscosidade como meio dispersante. Por outro lado, problemas de sedimentação ou centrifugação podem ser mitigados aumentando a viscosidade do meio.

A viscosidade do líquido não influencia marcadamente o nível de tensão de escoamento atingível para uma determinada condição de concentração e campo elétrico.⁶ Todavia, poderia influenciar a escala de tempo para o desenvolvimento ou decaimento de efeitos ER se estruturação envolvendo movimento das partículas estiver implicada.⁴

Um outro fator que muitas vezes limita a concentração superior de fluidos ER é a condutividade do meio (*bulk*), que aumenta fortemente com a concentração de partículas, portanto limitando a magnitude de campo que tais fluidos podem suportar.

Líquidos polares parecem ser os melhores veículos para maximizar as tensões de cisalhamento desenvolvidas sob campo elétrico, desde que, é óbvio, o líquido seja isolante o suficiente para suportar o campo. A influência exata de parâmetros tais como permissividade relativa, polarizabilidade, ou mesmo a tensão superficial³ (ela própria em parte influenciada pelos outros), sobre ER não está claramente estabelecida. Há bons fundamentos em termos do provável mecanismo para sustentar a opinião de que os dois

primeiros devem ser importantes. Entretanto, por razões que serão discutidas adiante, muitas formulações de fluidos ER empregam líquidos base menos polares.

As correntes geradas sob altos campos muitas vezes apresentam limitações práticas ao emprego de um fluido ER. Para aplicações em trabalho pesado onde grandes torques têm de ser transmitidos, o consumo de potência de um fluido ER pode ser considerável, e para tais usos uma densidade de corrente de $\sim 100 \mu\text{A cm}^{-2}$ é geralmente tomada como limite superior prático. Uma questão importante mas ainda não respondida diz respeito a como distinguir correntes geradas (se quaisquer) que são necessárias ao efeito ER, daquelas devidas a uma condutância extrínseca no “bulk” do fluido. Alguma passagem de corrente é uma consequência inevitável do efeito ER ? Se não, um fluido ideal poderia atuar sem perda de potência na fonte de voltagem. *Block*³ acredita que, sob fluxo, um nível de corrente mínimo é inevitável, devido as interações entre partículas polarizadas e a rotação delas em um campo de cisalhamento. Esta questão da corrente mínima necessária para um efeito ER é importante não somente porque esclareceria o mecanismo, mas porque corrente adicional não é benéfica. Um conhecimento da demanda teórica de corrente (se é que há) forneceria um índice para julgar o progresso em direção a melhor projeto de fluidos. Em muitos sistemas, condutância extrínseca domina a corrente gerada, e o projeto de fluidos com demandas de corrente mínimas é uma das mais importantes áreas de pesquisa em tecnologia ER.

Temperatura é outro parâmetro crítico para muitos fluidos ER. A corrente gerada através de fluidos é dependente da temperatura, muitas vezes mostrando um alto coeficiente positivo de condutância. Isto leva a uma maior dissipação de potência sob as altas voltagens usadas, que pode, se o calor gerado não for dissipado, conduzir em extremo a falha térmica. Para sistemas aditivados com água a tendência de auto-aquecimento pode levar a secura e falha do fluido ER.^{19,31,32}

A influência do tamanho e formato das partículas sobre ER não é conhecida. Todos os fluidos ER descritos na literatura tem sido baseados em pós dispersos preparados por técnicas tais como moagem, que resulta em partículas de formato irregular mas de tamanho não muito diferente, comumente entre 5 e 50 μm . Provavelmente dentro desta faixa não há influência dramática do tamanho de partícula sobre o efeito ER.

Entretanto, deve haver alguma limitação mínima e máxima de tamanho para tais partículas. Movimento Browniano se tornaria um fator crescente em destruir a estruturação ER com partículas submicrométricas, embora o tamanho mínimo utilizável não seja conhecido. Partículas grandes são indesejáveis em formulações de fluidos ER por um número de razões, incluindo sua maior propensão a sedimentar mais rapidamente e a tendência para quaisquer partículas grandes, quando envolvidas em fibrilas, a gerar mais corrente do que partículas menores. Em algumas circunstâncias isto pode levar a um curto-circuito dos eletrodos.

Embora existam indicações que não há maior influência do tamanho de partículas sobre ER, pouco se sabe ou pode ser deduzido a respeito da influência do formato e rugosidade superficial das partículas sobre o efeito ER. Nem partículas muito alongadas nem muito regulares de materiais ER tem sido deliberadamente investigadas. Fibras e partículas alongadas são conhecidas por sofrer muito maior polarização do que esferas, de modo que, quanto a polarização, tais partículas podem ser vantajosas em aplicação ER. Se a rugosidade da superfície aumenta ER por fricção local interpartículas, dentro das cadeias ou agregados também é assunto desconhecido, mas se fosse o caso, partículas esféricas regulares que são acessíveis pelas modernas técnicas de polimerização deveriam ser muito menos efetivas que suas primas irregulares. Entretanto, é também possível que diferenças brutais de tamanho ou rugosidade nas partículas sejam atributos indesejáveis para ER, pois regiões de alta curvatura superficial favorecem descargas elétricas (“poder das pontas”), e injeção de cargas entre partículas, portanto fazendo tais sistemas mais propensos a altas correntes e ruptura dielétrica.

1.6. COMO AS PROPRIEDADES INFLUENCIAM AS APLICAÇÕES ?

A estabilidade contra sedimentação ou centrifugação é um requisito importante para fluidos ER comerciais. Eles requerem tanto uma longa vida útil quanto ausência de depósitos quando armazenados. Também não podem perder sua eficácia em um ambiente estático ou sob centrifugação como pode ocorrer em uma embreagem ER. Alguns destes

problemas podem ser minimizados pelo projeto ou condições de operação do dispositivo, mas uma suspensão que prontamente sedimenta não serve como fluido ER ideal.

Tanto quanto possível as densidades das partículas e do fluido devem ser iguais. Como fluidos halogenados densos são inadequados por outras razões (volatilidade, toxicidade, etc), este requisito restringe a escolha de materiais ativos com alta densidade.

Surfactantes são muitas vezes adicionados para estabilizar fluidos ER e podem também ativar o efeito por atuarem como fonte de transportadores de carga. Modernas técnicas de estabilização de fluidos em meios orgânicos, particularmente estabilizadores estéricos, podem ser benéficos para fluidos ER, embora não se saiba se a barreira de força estérica induzida sobre a qual tais estabilizadores atuam teria um efeito adverso sobre a estruturação induzida pelo campo e o efeito ER. Como já mencionado, aumentar a viscosidade do fluido dispersante reduzirá a velocidade de sedimentação, mas este benefício deve ser sempre balanceado com a resistência extra ao escoamento de tais fluidos. Finalmente, quanto maior a concentração de partículas, menor a probabilidade de sedimentação de um fluido, mas sua resistência a fluir na ausência de campo e sua condutância sob campo podem limitar a extensão para qual um fluido pode ser concentrado.

Dispersões de partículas abrasivas são obviamente indesejáveis em situações de fluxo e isto é um problema com alguns fluidos ER. Surpreendentemente, a presença de água em alguns fluidos ER aditivados não parece levar a sérios problemas de corrosão, mas corrosão pode ser um problema com algumas combinações de metal-fluido, como por exemplo dispersões usando parafinas cloradas em contato com alumínio. Toxicidade, inflamabilidade, e estabilidade ambiental (ganho ou perda de umidade, oxidação, fotoestabilidade), são fatores óbvios a serem considerados, além da questão de custo³.

I.7. APLICAÇÕES DE FLUIDOS ELETROREOLÓGICOS

Existem muitas aplicações possíveis de fluidos ER,^{2, 33, 34, 35} algumas com grandes mercados em potencial, outras de natureza mais específica. Algumas exigem muito das propriedades do fluido, outras nem tanto. Além disto, devido a natureza de fase dual dos dispersantes, a variação de características do fluido pode ser parte da formulação do mesmo. O desenvolvimento de dispositivos e fluidos ER é um esforço multidisciplinar combinado com visão mercadológica.

Como discutido acima, os fluidos ER em uso atualmente têm uma série de limitações, e portanto, quando se projeta um sistema que os empregará, deve-se ter em mente os seguintes princípios:

- Extremos de temperatura de operação devem ser evitados.
- Aplicações nas quais o fluido é apenas intermitentemente ativo exigem menos do que aquelas em que o fluido tem que permanecer sob tensões elétricas e mecânicas prolongadas.
- Longos períodos de inatividade ou armazenagem do fluido podem causar sedimentação. Se a aplicação envolver agitação por fluxo intermitente do fluido, pode ser uma vantagem.
- Regimes nos quais o fluido é submetido à forças centrífugas pode levar a problemas de separação de fases, com perda catastrófica da eficácia.
- Uma vez que a velocidade de sedimentação pode ser reduzida por aumento da viscosidade do líquido base (bem como por densidades próximas das fases constituintes e ação surfactante), a máxima viscosidade possível do fluido para a aplicação deve ser usada. Entretanto, esta consideração deve ser obviamente secundária as exigências de fluxo para o dispositivo nos estados “off” e “on”, e em muitas aplicações a exigência é fluxo fácil na ausência de campo com cessação ou redução da taxa de fluxo sob campo.

Estas considerações, junto com custo e demanda de potência, são aquelas que determinarão as áreas comerciais para aplicações ER. Como todos desenvolvimentos comerciais, é necessário um mercado suficientemente grande, para garantir os custos de desenvolvimento desta nova classe de materiais, incluindo garantia de qualidade. O

O mercado mais provável para tecnologia ER é a indústria automotiva, especificamente nos sistemas de transmissão e suspensão de veículos. A figura 6 mostra onde a tecnologia ER poderá ser aplicada em automóveis.

Alguns dos problemas em desenvolver embreagens ER para sistemas de transmissão e o uso de ER em suportes de motores (coxins) ou amortecedores ativos ilustram os fatores descritos acima. Estas aplicações requerem fluidos ER que sejam potentes na força que eles transmitem. Em um motor de veículo eles devem manter suas propriedades sobre regimes de temperatura de -40 a 120 °C; que é uma típica aplicação de engenharia pesada.

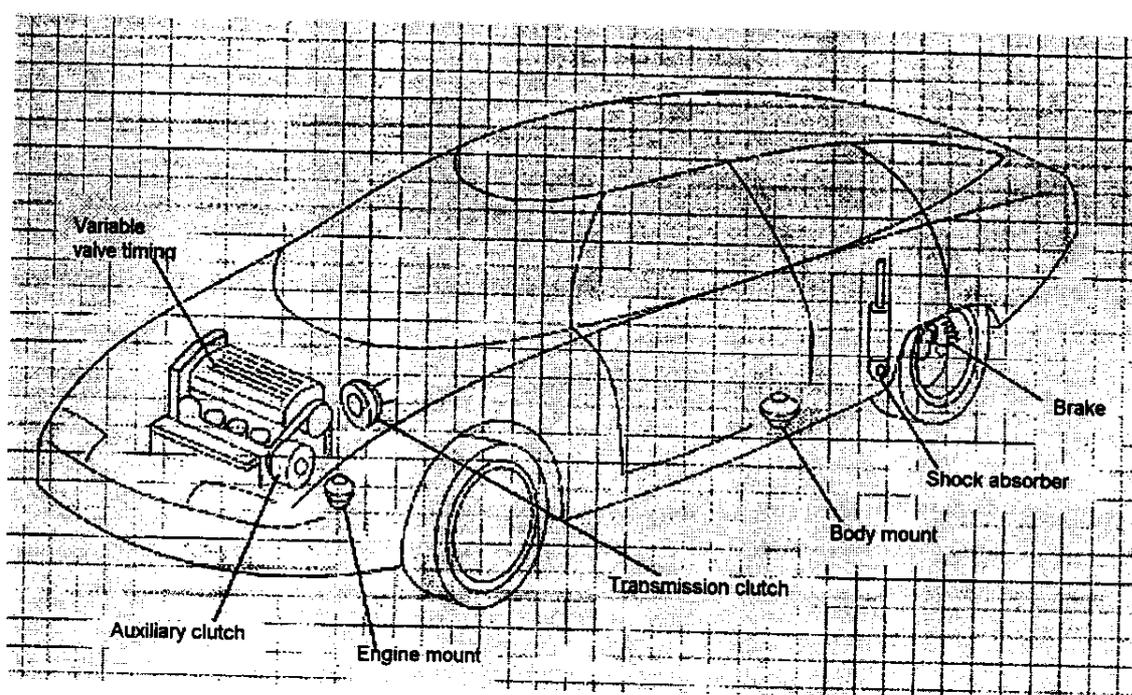


Figura 6: Um “automóvel eletroreológico”.³⁵

Ainda que a potência disponível seja suficiente para o efeito ER, o calor gerado através de correntes a altos campos pode apresentar problemas efetivos de dissipação de calor, particularmente quando operando a altas temperaturas. Alta fluidez na ausência de campo e grandes transmissões de tensão mecânica sob campo são exigidas, especialmente em embreagens ER de transmissão principal, embora menos do que embreagens ER usadas em diferenciais. Altas voltagens serão requeridas para fornecer os campos necessários entre o vão dos eletrodos, e este vão deve ser sempre largo o suficiente para não impedir o

fluxo do fluido na ausência de campo. Embreagens ER apresentam outros problemas em potencial: separação de fases do fluido em virtude da centrifugação; o fato de que elas permanecem ativas por períodos prolongados quando se está dirigindo um veículo (contínua dissipação de potência); e o mais importante: qualquer falha, a qualquer momento, mesmo se momentânea, pode ter trágicas consequências. Além disto tudo, não é fácil conseguir eletrodos com uma área suficientemente grande para se obter os torques necessários sem tornar a unidade de embreagem volumosa.

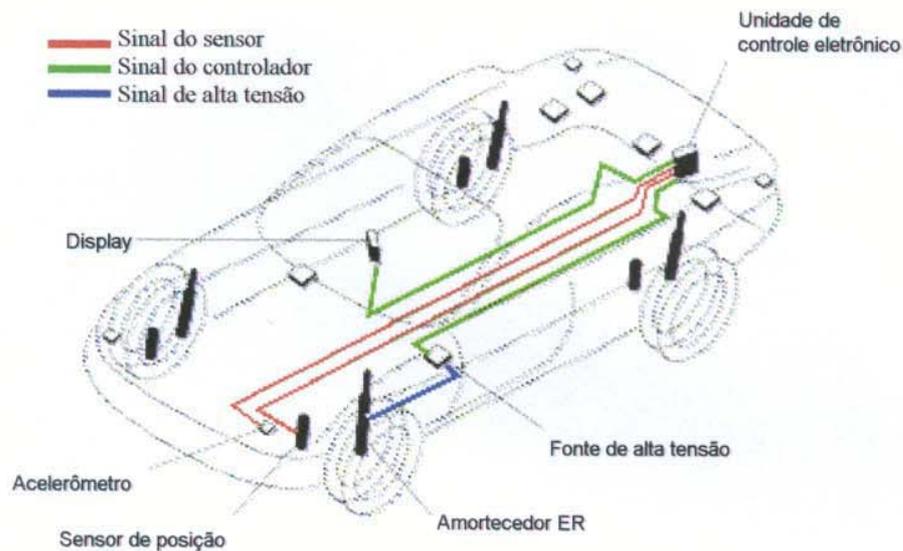


Figura 9: Um sistema de suspensão semi-ativa ER. O sistema inclui amortecedores com um fluido ER, sensores que detectam as condições da estrada, um controlador que processa as informações e determina o amortecimento adequado, e fontes de alta tensão para cada roda, permitindo controle independente.³⁵

1.8. MAIS APLICAÇÕES

Há muitas outras áreas onde a tecnologia ER poderia ter impacto. Válvulas baratas, compactas e rapidamente atuantes são facilmente construídas e podem operar via o análogo fluido de uma ponte de Wheatstone como um transdutor linear respondendo rapidamente (Figura 10). Elas poderiam ser usadas em controle hidráulico ou robótica. É plenamente possível montar tais dispositivos dentro de pequenos volumes e arranjá-los via uma série de válvulas ou canais dentro de sistemas bastante complexos. As limitações de tamanho seriam função da força que tem de ser transmitida, que afeta a área dos eletrodos. ER tem seu maior potencial em dispositivos que requerem movimentos múltiplos ou complexos, com uma resposta rápida e dentro de espaço limitado, e que não exijam grandes transmissões de força. Limitações dos fluidos atuais, impostas por temperatura e demanda de potência, não seriam problemas dominantes como em aplicações de engenharia pesada.

Em contraste com embreagens, amortecedores (figura 7) e suportes para motores (figura 8) não apresentam tão severas dificuldades. Sedimentação poderia ainda colocar alguns problemas, mas fluidos mais viscosos podem ser aplicáveis e o desenho do pistão poderia levar em conta com relativa facilidade, a necessidade de prover algum mecanismo de mistura durante o deslocamento do êmbolo. Estes fluidos são ativados intermitentemente e alguma falha ocasional não seria tão séria como em uma embreagem. O uso de acelerômetros junto com circuitos lógicos (figura 9) e o motor como fonte de força torna suspensões ativas usando ER uma clara possibilidade. Tais desenvolvimentos estão se tornando particularmente promissores, devido ao grande mercado potencial para tais amortecedores e suportes ativos de motores, e porque tem havido recentes avanços em fluidos que parecem ir de encontro aos requisitos de engenharia.

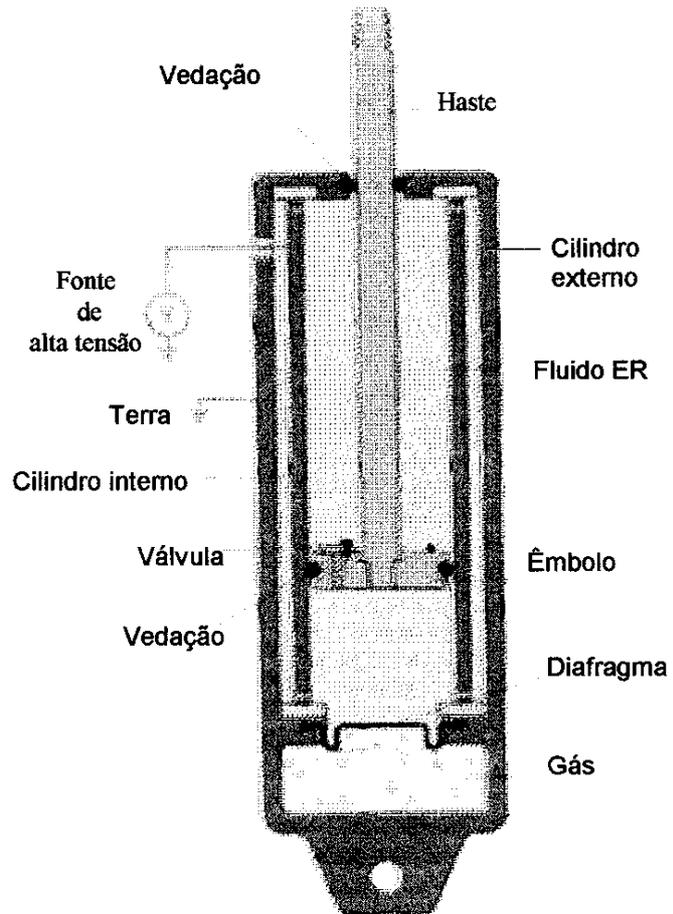


Figura 7: um amortecedor ER³⁵

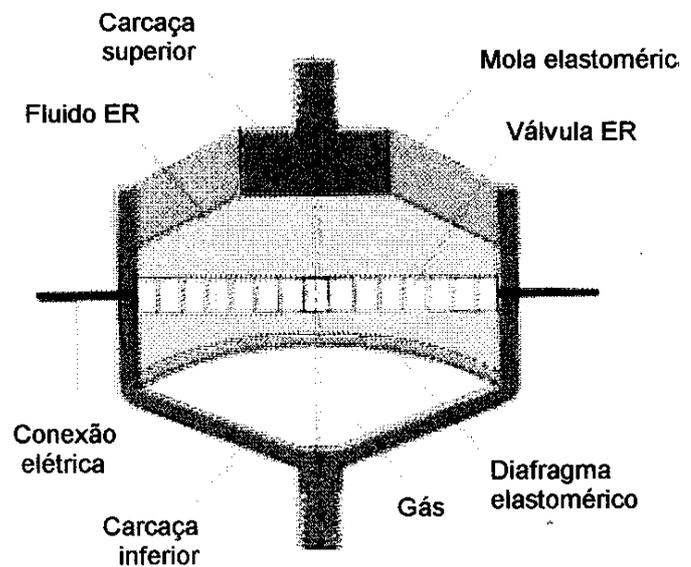


Figura 8: um "coxim" ER para motor³⁵

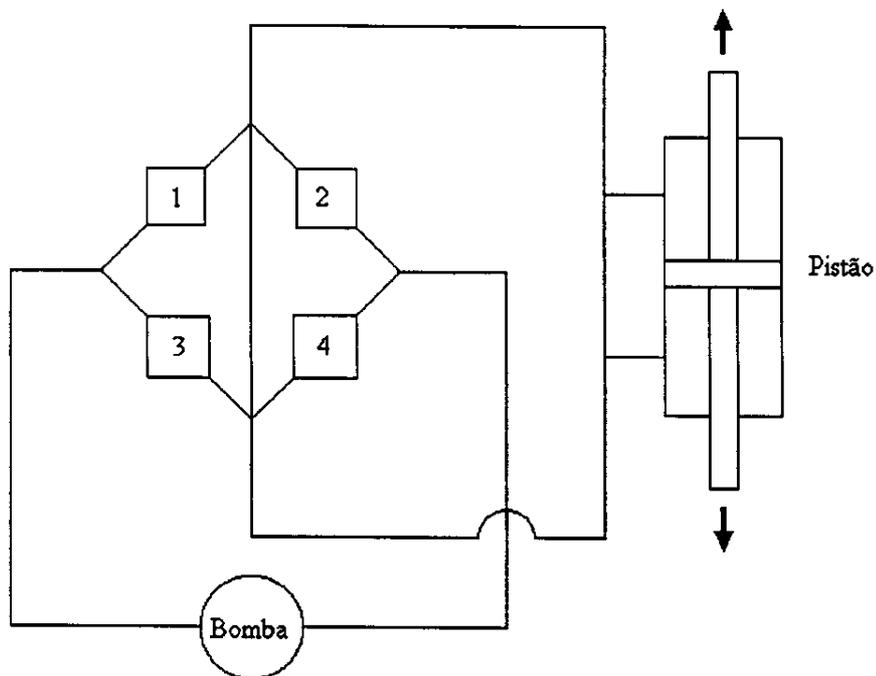


Figura 10. A configuração em “ponte de Wheatstone” para um atuador baseado em válvulas com fluido ER. O pistão move-se para cima com as válvulas 1 + 4 ativadas; para baixo com 2 + 3 ativadas; e trava numa posição com 1 + 2 e/ou 3 + 4 ativadas.³

I.9. QUÍMICA E ELETROREOLOGIA

Até aqui mostramos os princípios básicos de fluidos eletroreológicos e aplicações. Dissemos também que o assunto é multidisciplinar, envolvendo Matemática, Física, Química e Engenharia. Mas pouca “Química” apareceu até aqui.

Vejamos se a Química pode realmente contribuir com o desenvolvimento de tecnologia ER.

Tratando primeiro de fluidos ER baseados em suspensões, devemos lembrar que um dos parâmetros importantes é a polarizabilidade efetiva (β) das partículas em suspensão (equação 1).^{7,35} Esta, por sua vez, é função das constantes dielétricas das fases contínua e descontínua:

$$\beta = \frac{(\epsilon_p - \epsilon_c)}{(\epsilon_p + 2\epsilon_c)} \quad (3)$$

onde: ϵ_p e ϵ_c são as constantes dielétricas das partículas e da fase contínua, respectivamente. Segundo *Halsey*, a polarizabilidade β afeta a tensão de escoamento de uma suspensão ER conforme a equação⁴:

$$\tau_0 \sim \phi \beta^2 E^2 \quad (4)$$

onde: τ_0 é a tensão de escoamento, ϕ a fração em volume das partículas e E o campo elétrico aplicado. Da equação 3 percebe-se que quanto maior a constante dielétrica das partículas em relação à fase contínua, mais a polarizabilidade tende a unidade. Exemplificando: o sistema assunto desta tese, suspensões de Poli(álcool vinílico) em óleo de milho tem uma polarizabilidade calculada a partir de dados da literatura^{36,37} de ~ 0.4 e portanto, $\beta^2 \sim 0.16$. Sendo β uma constante física do sistema, sempre limitará a tensão de escoamento, independente do campo aplicado (que consome energia) ou da fração volumétrica (que para aplicações práticas, como já foi dito, chegam no máximo a $\phi \sim 0.4$).

Portanto, deve-se procurar materiais com constantes dielétricas bem diferentes. Titanato de bário é um material ferroelétrico muito utilizado em capacitores devido a sua grande constante dielétrica ($\epsilon = 2.500$ a $50\text{ }^\circ\text{C}$, 1100 V/cm , 1 kHz)³⁸. *Pilgrim*³⁹ e colaboradores sintetizaram titanatos-niobatos com $\epsilon = 23.000$ a $25\text{ }^\circ\text{C}$, 1 kHz . Sem pensar no problema que seria evitar sedimentação, em uma suspensão desta cerâmica em óleo de milho, teríamos uma polarizabilidade de $0,9996$, e $\beta^2 = 0,9993$.

Bem, mas e quanto a sedimentação? A solução óbvia é trabalhar com fluidos homogêneos, e isto já tem sido feito, com sistemas baseados em soluções de polímeros cristais-líquido (LCP's) ou óleos de silicone de cadeia curta modificados com grupos cristal-líquido. Evidentemente, o modelo para explicar o efeito ER de suspensões não mais se aplica. Soluções de Poli(N-alkil isocianatos)⁴¹ em para-xileno¹¹ e Poli(γ -benzil L-glutamato) (PBG) em 1,4 - dioxana⁴⁰ são exemplos de fluidos ER baseados em LCP's. Fluidos ER homogêneos baseados em óleos de silicone quimicamente modificados foram patenteados por *Inoue* e *Maniwa*⁴¹, e são totalmente sintéticos. A síntese do fluido de melhor desempenho ER desta patente (3 kPa a 2.0 kVdc/mm , a 200 s^{-1} e $50\text{ }^\circ\text{C}$), está representada na figura 11.

¹ grupos alquila de cadeia normal maiores que C3: butil, pentil, hexil, etc

O trecho abaixo foi transcrito do artigo de *Havelka e Pialet*³⁵ (respectivamente, gerente de tecnologia e químico de P&D do Departamento de Síntese Química da Lubrizol Corporation, Wickliffe, OH - USA):

“Com base no modelo de polarização eletrostática, materiais **ferroelétricos** e molecularmente polarizáveis seriam os materiais ideais para fluidos ER. Ferroelétricos podem desenvolver grandes dipolos pelo alinhamento dos dipolos moleculares existentes ou através da distorção induzida pelo campo das estruturas do cristal. A polarização pode ocorrer sem fluxo de íons ou elétrons através da partícula, de modo que a polarização não contribui significativamente para a condutividade total. Dado que a polarização resulta de dipolos moleculares, normalmente não é necessário um ativador polar (como água, por exemplo); todavia, um ativador é ocasionalmente usado nestes sistemas. Os ferroelétricos clássicos reportados na literatura são titanato de bário (BaTiO_3) e poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF). Infelizmente, o desempenho ER de BaTiO_3 e outros ferroelétricos com ou sem ativadores tem sido inesperadamente baixo. As baixas tensões mecânicas obtidas podem indicar que polarização interfacial é mais importante que polarização em volume (*Bulk*). Estudos sistemáticos de partículas ferroelétricas que determinem suas propriedades elétricas e correlacionem com as propriedades ER, aumentarão o entendimento de como a permissividade (ou constante dielétrica) destas partículas afeta as propriedades ER.

Dispersões e propriedades ER devem ser otimizadas juntas. Visto que partículas de tamanho micrométrico em fluidos tendem a sedimentar (e muitas aplicações promovem sedimentação através de vibração ou centrifugação), um requisito desafiante é a estabilidade da dispersão. **Cristais líquidos poliméricos (LCP's)** solubilizados são candidatos promissores para substituir dispersões e propriedades ER. O efeito ER em LCP's é atribuído a orientação induzida pelo campo do eixo molecular ou dos grupos mesógenos. LCP's podem somar os pequenos dipolos moleculares individuais para formar grandes dipolos no domínio cristal-líquido, mas até o presente, domínios cristal-líquidos só existem numa faixa limitada de temperatura, tornando-os inadequados para muitas aplicações com dispositivos ER. Entretanto, alguns avanços animadores foram obtidos no sentido de melhorar o efeito ER em soluções de LCP's. Por exemplo: um aumento de 35

vezes na viscosidade a um campo elétrico de 1.5 kV/mm e uma taxa de cisalhamento de 0.4 s^{-1} . Isto é empolgante dos pontos de vista fenomenológico e de desempenho, pois tal aumento de tensão de cisalhamento é relativamente pequeno para dispersões ER, mas significativo para sistemas monofásicos.

Materiais condutores e semicondutores desenvolvem grandes dipolos pois permitem prótons ou elétrons fluírem ao longo das bandas de condutância delocalizadas estendidas. Estes caminhos de condução permitem grandes separações de carga e rápida polarização sob imposição de um campo elétrico. Do ponto de vista de polarização somente, metais dispersos em um fluido base isolante deveriam fornecer ótimas tensões de cisalhamento ER. Entretanto, é difícil prevenir a perda de dipolos por transferência de cargas entre partículas devido a alta condutividade dos metais. Na prática, dispersões de partículas de metais são muito condutivas e não dão fluidos com valores de tensão significantes. O fato de que metais não dão boas partículas ER implica que pode haver um nível ótimo de condutividade na região semicondutora.

Polímeros condutores, tais como polianilinas e polímeros pirolizados, são materiais intrinsecamente polarizáveis. A versatilidade sintética de polímeros condutores oferece a possibilidade de investigar sistematicamente o efeito do complexo dielétrico (isto é: condutividade e permissividade) de um material sobre as propriedades ER. Isto pode ser feito através da síntese de polímeros condutores com diferentes “intervalos de banda entre a banda de valência e a banda de condução” (*band gaps*), ou escolhendo um polímero condutor em particular e variar o tipo e concentração do dopante. As propriedades podem ser posteriormente modificadas alterando-se o grau de cristalinidade e a orientação das cadeias. Muito deste trabalho em eletroreologia tem sido desenvolvido sobre polianilinas^{6, 29}. A faixa de condutividade ideal para materiais ER é reportada estar entre 10^{-8} a 10^{-5} S/cm ⁵. A versatilidade sintética e a capacidade para adequar as propriedades elétricas de polímeros nesta faixa, podem permitir aos pesquisadores obter a rapidez e a magnitude de polarização desejadas para o desempenho ER ideal.”

Pelo exposto, considero que a tecnologia de fluidos ER não pode prescindir da Química.

I.10 OBJETIVOS:

A eletroreologia atraiu nosso interesse devido a sua aplicabilidade:

“Durante a década passada (80's), o desenvolvimento de materiais que respondem de um modo bem definido a aplicação de um campo elétrico capturou a imaginação de cientistas e engenheiros ao redor do mundo. Fluidos eletroreológicos (ER), dispersões de partículas polarizáveis em um fluido base isolante, representam uma classe única de materiais eletroativos que exibem propriedades de fluxo modificadas sob um campo elétrico. Fluidos ER demonstram mudanças de ordens de magnitude na viscosidade aparente, em milisegundos, com a aplicação de apenas uns poucos Watts de potência elétrica. Esta rápida, forte e reversível gelificação fornece uma nova e eficiente maneira para transferir energia e controlar movimentos mecânicos.” (extraído da revista CHEMTECH de junho de 1996).³⁵

Este trabalho teve por objetivo principal a realização de medidas eletroreológicas. Como sistema a ser estudado, foi testada a suspensão de PVA em óleo de milho. A única referência na literatura sobre PVA em fluidos ER é de 1978,³² e trata de uma suspensão de PVA em hidrocarbonetos, sem especificar qual o hidrocarboneto estudado. Pretendemos obter os seguintes dados:

- efeito da intensidade de campos DC;

- efeito da temperatura;

- efeito da frequência de um campo AC.

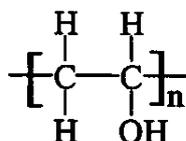
Para tanto, foi necessária a modificação do equipamento reológico disponível, de forma a permitir a aplicação de campos elétricos e de controlar a temperatura. Outra necessidade foi a construção de uma fonte de alta tensão AC de frequência variável.

Pretendemos caracterizar o sistema PVA/óleo de milho como fluido ER não para uma possível aplicação, mas sim como alicerce para a compreensão química do fenômeno eletroreológico.

II - EXPERIMENTAL

II.1 - MATERIAIS E EQUIPAMENTOS:

- Poli(álcool vinílico): a estrutura do polímero é representada abaixo:



Foi utilizado Poli(álcool vinílico) adquirido da Aldrich 34,158-4 com grau de hidrólise nominal maior que 99% e massa molar ponderal média de 50 kg/mol. O PVA, que se apresentava na forma de pó fino, foi peneirado e somente a fração de granulometria menor que 63 μm foi utilizada.

Os valores de T_g e T_m para o PVA reportados na literatura são, respectivamente, 85 e 248 $^{\circ}\text{C}$.⁴⁷

A figura 12a mostra o espectro de infravermelho do PVA Aldrich 34,158-4, obtido por transmissão em microscópio óptico acoplado a um espectrofotômetro FT-IR, Perkin-Elmer, modelo 16PC comprovando o elevado grau de hidrólise pela ausência de banda de carbonila. A figura 12b mostra o espectro de PVA da literatura.⁴⁸

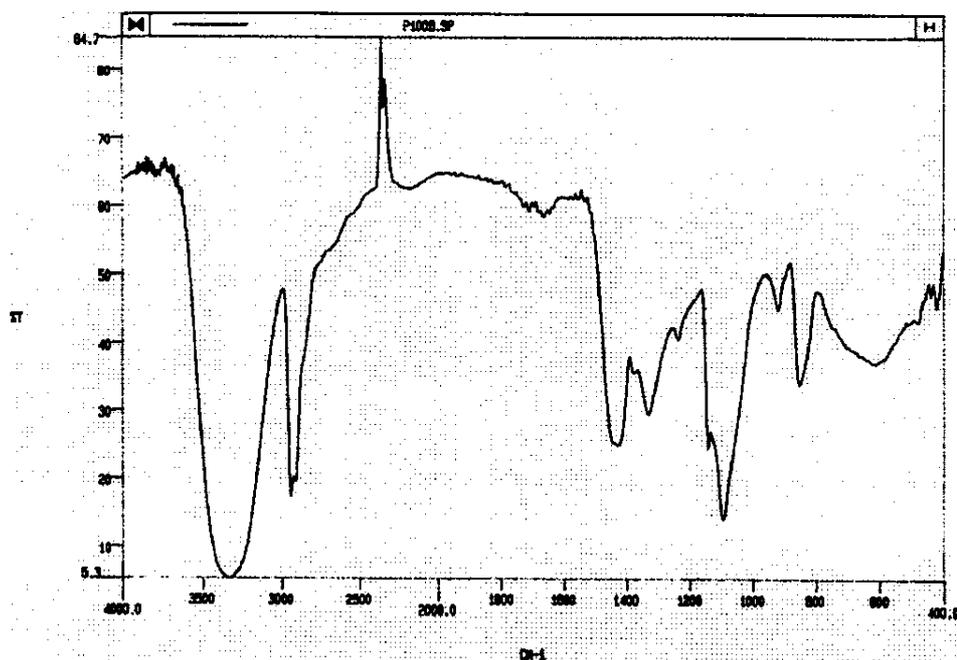
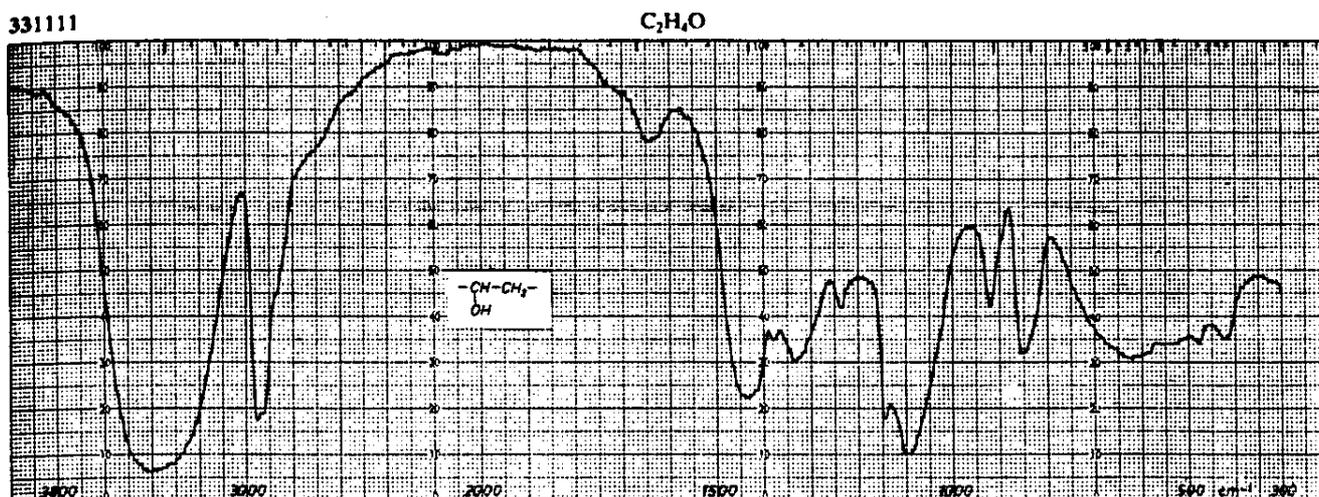


Figura 12a: Espectro de infravermelho de filme do PVA utilizado nas suspensões. Obtido por transmissão em microscópio óptico acoplado a um espectrofotômetro FT-IR, Perkin-Elmer, modelo 16PC.



- (1) poly(1-hydroxyethylene); poly(vinyl alcohol), 61% syndiotactic dyads
 (2) white fibrous material
 (3) S. Matsuzawa, Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, Ueda

- (5) ammonolysis of poly(vinyltrifluoroacetate) with diethylenetriamine
 (6) private communication
 (7) KBr (2/300)

Figura 12B: Espectro de PVA da literatura. ^{Hummel}

- Óleo de Milho:

Foi utilizado o óleo de milho da marca Millete[®], (fabricante: Ceval Alimentos S.A.

- Gaspar/SC). Nenhum tratamento especial foi dedicado ao óleo.

As principais características do óleo de milho são⁴²:

Densidade relativa (20 °C/água a 20 °C)	0.917 - 0.925
Viscosidade (20 °C) mPa.s	70
Índice de refração (n_D^{40})	1.465 - 1.468
Índice de saponificação	187 - 195
Índice de iodo	103 - 128
Composição (número de carbonos : número de insaturações)	(% ácidos graxos)
< 14 : 0	< 0.1
14 : 0 (mirístico)	< 0.1
16 : 0 (palmítico)	8.0 - 19
16 : 1 (palmitoleico)	< 0.5
18 : 0 (esteárico)	0.5 - 4.0
18 : 1 (oleico)	19 - 50
18 : 2 (linoleico)	34 - 62
18 : 3 (linolênico)	< 2.0
20 : 0 (araquídico)	< 1.0
20 : 1 (gadoleico)	< 0.5
22 : 0 (behênico)	< 0.5
24 : 0 (lignocérico)	< 0.5

- *Equipamentos básicos*

- Peneira BERTEL de 63 μm (250 mesh);

- Peneirador BERTEL;

- Viscosímetro rotatório MLW modelo RHEOTEST 2.1;

- Fonte de alta tensão DC estabilizada TECTROL modelo TCH-3000;
- Multímetro digital YU FUNG modelo YF-1069;
- Ponta de prova redutora de alta tensão IATRON modelo KV 3030;
- Gerador de funções ENTELBRA modelo ETB-511;
- Controlador de temperatura ELIWELL modelo EWTQ 905;
- Termoresistor de Platina (100Ω a 0°C);
- Resistência de aquecimento de 300 W (blindada, cilíndrica);
- Microscópio óptico OLYMPUS CBA-K com acessórios para fotografia.

II.2 ADAPTAÇÃO do VISCOSÍMETRO ROTACIONAL (REÔMETRO):

Os cilindros originais do reômetro ficam em contato, impedindo a aplicação de campos elétricos. Portanto, foi necessário isolar eletricamente um cilindro do outro. No reômetro MLW Rheotest 2.1 é o cilindro interno que fica simultaneamente acoplado ao motor e a mola de torção (sensor de torque). A deflexão desta mola é explorada por um potenciômetro o qual faz parte de uma ligação em ponte. Ou seja: o sinal mecânico é convertido em sinal elétrico. Portanto, NÃO se deve eletrificar o cilindro interno. Em função disto, foi decidido utilizar o cilindro original do reômetro como cilindro interno e eletrodo terra (toda a carcaça do reômetro é aterrada). Além disto, é mais simples construir um cilindro externo eletricamente isolado do que isolar o cilindro interno da mola de torção. Mais: ainda que se construa um cilindro interno isolado da mola de torção, para eletrificá-lo, teria-se que usar algum dispositivo análogo a escovas de carvão, devido ao movimento de rotação do cilindro. Isto poderia interferir com o torque detectado pela mola de torção, dando falsos resultados. Portanto, o cilindro externo modificado é o eletrodo “vivo”. O cilindro interno é de aço inox. O cilindro externo é composto por duas peças: a parte superior foi feita em Politetrafluoroetileno e a parte inferior em aço inox. A peça em inox é rosqueada na de PTFE, que por sua vez, é acoplada ao reômetro. A figura 13 é uma fotografia das peças de PTFE e aço inox. A figura 14 é uma fotografia do viscosímetro MLW RHEOTEST 2.1 com o cilindro para medidas eletroreológicas acoplado, mostrando também a fonte de alta tensão (à esquerda),

e o controlador de temperatura (sobre o viscosímetro). A figura 15 mostra melhor o acoplamento da peça de PTFE ao viscosímetro. A figura 16 dá as dimensões principais (que afetam os valores de tensão e taxa de cisalhamento) dos cilindros de inox interno e externo.



Figura 13: Fotografia das peças de PTFE e aço inox



Figura 14: Fotografia do viscosímetro.

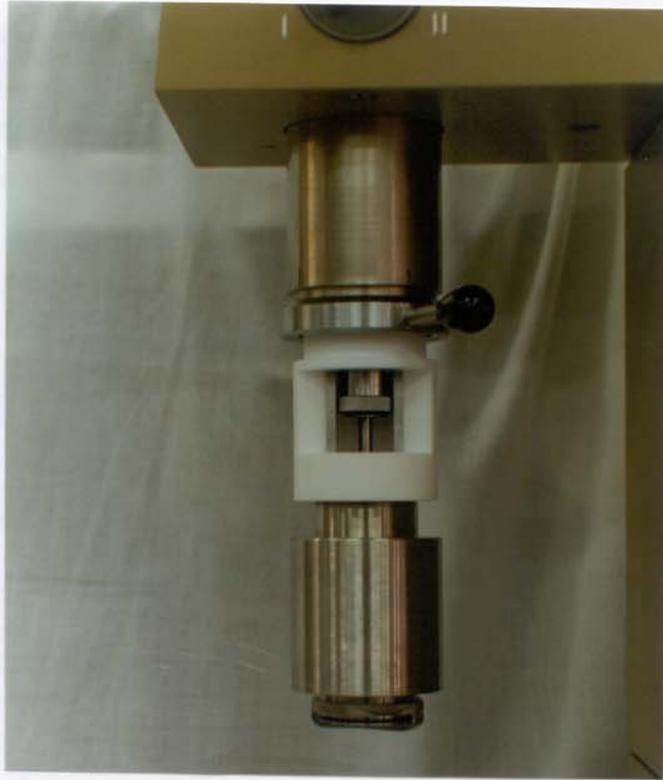


Figura 15: Fotografia do cilindro externo acoplado ao viscosímetro.

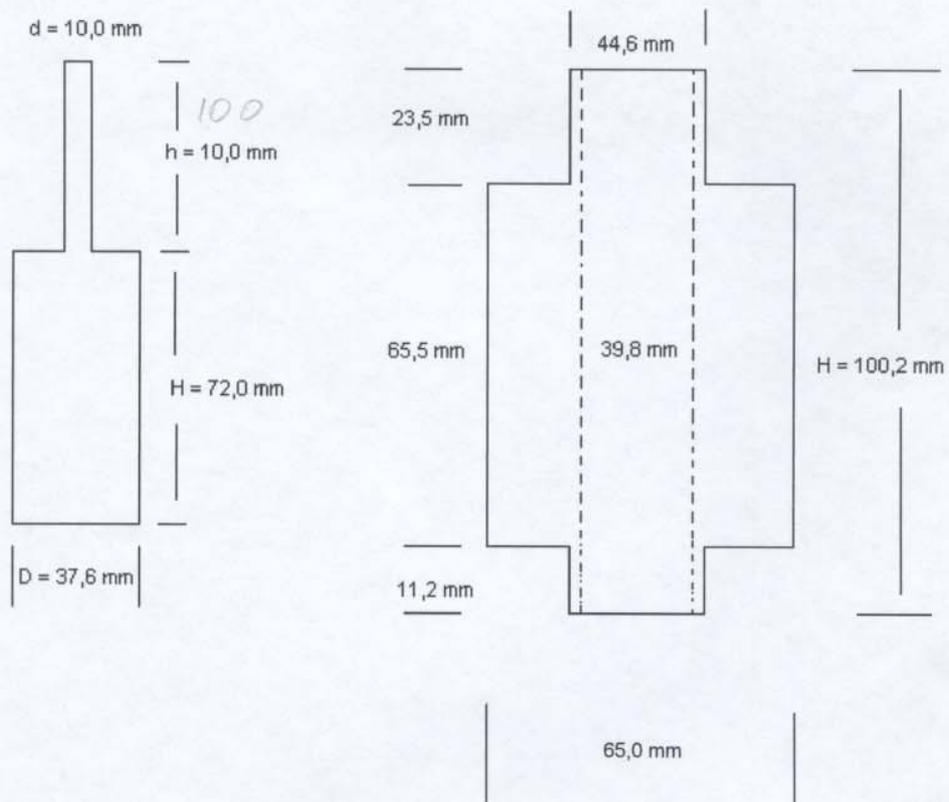


Figura 16: Esquema dos cilindros interno e externo (inox) do reômetro.

O espaçamento entre os cilindros é de $(39,8 - 37,6)/2$ mm, ou seja: 1,1 mm. Para corrigir o desvio em relação ao cilindro externo original do reômetro, foi feita uma calibração do cilindro adaptado, com um padrão de viscosidade (óleo de silicone DOW $\eta^{25^\circ\text{C}} = 12.730$ mPa.s).

II.3 PREPARO DAS SUSPENSÕES:

As suspensões foram preparadas em triplicata, por agitação manual, pesando-se o PVA e o óleo de milho na proporção aproximada de 30% em peso de PVA:

Suspensão	A	B	C
Massa de PVA (g)	11.0026	10.4840	104216
Massa de óleo (g)	23.5800	24.3866	22.9463
% PVA peso/peso	31.82	30.07	31.23

II.4 CONTROLE DA TEMPERATURA:

Para aquecer o fluido ER entre os cilindros, o cilindro externo era envolvido por uma resistência de aquecimento blindada. Para termostatar o conjunto, um termoresistor de platina (Pt 100 Ω) ficou em contato permanente com o cilindro externo através de um orifício no corpo do cilindro. O termoresistor alimentou um controlador de temperatura microprocessado, que por sua vez, atuava sobre um relê para aquecer a resistência quando necessário. Este conjunto permitiu um controle de temperatura com precisão de $\pm 1^\circ\text{C}$.

II.5 MEDIDAS ELETROREOLÓGICAS SOB CAMPO DC:

Para realizar as medidas ER sob campo de corrente contínua (DC), utilizou-se a fonte de alta tensão estabilizada TECTROL modelo TCH 3.000, que permite até 3.000 V de tensão, se não ocorrer arco voltaico (lembrar que a rigidez dielétrica do ar é cerca de

10.000 V/cm). Portanto, um isolamento perfeito entre os cilindros é essencial para tensões mais elevadas.

II.6 MEDIDAS ELETROREOLÓGICAS SOB CAMPO AC:

Para as medidas ER sob campo de corrente alternada (AC), uma fonte de alta tensão especial foi desenvolvida pela oficina eletrônica do IQ. Basicamente, a fonte consistia de:

- um gerador de funções (que fornecia uma senóide com frequência variável de 10 Hz a 1 kHz; amplitude de 0 a 10 V; mas de baixa potência);
- um amplificador de áudio (para aumentar a potência do sinal);
- um transformador de alta tensão com primário de 10V e secundário de 3.000V;
- uma saída atenuada de tensão para um osciloscópio (para ajustar o nível de tensão);
- uma saída de alta tensão para o cilindro externo do reômetro.

O diagrama de blocos a seguir ilustra a fonte de alta tensão AC:

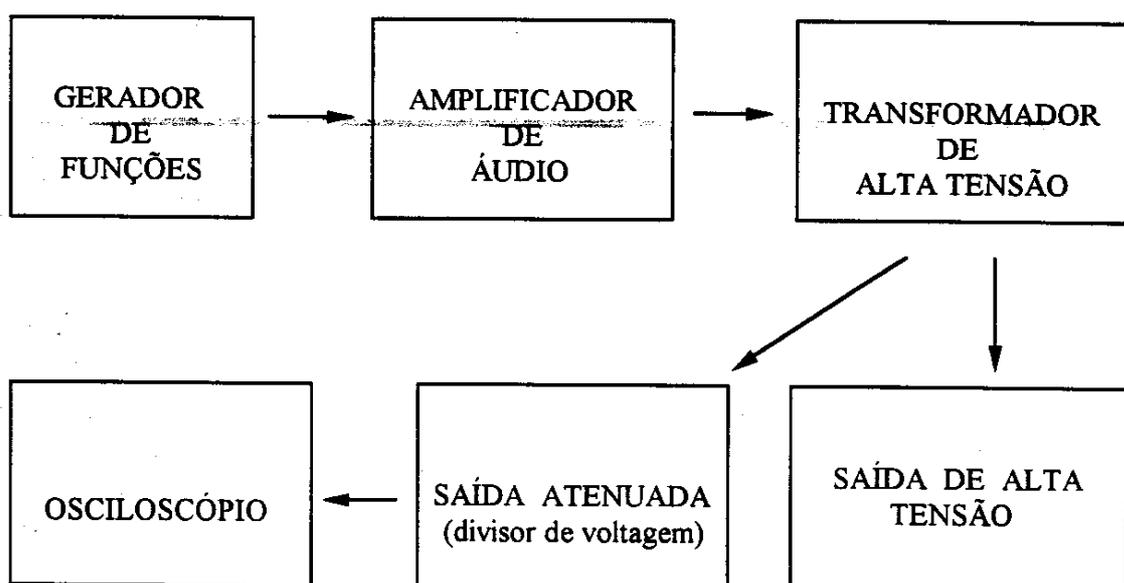


Figura 17: Diagrama de blocos da fonte de alta tensão AC.

II.7 MICROGRAFIAS ÓPTICAS COM APLICAÇÃO DE CAMPO ELÉTRICO:

Para visualizar o alinhamento das partículas em um fluido ER sob campo elétrico, foi montada uma lâmina de microscopia especialmente modificada para permitir a aplicação do campo e a passagem de luz em uma suspensão ER. A suspensão de Polianilina (neutralizada) em óleo de silicone foi escolhida devido ao melhor contraste entre as fases. Basicamente, duas lâminas de alumínio de 60 x 10 x 2 mm foram coladas (com adesivo Super Bonder[®]) sobre uma lâmina de microscopia de vidro e sobre as lâminas de alumínio (eletrodos) foi colada uma segunda lâmina de microscopia. Este arranjo formou um canal retangular com aproximadamente 2 mm de espaçamento entre os eletrodos, e 2 mm de caminho óptico. Evidentemente, é impossível conseguir boas imagens com tal profundidade de foco. A suspensão de Polianilina em óleo de silicone foi colocada na fenda e um campo elétrico de cerca de 500 V/mm foi aplicado. A concentração da suspensão foi ajustada qualitativamente, de modo a obter-se uma imagem mais nítida do alinhamento das partículas. Utilizou-se uma ampliação de 100x com luz transmitida no microscópio CBA-K para obtenção das micrografias. A figura 18 representa a lâmina modificada:

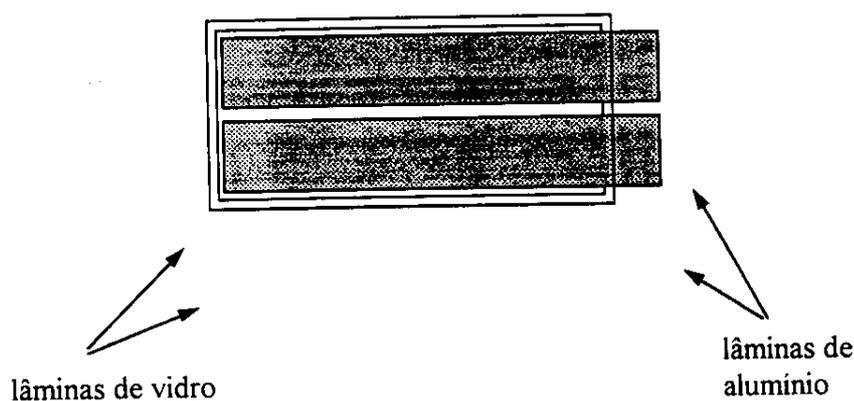


Figura 18: Lâmina de microscopia modificada para permitir aplicação de campo elétrico.

II.8 MEDIDAS DE RIGIDEZ DIELÉTRICA

A rigidez dielétrica de um óleo isolante é a máxima tensão elétrica que o óleo suporta sem sofrer ruptura dielétrica, isto é: sem ocorrer centelha ou arco voltaico. A norma brasileira P-MB-330 (1972) para “Determinação da Rigidez Dielétrica de Óleos Isolantes” prescreve que a tensão deve ser aumentada a uma taxa de $3 \text{ kV/s} \pm 20\%$, e que os eletrodos devem ser constituídos por discos de bronze polido com 25,4 mm de diâmetro, pelo menos 3,2 mm de espessura e arestas vivas. O equipamento de ensaio de rigidez dielétrica automático, marca TuR, modelo WPOT 0,25/75, procedência alemã (extinta DDR), aumenta a tensão a uma taxa de $\sim 2 \text{ kV/s}$ e usa eletrodos de bronze hemisféricos sem arestas. Ainda que fora da norma brasileira, foram realizados ensaios (20 medidas em cada amostra) para avaliar a rigidez dielétrica do óleo de milho puro, e de uma suspensão de PVA/óleo de milho a 20% em peso. Não foi possível determinar a rigidez dielétrica da suspensão de PVA/óleo de milho a 31% p/p, devido ao volume de amostra necessário, que requeria uma quantidade de PVA maior que a disponível.

III - RESULTADOS

Inicialmente, para avaliar qual a máxima tensão elétrica aplicável a suspensão, foram feitos 20 ensaios de rigidez dielétrica por amostra em amostras de óleo de milho puro e numa suspensão de PVA/óleo de milho a 20% em peso. As figuras 19 e 20 mostram os resultados do ensaio de rigidez dielétrica para o óleo de milho puro e a suspensão, respectivamente.

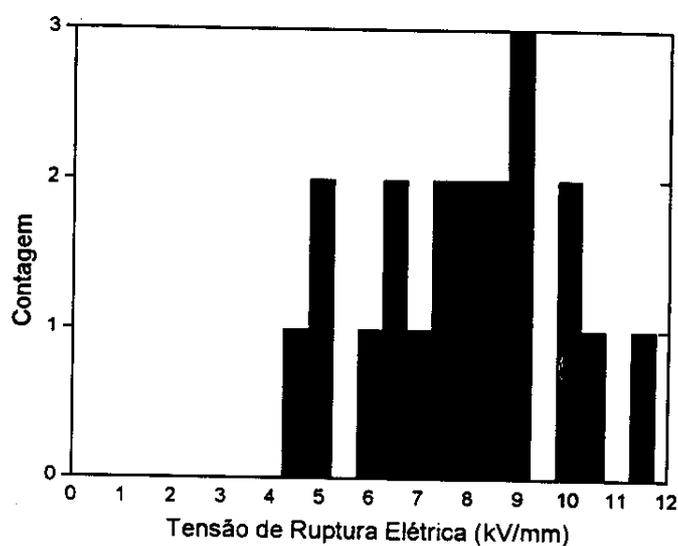


Figura 19: Rigidez dielétrica do óleo de milho puro.

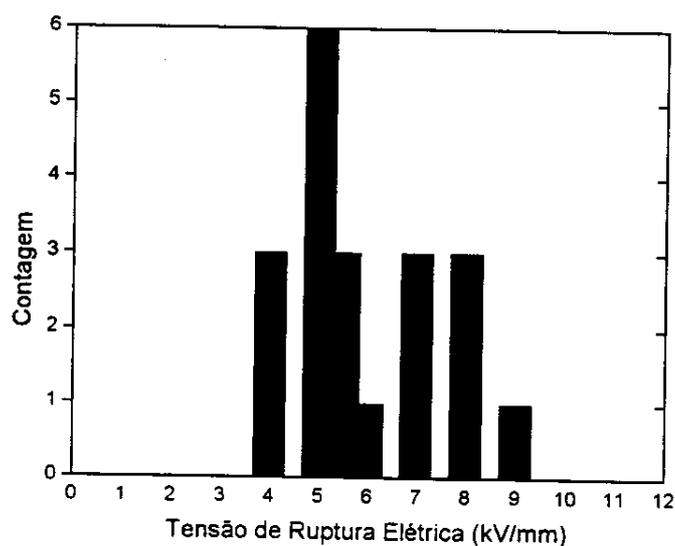


Figura 20: Rigidez dielétrica de uma suspensão de PVA/óleo de milho a 20% p/p.

Nota-se nas figuras 19 e 20 que: 1) a menor rigidez dielétrica obtida foi 4 kV/mm para a suspensão e 4,5 kV/mm para o óleo puro; 2) a suspensão dá valores de rigidez menores e menos dispersos que o óleo puro.

Portanto, poderia-se trabalhar com até 4 kV/mm de campo elétrico. Por garantia, fizemos medidas com campos menores que 2 kV/mm.

Foi então verificado o efeito da aplicação de campo elétrico sobre o comportamento reológico da suspensão de PVA em óleo de milho, para avaliar o fenômeno eletroreológico (ER). Os resultados obtidos são apresentados na figura 21.

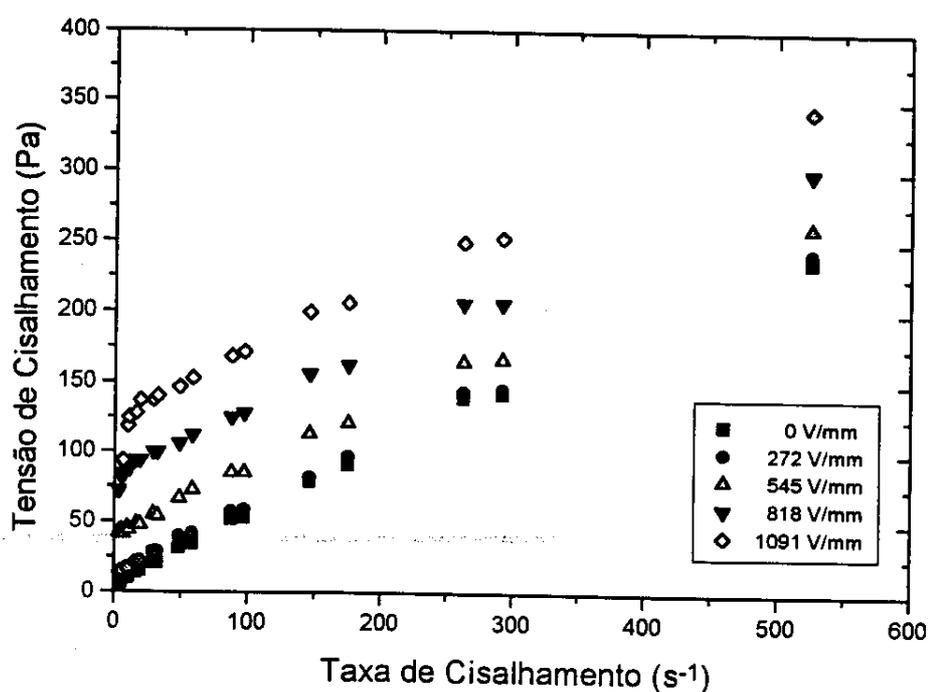


Figura 21: Curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para uma suspensão de 31% PVA/óleo de milho, em campos de intensidades diferentes, a 25 °C.

Vê-se que: 1) o campo provoca o aparecimento de um limiar de tensão de escoamento maior do que sem campo, sendo esta, portanto, uma suspensão ER; 2) a tensão de escoamento inicial aumenta com o aumento da intensidade do campo.

Para avaliar a reprodutibilidade do efeito ER, foram ensaiadas três suspensões de PVA/óleo de milho, de mesma concentração e usando o mesmo óleo. A figura 22 apresenta as curvas obtidas. Vê-se que o efeito é bastante reprodutível em baixas taxas de cisalhamento e razoavelmente reprodutível em taxas altas.

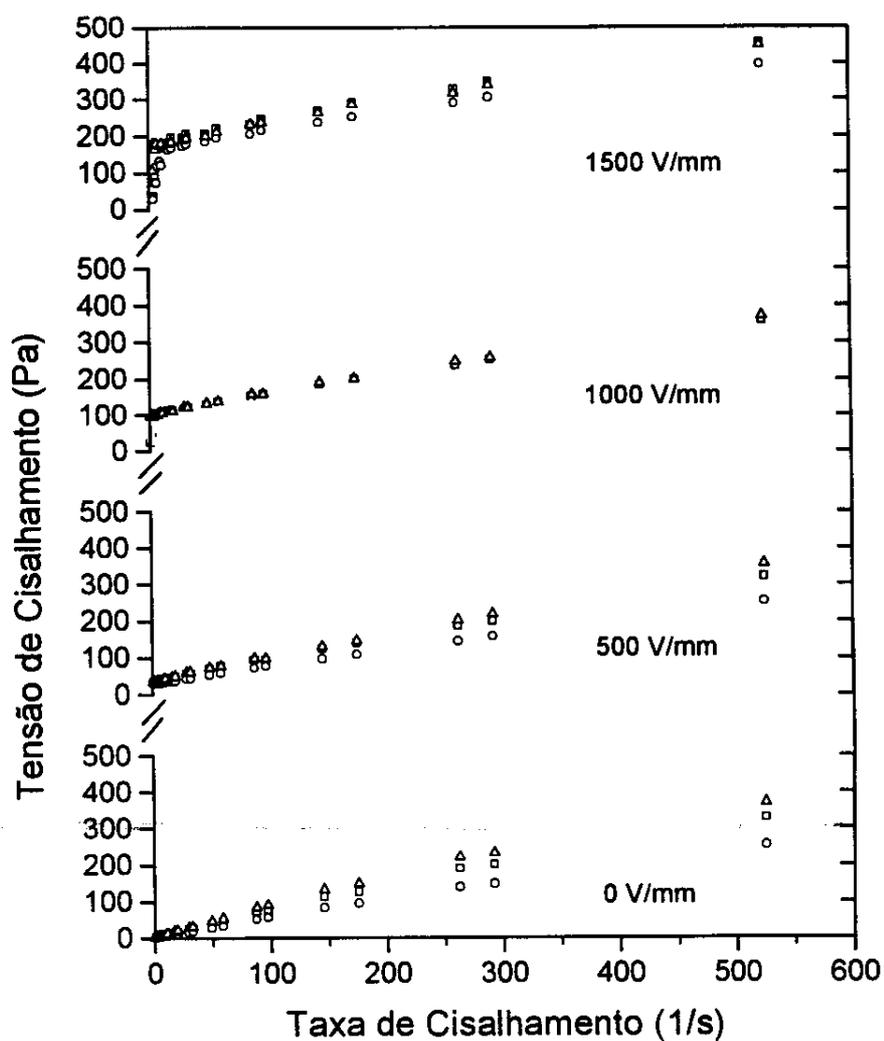


Figura 22: Curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para suspensões 31% PVA/óleo de milho em campos de intensidades diferentes, a 20 ± 3 °C.

Para mostrar o efeito líquido do campo elétrico sobre as propriedades das suspensões, das curvas da figura 21, foi subtraída a tensão de cisalhamento a campo nulo, ponto a ponto. Os resultados são apresentados na figura 23.

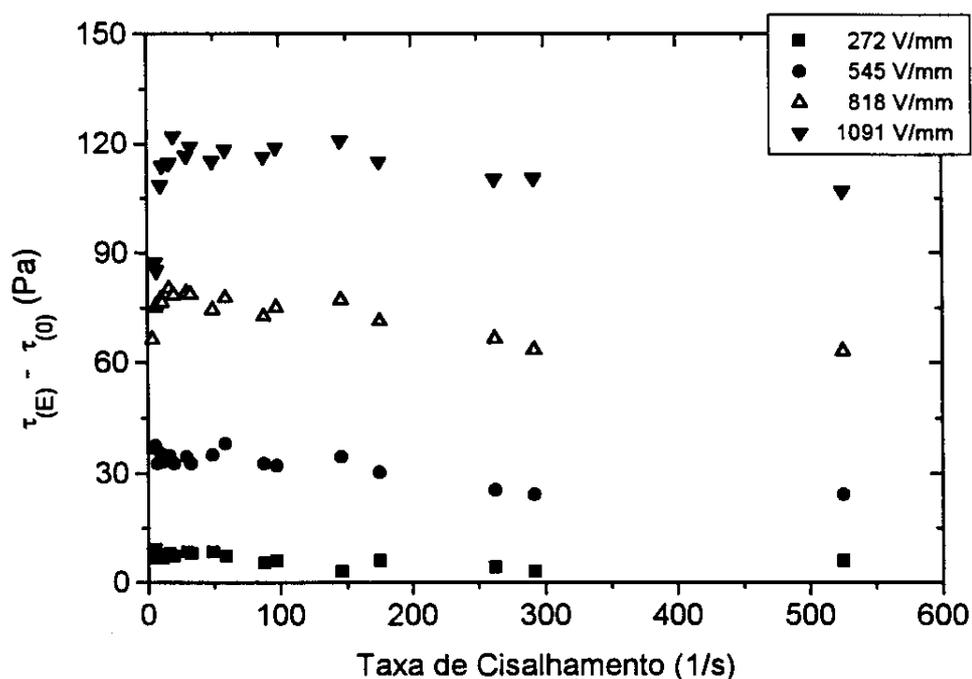


Figura 23: Efeito líquido do campo elétrico em suspensão PVA/óleo de milho 31% p/p a 25 °C.

Nota-se que: 1) a viscosidade não muda com a aplicação do campo; 2) a viscosidade aparente é maior a baixas taxas de cisalhamento e altos campos.

Ademais, as tensões de escoamento em campo baixo coincidem com o esperado das extrapolações; já em campo alto observa-se desvio da linearidade. Este desvio da linearidade a baixas taxas de cisalhamento é típico de reometria de velocidade controlada. Isto é: num fluido ER em regime de escoamento no interior de cilindros coaxiais, temos dois campos atuando: o campo elétrico E (com linhas de campo radiais e praticamente uniformes) e o campo de cisalhamento γ (com linhas de fluxo concêntricas e em gradiente). Quando se tem um campo elétrico relativamente alto, a estruturação das partículas é tão intensa que, se o cilindro interno rotaciona muito lentamente (taxa de

imposta aumenta consideravelmente. Por isto talvez, os pioneiros referiam um aumento de viscosidade como resultado do efeito ER. Conforme os valores de E e de γ , chegamos a observar uma paralisação temporária e periódica do movimento do cilindro, tipo anda e para, como um motor de passo.

A figura 24 apresenta o efeito líquido do campo sobre a média das curvas de triplicata de amostra da figura 22.

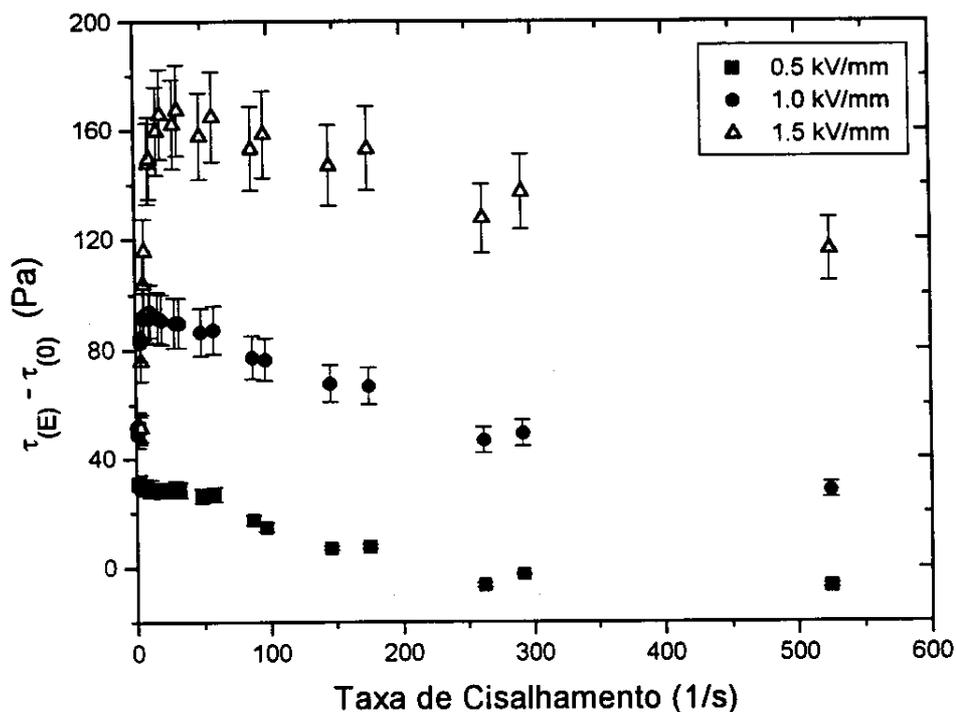


Figura 24: Efeito líquido do campo: curvas obtidas subtraindo-se das curvas da figura 20, a curva a campo zero ponto a ponto ($\tau_{(E)} - \tau_{(0)}$). PVA/Óleo de Milho a 31% peso a 20 ± 3 °C.

Observa-se que o comportamento das suspensões é reprodutível.

Com o objetivo de se avaliar o efeito da temperatura no comportamento eletroreológico da suspensão em estudo, foram realizadas medidas de τ vs γ com três

suspensões 31% PVA/óleo de milho a 50 e 70 °C. Os resultados são mostrados nas figuras 25 a 28.

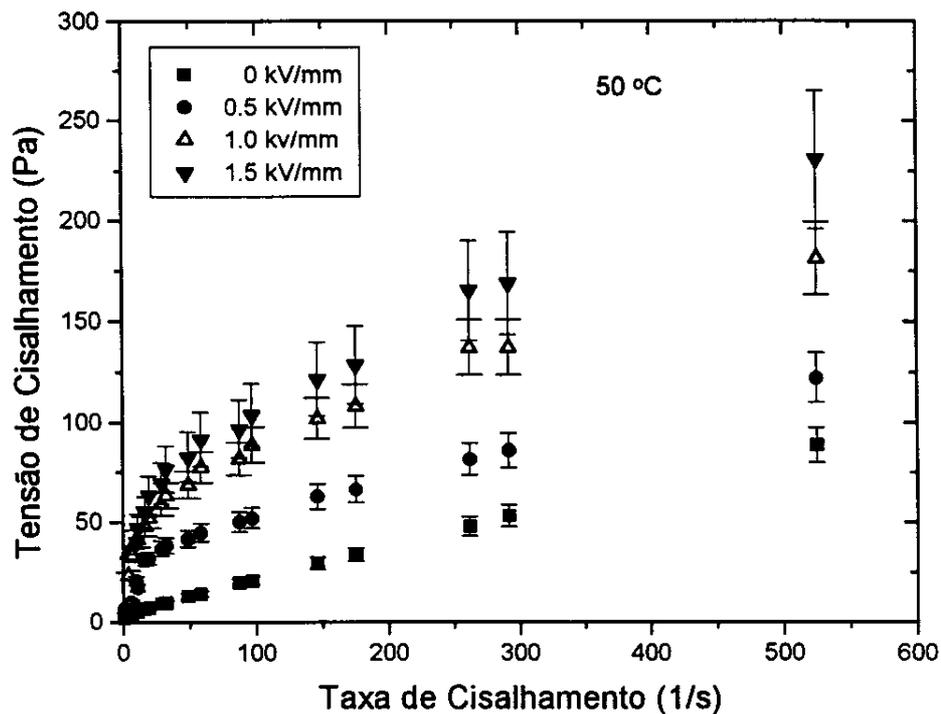


Figura 25: Curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para suspensões 31% PVA/óleo de milho a diferentes intensidades de campo elétrico aplicado, a 50 ± 1 °C. Os pontos são médias de triplicata.

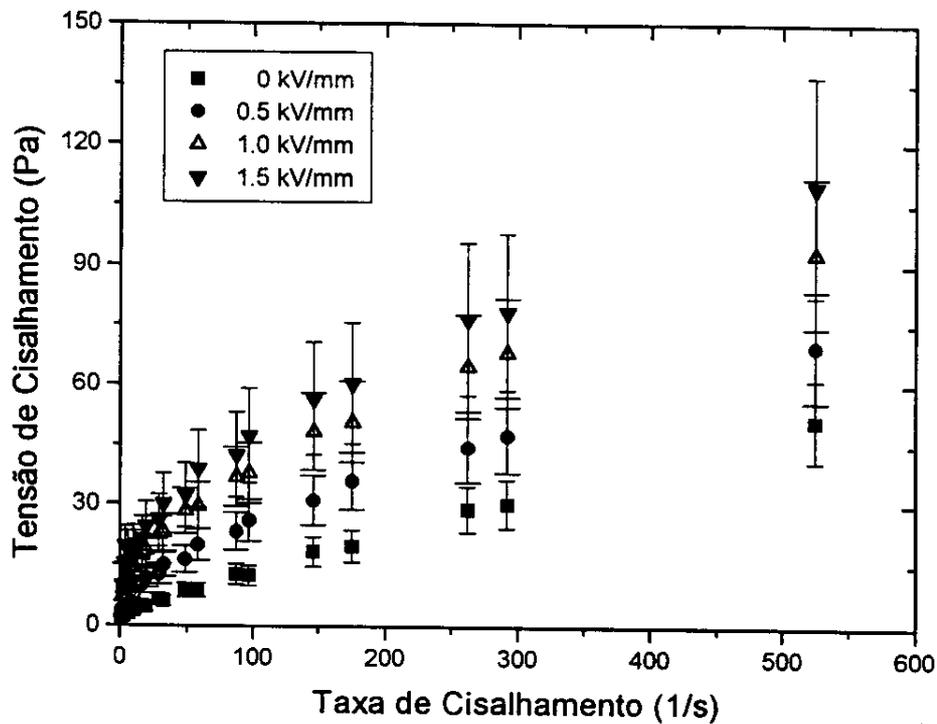


Figura 26: Curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para suspensões 31% PVA/óleo de milho a diferentes intensidades de campo elétrico aplicado, a 70 ± 1 °C. Os pontos são médias de triplicata.

Nota-se que: 1) também a 50 e 70 °C temos o efeito ER. 2) as curvas já não são tão paralelas quanto na figura 1, mostrando dependência da viscosidade a 50 e 70 °C com o campo elétrico.

As figuras 27 e 28 apresentam o efeito líquido do campo elétrico a 50 e 70 °C, analogamente à figura 6.

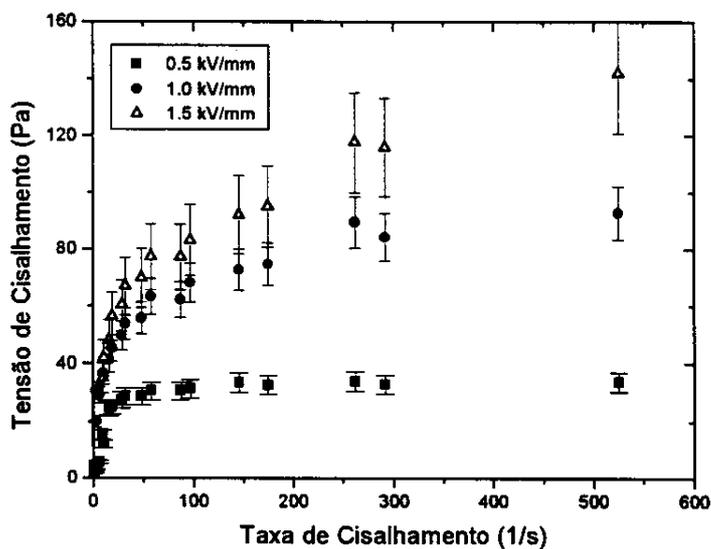


Figura 27: Efeito líquido do campo: curvas obtidas subtraindo-se das curvas da figura 25, a curva a campo zero ponto a ponto ($\tau_{(E)} - \tau_{(0)}$). PVA/óleo de milho a 31% peso a 50 ± 1 °C. Os pontos são médias de triplicata.

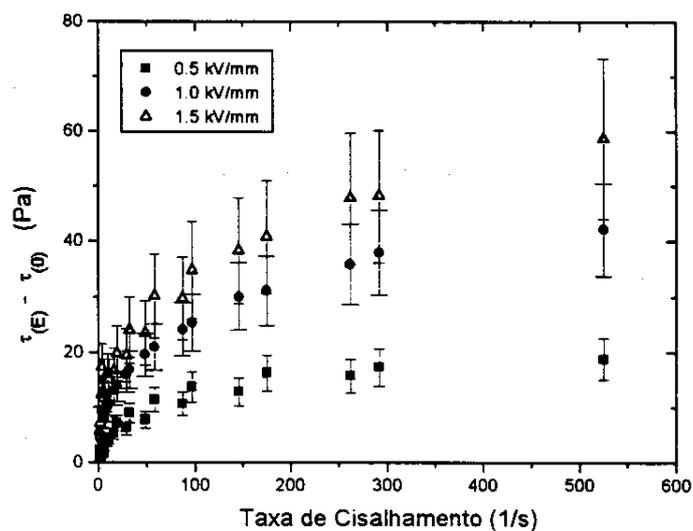


Figura 28: Efeito líquido do campo: curvas obtidas subtraindo-se das curvas da figura 26, a curva a campo zero ponto a ponto ($\tau_{(E)} - \tau_{(0)}$). PVA/Óleo de Milho a 31% peso a 70 ± 1 °C. Os pontos são médias de triplicata.

Verifica-se nas figuras anteriores que a reprodutibilidade dos experimentos piora com o aumento da temperatura.

A região de taxa de cisalhamento abaixo de 100 s^{-1} na figura 28, foi expandida para melhor visualização na figura 29.

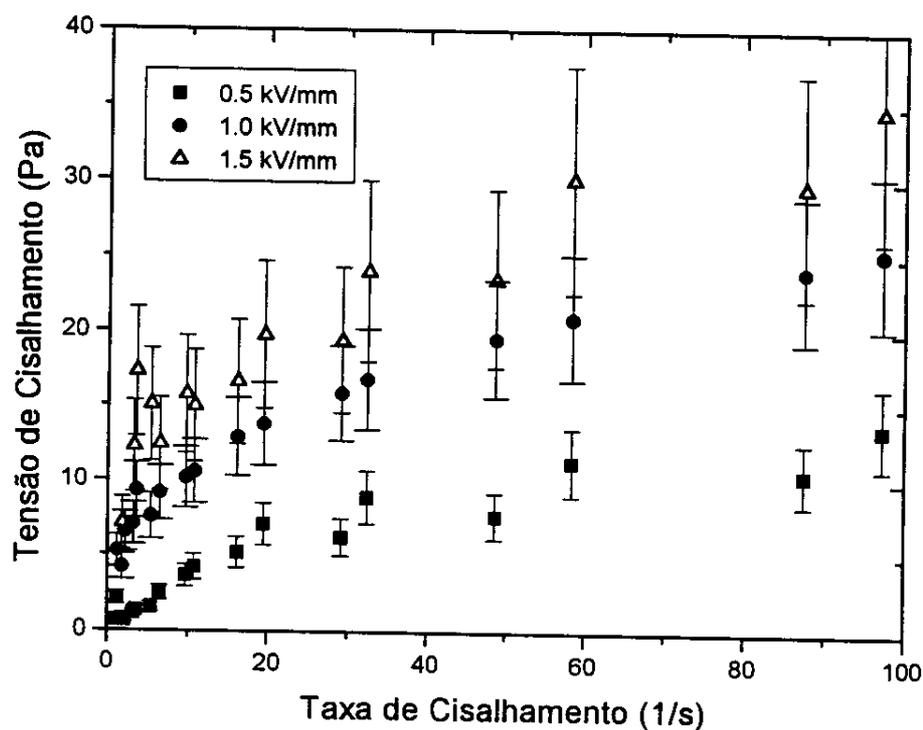


Figura 29: Efeito líquido do campo elétrico para suspensões 31% PVA/óleo de milho a 70°C . Os pontos são médias de triplicata.

As figuras a, b, c, (ver apêndice), mostram que a viscosidade das suspensões diminui com a temperatura. A campo zero, isto seria de se esperar, pensando-se somente no óleo de milho. Os dados reológicos experimentais do óleo de milho puro, a 3 diferentes temperaturas são apresentados na figura 30. Para a suspensão a campo nulo, os dados foram agrupados na figura 31. A campo não nulo, os dados da suspensão estão agrupados na figura 32.

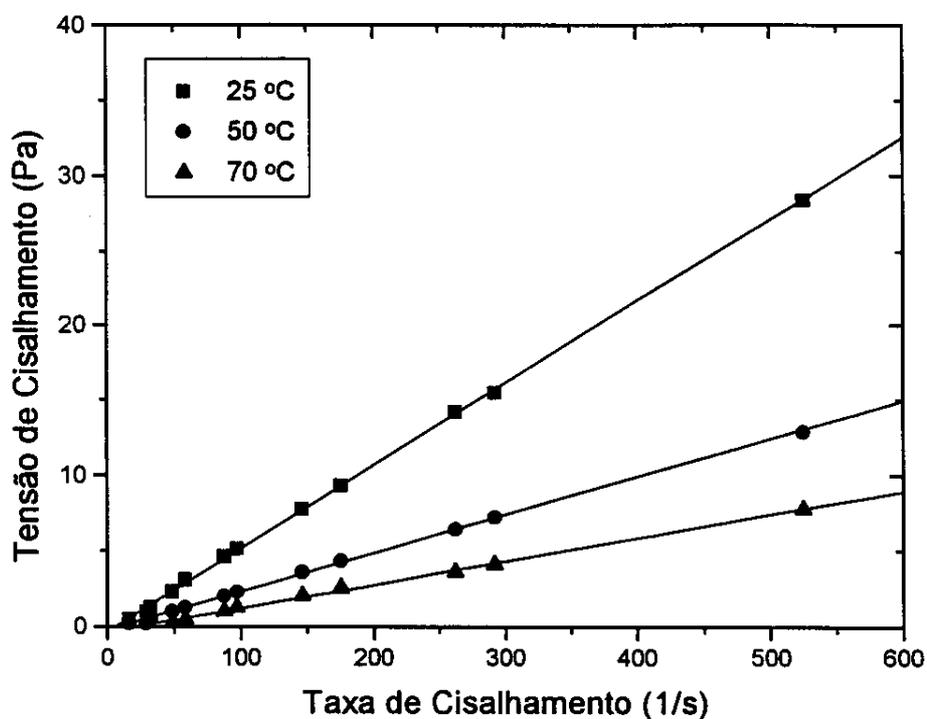


Figura 30: Mudança da viscosidade de óleo de milho puro (Milleto[®]) com a temperatura.

A tabela I compara os valores de viscosidade (em mPa.s) de óleo de milho em função da temperatura encontrados na literatura⁴³ com os valores experimentais:

TABELA I: Viscosidade de óleo de milho em função da temperatura

TEMPERATURA (°C)	LITERATURA	EXPERIMENTAL
26	52.93	54.83
50	21.42	25.24
70	12.41	15.38

Observa-se uma razoável concordância entre os valores da literatura e experimentais.

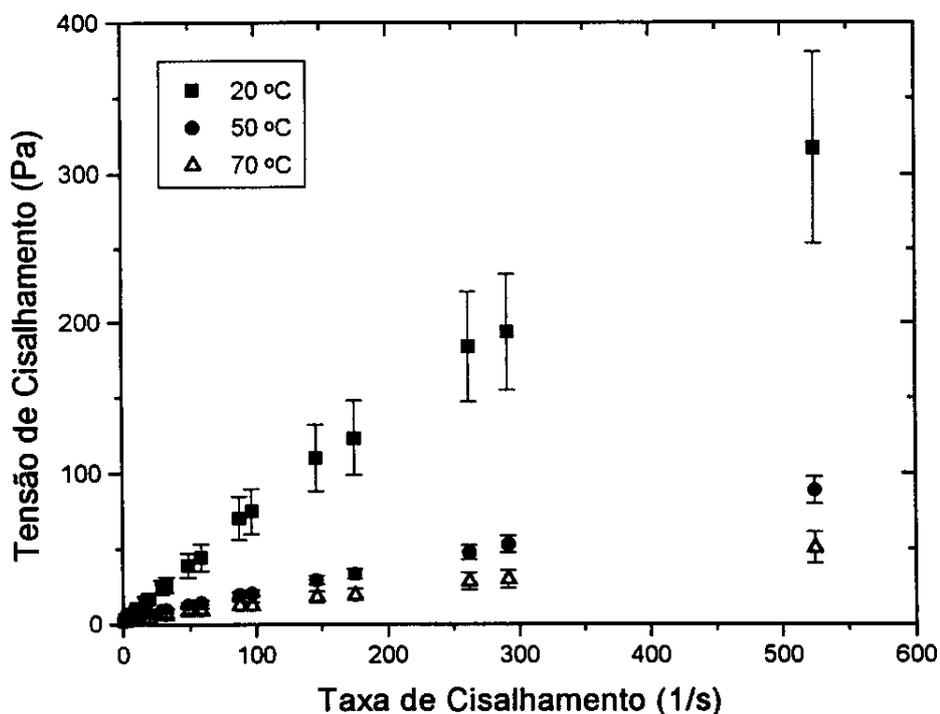


Figura 31: Curvas de tensão vs taxa de cisalhamento de PVA/Óleo de Milho 31% peso na ausência de campo elétrico a 25, 50 e 70 °C. Os pontos são médias de triplicata.

Comparando-se as figuras 30 e 31, pode-se inferir que: 1) a suspensão de PVA é mais viscosa do que o óleo puro. 2) a redução de viscosidade da suspensão com o aumento da temperatura, na ausência de campo elétrico, pode ser atribuída *a priori* ao óleo de milho.

OBS: O óleo de milho puro não sofre qualquer mudança reológica quando submetido a campos elétricos.

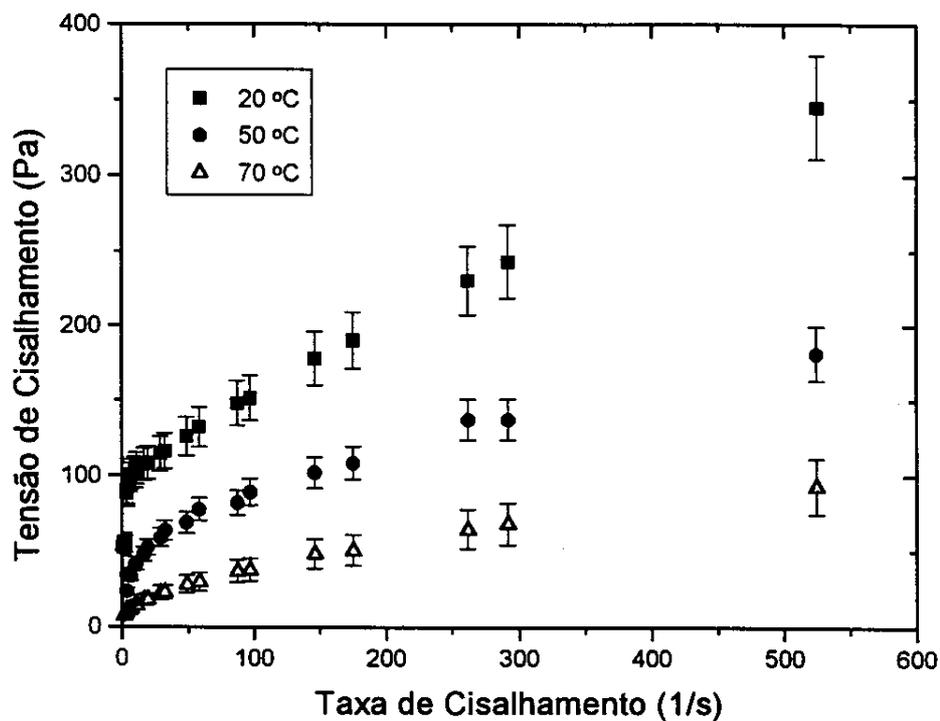


Figura 32: Curvas de tensão vs taxa de cisalhamento de PVA/Óleo de Milho 31% peso sob 1000 V/mm de campo elétrico a 20, 50 e 70 °C. Os pontos são médias de triplicata.

Comparando-se as figuras 31 e 32 vê-se que as tensões de escoamento extrapoladas a partir dos pontos de $\dot{\gamma} > 50 \text{ s}^{-1}$ são menores que 20 Pa na primeira e maiores que 20 Pa na segunda o que novamente aponta o efeito ER.

Como tensões de escoamento são um dado importante em ER, construímos a tabela II.

Tabela II: Tensões de Escoamento em função do Campo Elétrico a diferentes temperaturas para PVA/óleo de milho a 31% em peso

E (V/mm) Temperatura →	τ_0 (Pa)		
	20 °C	50 °C	70 °C
0	6.4	2.58	2.36
500	39.6	34	14.12
1000	103	61.3	26.6
1500	179.3	68.76	30.27

Observa-se para um mesmo valor de campo que, de um modo geral, a temperatura causa uma queda na tensão de escoamento da suspensão.

Vários autores¹⁻³ relatam uma dependência da tensão de escoamento com o quadrado do campo elétrico. Para observar o comportamento da tensão de cisalhamento em função do quadrado do campo elétrico a taxas de cisalhamento constantes, construímos as figuras 31, 32, e 33.

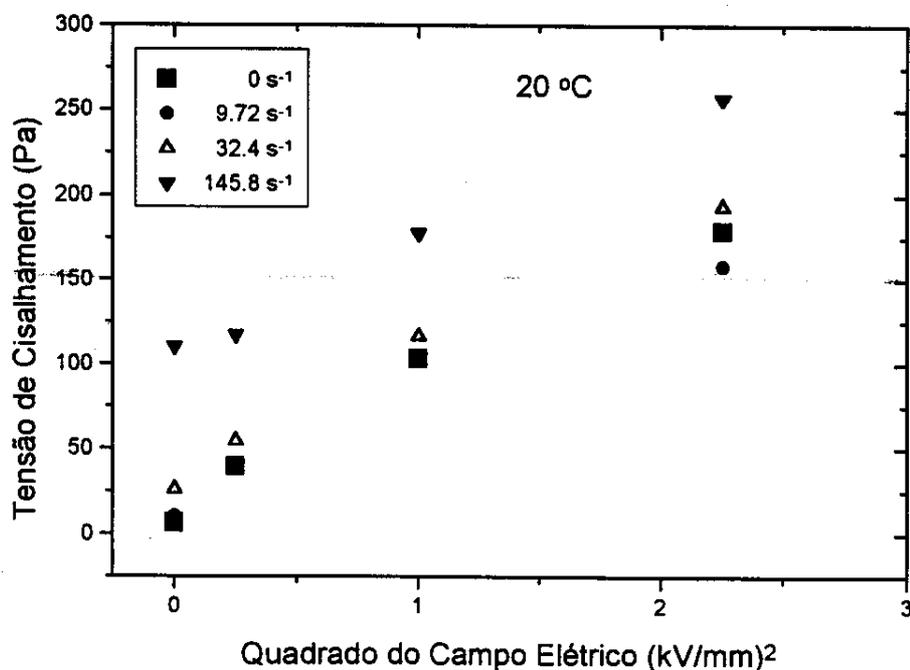


Figura 33: Tensão de cisalhamento em função do quadrado do campo elétrico para PVA/Óleo de Milho a 31% peso a 20 °C. Os pontos são médias de triplicata.

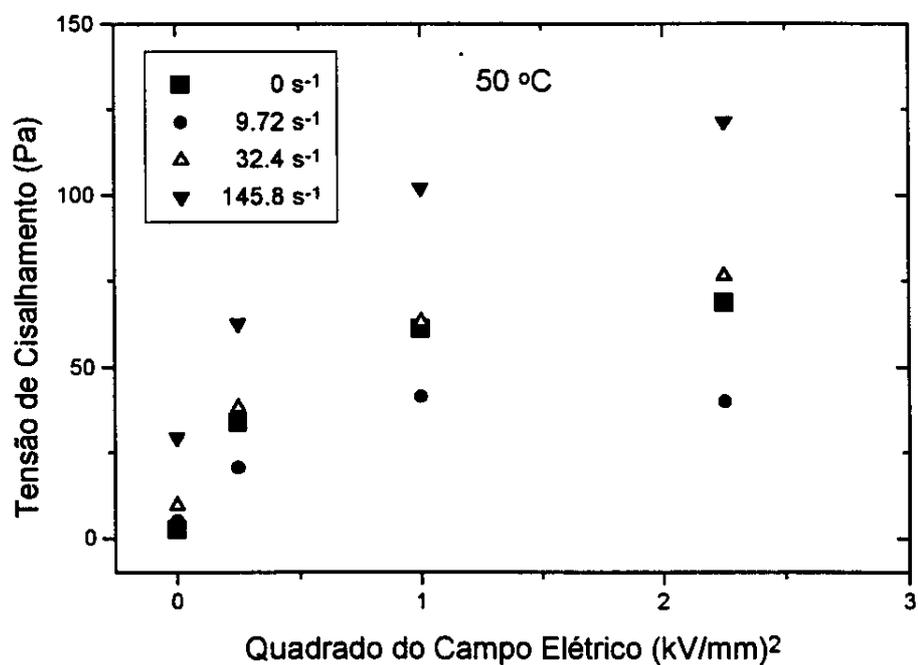


Figura 34: Tensão de cisalhamento em função do quadrado do campo elétrico a 50 °C. Os pontos são média de triplicata.

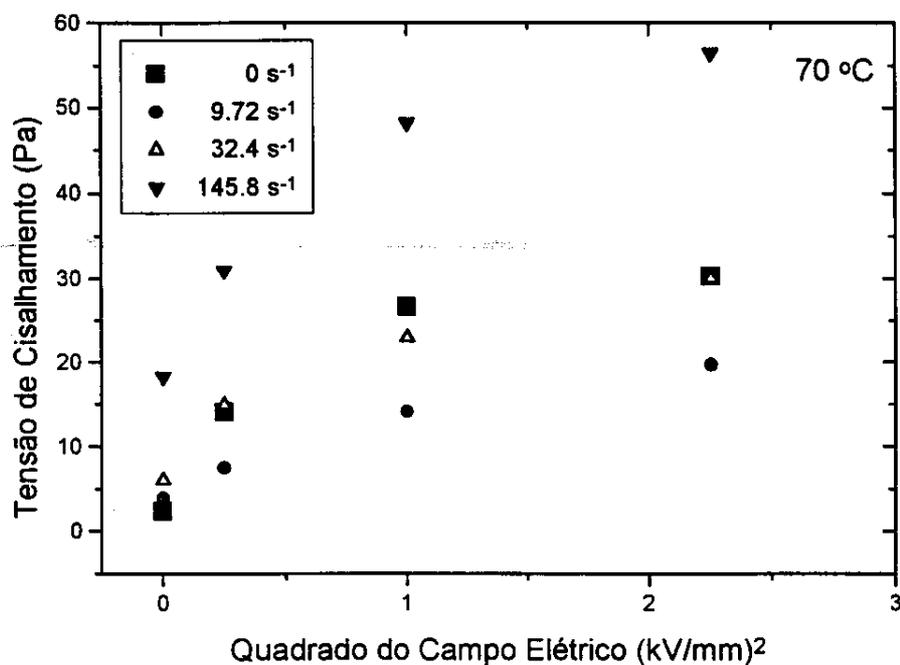


Figura 35: Tensão de cisalhamento em função do quadrado do campo elétrico a 32.4 s⁻¹. Os pontos são média de triplicata.

Nota-se nas três últimas figuras que somente as curvas a 20 °C mostram uma tendência de função quadrática do campo elétrico, independente da taxa de cisalhamento.

Para avaliar o efeito ER sob campo elétrico de corrente alternada (AC) em função da frequência, uma das suspensões foi submetida a um campo de 500 V (rms)/mm, a três diferentes taxas de cisalhamento, a 25 ± 1 °C. Os resultados estão nas figuras 36 e 37.

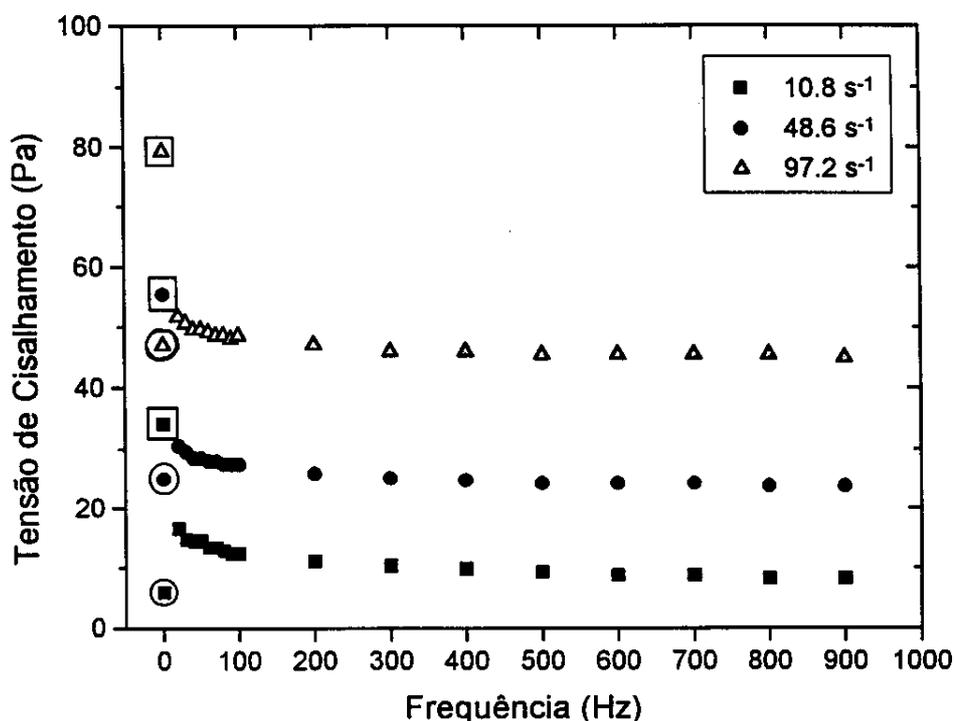


Figura 36: Tensão de cisalhamento em função da frequência do campo elétrico, a três diferentes taxas de cisalhamento. Os pontos assinalados a frequência zero correspondem às tensões de cisalhamento sob campo elétrico DC de 500 V/mm (inscritos em quadrados); e na ausência de campo elétrico (inscritos em círculos).

Nota-se que: 1) a tensão de cisalhamento sob campo AC diminui com o aumento da frequência. 2) Para um mesmo valor de campo, campos DC levam a maiores tensões de cisalhamento que campos AC.

Os valores de tensão de cisalhamento a campo nulo a 10.8, 48.6 e 97.2 s^{-1} foram respectivamente: 6, 25 e 47 Pa. Contudo, a margem de erro nas medidas em triplicata foi

da fonte. Portanto, só podemos dizer que: a 500 Vac/mm e acima de 100 Hz, a tensão de cisalhamento tende a valores de campo nulo. Parece haver também uma influência da taxa de cisalhamento: quanto maior a taxa, mais a tensão tende a valores de campo nulo com o aumento da frequência.

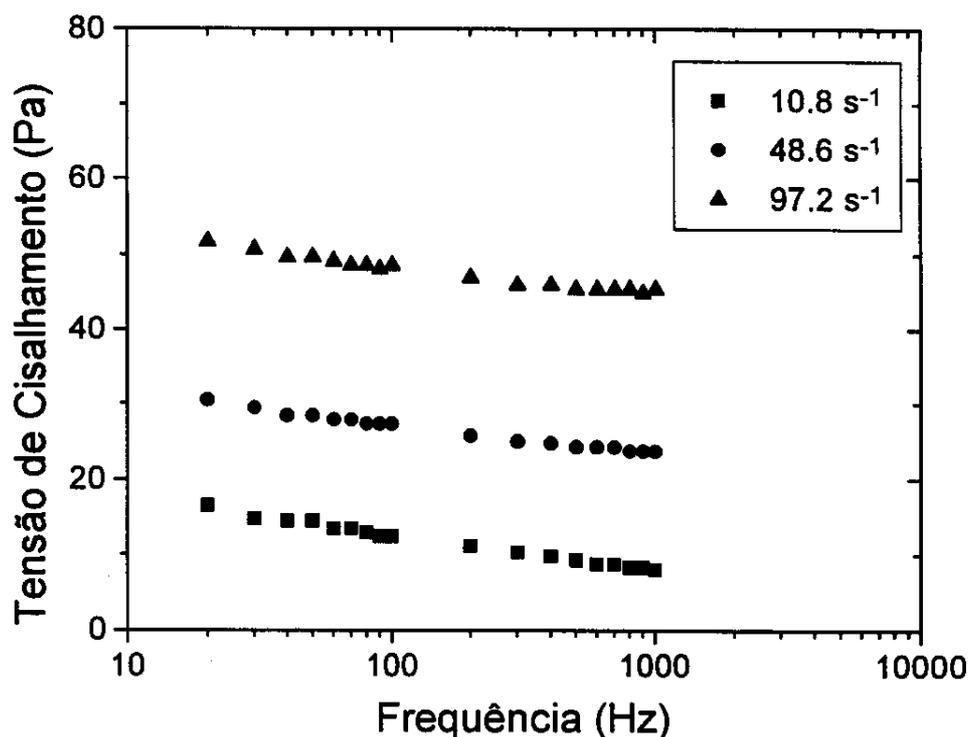


Figura 37: Tensão de cisalhamento em função da frequência do campo elétrico.

Vê-se que a tensão de cisalhamento decai exponencialmente com o aumento da frequência.

Uma amostra da suspensão de PVA/óleo de milho foi testada quanto a histerese, através da técnica de aumento progressivo da taxa de cisalhamento, seguida por redução progressiva da mesma. Foram feitas medidas a campos menores que 1000 V/mm, contudo, não havia diferença perceptível nas curvas de avanço-retrocesso a estes níveis de campo. Portanto, somente os pontos obtidos a campos de 1000 e 1500 V/mm estão representados na figura 38.

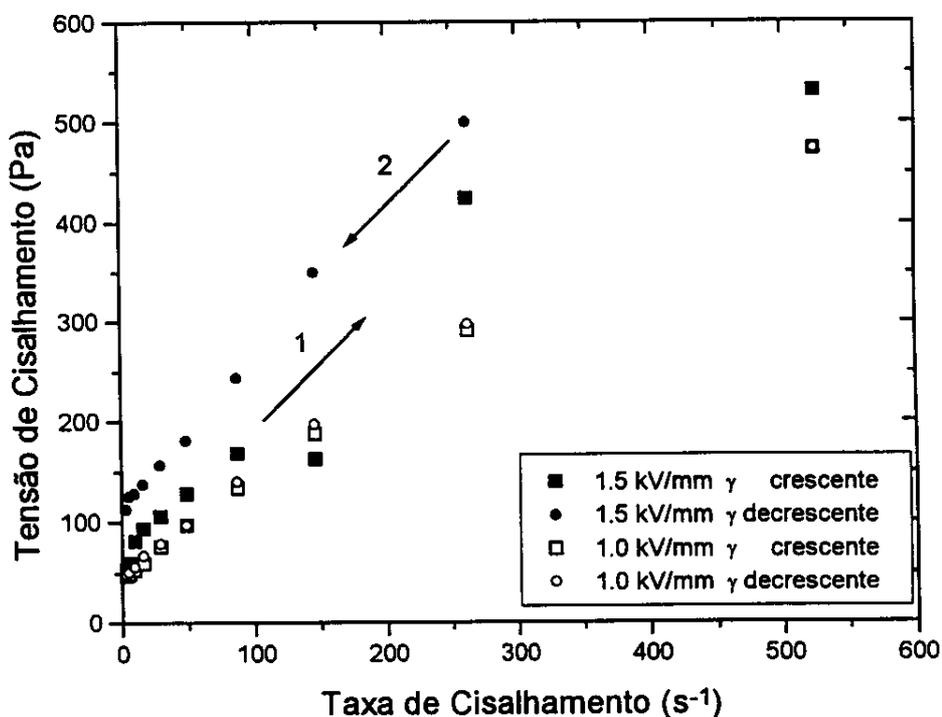


Figura 38: Histerese em PVA/óleo de milho 31% a 25 °C.

Observa-se que a campo de 1.0 kV/mm praticamente não existe histerese, enquanto que a 1.5 kV/mm, histerese é evidente. Isto demonstra que a suspensão PVA/óleo de milho não daria um bom fluido ER em termos de aplicações, pois histerese é um fenômeno indesejável em eletroreologia.

Para ilustrar o alinhamento de partículas em um óleo sob campo elétrico, uma suspensão de Polianilina neutralizada (PANI “desdopada”) em óleo mineral (Nujol[®]), foi fotografada em microscópio óptico sob ampliação de 10 x. A concentração de PANI foi ajustada por “tentativa e erro” de modo a obter o efeito ER e boas imagens simultaneamente. PANI/Nujol foi escolhido no lugar de PVA/óleo de milho apenas por uma questão de contraste: PANI é um pó quase preto, e Nujol um óleo transparente. Os resultados estão nas figuras 39 a 41.

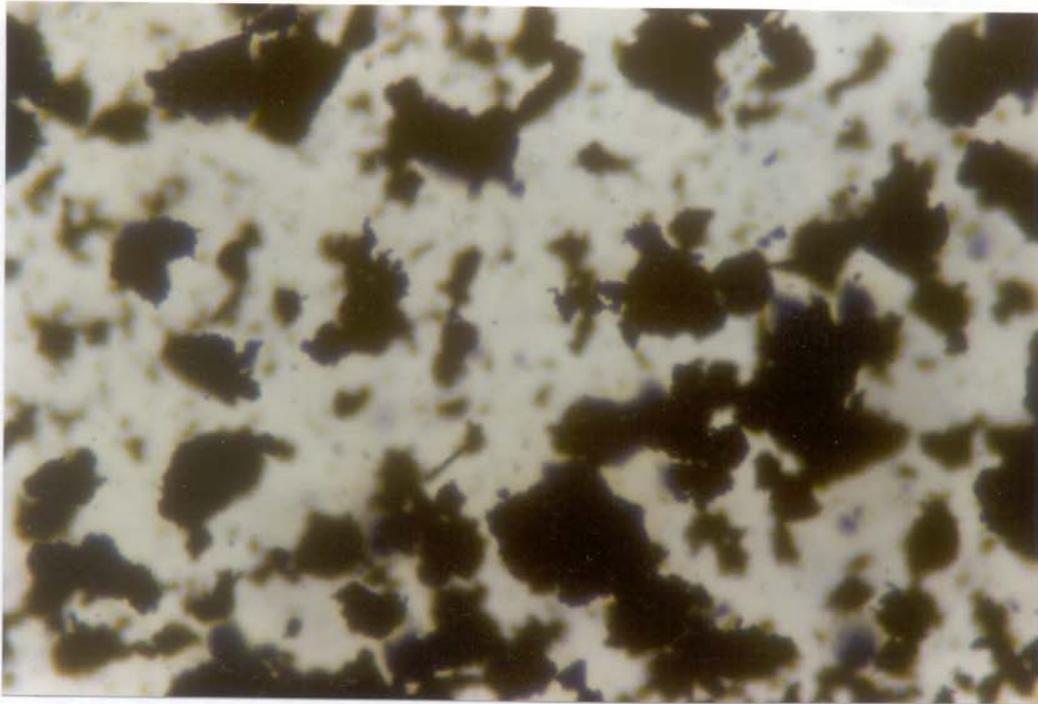


Figura 38: Suspensão de PANI/Nujol ampliada 10x a zero volts.

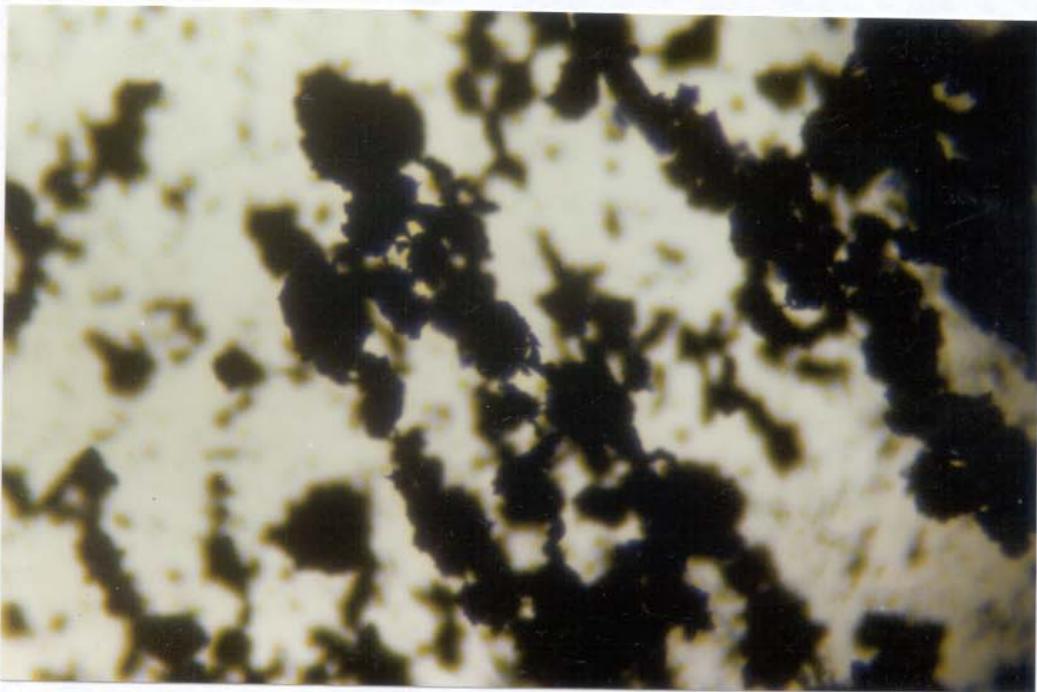


Figura 39: PANI/Nujol ampliada 10 x a ~ 1.000 V/mm.



Figura 40: PANI/Nujol ampliada 10 x a ~ 1.000 V/mm, em outra região da lâmina.

Percebe-se nitidamente que, de uma distribuição randômica (figura 38) as partículas se ordenam sob aplicação do campo elétrico (figuras 39 e 40), formando estruturas fibrilares ou “correntes”.

As figuras 41 e 42 mostram os resultados do ensaio de rigidez dielétrica para o óleo de milho puro e a suspensão de PVA/óleo de milho a 20% p/p, respectivamente.

IV. DISCUSSÃO

IV.1 TENSÃO DE ESCOAMENTO E O QUADRADO DO CAMPO ELÉTRICO

Como foi dito na introdução, existem observações experimentais de uma dependência da tensão de escoamento τ_0 com o quadrado do campo elétrico. Tal dependência tem base teórica no modelo de polarização de partículas (I.4).

Todavia, lembremos que a tensão de escoamento τ_0 não varia somente com o quadrado do campo, mas de acordo com a equação (4), já mostrada:

$$\tau_0 = \phi \beta^2 E^2 \quad (4)$$

onde ϕ é a fração volumétrica das partículas, β a polarizabilidade efetiva das partículas e E é o campo elétrico.⁴

Nos resultados obtidos para o sistema PVA/óleo de milho, observa-se que a tensão de escoamento (e também a tensão a outras taxas de cisalhamento) é função quadrática do campo elétrico a 20 °C, mas não a 50 e 70 °C.

Deynega e colaboradores³² estudaram suspensões de PVA ou amido ou sílica gel em hidrocarbonetos (sem especificar qual o tipo de hidrocarboneto). Eles avaliaram a constante dielétrica, a condutividade e o efeito “eletroviscoso” (ou efeito ER) destas suspensões em função da temperatura na faixa de 0 a 50 °C, a várias intensidades de campo. Eles quantificaram o efeito eletroviscoso como a mudança líquida na viscosidade devido ao campo elétrico. As figuras 42 a 44 mostram os resultados de *Deynega* para a suspensão de PVA/hidrocarboneto.

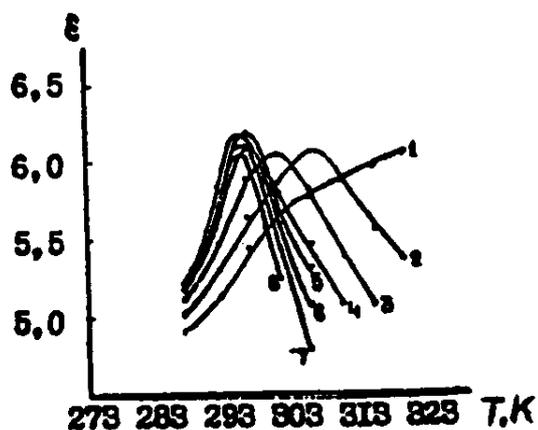


Figura 42 Constante dielétrica em função da temperatura para suspensão de PVA/hidrocarboneto a diferentes intensidades de campo: 1) 0,4; 2) 0,8; 3) 1,2; 4) 1,6; 5) 2,0; 6) 2,4; 7) 2,8; 8) 3,2 kV/mm.³²

Observa-se na figura 42 que a 20 °C, a constante dielétrica aumenta com o campo. A 50 °C, por extrapolação, pode-se dizer que a constante dielétrica diminui com o campo.

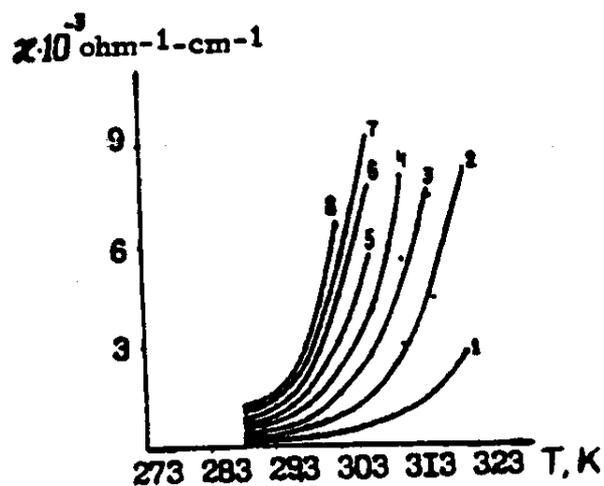


Figura 43: Condutividade em função da temperatura para suspensão de PVA/hidrocarboneto a diferentes intensidades de campo: 1) 0,4; 2) 0,8; 3) 1,2; 4) 1,6; 5) 2,0; 6) 2,4; 7) 2,8; 8) 3,2 kV/mm.³²

Na figura 43, a condutividade da suspensão a um dado valor de campo cresce lentamente com a temperatura até ~ 25 °C, e cresce muito rapidamente acima de 25 °C.

Deve-se lembrar que a condutividade dielétrica χ está relacionada com a constante dielétrica ϵ' por:

$$\chi = \epsilon' \omega \tan \delta \quad (5)$$

onde ω é a frequência angular (associada com uma tensão alternada) e $\tan \delta$ é o fator de dissipação ou tangente de perda ($\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$).³⁸ A equação 5 não significa que a condutividade dielétrica seja diretamente proporcional à constante dielétrica, pois a tangente de perda envolve as partes real e imaginária da constante dielétrica.

Um raciocínio simplista que podemos fazer é: se a condutividade da suspensão de PVA/hidrocarboneto aumenta rapidamente acima de 25 °C com o aumento do campo, a polarização das partículas deve cair, uma vez que o campo efetivo de um capacitor diminui com a passagem de corrente.

*Klingenberg e Zukoski*⁷ dão a seguinte equação para a polarizabilidade relativa (ou efetiva) das partículas suspensas em um fluido ER:

$$\beta = \frac{(\epsilon_p - \epsilon_c)}{(\epsilon_p + 2\epsilon_c)} \quad (3)$$

onde β é a polarizabilidade, ϵ_p a constante dielétrica das partículas e ϵ_c a constante dielétrica da fase contínua. Todavia, ainda não temos como medir estas constantes.

Dados da literatura,^{36,37} referem constantes dielétricas de ~ 9 e 3 para o PVA e o óleo de milho, respectivamente. Isto dá uma polarizabilidade efetiva de 0.4 à suspensão. Entretanto, a figura 41 mostra que a constante dielétrica para PVA/hidrocarboneto diminui consideravelmente a 50 °C com o aumento do campo. Pode-se esperar que também a polarizabilidade diminua com o campo a temperaturas mais altas, dado o aumento de condutividade mostrado na figura 42. Isto explicaria o fato da tensão de escoamento (ou cisalhamento) não seguir o quadrado do campo a 50 e 70 °C.

A figura 44 mostra a eletroviscosidade da suspensão de PVA/hidrocarboneto de Deynega e colaboradores:

$\Delta \eta$ N-sec/m²

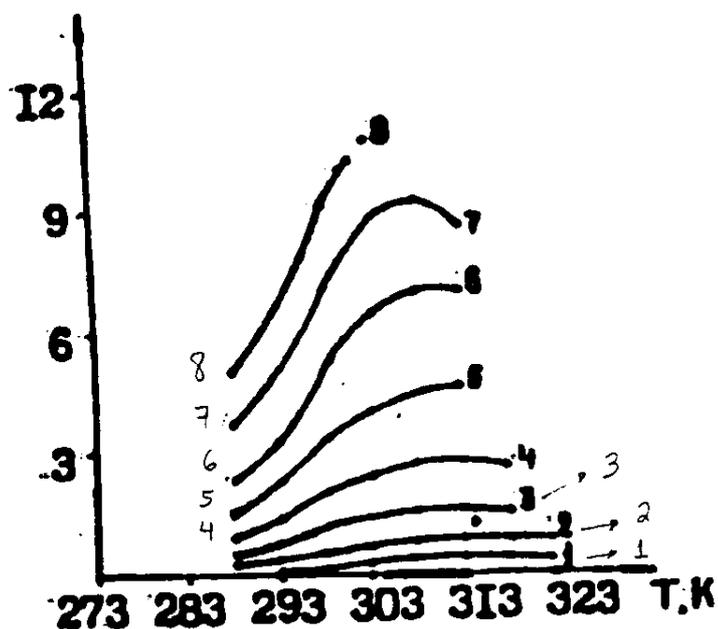


Figura 44: Efeito eletroviscoso em função da temperatura para suspensão de PVA/hidrocarboneto a diferentes intensidades de campo: 1) 0,4; 2) 0,8; 3) 1,2; 4) 1,6; 5) 2,0; 6) 2,4; 7) 2,8; 8) 3,2 kV/mm.³²

Nota-se que a 2800 V/mm, há um máximo de eletroviscosidade por volta de 32 °C, e acima deste valor, a eletroviscosidade diminui com aumento da temperatura. Infelizmente, para a suspensão de PVA/hidrocarboneto, não há dados acima de 40 °C, de forma que não se pode comparar diretamente com os dados da suspensão PVA/óleo de milho a 50 e 70 °C.

IV.2 PVA/ÓLEO DE MILHO SOB CAMPO ELÉTRICO: DC *versus* AC

*Havelka e Pialet*³⁵ afirmam: “O tipo de campo elétrico usado pode afetar significativamente o desempenho de um fluido ER. Para sistemas simples, um campo DC geralmente requer menos potência elétrica e dá um efeito ER maior que um campo AC de mesma intensidade. Por outro lado, campos AC promovem menos eletroforese que campos DC. A baixas taxas de cisalhamento, eletroforese pode ser um problema, gerando gradientes de concentração das partículas nos eletrodos.” Em nosso estudo com PVA/óleo de milho, foi observado o comportamento acima descrito: um campo DC originou um efeito ER maior que um campo AC de mesma intensidade. Quanto à potência consumida ou eletroforese, nenhuma medida foi feita.

Outra afirmação de *Havelka*³⁵: “O comportamento de fluidos ER sob campos AC depende da frequência. Para obter a máxima tensão ER, a polarização das partículas deve ser mais rápida que a inversão de polaridade do campo. Para qualquer sistema ER, haverá uma frequência AC acima da qual a tensão ER começará a cair; esta frequência está relacionada com o tempo que a partícula leva para polarizar completamente. Se a partícula não consegue reverter sua polaridade com rapidez suficiente, ficará fora de fase com o campo imposto e a tensão ER cairá.⁶ A frequências muito altas, praticamente não existe efeito ER.” Nossos resultados estão de acordo com esta afirmação: para PVA/óleo de milho, a tensão de cisalhamento diminui exponencialmente com a frequência, e, acima de 100 Hz, o efeito ER é muito reduzido. *Klass e Martinek*¹⁹ foram os primeiros a verificar a influência da frequência de um campo AC em suspensões ER. Eles observaram com sílica dispersa em óleo naftênico que: a intensidade do efeito ER se mantém praticamente constante de 30 a 100 Hz; passa por um mínimo agudo a cerca de 200 Hz; decai exponencialmente até 10 kHz; mas até 10 kHz o efeito está presente. *Negita e Ohsawa*⁴⁴ observaram quase o mesmo para uma suspensão de zeólita tipo 4A em óleo de silicone: até 40 Hz, obtiveram uma tensão de escoamento ER de ~ 280 Pa; acima de 40 Hz, a tensão de escoamento ER decai com a frequência. *Wen e Lu*⁴⁵ por outro lado, observaram com uma suspensão de partículas de alumínio (revestidas por uma fina camada de óxido), em óleo para bombas de difusão que: a tensão de cisalhamento umenta com a frequência;

tende a um valor de saturação acima de 1 kHz e é maior sob campo AC que sob campo DC. Isto contradiz o exposto por *Havelka e Pialet*. Contudo, devemos considerar que o sistema de *Wen e Lu* é constituído de um metal, e metais podem polarizar ou inverter sua polaridade frente a um campo elétrico quase instantaneamente. Isto também é verdade sob campo DC, mas a camada de óxido desempenha um papel crítico: como demonstrado teóricamente por *Davis*⁴⁶ e comprovado experimentalmente por *Wen e Lu*, se uma partícula metálica estiver revestida por um óxido, e este óxido tiver resistividade e constante dielétrica maiores que as do óleo isolante, a polarizabilidade da partícula será maior sob campo AC que DC. Portanto, dizer que o efeito ER sob campo AC é menor que sob campo DC é uma generalização que serve para a maioria dos fluidos ER estudados até o presente, mas que nem sempre é verdade.

IV.3 REPRODUTIBILIDADE

Ao melhor de nosso conhecimento, a reprodutibilidade do efeito em outros fluidos ER não foi avaliada. Portanto, não temos parâmetro para saber se $\pm 20\%$ é ou não um erro aceitável.

Em todo caso, como hipóteses, achamos que tal erro pode ser atribuído a:

- diferença de concentração das amostras (31,82; 30,07 e 31,23% p/p);
- sedimentação da suspensão durante as medidas;
- absorção/dessorção de umidade do ar ou do próprio óleo de milho pelo PVA;
- sensibilidade do Viscosímetro (3 Pa).

Achamos também que, para certos tipos de aplicação (amortecedores, suportes ativos), 20% de erro em um fluido ER pode ser aceitável; já em aplicações que requerem precisão e confiabilidade (robótica, embreagens), é um erro grande para ser desprezado.

IV.4 TENSÃO DE ESCOAMENTO:

AMIDO/ÓLEO DE MILHO *versus* PVA/ÓLEO DE MILHO

Conrad e colaboradores ³⁷ estudaram propriedades elétricas e reológicas de suspensões de amido de milho/óleo de milho a 28% em volume, usando amido com diferentes teores de água absorvida. Um dos resultados é a tensão de escoamento em função da temperatura, a várias intensidades de campo. Construímos a tabela III a partir dos dados de *Conrad*.

Tabela III: Tensões de escoamento em função da temperatura, a várias intensidades de campo elétrico, para uma suspensão de amido/óleo de milho a 28% v/v, com 6.8% p/p de água absorvida no amido.³⁷

E (V/mm)	τ_0 (Pa)			
	22 °C	37 °C	47 °C	60 °C
500	50	50	60	50
1000	160	220	200	160
1500	280	340	380	320

Reproduzimos a tabela II nesta página para facilitar a comparação.

Tabela II: Tensões de Escoamento em função do Campo Elétrico a diferentes temperaturas para PVA/óleo de milho a 31% em peso.

E (V/mm)	τ_0 (Pa)		
	20 °C	50 °C	70 °C
0	6.4	2.58	2.36
500	39.6	34	14.12
1000	103	61.3	26.6
1500	179.3	68.76	30.27

Com os valores de densidade do amido e do óleo de milho utilizados por *Conrad* (respectivamente 1,62 e 0,936 g/cm³), transformamos o valor de 28% em volume da suspensão da tabela III, em concentração em peso, para podermos comparar com o sistema PVA/óleo de milho a 31% peso. Isto nos dá 40,23% em peso.

O fato das tensões de escoamento de amido/óleo de milho serem maiores que as de PVA/óleo de milho podem ser explicadas por:

- a suspensão de amido/óleo de milho era bem mais concentrada;
- intencionalmente, o amido continha água absorvida, que é reconhecidamente um “ativador” do efeito ER.

Não podemos garantir que o PVA ou o óleo que utilizamos estavam absolutamente isentos de umidade, pois foram usados como recebidos. Para obter os teores de umidade desejados, *Conrad* primeiro secou o amido em estufa a 100 °C por 2 horas, e após deixou o amido em dessecador com água a 25 °C, a diferentes intervalos de tempo. Ainda que PVA seja mais higroscópico que amido, o tempo que gastamos para preparar nossas suspensões ao ar ambiente não se compara com estas condições. A alteração da rigidez dielétrica do óleo de milho puro pela adição de 20% p/p de PVA não foi muito significativa. Isto indica que se houver água na suspensão, deve ser pouca.

Campos maiores que 4 kV/mm não podem ser usados para esta suspensão.

V. CONCLUSÕES:

1 - Tensões de escoamento e campos elétricos DC:

Foi observado na suspensão PVA/óleo de milho que, a uma dada temperatura, a tensão de escoamento sempre aumenta com a intensidade do campo. A 20 °C, as tensões de escoamento obtidas foram: 7, 39, 103 e 170 Pa, respectivamente a 0, 500, 1000 e 1500 Vdc/mm. A 50 °C, os valores de tensão de escoamento foram: 3, 34, 60 e 68 Pa, respectivamente a 0, 500, 1000 e 1500 Vdc/mm. A 70 °C, as tensões de escoamento foram: 2,5, 14, 26 e 30 Pa, respectivamente a 0, 500, 1000 e 1500 Vdc/mm.

2 - Temperatura e tensões de escoamento:

Reagrupando os dados acima a um dado valor de campo DC, observamos que o aumento da temperatura reduz as tensões de escoamento. A 0 Vdc/mm, as tensões de escoamento foram: 7, 3 e 2,5 Pa, respectivamente a 20, 50 e 70 °C. A 500 Vdc/mm, as tensões de escoamento foram: 39, 34 e 14 Pa, respectivamente a 20, 50 e 70 °C. A 1000 Vdc/mm, as tensões de escoamento foram: 103, 60 e 26 Pa, respectivamente a 20, 50 e 70 °C. A 1500 Vdc/mm, as tensões de escoamento foram: 170, 68 e 30 Pa, respectivamente a 20, 50 e 70 °C. Portanto, para uma aplicação tecnológica com grandes variações de temperatura, PVA/óleo de milho como fluido ER é inviável.

3 - Tensão de escoamento *versus* quadrado do campo elétrico:

Foi observado que somente à temperatura de 20 ± 2 °C, a tensão de escoamento é proporcional ao quadrado do campo. Às temperaturas de 50 e 70 °C, isto não ocorre com PVA/óleo de milho.

4 - Tensão de cisalhamento *versus* frequência de um campo AC:

Foi observado que a 500 Vrms/mm e a 25 °C, a tensão de cisalhamento decai exponencialmente com o aumento da frequência, na faixa de 20 a 1000 Hz.

5 - Campos DC *versus* Campos AC:

Para suspensão PVA/óleo de milho, tensões de escoamento sob campos AC não foram determinadas, mas o efeito eletroreológico foi bem menos pronunciado sob campo alternado do que sob campo contínuo: a 500 Vrms/mm, 25 ± 1 °C, 20 Hz e a taxas de cisalhamento fixas de 10.8, 48.6 e 97.2 s^{-1} , as tensões de cisalhamento foram respectivamente 16, 30 e 50 Pa. Sob campo de 500 Vdc/mm, 20 ± 2 °C, às mesmas taxas de cisalhamento, as tensões de cisalhamento foram 40, 65 e 90 Pa.

6 - Reprodutibilidade:

A reprodutibilidade do efeito é razoável: os valores se mantêm dentro de $\pm 20\%$ para triplicata de amostra.

7 - Histerese:

A campos DC de 1500 V/mm, ocorre histerese na suspensão PVA/óleo de milho. Os valores de tensão de cisalhamento obtidos à taxas de cisalhamento decrescentes, foram maiores que os valores de tensão à taxas crescentes, indicando um comportamento reopético da suspensão a campos mais elevados.

VI. BIBLIOGRAFIA:

- 1) *Harris, J.*; "Rheology and non-Newtonian flow"; Longman; London; 1977.
- 2) *Winslow, W.M.*; "Method and means for translating electrical impulses into mechanical force", US Patent 2.417.850; (1947); "Induced fibrillation of suspensions", J. Appl. Phys.; v. 20; pp. 1137-1140; (1949).
- 3) *Block, H.*; "Electrorheological Fluids", Chemtech; pp 368-373; junho de 1992.
- 4) *Halsey, T.C.*; "Electrorheological Fluids", Science; v. 258 (5083); pp. 761-766; 1992.
- 5) *Block, H.; Kelly, J.P.*; "Electro-Rheology" (Review article), J. Phys. D: Appl. Phys.; v. 21; pp 1661-1677; (1988).
- 6) *Block, H.; Kelly, J.P.; Qin, A.; Watson, T.*; "Materials and mechanisms in electrorheology", Langmuir; v. 6; pp 6-14; (1990).
- 7) *Klingenberg, D.J.; Zukoski, C.F.*; "Studies on the steady-shear behaviour of electrorheological suspensions", Langmuir; v. 6 (1); pp 15-24; (1990).
- 8) *Bullough, W.A.*; "Electrorheological fluids and the control of high-speed machines", Endeavour; v. 15 (4); pp 165-169; (1991).
- 9) *Holmstrom, S.; Lagerwall, S.T.*; Mol. Cryst. Liq. Cryst.; v. 38; pp 141; (1977).
- 10) *Andrade, E.N. da C.; Dodd, C.*; Proc. R. Soc., Ser. A; v. 187; pp 296; (1946); v. 204; pp. 449; (1951); *Andrade, E.N. da C.; Hart, J.*; Proc. R. Soc., Ser. A; v. 225; pp. 463; (1954); *Sasada, T.; Kamijo, K.; Kishi, T.*; J. Mech. Eng. Lab. (Japan); v. 28; pp.87; (1974); *Honda, T.; Sasada, T.*; Jpn. J. Appl. Phys.; v. 16; pp. 1775; (1977).
- 11) *Yang, I. and Shine, A.D.*; "Electrorheology of a nematic poly(*n*-hexyl isocyanate) solution", J. Rheol.; v. 36 (6); pp 1079-1104; (1992).
- 12) *Inoue, A. and Maniwa, S.*; "Electrorheological effect of liquid crystalline polymers", J. Appl. Polymer. Sci.; v. 55 (1); pp 113-118; (1995)
- 13) Science Citation Index; CD-ROM Database; (1987-1995).
- 14) *Ginder, J.M. and Ceccio, S.L.*; "The effect of electrical transients on the shear stresses in electrorheological fluids", J. Rheol.; v. 39 (1); pp 211-234; (1995).
- 15) *Negita, K.*; "Electrorheological effect in the nematic phase of MBBA", Chem. Phys. Lett.; v. 246; pp. 353-357; (1995).

- 16) *Kojima, Y. et alli*; "Electro-rheological properties of suspension of carbonaceous particles", J. Mater. Sci. Lett.; v. 14; pp. 623-625; (1995).
- 17) *Stangroom, J.*; Phys. Technol., v. 14; pp. 290; (1983).
- 18) *Filisko, F.E.; Radzilowski, L.H.*; "An intrinsic mechanism for the activity of aluminosilicate based electrorheological materials", J. Rheol.; v. 34; pp.539-552; (1990).
- 19) *Klass, D.L.; Martinek, T.W.*; "Electroviscous fluids: I. Rheological properties, II. Electrical properties", J. Appl. Phys.; v. 38; pp. 67-80; (1967).
- 20) *Pohl, H.A.*; "Dielectrophoresis"; Cambridge Univ. Press; Cambridge; 1978.
- 21) *Deinega, Y.F.; Vinogradov, G.V.*; "Electric fields in the rheology of disperse systems", Rheol. Acta; v. 23; pp. 636-651; (1984).
- 22) *Davis, L.C.*; "Finite-element analysis of particle-particle forces in electrorheological fluids", Appl. Phys. Lett.; v. 60 (3); pp.319-321; (1992).
- 23) *Kovganich, N.Y.; Deinega, Y.F.; Popko, K.K.; Petruk, A.S.*; "The influence of electric field frequency on the viscosity-increase effect of dispersed systems", Ukrain. Khimi. Zh.; v. 43 (12); pp.1237-1240; (1977).
- 24) *Kovganich, N.Y.; Deinega, Y.F.; Popko, K.K.*; "Electrorheological and dielectric investigations of hydrocarbon suspensions of clayey minerals", Ukrain. Khimi. Zh.; v. 44 (2); pp. 209-212; (1978).
- 25) *Petrzhik, G.G.; Chertkova, O.A.; Trapeznikov, A.A.*; "Electrorheological effect in non aqueous dispersions of various compositions, in relation to the electric field parameters", Dokl. Akad. Nauk. SSSR; v. 253 (1); pp 173-177; (1980).
- 26) *Brooks, D.; Goodwin, J.; Hjelm, H.; Marshall, L.; Zukoski, C.F.*; "Visco-elastic studies on an electrorheological fluid", Colloids and Surfaces; v. 18; pp. 293-312; (1986)
- 27) *Adriani, P.M.; Gast, A.P.*; "A microscopic model of electrorheology", Phys. Fluids; v. 31 (10); pp. 2757-2768; (1988).
- 28) *Marshall, L.; Zukoski, C.F.; Goodwin, J.*; "Effects of electric fields on the rheology of non-aqueous concentrated suspensions", J. Chem. Soc., Faraday Trans. I; v. 85 (9); pp. 2785-2795; (1989).
- 29) *Gow, C.J.; Zukoski, C.F.*; "The electrorheological properties of polyaniline suspensions", J. Colloid Interf. Sci.; v. 136 (1); pp. 175-188; (1990).

- 30) *Sugimoto, N.*; "Winslow effect in ionic exchange resin dispersion", Bull. JSME; v. 20 (149); pp. 1476-1483; (1977)
- 31) *Uejima, H.*; "Dielectric mechanism and rheological properties of electro-fluids", Jpn. J. Appl. Phys.; v.11 (3); pp. 319-326; (1972).
- 32) *Deinega, Y.F.; Popko, K.K.; Kovganich, N.Y.*; "Temperature dependence of the electroviscous effect and dielectric parameters of suspensions of hydrated substances in hydrocarbons", Heat Transfer Sov. Res.; v. 10 (1); pp. 50-56; (1978).
- 33) *Shulman, Z.P.; Gorodkin, R.G.; Korobko, E.V.; Gleb, V.K.*; "The electrorheological effect and its possible uses", J. Non-Newtonian Fluid Mech.; v. 8; pp. 29-41; (1981).
- 34) *Carlson, J.D.; Sprecher, A.F.; Conrad, H.*; (editores); "Electrorheological Fluids: Proceedings of the second international conference on ER fluids"; pp. 371-444; Technomic; Lancaster, Pennsylvania, USA; 1990.
- 35) *Havelka, K.O.; Pialet, J.W.*; "Electrorheological technology: The future is now", Chemtech; pp.36-45; junho de 1996.
- 36) *Knauss, C.J.; Myers, R.R.; Smith, P.S.*; "Graphical representation of dielectric data for poly(vinyl alcohol)", J. Polym. Sci., Polym. Lett.; v. 10; pp. 737-740; (1972).
- 37) *Conrad, H.; Li, Y.; Chen, Y.*; "The temperature dependence of the electrorheology and related electrical properties of corn starch/corn oil suspensions", J. Rheol.; v. 39 (5); pp. 1041-1057; (1995).
- 38) *von Hippel, A.R.*; "Dielectrics and Waves"; The M.I.T. Press; Cambridge; 1954.
- 39) *Pilgrim, S.M.; Massuda, M.; Prodey, J.D.*; "Electromechanical properties of some $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3\text{-(Ba,Sr)TiO}_3$ Ceramics: Part two", J. Am. Ceram. Soc.; v. 78 (6); pp.1501-1506; (1995).
- 40) *Inoue, A.; Maniwa, T.*; *apud* Chemical Abstracts; v. 118: 172.343k; JP 04,348,194; (1993)
- 41) *Inoue, A.; Maniwa, S.*; "Homogeneous electrorheological fluid"; European Patent Office; EP 0 478 034 A1; (1992).
- 42) *Gunstone, F.D.; Harwood, J.L.; Padley, F.B.*; "The Lipid Handbook"; pp. 62-63; Chapman and Hall Ltd.; London; 1986.

- 43) *Viswanath, D.S.; Natarajan, G.*; "Databook on the Viscosity of Liquids"; pp.183; Hemisphere Publishing Corporation; New York; 1989.
- 44) *Negita, K.; Ohsawa, Y.*; "Dielectric properties of electrorheological fluids containing zeolite particles", *J. Phys. II France*; v. 5 (6); pp. 883-892; (1995).
- 45) *Wen, W.; Lu, K.*; "Frequency dependence of metal-particle/insulating oil electrorheological fluids", *Appl. Phys. Lett.*; v. 67 (15); pp. 2147-2148; (1995).
- 46) *Davis, L.C.*; "The metal-particle/insulating oil system: An ideal electrorheological fluid", *J. Appl. Phys.*; v. 73 (2); pp.680-683; (1993).
- 47) "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering"; 2nd ed.; vol. 16; pp. 774; John Wiley & Sons; New York; 1989.
- 48) *Hummel, D.O.*; "Atlas of Polymer and Plastics Analysis"; 2nd ed.; v. 1; pp 143; Munich; 1985.
- 49) *Bird, R.B.; Armstrong, R.C.; Hassager, O.*; "Dynamics of Polymeric Liquids: Fluid Mechanics"; 2nd ed.; v. 1; pp. 228; John Wiley & Sons; New York; 1987.
- 50) *Moore, W.J.*; "Físico-Química"; v. 2; pp. 817; Edgard Blücher Ltda; São Paulo; 1976.

VII. APÊNDICE

As figuras de 45 a 47 mostram a viscosidade em função da taxa de cisalhamento, para a suspensão de PVA/óleo de milho a 25, 50 e 70 °C.

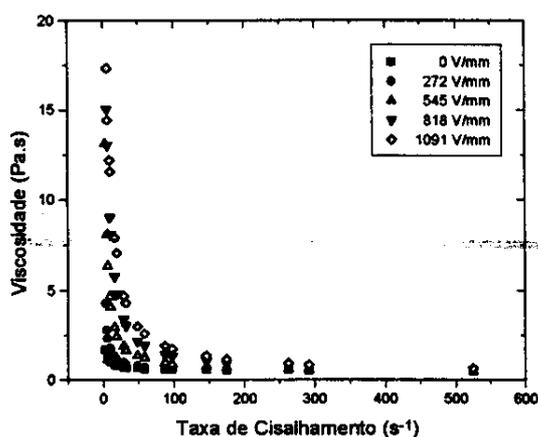


Figura 45: Viscosidade de PVA/óleo de milho à 25 °C, em função da taxa de cisalhamento, a diferentes intensidades de campo.

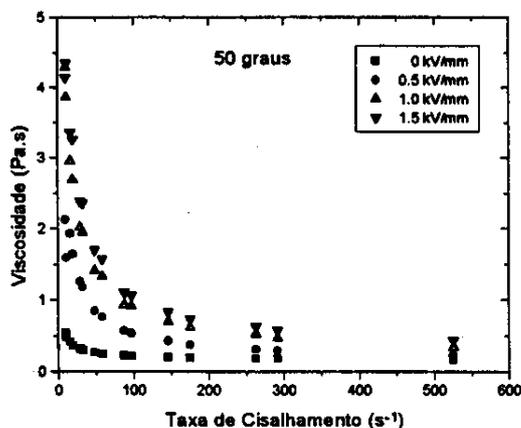


Figura 46: Viscosidade de PVA/óleo de milho à 50 °C, em função da taxa de cisalhamento, a diferentes intensidades de campo.

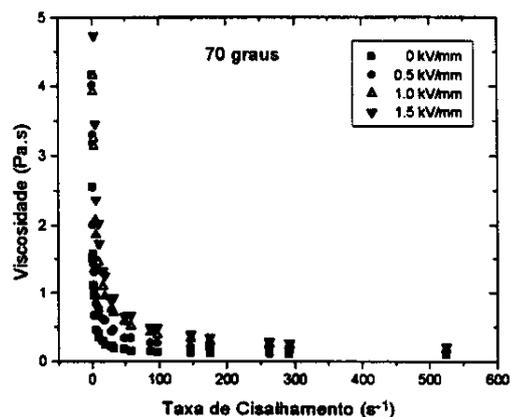


Figura 47: Viscosidade de PVA/óleo de milho à 70 °C, em função da taxa de cisalhamento, a diferentes intensidades de campo.

Vê-se nas figuras 45 a 47 que: aumentando a intensidade do campo, e com a taxa de cisalhamento tendendo a zero, a viscosidade tende a infinito. Isto mostra que a suspensão ER segue o modelo de Bingham:

$$\begin{cases} \eta = \infty & (\tau \leq \tau_0) \\ \eta = \eta_{pl} + \tau_0/\gamma & (\tau \geq \tau_0) \end{cases}$$

onde: η é a viscosidade, η_{pl} a viscosidade plástica, τ_0 a tensão de escoamento e γ a taxa de cisalhamento⁴⁹

Por outro lado, acima de uma determinada taxa de cisalhamento, a suspensão pode ser tratada como um fluido não-Newtoniano que segue o modelo da lei das potências de *Ostwald e de Waele*:

$$\eta = m \gamma^{n-1}$$

onde: η é a viscosidade, m uma constante (com unidades em Pa.sⁿ), γ a taxa de cisalhamento e n um número adimensional. Se $n = 1$, tem-se um fluido Newtoniano; se $n < 1$, o fluido é classificado como pseudoplástico; se $n > 1$, o fluido é considerado dilatante⁴⁹.

As figuras 48 a 50 mostram as figuras 45 a 47 em escalas logarítmicas.

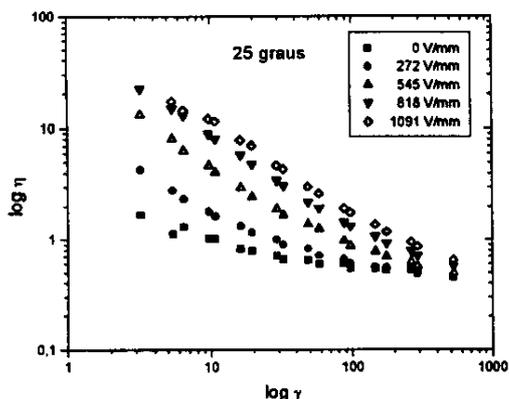


Figura 48: Logaritmo da viscosidade em função do logaritmo da taxa para PVA/óleo de milho à 25 °C.

0,36 a 0,39. Novamente portanto, o fluido é pseudoplástico.

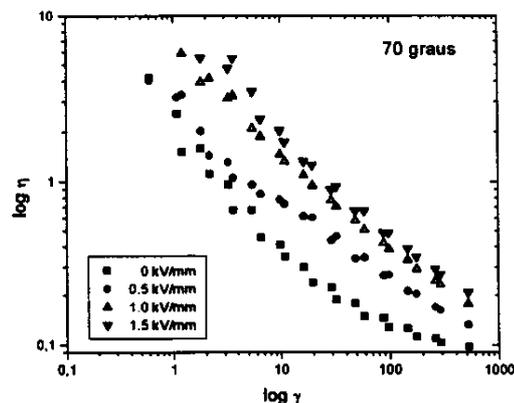


Figura 50: Logaritmo da viscosidade em função do logaritmo da taxa para PVA/óleo de milho à 70 °C.

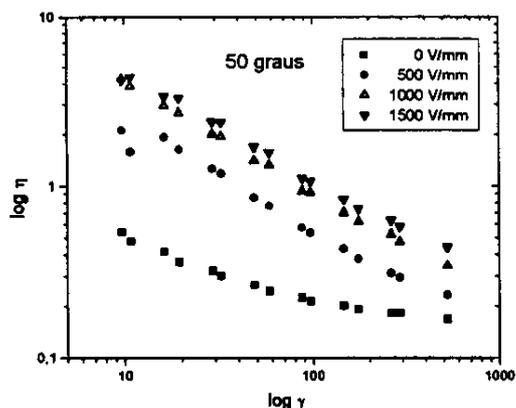


Figura 49: Logaritmo da viscosidade em função do logaritmo da taxa para PVA/óleo de milho à 50 °C

Na figura 48, as curvas a campos mais intensos (818 e 1091 V/mm) se ajustam melhor ao modelo de lei das Potências. Os valores de n para estas curvas foram cerca de 0,24: o fluido ER é pseudoplástico, portanto.

Na figura 49, vê-se que sob campo elétrico, os pontos se ajustam melhor a uma reta do que na ausência de campo. As correlações (em módulo), das curvas sob campo são maiores que 0,995, considerando-se os pontos acima de 10 s^{-1} . Os valores de n para os pontos sob campo variam entre

Na figura 50, aplicando também o modelo da lei das Potências para as curvas sob campo, obtém-se correlações (em módulo) de 0,99. Os valores de n variam entre 0,5 e 0,38: tem-se um fluido pseudoplástico, portanto.

Das figuras 30 e 31, calculamos os dados de viscosidade do óleo de milho puro e da suspensão (na ausência de campo) nas três temperaturas estudadas (25, 50 e 70 °C). Usando uma equação do tipo Arrhenius, $\ln \eta = \ln A + E_a/RT$ (onde η é a viscosidade, A um fator pré-exponencial, E_a a “energia de ativação de escoamento viscoso”⁵⁰, R a constante dos gases e T a temperatura absoluta), obtivemos valores para E_a de 24 e 32,5 kJ/mol, respectivamente para o óleo de milho puro e a suspensão. Tais valores mostram que, na ausência de campo, as energias de ativação tem a mesma ordem de grandeza. Para a suspensão sob campo, os pontos não se ajustam a uma reta. Portanto, não foi possível obter o valor de E_a sob campo elétrico.