UNIVERSIDADE ESTADUAL de CAMPINAS

INSTITUTO de QUÍMICA

Suspensões Magneto-Reológicas de pós de ferro carbonilo: um estudo da influência das propriedades magnéticas e do tamanho das partículas

Antonio José Faria Bombard

Orientador:
Prof. Dr. Pedro Luiz Onófrio Volpe

Co-orientadora:
Prof.ª Dr.ª Maria Regina Alcântara

CAMPINAS, SP – 2005

BIBLIOTECA CENTRAL
DESENVOLVIMENTO
COLEÇÃO
UNICAMP

VIDADE IBC
CHAMADA B639s
EX
OMBO BC/ 66036
OC. 16-86-05
C D
REÇO 11,00
DATA 26-10-05
CPD
NB ID 366780

- 1 -FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

B639s

Bombard, Antonio José Faria.
Suspensões magneto-reológicas de pós de ferro carbonilo: um estudo da influência das propriedades magnéticas e do tamanho das partículas / Antonio José Faria Bombard . -- Campinas, SP: [s.n], 2005.

Orientador: Pedro Luiz Onófrio Volpe.

Co-orientadora: Maria Regina Alcântara.

Tese – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Reologia. 2. Magnetismo. 3. Suspensões magneto-reológicas. 4. Pó de ferro carbonilo. I. Volpe, Pedro Luiz Onófrio. II. Alcântara, Maria Regina. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. IV. Título.

Título em inglês: Magneto-rheological suspensions: a study of the influence of the magnetic properties and particle size of carbonyl iron powder.

Palavras-chave em inglês: Rheology, Magnetism, Magnetism-rheological suspensions, Carbonyl iron powder.

Área de concentração: Físico-Química.

Titulação: Doutor em Ciências.

Banca examinadora: Profs. Drs. Pedro Luiz Onófrio Volpe (orientador e presidente da banca), Maria Regina Alcântara (co-orientadora), Rosário Elida Suman Bretas (DEMA-UFSCAR), Marcelo Knobel (IFGW-UNICAMP), Ricardo Aparício (IQ-UNICAMP), Francisco Benedito Teixeira Pessine (IQ-UNICAMP), Edvaldo Sabadini (1° Suplente, IQ-UNICAMP), Antonio Celso Fonseca Arruda (Suplente de membro externo, FEM-UNICAMP).

Data de defesa: 25/04/2005.

À Lina e Teófilo,

dedico este "trabalhinho"...

AGRADECIMENTOS

- À Lina, Raquel e Teófilo, pela paciência, pelas muitas horas roubadas, enfim: por tanto amor dos três que me sustentaram e apoiaram nestes 7 anos...
- Ao meu Pai, pelas orações diárias e por sempre acreditar...
- Aos meus orientadores: Prof. Dr. Pedro Luiz Onófrio Volpe e Profa. Dra. Inés Joekes, que em momentos diferentes, souberam conduzir este trabalho, partilharam algumas de suas vastas experiências de vida comigo, e me fizeram amadurecer um pouco mais. Meu sincero obrigado! Inés: muito obrigado, por tudo!
- À Profa. Dra. Maria Regina Alcântara, pela co-orientação, pelo uso do espaço, dos equipamentos de seu laboratório no IQ-USP São Paulo e pelos ensinamentos. Sem sua ajuda e boa vontade, esta tese não teria sido possível. Obrigado.
- À Profa. Dra. Elizabeth Arêas Pinheiro, pela acolhida, e pelo uso do reômetro.
- Ao Prof. Dr. Marcelo Knobel, pelas medidas de magnetização e pelas muitas correções no fascinante e difícil mundo do magnetismo.
- Ao colega Prof. Dr. Marcos Aurélio de Souza, pelas medidas de tamanho de partícula no Malvern.
- Ao Prof. Dr. Edvaldo Sabadini, por tantas sugestões sobre o trabalho, e pela amizade.
- Ao Sr. Cláudio Behrend, sempre solícito e amigo, pelas amostras de pó de ferro carbonilo.
- Aos Engenheiros José Roberto Turini (Magneti Marelli – Cofap), Cláudio Crivellaro (Dana Brasil) e Eduardo Alves dos Santos (Affinia Group) que em momentos diferentes, acreditaram no mesmo sonho...
- Aos colegas do laboratório B-211: Ercília, Carla, Maria Alice, Willians, Adriana, pela paciência comigo. Aos colegas do IQ – UNICAMP: Eugênia, Marco, Zhara, Neife, pela palavra amiga nas horas vagas.
- Aos amigos: Euler, Denise, Plínio, Atílio, Flávio (Baby), César, Anna e Rodrigo, pela convivência em Campinas.
- À querida Regiane Lopes Ambrósio, pela amizade, hospitalidade e carinho...
- Ao colega Valdecir Marvulle, pela hospitalidade em Sampa...
- À minha irmã Márcia e à cunhada Liude, pela torcida...
- À Magneti Marelli – Cofap e CAPES, pelas bolsas concedidas e pelo suporte à minha participação nas conferências de eletro e magneto-reologia de 97 e 99 (ERMR'97 – Japão e ERMR'99 – USA).
- Aos colegas Profs. Drs. Marco A. Rosa e Electo Silva, (NEST – UNIFEI), pelo suporte à minha participação na conferência de eletro e magneto-reologia de 2001 (ERMR 2001 – França).
- À BASF AG (Alemanha), pelas oportunidades, pelo suporte à minha participação na conferência de eletro e magneto-reologia de 2004 (ERMR'04 – China), pelo convênio BASF – UNIFEI, por todo o apoio dado a este trabalho. Especialmente aos Drs. Albrecht Friederang, Heiko Maas, Klaus Kühling e Gerald Lippert.
- A todos os funcionários do IQ – UNICAMP, por todo o apoio. Ao Sr. Mário em especial, pelo profissionalismo e empenho na construção da primeira cela magneto-reológica.
- Às muitas e desconhecidas pessoas, que de uma forma ou de outra, ajudaram-me a realizar este trabalho, o meu muitíssimo obrigado.
- À Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI) e aos colegas do DFQ, pelo afastamento concedido. Ao IQ – UNICAMP, pelo apoio e suporte.

Curriculum Vitae

Atividades acadêmicas:

- Doutor em Ciências pelo Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, em 25 de abril de 2005.
- Mestre em Química na área de Físico-Química pelo Instituto de Química da UNICAMP, em 16 de agosto de 1996.
- Bacharel em Química pelo Instituto de Química da UNICAMP, em 25 de agosto de 1990.

Atividades profissionais:

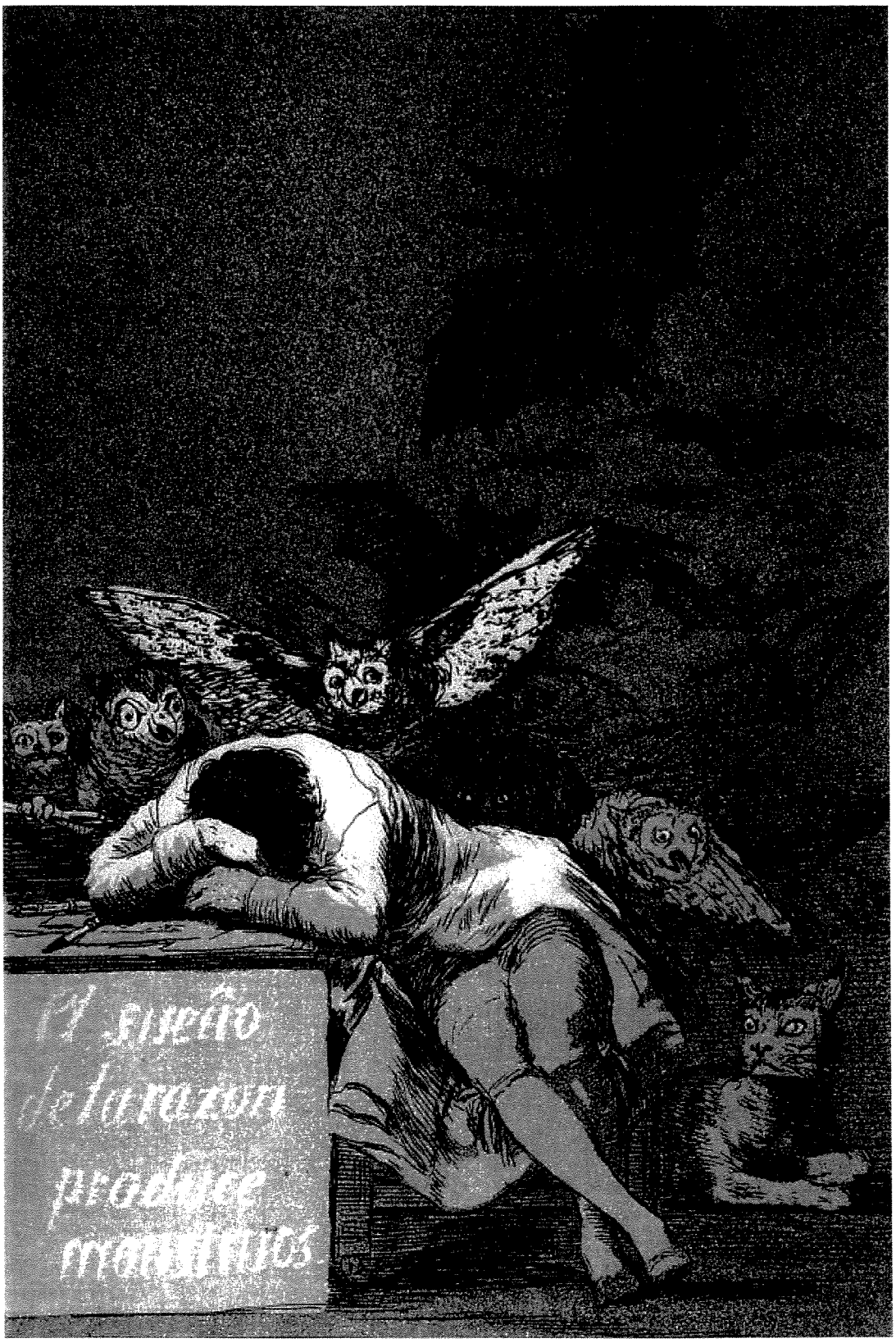
- Docente do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Itajubá – UNIFEI, desde 5 de julho de 1991.

Trabalhos publicados em periódicos de circulação internacional, com *referee*.

1. Laterza I, Sabadini E, Alkschbirs MI e Bombard AJF, "Study of the effect of magnetic field on MR suspensions based on jet images", INTERNATIONAL JOURNAL OF MODERN PHYSICS B **19**: 1270-1275, 2005.
2. Bombard AJF, Alcantara MR, Knobel M, e Volpe PLO, "Experimental study of MR suspensions of carbonyl iron powders with different particle sizes", INTERNATIONAL JOURNAL OF MODERN PHYSICS B **19**: 1332-1338, 2005.
3. Bombard AJF, Joekes I, Alcantara MR, e Knobel M, "Magnetic susceptibility and saturation magnetization of some carbonyl iron powders used in magnetorheological fluids", MATERIALS SCIENCE FORUM **416-4**: 753-758, 2003.
4. Bombard AJF, Knobel M, Alcantara MR, e Joekes I, "Evaluation of magnetorheological suspensions based on carbonyl iron powders", JOURNAL OF INTELLIGENT MATERIAL SYSTEMS AND STRUCTURES **13**: 471-478, 2002.
5. Bombard AJF, Joekes I, "Characterization of an electrorheological suspension of poly(vinyl alcohol) in corn oil", INTERNATIONAL JOURNAL OF MODERN PHYSICS B **13**: 1925-1930, 1999.

"The only place where 'success' comes before 'work' is in dictionary..."

Albert Einstein



"El sueño de la razón produce monstruos" *Francisco José de Goya y Lucientes*

"Olha, Pai: parece que tem uma mola invisível..."

Minha filha Lina, brincando com pólos iguais de ímãs permanentes, aos cinco anos...

RESUMO

O tamanho, distribuição de tamanhos de partículas e a susceptibilidade magnética de alguns pós de ferro carbonilo comerciais (BASF AG CC, CS, HQ, OX e SM) foram medidas. O tamanho das partículas aumenta na seguinte ordem: HQ < SM < CC ≈ OX < CS. A susceptibilidade magnética aumenta na ordem: HQ ≈ OX << SM ≈ CC ≈ CS. Suspensões magneto-reológicas (SMR) com 66% massa/massa de pó de ferro foram preparadas e suas propriedades reológicas foram avaliadas na ausência de campo magnético, e sob campos de 100, 200 e 300 Oersted. A tensão de escoamento sob 300 Oe, medida através da deformação causada na amostra por uma rampa controlada de tensão de cisalhamento, aumentou na ordem: HQ ≈ OX < SM < CC < CS, indicando uma correlação direta com a susceptibilidade magnética. A viscosidade plástica sem campo magnético aumentou na ordem: CS < CC < OX < SM < HQ, uma correlação inversa com o tamanho das partículas. Estes resultados preliminares mostram que o tamanho e ou a distribuição de tamanhos de partículas pode ser outra importante propriedade dos pós, juntamente com a susceptibilidade magnética, na formulação otimizada de SMR.

Em um outro estudo, SMR baseadas também em pós de ferro carbonilo (BASF AG CL, HQ, OX e SM) e dois tipos de sílicas pirogênicas (Cab-O-Sil M5 – hidrofílica, e Cab-O-Sil TS610 - hidrofóbica, Cabot Corp.) foram preparadas e estudadas quanto ao efeito da composição do gel pré-misturado na estabilidade contra sedimentação, tixotropia, viscosidade plástica e tensão de escoamento na ausência e presença de campo magnético. Todas as formulações continham 66% massa/massa de pó de ferro carbonilo. As curvas de sedimentação mostraram, após um mês em repouso, que a sílica hidrofílica foi melhor que a hidrofóbica na prevenção da sedimentação dos pós. A tixotropia sem campo magnético foi medida através da recuperação da viscosidade. Observou-se que as SMR com sílica hidrofílica apresentaram uma recuperação mais intensa e mais rápida que as SMR com sílica hidrofóbica. Os valores de viscosidade plástica sem campo para as SMR foram: CL = 101 mPa.s, HQ = 131 mPa.s, OX = 106 mPa.s e SM = 124 mPa.s com o gel de sílica hidrofílica. Para as SMR em gel de silica hidrofóbica, os valores de viscosidade plástica foram: CL = 91 mPa.s, HQ = 89 mPa.s, OX = 101 mPa.s e SM = 67 mPa.s. Para todas as SMR estudadas, os valores de tensão de escoamento obtidos seguiram aproximadamente a mesma ordem da susceptibilidade magnética: HQ ≈ OX < SM < CL. Sob campo magnético aplicado de 300 Oe e usando um gel de sílica hidrofílica, os valores de tensão de escoamento das SMR foram: HQ = 94 Pa, OX = 96 Pa, SM = 116 Pa, e CL = 280 Pa. Para as SMR em gel de sílica hidrofóbica, os valores de tensão de escoamento foram: HQ = 66 Pa, OX = 67 Pa, SM = 65 Pa e CL = 186 Pa. Portanto, a fase de dispersão também afeta a tensão de escoamento das SMR. Todos os sistemas estudados e todos os resultados obtidos até o presente, mostram de maneira decisiva, que a fase contínua pode desempenhar um papel relevante na formulação de SMR, não só em repouso e na ausência de campo magnético e ou cisalhamento, para prevenir ou retardar a sedimentação das partículas de ferro, mas especialmente no desempenho da SMR sob campo.

Finalmente, SMR baseadas em misturas de dois pós de ferro carbonilo (BASF AG CL e SU) como fase magnética e um óleo mineral de amortecedores (Chevron Texaco F1) como fase líquida foram preparadas. De acordo com o fabricante, os pós CL e SU são ambos magneticamente "moles", mas as partículas de CL são em média, sete vezes maiores que as partículas de SU. A distribuição de tamanhos dos dois pós é do tipo "log-normal". A fração

em massa de pó de ferro em cada SMR foi mantida constante em 80% m/m. Sílica pirogênica hidrofílica (1% m/m de Aerosil® 200) foi usada para reduzir a sedimentação. As razões de mistura foram: CL 0%, CL 20%, CL 40%, CL 60%, CL 80% e CL 100%. Uma SMR, a mistura CL 80%, mostrou considerável redução da viscosidade plástica sem campo, na região de taxa de cisalhamento entre 100 – 500 s^{-1}, quando comparada as SMR sem mistura (CL 0% ou CL 100%). Os valores de tensão de escoamento das SMR sob campo aplicado H ~ 340 kA/m foram: 18.1 kPa para a SMR CL 0%, 18.3 kPa para as SMR CL 20% e CL 40%, 20.0 kPa para a SMR CL 60%, 22.3 kPa para a SMR CL 80% e 23.3 kPa para as SMR CL 100%, respectivamente. Para comparação, uma amostra de uma SMR comercial (MRF-132LD, Lord Corp.) nas mesmas condições, com mesma fração em massa de fase ativa, apresentou uma tensão de escoamento de 21.2 ± 0.6 kPa. Portanto, misturas de pós de ferro carbonilo com diferentes tamanhos de partículas podem otimizar o desempenho de SMR, reduzindo a viscosidade plástica sem campo e aumentando o efeito MR.

ABSTRACT

The particle size distribution and magnetic susceptibility of some commercial carbonyl iron powders (code names CC, CS, HQ, OX and SM) were measured. The particle size of the powders increases as follows: HQ < SM < CC ≈ OX < CS. The magnetic susceptibility increases in the order: HQ ≈ OX << SM ≈ CC ≈ CS. Magnetorheological suspensions (MRS) with 66% w/w of iron were prepared and their rheological properties were evaluated at no field, 100, 200 and 300 Oersted. The yield stress under 300 Oe measured with strain – stress curves increases in the order: HQ ≈ OX < SM < CC < CS, showing direct correlation with the susceptibility. The apparent viscosity without field increases in the order: CS < CC < OX < SM < HQ, an inverse correlation with particle size. These first results show that the particle size and/or size distribution can be another important property of the powders, together with magnetic susceptibility on the formulation of improved MRS.

In another study, magnetorheological suspensions based on carbonyl iron powders (BASF grades: CL, HQ, OX and SM) and two kinds of fumed silica (Cabot corp. hydrophilic grade M-5 and hydrophobic grade TS-610) were studied to verify the effect of the pre-mixed gel composition on the sedimentation stability, thixotropy, plastic viscosity and yield stress under the absence or presence of magnetic field. All formulations had 66,6% w/w of carbonyl iron powder. The sedimentation curves shown that after one month at rest, the hydrophilic silica was better than hydrophobic to prevent the sedimentation of powders. The thixotropy without field was measured through the viscosity recovery. It was observed that the systems with hydrophilic silica have a higher and faster recovery than the hydrophobic. The plastic viscosities without field were: CL = 101 mPa.s, HQ = 131 mPa.s, OX = 106 mPa.s and SM = 124 mPa.s with hydrophilic base gel. For the hydrophobic gel the plastic viscosities were: CL = 91 mPa.s, HQ = 89 mPa.s, OX = 101 mPa.s and SM = 67 mPa.s. For all suspensions studied the yield stress values obtained followed approximately the same order of powder magnetic susceptibility: HQ ≈ OX < SM < CL. Under applied magnetic field of 300 Oe and using a hydrophilic base gel, the yield stresses values were: HQ = 94 Pa, OX = 96 Pa, SM = 116 Pa, and CL = 280 Pa. With a hydrophobic base gel the values obtained were HQ = 66 Pa, OX = 67 Pa, SM = 65 Pa and CL = 186 Pa. Therefore, the dispersion phase also affect the yield stress value of the MR suspensions. All the systems studied and all the results obtained showed in a decisive way that the dispersion phase can plays an important role not only at rest to prevent the undesirable sedimentation of the iron particles but specially on the performance of magnetorheological suspensions under field.

Finally, magnetorheological suspensions based on mixtures of two commercial carbonyl iron powders (BASF grades CL and SU) as magnetic phase and hydrocarbon oil (Chevron Texaco shock absorber oil F1) as liquid phase were prepared. According to the manufacturer, CL and SU are both soft magnetic powders, but CL is a coarse powder, while SU is a fine one. Their size ratio is ~ 7:1. The total mass fraction of iron was 80% w/w each formulation. Hydrophilic fumed silica (1% w/w of Aerosil® 200) was used to reduce the settling. The mixing ratios were: CL 0%, CL 20%, CL 40%, CL 60%, CL 80% and CL 100%. A MRS, the mixture CL 80%, showed considerable reduction of the plastic viscosity without field, in the range of 100 – 500 s^{-1}, when compared to the MRS with just one powder. The yield stress values under applied field H ~ 340 kA/m were: 18.1 kPa for the MRS CL 0%, 18.3 kPa for the MRS´s CL 20% and CL 40%, 20.0 kPa for the MRS CL 60%, 22.3 kPa for the

MRS CL 80% and 23.3 kPa for the MRS CL 100%, respectively. For comparison, a sample of commercial MRF-132LD (Lord Corp.) in the same conditions showed yield value of 21.2 ± 0.6 kPa. Therefore, mixing carbonyl iron powders with different particle sizes can improve the performance of MRS, decreasing the 'off' plastic viscosity, and increasing the MR effect.

Índice Geral

GLOSSÁRIO xxxi
I. INTRODUÇÃO 1
I.1 - Magneto-reologia 1
I.2 – Aplicações 3
I.3 – Modos de operação de fluidos eletro-reológicos (FER) e suspensões magneto-reológicas (SMR) 9
I.4 – Dispositivos ER versus MR 11
I.5 – Tensão de escoamento (τ) 14
I.6 – Pós de ferro derivados de ferro zero pentacarbonil ou "pós de ferro carbonilo" 16
Pós 17
I.7 – Justificativa 19
II. OBJETIVOS 20
III. EXPERIMENTAL 21
III.1 – Materiais utilizados 21
III.2. Métodos 25
III.2.1 – Medidas no reômetro de taxa controlada com termostatização 25
III.2.2 – Medidas de magnetização dos pós puros 27
III.2.3 – Determinação de tamanho e da distribuição de tamanhos das partículas 28
III.2.4 – Preparo das suspensões MR 31
III.2.5 – O reômetro e as celas magneto-reológicas 34
III.2.6 – Medidas reológicas das suspensões MR 37
III.2.7 – Microscopia eletrônica de varredura 39
III.2.8 – Espectroscopia no Infravermelho 40
IV. RESULTADOS e DISCUSSÃO 41
IV.1 – Caracterização dos pós ferromagnéticos usados 41
IV.1.1 - Curvas de magnetização 41
IV.1.1.1 – Determinação da região ideal de campo magnético para uma SMR 48
IV.1.1.2 – Composição química e magnetização de saturação dos pós 49
IV.1.2 – Determinação de tamanho e distribuição de tamanhos das partículas 50
IV.2 – Caracterização do gel base utilizado no preparo das SMR. 57
IV.2.1 – Espectroscopia no infravermelho 57
IV.2.2 – Tensão de escoamento e curvas de viscosidade 58
IV.3 – Caracterização reológica das SMR com a segunda cela "*home made*". 62
IV.3.1 – Tensão de escoamento 62
IV.3.1.1 – Influência da morfologia das partículas 75
IV.3.1.2 - Influência do tipo de sílica pirogênica 78
IV.3.1.3 - Influência da intensidade do campo magnético aplicado 84
IV.3.2 – Curvas de viscosidade obtidas de varreduras de tensão 86
IV.3.3 – Volume mínimo de fluido ativo de uma SMR 91
IV.3.4 – Estudo do tipo de sílica pirogênica (hidrofílica x hidrofóbica) como aditivo anti-sedimentação e na reologia de algumas SMR. 107
IV.3.4.1 – Efeito do tipo de sílica na sedimentação das SMR 108
IV.3.4.2 - Medidas de magnetização dos pós empregados 111
IV.3.4.3 - Medidas reológicas 112

IV.4 – Estudo do efeito de misturas de pós de ferro com diferentes tamanhos de partículas, usando a cela magnetoreológica MRD-180 122
IV.5 – O efeito da susceptibilidade magnética do pó de ferro na reologia de SMR 131
IV.6 – O efeito do tamanho de partícula e da distribuição de tamanhos de partículas na reologia de SMR 132
IV.7 – O efeito da mistura de tamanhos de partículas na reologia de SMR 134
V - CONCLUSÕES 137
REFERÊNCIAS 139

Índice de Figuras

Figura 1: Dois automóveis Mercedes Benz em uma curva. O da esquerda com suspensão convencional e o da direita com suspensão ativa. 5
Figura 2: Vista da ponte pênsil sobre o lago Dongting, na província de Hunan, China. O vão livre total é de 880 m. Para evitar danos à ponte e para segurança e tranqüilidade dos usuários, foram instalados amortecedores MR em cada um dos cabos de aço. 5
Figura 3: Vista dos cabos da ponte Dongting. 6
Figura 4: Detalhe dos amortecedores MR. 6
Figura 5: Amortecedor MR "RD-1005", fabricado pela divisão Rheonetic™ da LORD Corporation. 7
Figura 6: Vista em corte do amortecedor RD-1005 7
Figura 7a: Amortecedor estrutural ("Strut") magnetoreológico Delphi MagneRide™, comercializado desde 2003. O detalhe assinalado dentro do círculo está expandido na figura ao lado. 8
Figura 7b: Válvula Magneto-reológica, mostrando as bobinas de cobre, os núcleos de aço ferromagnético, as blindagens de latão e o anel de politetrafluoroetileno. Cortesia do Eng. Cláudio Crivellaro, colaborador da Dana do Brasil (Osasco/SP) e doutorando pela Escola Politécnica da USP/SP. A tese do Cláudio versa sobre o desenvolvimento de um amortecedor MR, desde os projetos mecânico, eletrônico e modelagem matemática, bem como a construção física de um protótipo em escala real, ensaios e validação de algoritmo de controle. 8
Figura 8: Modos básicos de operação de dispositivos ER ou MR 9
Figura 9: Curvas de viscosidade em função da tensão de cisalhamento para: a) pasta de dente e b) Carbopol® 980 aquoso a 0,2% m/m. Extraído da referência 32 15
Figura 10: Fluxograma do processo BASF de obtenção dos pós de ferro carbonilo (*CIP: Carbonyl Iron powder*) e outros derivados de $Fe(CO)_5$. 16
Figura 11: Micrografia eletrônica de uma partícula de ferro obtida por decomposição de $Fe(CO)_5$, evidenciando a estrutura em camadas, como uma cebola [33]. 18
Figura 12: Micrografia eletrônica de varredura de partículas de pó de ferro carbonila BASF, do tipo SM (mole). Magnificação 1:5000. Barra de escala = 5,0 μm [33] 18
Figura 13: Vista em corte esquemática do cilindro externo com detalhe do espaçamento circular e da bobina. Os dois retângulos pretos abaixo do canal circular do espaçamento na peça representada a esquerda indicam um anel de poliamida. Os "X" na peça da direita indicam a bobina. 25
Figura 14: Rota experimental de preparo das suspensões MR a base de gel. 31
Figura 15. À esquerda, vista esquemática corte da cela MR, ilustrando as bobinas de Helmholtz, os núcleos ferrosos, o fluido MR (em vermelho), a placa do reômetro, e o posicionamento da sonda de efeito Hall (em azul) para ajuste do campo aplicado, antes do cisalhamento. À direita, foto das bobinas montadas, com os núcleos ferrosos separados, no topo, em azul. 36
Figura 16: Foto do reômetro Physica MCR 300, com a cela magneto-reológica MRD-180 e a fonte de corrente. Cortesia da Profa. Dra. Maria Regina Alcântara – Grupo de Reologia de Sistemas Organizados) – IQ – USP/SP 36
Figura 17: Magnetização específica σ dos pós de ferro e de cobalto, em função da intensidade de campo magnético aplicado H, em escala linear, em unidades c.g.s. 42

Figura 18: Magnetização específica σ dos pós de ferro e cobalto, em função da intensidade de campo magnético aplicado H, em escala logarítmica.....43
Figura 19: Magnetização específica σ dos pós de ferro e cobalto, em função da intensidade de campo magnético aplicado H, ampliada na região entre – 600 Oe e + 600 Oe.....44
Figura 20: Magnetização M dos pós de ferro e cobalto, em função da intensidade de campo magnético aplicado H, em escala logarítmica, ampliada entre 100 e 3000 Oe.....44
Figura 21: Magnetização M dos pós de ferro e de cobalto, em função da intensidade de campo magnético aplicado H, em escala logarítmica, ampliada entre 1 kOe e 60 kOe. 45
Figura 22: Susceptibilidade magnética χ dos pós de ferro e cobalto, em função da intensidade de campo magnético aplicado H, em escala logarítmica, ampliada entre 10 Oe e 100 kOe. 46
Figura 23: Magnetização ao quadrado dos pós de ferro, em função da intensidade de campo magnético aplicado H, com retas secantes que tangenciam a curva no ponto ideal de operação das SMR. Pós magnéticos "moles": CC, CL, CS e SM. Pós magnéticos "duros": HQ e OX.....48
Figura 24: Histogramas e freqüências cumulativas (baseadas no momento de volume) da distribuição de tamanhos das partículas de pó de cobalto. Quintuplicata de medida para cada pó.....50
Figura 25: Histogramas e freqüências cumulativas (baseadas no momento de volume) da distribuição de tamanhos das partículas dos pós de ferro 'CC', 'OX' e 'CS'. Quintuplicata de medida para cada pó.....51
Figura 26: Histogramas e freqüências cumulativas (baseadas no momento de volume) da distribuição de tamanhos das partículas dos pós de ferro 'HQ', 'CL' e 'SM'. Quintuplicata de medida para cada pó.....52
Figura 27: Distribuições de tamanho (ponderada no volume) dos pós de ferro e de cobalto. ..54
Figura 28: Distribuições de tamanho (em número) dos pós de ferro e cobalto.....54
Figura 29: Espectros de infravermelho (filme, janela de KBr) de: Nujol; Óleo Texaco C-1; Sobrenadante e do Gel do fluido magneto-reológico MRF-132LD da Lord Corporation. 57
Figura 30: Deformação (γ) em função da tensão de cisalhamento (τ) para o gel base usado no preparo das suspensões MR, sem campo aplicado. Média de quintuplicata de medida (n=5) para uma mesma amostra. As barras de erro correspondem à estimativa do erro padrão da média (SEM), onde:.....58
Figura 31: Viscosidade (η) em função da tensão de cisalhamento (τ) para o gel base usado no preparo das suspensões MR, sem campo aplicado. Média de quintuplicata de medida para uma mesma amostra. As barras de erro correspondem à estimativa do erro padrão da média (SEM). 59
Figura 32: Deformação (γ) em função da tensão de cisalhamento (τ) para o gel base sob campos de 100, 200 e 264 Oe.....60
Figura 33: Curvas de viscosidade (viscosidade η em função da taxa de cisalhamento dγ/dt) de uma amostra do gel base de sílica hidrofóbica, sem campo aplicado e sob campos de 100, 200 e 264 Oe. Os valores na legenda, após o valor do campo, correspondem à hora da medida. Exemplo: a primeira medida foi tomada às 10:03 para esta amostra. A segunda medida foi tomada às 10:13, após 10 minutos da primeira medida, e assim por diante. ..61
Figura 34: Curvas de viscosidade (η, Pa.s) e de deformação (γ, %) em função da tensão de cisalhamento (τ, Pa) para a SMR CL_C sob campo magnético **H** = 200 Oe. O software do

reômetro sugere 101,82 Pa como o valor para a tensão de escoamento τ_0 , indicada na figura pela reta tracejada. Notar que a tensão de escoamento coincide com o valor da abscissa na inflexão da curva de deformação x tensão, e com uma queda acentuada na viscosidade do material. Placas paralelas Ø = 50 mm; distância entre placas = 1 mm.....62
Figura 35: Resultados da SMR baseada no pó de ferro CC a 66% m/m no gel base hidrofóbico. a) Deformação (γ) em função da tensão de cisalhamento (τ) e b) Viscosidade (η) em função da tensão de cisalhamento (τ), Triplicatas de amostra e de medida. ▲: sem campo; ●: H = 100 Oe; ▼: H = 200 Oe; ■: H = 300 Oe. Experimento realizado em sala climatizada a 25°C.....66
Figura 36: Resultados da SMR baseada no pó de ferro CL a 66% m/m no gel base hidrofóbico. a) Deformação (%) em função da tensão de cisalhamento (Pa) e b) Viscosidade (Pa.s) em função da tensão de cisalhamento (Pa), Triplicatas de amostra e de medida. ▲: sem campo; ●: H = 100 Oe; ▼: H = 200 Oe; ■: H = 300 Oe. Experimento realizado em sala climatizada a 25°C.....67
Figura 37: Resultados da SMR baseada no pó de ferro CS a 66% m/m no gel base hidrofóbico. a) Deformação (γ) em função da tensão de cisalhamento (τ) e b) Viscosidade (η) em função da tensão de cisalhamento (τ), Triplicatas de amostra e de medida. ▲: sem campo; ●: H = 100 Oe; ▼: H = 200 Oe; ■: H = 300 Oe. Experimento realizado em sala climatizada a 25°C.....68
Figura 38: Resultados da SMR baseada no pó de ferro HQ a 66% m/m no gel base hidrofóbico. a) Deformação (γ) em função da tensão de cisalhamento (τ) e b) Viscosidade (η) em função da tensão de cisalhamento (τ), Triplicatas de amostra e de medida. ▲: sem campo; ●: H = 100 Oe; ▼: H = 200 Oe; ■: H = 300 Oe. Experimento realizado em sala climatizada a 25°C.....69
Figura 39: Resultados da SMR baseada no pó de ferro OX a 66% m/m no gel base hidrofóbico. a) Deformação (γ) em função da tensão de cisalhamento (τ) e b) Viscosidade (η) em função da tensão de cisalhamento (τ), Triplicatas de amostra e de medida. ▲: sem campo; ●: H = 100 Oe; ▼: H = 200 Oe; ■: H = 300 Oe. Experimento realizado em sala climatizada a 25°C.....70
Figura 40: Resultados da SMR baseada no pó de ferro SM a 66% m/m no gel base hidrofóbico. a) Deformação (γ) em função da tensão de cisalhamento (τ) e b) Viscosidade (η) em função da tensão de cisalhamento (τ), Triplicatas de amostra e de medida. ▲: sem campo; ●: H = 100 Oe; ▼: H = 200 Oe; ■: H = 300 Oe. Experimento realizado em sala climatizada a 25°C.....71
Figura 41: Resultados da SMR baseada no pó de cobalto a 66% m/m no gel base hidrofóbico. a) Deformação (γ) em função da tensão de cisalhamento (τ) e b) Viscosidade (η) em função da tensão de cisalhamento (τ), Triplicatas de amostra e de medida. ▲: sem campo; ●: H = 100 Oe; ▼: H = 200 Oe; ■: H = 300 Oe. Experimento realizado em sala climatizada a 25°C.....72
Figura 42: Imagem de MEV, mostrando um fio de cabelo humano parcialmente coberto pelo pó de ferro carbonilo HQ. Barra de escala = 100 μm. Cortesia do Dr. Gerald Lippert, BASF AG. 75
Figura 43: Imagem de MEV, mostrando um fio de cabelo humano parcialmente coberto com pó de ferro carbonilo HQ. Barra de escala = 20 μm. Cortesia do Dr. Gerald Lippert, BASF AG. 76

Figura 44: Imagem de MEV, mostrando a região do fio de cabelo humano coberta com pó de ferro carbonilo HQ. Barra de escala = 10 μm. Cortesia do Dr. Gerald Lippert, BASF AG. 76
Figura 45: Imagens de MEV do pó de ferro carbonilo SM. Barras de escala = 10,0 e 2,5 μm. Cortesia do Dr. Heiko Maas, BASF AG. 77
Figura 46: Imagem de MEV do pó de cobalto OMG "extra fine". Barra de escala = 20 μm. ..77
Figura 47: Curvas de deformação (γ) em função da tensão de cisalhamento (τ) para os géis de sílica pirogênica hidrofílica (pontos cheios) e hidrofóbica (pontos vazados). 25°C. 79
Figura 48: Curvas de viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para os géis de sílica pirogênica hidrofílica (pontos cheios) e hidrofóbica (pontos vazados). 25°C. 80
Figura 49: Curvas de deformação (γ - pontos cheios) e viscosidade (η - pontos vazados) em função da tensão de cisalhamento (τ), da SMR de pó CC em gel hidrofílico. ▲: sem campo; ●: H = 100 Oe; ▼: H = 200 Oe; ■: H = 300 Oe. 25°C. 80
Figura 50: Curvas de deformação (γ - pontos cheios) e viscosidade (η - pontos vazados) em função da tensão de cisalhamento (τ), da SMR de pó CL em gel hidrofílico. ▲: sem campo; ●: H = 100 Oe; ▼: H = 200 Oe; ■: H = 300 Oe. 25°C. 81
Figura 51: Curvas de deformação (γ - pontos cheios) e viscosidade (η - pontos vazados) em função da tensão de cisalhamento (τ), da SMR de pó CS em gel hidrofílico. ▲: sem campo; ●: H = 100 Oe; ▼: H = 200 Oe; ■: H = 300 Oe. 25°C. 81
Figura 52: Curvas de deformação (γ - pontos cheios) e viscosidade (η - pontos vazados) em função da tensão de cisalhamento (τ), da SMR de pó HQ em gel hidrofílico. ▲: sem campo; ●: H = 100 Oe; ▼: H = 200 Oe; ■: H = 300 Oe. 25°C. 82
Figura 53: Curvas de deformação (γ - pontos cheios) e viscosidade (η - pontos vazados) em função da tensão de cisalhamento (τ), da SMR de pó OX em gel hidrofílico. ▲: sem campo; ●: H = 100 Oe; ▼: H = 200 Oe; ■: H = 300 Oe. 25°C. 82
Figura 54: Tensão de escoamento (τ_0) em função da intensidade de campo magnético aplicado **H** a uma SMR baseada em gel de sílica hidrofóbica e pó de ferro 'SM'. 84
Figura 55: Viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para SMR baseada no pó de ferro CC, a 66% m/m no gel base hidrofóbico. Triplicatas de amostra e de medida. ▲: sem campo; ●: H = 100 Oe; ▼: H = 200 Oe; ■: H = 300 Oe. 25°C. 86
Figura 56: Viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para SMR baseada no pó de ferro CL, a 66% m/m no gel base hidrofóbico. Triplicatas de amostra e de medida. ▲: sem campo; ●: H = 100 Oe; ▼: H = 200 Oe; ■: H = 300 Oe. 25°C. 87
Figura 57: Viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para SMR baseada no pó de ferro CS, a 66% m/m no gel base hidrofóbico. Triplicatas de amostra e de medida. ▲: sem campo; ●: H = 100 Oe; ▼: H = 200 Oe; ■: H = 300 Oe. 25°C. 87
Figura 58: Viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para SMR baseada no pó de ferro HQ, a 66% m/m no gel base hidrofóbico. Triplicatas de amostra e de medida. ▲: sem campo; ●: H = 100 Oe; ▼: H = 200 Oe; ■: H = 300 Oe. 25°C. 88
Figura 59: Viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para SMR baseada no pó de ferro OX, a 66% m/m no gel base hidrofóbico. Triplicatas de amostra e de medida. ▲: sem campo; ●: H = 100 Oe; ▼: H = 200 Oe; ■: H = 300 Oe. 25°C. 88

Figura 60: Viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para SMR baseada no pó de cobalto, a 66% m/m no gel base hidrofóbico. Triplicatas de amostra e de medida. ▲: sem campo; ●: H = 100 Oe; ▼: H = 200 Oe; ■: H = 300 Oe. 25°C. 89
Figura 61: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) do gel hidrofílico puro e de 3 SMR a 66% m/m neste gel. Pontos vazados: sem campo; pontos cheios: H = 300 Oe. 25°C. Notar a legenda ao lado do gráfico. 89
Figura 62: Curvas de fluxo (tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento) para SMR de pós 'HQ' e 'OX' sem campo magnético, e sob campos **H** = 100 Oe, 200 Oe and 300 Oe. Obtidas a 25°C. 92
Figura 63: Curvas de fluxo (tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento) para SMR de pós 'SM', 'CC' e 'CS'. Sem campo magnético, e sob campos **H** = 100 Oe, 200 Oe and 300 Oe. Obtidas a 25°C 93
Figura 64. Curvas de fluxo (tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento) sem campo aplicado (a), e com campo **H** = 300 Oe, para as cinco SMR da tabela XVI. Obtidas a 25°C. 95
Figura 65. Curvas de viscosidade sem campo aplicado ("off"), e sob campo **H** = 300 Oe, para as cinco SMR da tabela XVI, em escala log-log. Obtidas a 25°C 96
Figura 66. Curvas de viscosidade na ausência de campo ("off"), e sob campo **H** = 300 Oe, para as cinco SMR da tabela XVI, em escala log-linear. Obtidas a 25°C 97
Figura 67. Deformação e viscosidade como função da tensão de cisalhamento, para SMR de 'SM' sem campo e sob campos **H** = 100 Oe, 200 Oe and 300 Oe. Barra de erro: média de triplicata de amostra e medida. Geometria placa-placa 50 mm, medidas com a segunda cela MR. 98
Figura 68. Deformação e viscosidade como função da tensão de cisalhamento, para SMR de 'CS' sem campo e sob campos **H** = 100 Oe, 200 Oe and 300 Oe. Barra de erro: média de triplicata de amostra e medida. A linha tracejada em deformação = 100% é apenas uma referência para distinguir as duas inflexões: a primeira inflexão (abaixo de 100%) corresponde à tensão de escoamento. 99
Figura 69. Deformação e viscosidade como função da tensão de cisalhamento, para SMR de 'HQ' sem campo e sob campos **H** = 100 Oe, 200 Oe and 300 Oe. As setas indicam o ponto de escoamento, quando evidente. 100
Figura 70. Deformação e viscosidade como função da tensão de cisalhamento, para SMR de 'OX' sem campo e sob campos **H** = 100 Oe, 200 Oe and 300 Oe. Barra de erro: média de triplicata de amostra e medida. As setas indicam o início do regime de fluxo, e portanto, este ponto foi considerado como a tensão de escoamento. 101
Figura 71. Deformação e viscosidade como função da tensão de cisalhamento, para SMR de 'CC' sem campo e sob campos **H** = 100 Oe, 200 Oe and 300 Oe. As setas indicam o ponto de escoamento, quando evidente. 102
Figura 72. Deformação e viscosidade como função da tensão de cisalhamento, para o fluido MR comercial da LORD (MRF-132LD – Lote 7343 FAD), sem campo e sob campos **H** = 100 Oe, 200 Oe and 300 Oe. 103
Figura 73: Seqüência de fotos, que ilustra os diferentes perfis de sedimentação das SMR com o tempo. Da esquerda para direita: CL1, HQ1, OX1, SM1, CL2, HQ2, OX2 e SM2. a) após 1 hora de sedimentação. b) após 24 horas. c) após 1 semana. 109

Figura 74: Cinética de sedimentação para oito SMR, baseadas em pós de ferro carbonilo BASF CL, HQ, OX and SM, em gel de sílica hidrofílica (sufixo 1, pontos fechados) ou sílica hidrofóbica (sufixo 2, pontos vazados). 110
Figura 75: Magnetização específica σ em função da intensidade de campo aplicado H, para os pós BASF CL, HQ, OX, e SM. Detalhe: vista expandida na região entre – 400 e + 400 Oe, que foi empregada nas medidas reológicas e no cálculo da susceptibilidade magnética. 111
Figura 76: Curvas de fluxo para as SMR dos pós CL, HQ, OX e SM em gel de óleo F1/ácido oléico - sílica M5 (hidrofílica). Sem campo, 25°C. 113
Figura 77: Curvas de fluxo para as SMR dos pós CL, HQ, OX e SM em gel de óleo F1/ácido oléico - sílica TS610 (hidrofóbica). Sem campo, 25°C. 113
Figura 78: Viscosidade em função do tempo, para avaliar a tixotropia das SMR em gel de sílica hidrofílica M5. Sem campo, 25°C. 115
Figura 79: Viscosidade em função do tempo, para avaliar a tixotropia das SMR em gel de sílica hidrofóbica TS610. Sem campo, 25°C. 115
Figura 80: Recuperação tixotrópica em função do tempo, para as SMR em gel de óleo Texaco F1 + ácido oléico e 5% m/m de sílica hidrofílica (M-5). Sem campo, 25°C. 116
Figura 81: Recuperação tixotrópica em função do tempo, para as SMR em gel de óleo Texaco F1 + ácido oléico e 5% m/m de sílica hidrofóbica (TS-610). Sem campo, 25°C. 117
Figura 82: Deformação em função da tensão de cisalhamento, para SMR de pó CL, em gel de sílica hidrofílica (pontos cheios, sufixo 1) ou gel de sílica hidrofóbica (pontos vazados, sufixo 2), sem campo, e sob campos de 100, 200 e 300 Oe. 25°C. A linha tracejada no valor de deformação 1000, mostra que para um mesmo valor de tensão de cisalhamento aplicada, a deformação é ~ 2 ordens de grandeza menor, no caso da SMR com gel de sílica hidrofílica, sob campo e sem campo. 119
Figura 83: Viscosidade em função da tensão de cisalhamento para SMR do pó CL em gel de óleo Texaco F1 com sílica hidrofílica M5 (pontos cheios) ou em gel do mesmo óleo, com sílica hidrofóbica TS610 (pontos vazados). Temperatura: 25°C. As setas indicam algumas inflexões correspondentes à tensão de escoamento τ_0. 119
Figura 84: Magnetização específica em função da intensidade de campo H, para os pós CL e SU. 122
Figura 85: Curvas de fluxo (tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento) das seis SMR da tabela XXV, sem campo aplicado. Notar as curvas das SMR de cada pó isolado e da mistura CL 80%. 124
Figura 86: Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento das seis SMR da tabela XXV, sem campo aplicado. 125
Figura 87: Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento das seis SMR da tabela XXV, sem campo aplicado, expandida entre 100 e 500 s^{-1}, região de fluxo estacionário. 125
Figura 88: Viscosidade em função da tensão de cisalhamento das seis SMR da tabela XXV e do fluido Lord MRF-132LD, sem campo aplicado. 126
Figura 89: Viscosidade em função da tensão de cisalhamento das seis SMR da tabela XXV e do fluido Lord MRF-132LD, sob campo aplicado de 4250 Oe. A seta mostra o ponto da tensão de escoamento τ_0, da SMR CL 80%. 128
Figura 90: Efeito MR relativo (diferença de viscosidade sob campo e sem campo, dividida pela viscosidade sem campo), em função da fração de partículas grandes (pó CL) na

SMR, para alguns valores de taxa de cisalhamento. Campo magnético aplicado: 4250 Oe. 129

Índice de Tabelas

Tabela I: Comparação de algumas propriedades de fluidos eletro-reológicos e suspensões magneto-reológicas típicos. [7] 13
Tabela II. Pós de ferro carbonilo sintetizados e comercializados pela BASF. 17
Tabela III. Características dos pós de ferro carbonilo *soft* sintetizados pela BASF. 22
Tabela IV. Características dos pós de ferro carbonilo *hard* sintetizados pela BASF. 22
Tabela V: Características do pó de cobalto "*Cobalt Extra Fine Powder, code 98*" produzido pela OMG Americas. 22
Tabela VI. Características das sílicas amorfas Cab-O-Sil® M-5 e Cab-O-Sil® TS-610, produzido pela CABOT Corporation. 23
Tabela VII. Características das sílicas pirogênicas Aerosil® produzidas pela Degussa AG. 23
Tabela VIII: Algumas propriedades do fluido MR da LORD Corporation segundo "Data sheet" da mesma. 24
Tabela IX: Condições experimentais na obtenção dos *loops* de histerese magnética dos pós. 27
Tabela X. Composição das suspensões magneto-reológicas (SMR) avaliadas. As duas primeiras letras identificam o pó usado. A última letra diferencia as replicatas. 33
Tabela XI: Composição química e saturação magnética dos pós. 49
Tabela XII: Mediana, moda e diâmetro da média ponderada em volume (D[4,3]) dos pós. Distribuições baseadas na média ponderada no volume. 53
Tabela XIII: Distribuição em número ou distribuição baseada na média aritmética (D[1,0]); mediana e moda das distribuições de tamanho ponderadas em número dos pós de ferro e cobalto. 55
Tabela XIV: Percentuais acumulados (D_{10}, D_{50} e D_{90}) medidos para os pós de ferro em dois equipamentos diferentes de espalhamento laser de baixo ângulo. 56
Tabela XV: Valores de tensão de escoamento (τ_0, em Pascal) estimados pelo software do reômetro para as SMR de pó de ferro ou SMR de pó de cobalto e do fluido MR comercial, sem campo e sob campo magnético. 73
Tabela XVI: Valores de tensão de escoamento (τ_0, em Pascal) estimados pelo software do reômetro para as SMR baseadas em gel de sílica pirogênica hidrofílica, sem campo e sob campo magnético. 83
Tabela XVII: Composição das SMR. 91
Tabela XVIII. Tensão de escoamento σ_y (Pa) e viscosidade plástica η_{ap} (Pa.s) para as SMR. Ajuste linear entre 100 – 1000 s^{-1} para η_p na ausência de campo (fonte desligada). 94
Tabela XIX: Tensão de escoamento τ_0 calculada a partir das curvas de deformação x tensão (figuras 67 – 72). 104
Tabela XX: Razão entre a viscosidade plástica sem campo e o quadrado da tensão de escoamento a 300 Oe, para as SMR da tabela XVI. 105
Tabela XXI: Composição das SMR utilizadas no estudo de sedimentação e nos ensaios reológicos, para comparação do tipo de sílica. 108

Tabela XXII: Magnetização de saturação específica e susceptibilidade magnética (em massa) dos pós usados no estudo do efeito da sílica. 112
Tabela XXIII: Viscosidade plástica (mPa.s) na ausência de campo aplicado, calculada a partir da inclinação das curvas de fluxo, na região de taxa 500 – 800 s^{-1}, para as SMR em géis de sílica M5 e TS610. 118
Tabela XXIV: Tensão de escoamento (Pa) para as SMR em géis de sílica hidrofílica (M5) e hidrofóbica (TS610) com óleo Texaco F1 e ácido oléico como fase líquida, sob diferentes intensidades de campo aplicado. Em negrito, os valores para o gel de sílica hidrofóbica. 118
Tabela XXV: Resumo de algumas das propriedades dos pós CL e SU. 123
Tabela XXVI. Composições das SMR de misturas de pós CL e SU. 123
Tabela XXVII. Viscosidades plásticas na ausência de campo de cada SMR, calculadas das curvas de fluxo da figura 87 entre 200 – 350 s^{-1}, e tensão de escoamento obtida da figura 90. 127

GLOSSÁRIO

- γ: Deformação sofrida pela amostra sujeita a cisalhamento (%).
- σ: Magnetização específica ou magnetização por unidade de massa (emu/g).
- χ: Susceptibilidade magnética específica (emu/g Oe).
- τ: Tensão de cisalhamento (Pa).
- η: Viscosidade (Pa s).
- τ_0: Tensão de escoamento (Pa).
- $\dot{\gamma} = d\gamma/dt$: Taxa de cisalhamento ou gradiente de velocidade (s^{-1}).
- CIP: abreviatura para "carbonyl iron powder" = pó de ferro carbonilo
- Densidade de energia do fluido (J/m^3): parâmetro que multiplicado pelo volume de FER ou de SMR, permite comparar a potência necessária para o funcionamento de um dispositivo ER ou MR.
- ER: abreviatura para eletro-reologia ou eletro-reológico
- FER: abreviatura para fluido eletro-reológico
- Fluido não-Newtoniano: todos os fluidos em que a viscosidade, mesmo a temperatura constante, varia com a taxa de cisalhamento, ou com outras variáveis, como campo elétrico ou magnético, por exemplo.
- Fluido Newtoniano: diz-se dos fluidos cuja viscosidade, à temperatura constante, independe da taxa de cisalhamento (ou gradiente de velocidade) e cuja curva de fluxo (tensão *versus* taxa de cisalhamento) parte da origem dos eixos.
- Fluido pseudoplástico: diz-se dos fluidos cuja viscosidade, mesmo à temperatura constante, diminui com o aumento da taxa de cisalhamento (ou gradiente de velocidade).
- **H**: Intensidade de campo magnético (Oersted).
- LALLS: iniciais de "Low Angle Laser Light Scattering" (Espalhamento de Luz Laser a Baixo Ângulo).
- Modelo de Bingham: um modelo matemático empírico, com o qual procura-se modelar o comportamento reológico de alguns fluidos não-Newtonianos. Neste modelo, o fluido comporta-se como um sólido elástico, para tensões abaixo da *tensão de escoamento* (ou tensão crítica, ou tensão limite); acima da tensão de escoamento, a taxa de cisalhamento é diretamente proporcional à tensão de cisalhamento menos a tensão de escoamento.
- MR: abreviatura para magneto-reologia ou magneto-reológico
- SMR: abreviatura para suspensão magneto-reológica
- Tixotropia: fenômeno em que certos materiais, submetidos a temperatura e taxa de cisalhamento constantes, apresentam uma redução em sua viscosidade com o passar do tempo, e, uma vez cessado o fluxo, a viscosidade inicial é parcial ou totalmente recuperada, após certo intervalo de tempo. Tais materiais são denominados tixotrópicos.
- Viscosidade (ou viscosidade aparente): qualitativamente, a propriedade de um material resistir à deformação e fluxo. Quantitativamente, uma medida desta propriedade, definida pelo quociente da tensão de cisalhamento dividida pela taxa de cisalhamento, em regime de fluxo estacionário.

- Viscosidade plástica: admitindo-se válido o modelo de Bingham para fluidos não-Newtonianos, a inclinação ou coeficiente angular da reta que se obtém, no gráfico da tensão em função da taxa de cisalhamento, acima da tensão de escoamento.

I. INTRODUÇÃO

I.1 - Magneto-reologia

Magneto-reologia pode ser definida como o ramo da reologia que estuda o comportamento de materiais submetidos à deformação e/ou fluxo e sob campo magnético. Para que haja algum interesse prático, porém, a estrutura do material deve ser alterada de alguma forma pela aplicação do campo magnético. As dispersões de partículas magnetizáveis da ordem de 0,1 – 100 μm (tipicamente 1 – 5 μm) em líquidos são chamadas "suspensões magneto-reológicas" (abreviadamente, SMR) por apresentarem a característica de mudar seu comportamento de fluxo (i.e. sua reologia) quando submetidos a um campo magnético da ordem de 10 kA/m ou maior. O campo magnético induz um dipolo em cada uma destas partículas. A interação dipolar é responsável pela formação de agregados de partículas em forma de "cadeias" (como elos numa corrente) paralelas às linhas de fluxo do campo magnético aplicado. Tais cadeias podem suportar até certo nível de tensão cisalhante (ou pressão) sem romper, fazendo com que a suspensão comporte-se macroscopicamente como um sólido. A resistência deste "sólido" à deformação é determinada pela intensidade das interações dipolares induzidas. Se a tensão ou pressão excede um certo valor crítico – a tensão de escoamento – as cadeias se rompem e a suspensão começa a fluir. Nestas condições, o fluido é caracterizado por uma viscosidade do tipo pseudoplástico ou *"shear thinning"*, isto é: a viscosidade cai com o aumento da taxa de cisalhamento. Existem muitos pós de partículas magnetizáveis que em suspensão apresentam o comportamento acima descrito. Exemplos mais estudados incluem partículas magnéticas "moles" (*soft*), como pós de ferro, cobalto e níquel, ou partículas magnéticas "duras" (*hard*), como Fe_3O_4 (magnetita) e CrO_2 (óxido misto de cromo III e VI).

O primeiro trabalho sobre SMR é, provavelmente, o de *Rabinow* em 1948 [1,2]. Pouco trabalho foi feito com SMR, quando comparadas aos seus "primos": os fluidos eletro-reológicos (FER), análogos de campo elétrico às SMR. Tais fluidos foram descritos por *Winslow* pouco antes em 1947 [3,4]. Assim como um campo magnético induz um momento magnético nas partículas suspensas nas SMR, um campo elétrico polariza as partículas de FER, criando dipolos elétricos e, conseqüentemente, estruturas em cadeia. Assim, FER e SMR têm muitas características em comum, mas algumas diferenças são marcantes. Existem FER

homogêneos, ou monofásicos, baseados em cristais-líquidos [5,6], mas não existem SMR homogêneas. FER são muito sensíveis à umidade ou impurezas, devido à possibilidade de ruptura dielétrica, que também impõe um limite prático na máxima tensão de cisalhamento que se pode obter com FER. O nível de tensão de cisalhamento em SMR é limitado apenas pela saturação de magnetização da partícula, e para uma mesma potência elétrica, SMR proporcionam tensões mecânicas, pelo menos, uma ordem de grandeza maior que FER. Em geral, FER são sensíveis também à temperatura, não funcionando bem fora da faixa de –20 a + 120 °C, independentemente do meio dispersante [7]. No caso de SMR, os limites de temperatura são ditados quase que somente pelo líquido dispersante, pois a temperatura Curie do ferro - a partir da qual a magnetização espontânea é nula - por exemplo, é de 770 °C. [8]

Embora os primeiros trabalhos descrevendo a aplicação de tais fluidos remontem ao fim da década de 40, as primeiras aplicações realmente comerciais surgiram recentemente e a pesquisa nesta área de novos materiais tem crescido deste então. A composição química destes materiais pode variar muito, mas em geral consistem de [9]:

- Um pó magnético (geralmente ferromagnético) ~ 60 - 80% m/m.
- Um líquido não volátil e compatível quimicamente com o pó magnético (geralmente óleos com viscosidade abaixo de 200 mPa.s a 20 °C).
- Um aditivo estabilizante para evitar a agregação das partículas (~ 1-10% v/v do líquido).
- Um aditivo tixotrópico para retardar a sedimentação do pó magnético (sílica pirogênica hidrofílica ou hidrofóbica, poli(vinil-pirrolidona), argilas modificadas, etc. ~ 1 – 5% m/m).

O pó magnético é o material ativo (fase dispersa); e os demais compõem um gel tixotrópico (fase dispersante), que mantém o pó em suspensão e fornece a mobilidade necessária às partículas de pó, retardando a sedimentação.

É importante ressaltar que suspensões magneto-reológicas não são "ferrofluidos" ou "colóides magnéticos". Estes são dispersões coloidais de partículas com momento dipolar magnético permanente. Têm em comum com SMR o fato de que suas propriedades são afetadas quando se aplica um campo magnético; mas a ordem de grandeza das respostas de

ferrofluidos é muito diferente, pois a energia de interação dipolar entre duas partículas é pequena, usualmente da ordem da energia de agitação térmica. Portanto, a formação de estruturas ou mudança reológica sob aplicação de campo magnético em ferrofluidos [10,11] é um efeito fraco [11]. Em uma SMR submetida a um campo da ordem de 250 kA/m (~ 3000 Oersted), a tensão de escoamento resultante é da ordem de 100 kPa [1] [7]. Por outro lado, ferrofluidos, mesmo sob campos desta intensidade ou maiores, não apresentam tensão limite de escoamento.

A literatura relata diferentes definições do efeito magneto-reológico, mas a maioria refere-se a um aumento na viscosidade η ou na tensão de escoamento τ do fluido MR. Alguns autores reportam o efeito como a diferença de viscosidade (ou de tensão de escoamento) sob campo (*on*) e na ausência de campo (*off*): efeito MR = $\eta_{on} - \eta_{off}$; outros autores, como a razão entre as viscosidades sob campo e sem campo: efeito MR = η_{on}/η_{off}.

Além disto, a propriedade de SMR de passar de um estado quase sólido para fluido e vice-versa é reversível e relativamente rápida: pode ocorrer em até 5 milésimos de segundo. O tempo de resposta aumenta diretamente com a viscosidade da fase contínua, e cai com o aumento da fração volumétrica do pó de ferro e da indução magnética imposta à suspensão. [12]. É um tempo longo, comparado aos nano ou picossegundos de processamento de um sinal eletrônico, mas em relação à inércia de dispositivos mecânicos, como a de um amortecedor convencional, representa um avanço considerável. Assim, SMR podem servir como interface entre a rapidez de processamento de sinais eletrônicos e a inércia de dispositivos mecânicos. Pelo seu caráter altamente multidisciplinar, envolvendo eletromagnetismo, mecânica dos fluidos, reologia, química coloidal e de interfaces, modelagem por elementos finitos, projeto mecânico, eletrônica, automação e controle, vibrações e outras áreas, é um campo fértil e promissor, com muito para ser pesquisado e desenvolvido.

I.2 – Aplicações

O interesse em fluidos controláveis, como FER e/ou SMR, é sua aplicação potencial em diversas áreas tecnológicas, como no setor automotivo, em que amortecedores, coxins,

[1] O campo magnético terrestre é de 56 A/m, e a tensão de escoamento de pasta de dente, por exemplo, ~ 40 Pa.

freios e embreagens foram descritos [13] e já são comerciais [7].[2] Também pode ser usados em: amortecedores para reduzir danos a construções civis causados por abalos sísmicos [14] ou vibrações induzidas por vendavais em pontes do tipo pênsil, que podem levar a ruptura dos cabos de aço [15] (lembrar o desabamento da ponte de Takoma Narrows, em 1940); polimento em óptica com acabamento superior ao convencional [16] e mecânica fina [17]; redução de vibrações em helicópteros [18] e aplicações de amortecedores MR em próteses de pernas mecânicas, com melhoria significativa para indivíduos com amputação trans-femoral [19,20]. Outra área promissora é a de fisioterapia, bem como aparelhos para atividade física (musculação) [21]. Na Universidade Técnica de Budapeste, Hungria, pesquisa-se o efeito MR de géis de polímeros reticulados e hidrofílicos, intumescidos com ferrofluidos aquosos, que mudam sua forma e enrijecem sob ação de um campo magnético [22]. O grupo de Budapeste pesquisa a aplicação de tais géis como "músculos" artificiais [23]. O uso de SMR foi proposto como uma possível terapia para certos tipos de tumores malignos [24,25]. Um fabricante de marca-passo cardíaco patenteou o uso de SMR no cabo condutor que adentra o átrio e/ou ventrículo cardíaco para fixar o cabo ao coração de forma menos agressiva [26]. Infelizmente, já existem também aplicações bélicas (metralhadora de helicóptero) para SMR [27]. A figura 1 ilustra o benefício oferecido por um sistema de suspensão automotiva "inteligente", numa curva em alta velocidade. O veículo da esquerda apresenta suspensão convencional, e o da direita suspensão ativa [28]. A figura 2 é uma vista panorâmica da ponte pênsil sobre o lago Dongting, na província de Hunan, China. A figura 3 mostra alguns dos cabos de aço que sustentam a ponte, e a figura 4, no detalhe, um par de amortecedores MR que impedem os cabos de vibrar.

[2] O amortecedor MagneRide™ da Delphi Corporation, baseado em SMR, já está em linha de produção, e é comercializado desde 2003, inicialmente em carros de luxo (Cadillac) ou esportivos (Corvette 50th anniversary edition).

Figura 1: Dois automóveis Mercedes Benz em uma curva. O da esquerda com suspensão convencional e o da direita com suspensão ativa.

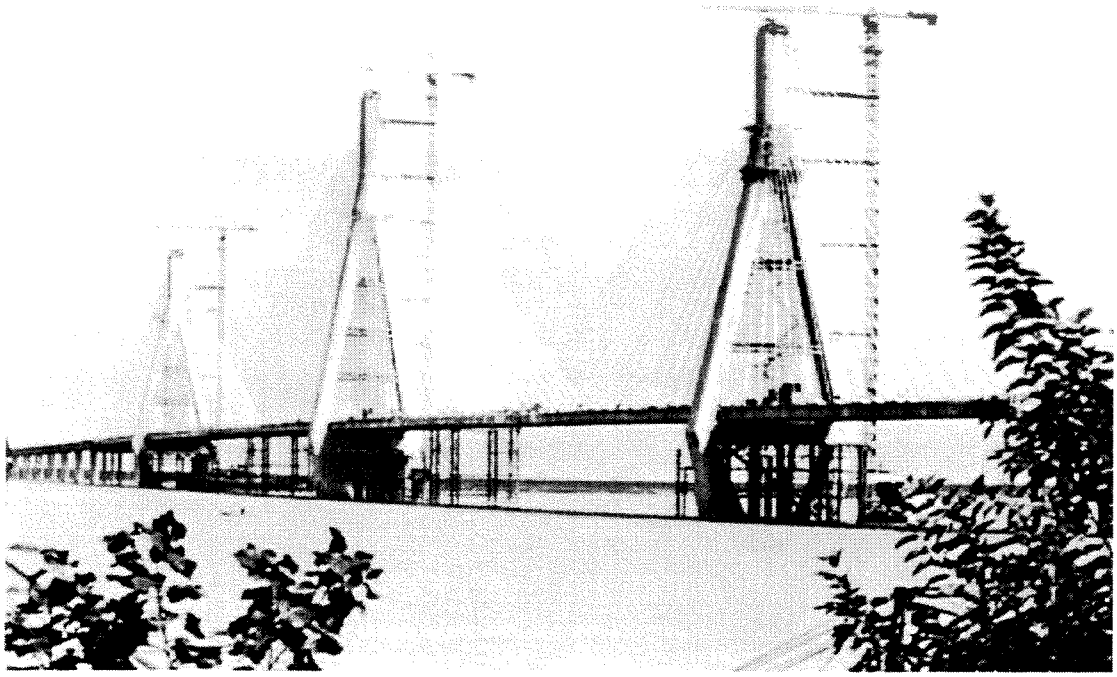


Figura 2: Vista da ponte pênsil sobre o lago Dongting, na província de Hunan, China. O vão livre total é de 880 m. Para evitar danos à ponte e para segurança e tranqüilidade dos usuários, foram instalados amortecedores MR em cada um dos cabos de aço.

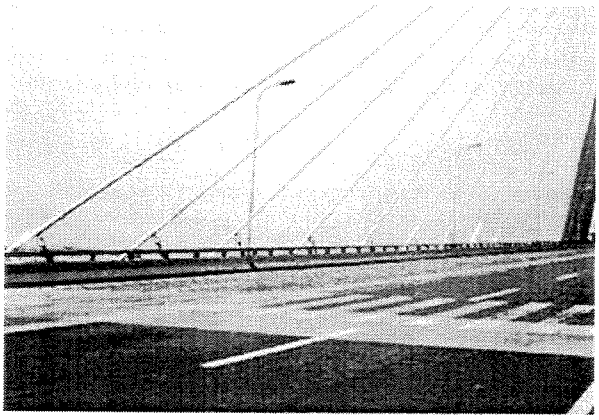


Figura 3: Vista dos cabos da ponte Dongting.

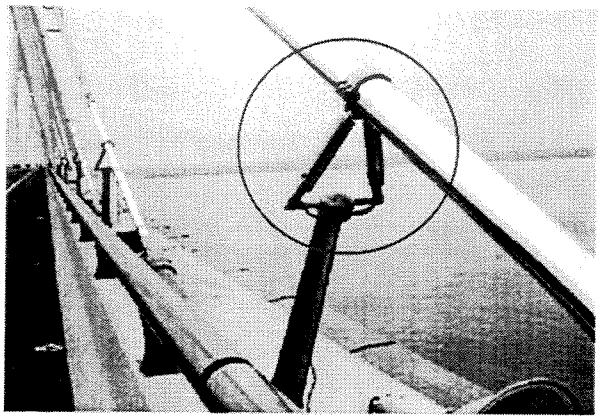


Figura 4: Detalhe dos amortecedores MR.

Um sistema de suspensão "inteligente" monitora e reage às condições da estrada ou de condução em tempo real. Com a suspensão ativa se ganha em estabilidade e, portanto, segurança. Embora tais sistemas de suspensão ativa não sejam novidade, ainda são muito caros, pois funcionam baseados em um sistema hidráulico-pneumático, que demanda razoável potência do motor do veículo, aumentando o consumo de combustível. Além disto, se o motor falhar, a suspensão perde sua eficácia [29]. SMR proporcionam uma alternativa que possibilita a implementação de um sistema semi-ativo, mais simples mecanicamente. Ao invés de câmaras hidráulico-pneumáticas, usam amortecedores telescópicos, externamente muito similares aos convencionais, apenas modificados internamente para trabalhar com SMR, como pode ser mostrado pelas figuras 5, 6 e 7 [30,31].

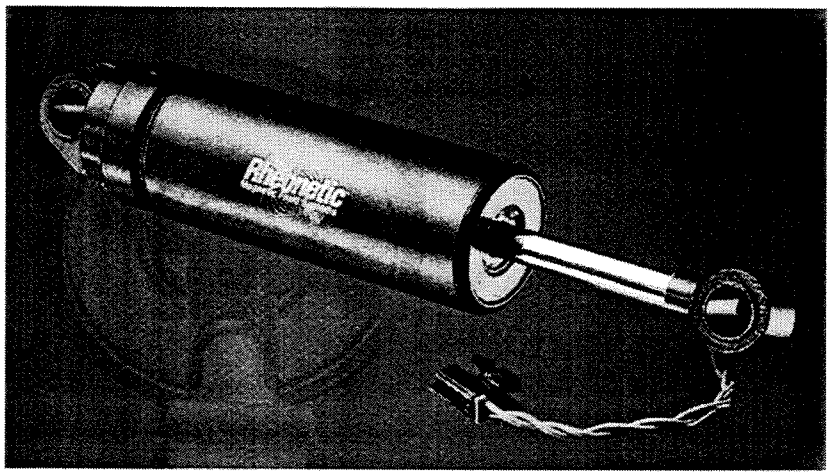


Figura 5: Amortecedor MR "RD-1005", fabricado pela divisão Rheonetic™ da LORD Corporation.

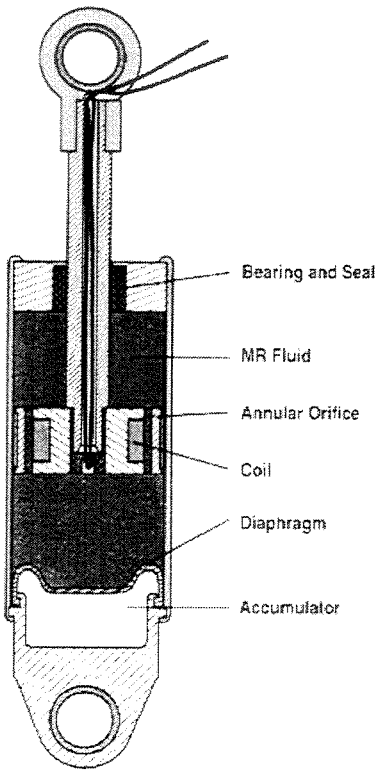


Figura 6: Vista em corte do amortecedor RD-1005

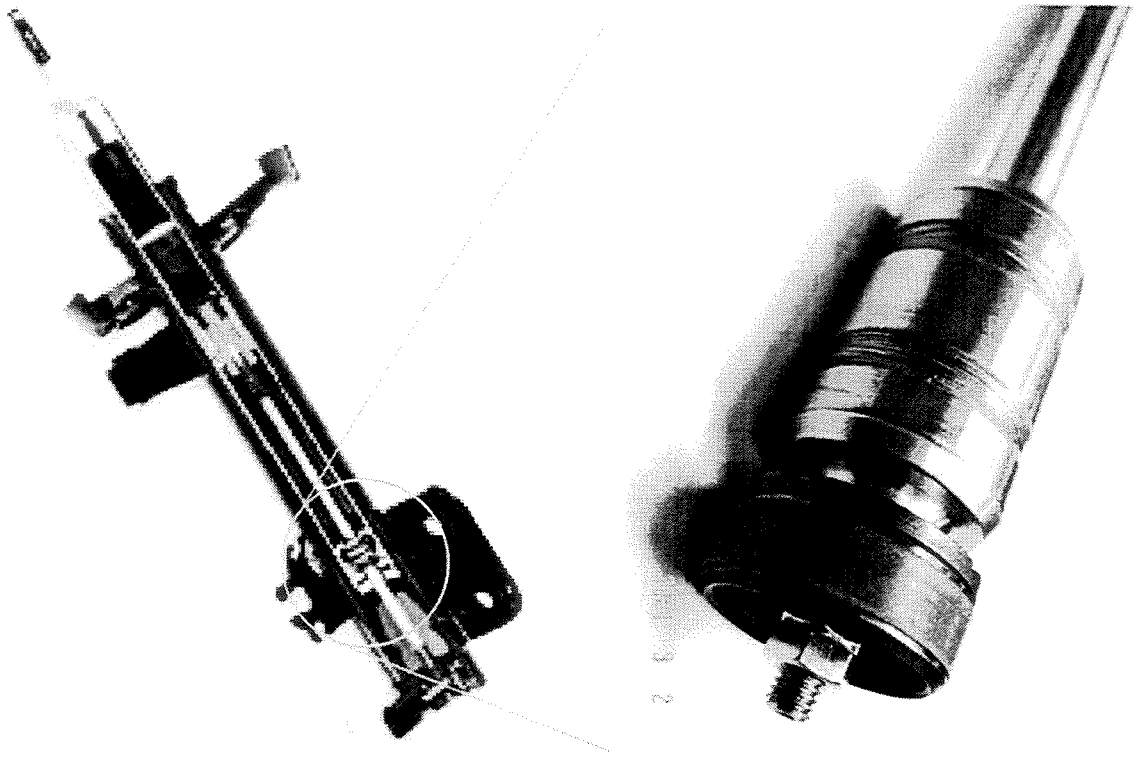


Figura 7a: Amortecedor estrutural ("Strut") magnetoreológico Delphi MagneRide™, comercializado desde 2003. O detalhe assinalado dentro do círculo está expandido na figura ao lado.

Figura 7b: Válvula Magneto-reológica, mostrando as bobinas de cobre, os núcleos de aço ferromagnético, as blindagens de latão e o anel de politetrafluoroetileno. Cortesia do Eng. Cláudio Crivellaro, colaborador da Dana do Brasil (Osasco/SP) e doutorando pela Escola Politécnica da USP/SP. A tese do Cláudio versa sobre o desenvolvimento de um amortecedor MR, desde os projetos mecânico, eletrônico e modelagem matemática, bem como a construção física de um protótipo em escala real, ensaios e validação de algoritmo de controle.

I.3 – Modos de operação de fluidos eletro-reológicos (FER) e suspensões magneto-reológicas (SMR)

O modo de operação da maioria dos dispositivos cujo projeto envolve FER ou SMR pode ser classificado em dois tipos: fluxo *Couette* ou fluxo *Poiseuille*. Em regime de fluxo *Couette* (exemplos de dispositivos: freios, embreagens), uma superfície se move em relação a uma outra superfície estacionária, cisalhando o fluido. No caso de fluxo *Poiseuille* (exemplos: coxins, amortecedores, servo-válvulas), o fluido é forçado a passar entre duas superfícies estacionárias. A figura 8 esquematiza uma vista em corte de placas planas paralelas, dos dois tipos de fluxo, válidos para os dois tipos de fluidos: FER e SMR.

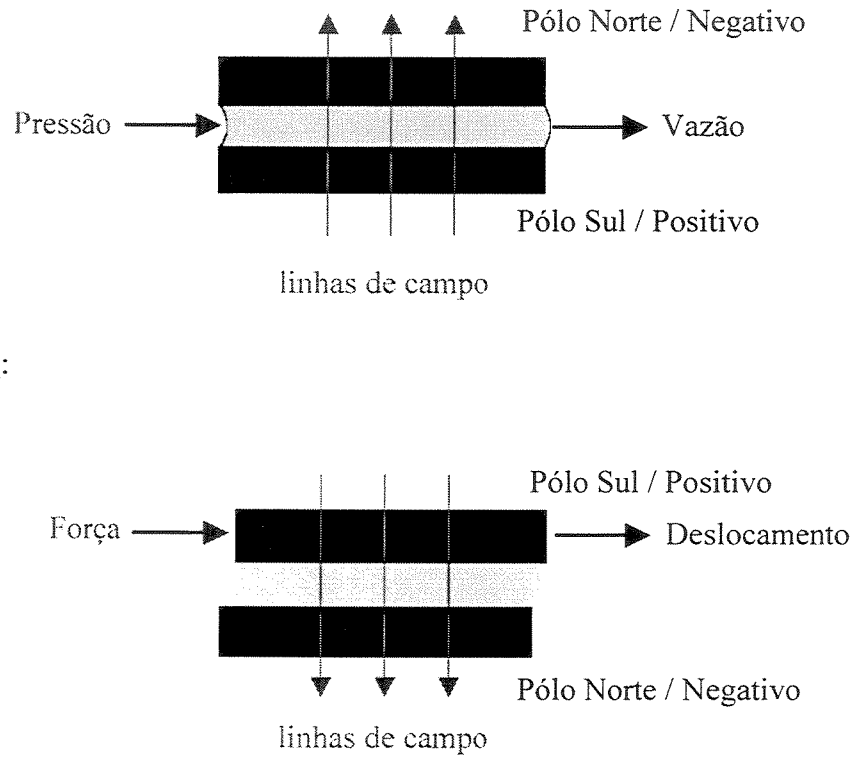


Figura 8: Modos básicos de operação de dispositivos ER ou MR

A queda de pressão desenvolvida em um dispositivo tipo *Poiseuille* pode ser dividida em duas componentes: uma componente viscosa ΔP_η , independente do campo e uma

componente devida à tensão de escoamento ΔP_τ , induzida pelo campo e dependente do mesmo. Estas pressões são expressas por:

$$\Delta P_\eta = \frac{12L}{d^3 w} Q\eta \tag{1}$$

$$\Delta P_\tau = \frac{L}{d} c\tau \tag{2}$$

onde L é o comprimento das placas, d a separação entre as placas, w a largura das placas, Q a vazão, η é a viscosidade do FER ou SMR na ausência de campo, τ a tensão de escoamento desenvolvida em resposta ao campo elétrico E (ou campo magnético H) aplicado. O parâmetro c tem um valor que varia de 2 (para $\Delta P_\tau / \Delta P_\eta$ menor que ~ 1) a 3 (para $\Delta P_\tau / \Delta P_\eta$ maior que ~ 100). A queda de pressão total num dispositivo tipo *Poiseuille* é aproximadamente igual a soma de ΔP_τ e ΔP_η [7].

De modo semelhante, a força desenvolvida por um dispositivo tipo *Couette* pode ser dividida em duas componentes também, uma viscosa F_η e uma devido a tensão de escoamento induzida F_τ.

$$F_\eta = \frac{Lw}{d} v\eta \tag{3}$$

$$F_\tau = Lw\tau \tag{4}$$

onde v é a velocidade de deslocamento da placa móvel e os demais parâmetros como definidos para as equações 1 e 2. A força total desenvolvida em um dispositivo tipo *Couette* é a soma de F_η e F_τ [7].

Das equações 1 e 2 pode-se derivar algebricamente que:

$$V = \frac{12}{c^2}\left(\frac{\eta}{\tau^2}\right)\left(\frac{\Delta P_\tau}{\Delta P_\eta}\right) Q\Delta P_\tau \tag{5}$$

A equação 5 dá o volume mínimo de fluido ativo, $V = Lwd$, necessário para se atingir uma razão de controle ($\Delta P_\tau / \Delta P_\eta$), dadas a vazão Q e a queda de pressão controlada ΔP_τ. Deve-se notar nesta equação que é a razão entre a viscosidade η do fluido e o quadrado da tensão de escoamento τ (η/τ^2), que define o volume de fluido ativo.

Similarmente, para dispositivos tipo *Couette*, a equação 6 derivada das equações 3 e 4, dá o volume mínimo necessário de fluido ativo:

$$V = \left(\frac{\eta}{\tau^2}\right)\left(\frac{F_\tau}{F_\eta}\right)F_\tau v \qquad (6)$$

Novamente, para uma dada razão de controle F_τ/F_η , força controlada F_τ e velocidade v, o volume mínimo de fluido ativo depende da razão η/τ^2.

Portanto, em ambos os modos de operação de dispositivos ER/MR, o volume mínimo de fluido necessário sob campo é governado pela razão entre a viscosidade do fluido e o quadrado da tensão de escoamento induzida. [7].

Fica evidente das equações 5 e 6, que se por um lado é necessário um bom projeto mecânico (dimensionar corretamente a válvula MR ou ER), tão ou mais importante é conhecer e otimizar as propriedades reológicas do fluido MR (ou ER) como viscosidade e tensão de escoamento. A contribuição da Química neste campo de pesquisa é justamente neste sentido: estudar as interações entre os componentes de formulações MR, com o objetivo de melhorar não só as propriedades reológicas de um fluido MR, como também as propriedades tribológicas, de sedimentação e coagulação.

I.4 – Dispositivos ER versus MR

a) Tamanho Dos Dispositivos: Como demonstrado acima, o volume mínimo de fluido controlável na região de trabalho do dispositivo depende da razão η/τ^2. Pode-se fazer uma comparação estimativa da eficiência relativa entre fluidos ER e MR, considerando os volumes relativos de fluidos necessários para se atingir um desempenho comparável dos dispositivos, isto é: mesmas razões de controle, força e velocidade:

$$\frac{V_{ER}}{V_{MR}} = \frac{\left(\frac{\eta_{ER}}{\tau_{ER}^{\,2}}\right)}{\left(\frac{\eta_{MR}}{\tau_{MR}^{\,2}}\right)} \qquad (7)$$

Dado que as viscosidades no estado "off" (ausência de campo) de FER ou SMR são da mesma ordem (vide tabela I), a equação 7 pode ser simplificada para:

$$\frac{V_{ER}}{V_{MR}} = \left(\frac{\tau_{MR}}{\tau_{ER}}\right)^2 \tag{8}$$

Para os fluidos disponíveis atualmente, valores típicos de tensão de escoamento são: $\tau_{ER} \sim 3$-5 kPa e $\tau_{MR} \sim 50$-100 kPa. Assim, resulta uma razão $V_{ER}/V_{MR} \sim 100$ -1000. Obviamente, estas são estimativas grosseiras, comparadas à situação de um dispositivo real. Naturalmente, no tamanho final do dispositivo entrarão outros elementos, como os eletrodos e isolantes de alta tensão, ou bobinas e núcleo de eletroímãs, além da carcaça do dispositivo. Todavia, o grande valor da razão acima indica que dispositivos MR podem ser consideravelmente menores que dispositivos ER com desempenho similar.

b) Potência elétrica: É difícil estabelecer uma comparação direta das perdas por dissipação de calor (efeito Joule), em dispositivos ER ou MR. Em dispositivos ER, tais perdas são devidas à condução elétrica através do fluido enquanto que em dispositivos MR, tais perdas estão presentes na bobina usada para produzir o campo magnético. Perdas em FER podem variar grandemente em função da temperatura do fluido. Perdas na bobina usada para ativar a SMR variam largamente com detalhes do tipo: enrolamento e geometria da bobina, diâmetro e material do fio da bobina.

A potência necessária W_{ER} para um dispositivo com FER é igual ao volume do fluido V_{ER} vezes a densidade de energia no fluido:

$$W_{ER} = V_{ER}\left(\frac{k\varepsilon_0 E^2}{2}\right) \tag{9}$$

onde k é a constante dielétrica relativa do fluido ER, ε_0 a permissividade do vácuo e E o campo elétrico aplicado [7]. De modo similar, a potência requerida para um dispositivo com SMR é dada por:

$$W_{MR} = V_{MR}\left(\frac{BH}{2}\right) \tag{10}$$

onde B é a indução magnética no fluido e H a intensidade do campo aplicado [7]. Assim, a razão entre as potências necessárias entre os dois tipos de dispositivos é dada por:

$$\frac{W_{ER}}{W_{MR}} = \left(\frac{V_{ER}}{V_{MR}}\right)\frac{k\varepsilon_0 E^2}{BH} \tag{11}$$

Assumindo uma razão de volume ~ 100 a partir da equação 8, e substituindo os parâmetros restantes por valores experimentais típicos (k = 10, $\varepsilon_0 = 8.85\text{x}10^{-12}$ F/m, E = 4 MV/m, B = 0.8 T e H = $2\text{x}10^5$ A/m), conclui-se que, para um desempenho equivalente entre dispositivos ER e MR, os requisitos de potência são aproximadamente iguais: $W_{ER}/W_{MR} \approx 1$. Isto significa que os requisitos de potência elétrica das fontes externas que irão alimentar os dispositivos serão praticamente os mesmos. A diferença básica é que uma fonte para FER deve fornecer altas voltagens com baixas correntes, e fontes para SMR, o contrário: altas correntes com baixas voltagens [7]. A tabela I resume algumas propriedades de FER e SMR.

Tabela I: Comparação de algumas propriedades de fluidos eletro-reológicos e suspensões magneto-reológicas típicos. [7]

PROPRIEDADE	**FER**	**SMR**
Tensão de escoamento sob campo elétrico (FER) ou magnético (SMR)	2 a 5 kPa (3 a 5 kV/mm) efeito ER limitado pela rigidez dielétrica da fase dispersante	50 a 100 kPa (150 a 250 kA/m) efeito MR limitado pela saturação magnética da fase dispersa
Viscosidade (sem campo)	200 a 300 mPa.s a 25 °C	200 a 300 mPa.s a 25 °C
Temperatura de operação	+10 a +90 °C (iônico, DC) - 25 °C a +125 °C (não-iônico, AC)	– 40 a +150 °C (limitado pelo meio dispersante)
Densidade de corrente	2 a 15 mA/cm^2 (4 kV/mm, 25 °C) (10x a 100x a 90 °C)	pode operar com imãs permanentes, mas sem controle
Massa específica relativa	1 a 2,5	3 a 4
Materiais auxiliares	qualquer superfície condutora	ferro/aço

c) Sensibilidade à temperatura e contaminantes: Além da tensão de escoamento relativamente baixa da maioria dos FER, fatores que tem limitado seu uso em muitas aplicações práticas incluem a susceptibilidade à temperatura e presença de contaminantes (partículas metálicas condutoras, por exemplo). A importância destes dois fatores provém do fato que FER heterogêneos (a maioria) dependem do movimento de íons ou cargas elétricas para funcionarem. No caso de projetos de dispositivos com SMR, geralmente estes fatores não são críticos [7].

I.5 – Tensão de escoamento (τ)

Como descrito acima, o parâmetro reológico "tensão de escoamento" está estreitamente ligado a suspensões MR. Todavia, este é um conceito bastante polêmico entre reologistas e engenheiros. Os engenheiros defendem a idéia de tensão de escoamento, devido à sua importância no projeto de equipamentos como bombas mecânicas para fluidos, como as usadas em processos da indústria química, alimentícia, etc. Já os reologistas, argumentam que não existe nenhum sentido físico para o conceito de tensão de escoamento. Ocorre apenas que o tempo necessário para o escoamento ser observado pode ser muito maior que o tempo do experimento, nas condições experimentais (Número de Deborah[3]). *Barnes*, [32] num recente (e excelente) artigo de revisão sobre tensão de escoamento, mostra que tal conceito pode ser utilizado, desde que as condições experimentais sejam bem descritas. Por exemplo, é importante especificar o tipo de equipamento usado (se reômetro de taxa controlada, ou de tensão controlada), a faixa de taxa de cisalhamento, etc. Neste artigo, ele mostra que os reômetros comerciais anteriores a 1970, geralmente do tipo "taxa controlada" não possuíam mecânica e/ou eletrônica suficientemente desenvolvidas para permitir a aplicação/detecção de torques abaixo de 100 μNm, com resolução desta mesma ordem. Assim, quando os dados experimentais foram extrapolados para taxa de cisalhamento zero, induziram muitos pesquisadores ao conceito de tensão de escoamento. Contudo, com o advento dos modernos reômetros de tensão controlada, pode-se aplicar torques entre 10^{-7} e 10^{-1} Nm, com resolução de 10^{-9} Nm. Isto mostrou que materiais anteriormente descritos como fluidos de Bingham, que se acreditava exibirem uma tensão de escoamento, eram sim, fluidos não Newtonianos, mas

[3] Número de Deborah: um conceito de reologia, definido pela razão entre o tempo de relaxação do material e o tempo do experimento. Deborah foi uma profetisa do Antigo Testamento (Juízes - V,5), que cantou: "As montanhas escoam diante do Senhor". "*παντα ρει*": tudo flui, se a escala de tempo for suficientemente longa...

que o valor da tensão de escoamento dependia da sensibilidade do instrumento. *Barnes* sugere o uso de gráficos log – log de viscosidade em função da tensão de cisalhamento, para melhor avaliação do valor da tensão de escoamento, quando se deseja empregar este conceito. A figura 9 ilustra a proposta de *Barnes*. A tensão (ou faixa de tensão) em que a viscosidade cai acentuadamente, pode ser interpretada como a tensão de escoamento.

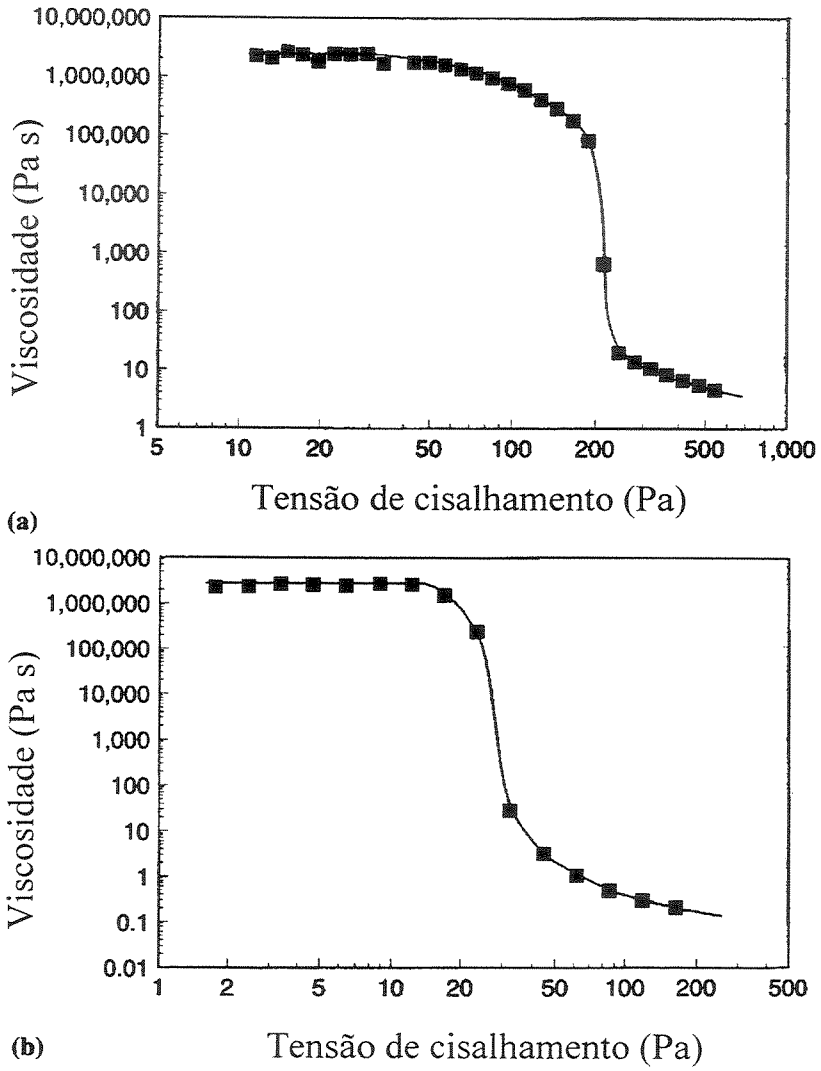


Figura 9: Curvas de viscosidade em função da tensão de cisalhamento para: a) pasta de dente e b) Carbopol® 980 aquoso a 0,2% m/m. Extraído da referência 32.

Na figura 9a, a tensão de escoamento da pasta de dente foi cerca de 200 Pa, com a viscosidade caindo 4 ordens de grandeza ao redor desta tensão. Já na figura 9b, a viscosidade cai quase 5 ordens, mas numa tensão de cisalhamento ao redor de 20 Pa, que é o valor da tensão de escoamento para a solução aquosa de Carbopol 980 a 0,2% m/m.

I.6 – Pós de ferro derivados de ferro zero pentacarbonil ou "pós de ferro carbonilo"

Comumente chamados de "pós de ferro carbonila(o)" (ou CIP: *Carbonyl Iron Powder*), os pós de ferro que utilizamos tem pureza de até 99,8%, obtidos pela decomposição térmica controlada de ferro zero pentacarbonil. A rigor, a denominação pó de ferro carbonilo é incorreta quanto à nomenclatura química. Todavia, optamos por adotá-la devido ao uso consagrado pelas pessoas que o produzem ou utilizam. Duas empresas produzem pós de ferro carbonilo em grande escala: BASF AG (Alemanha) e ISP Corporation (USA).

A figura 10 é um fluxograma simplificado do processo da BASF.

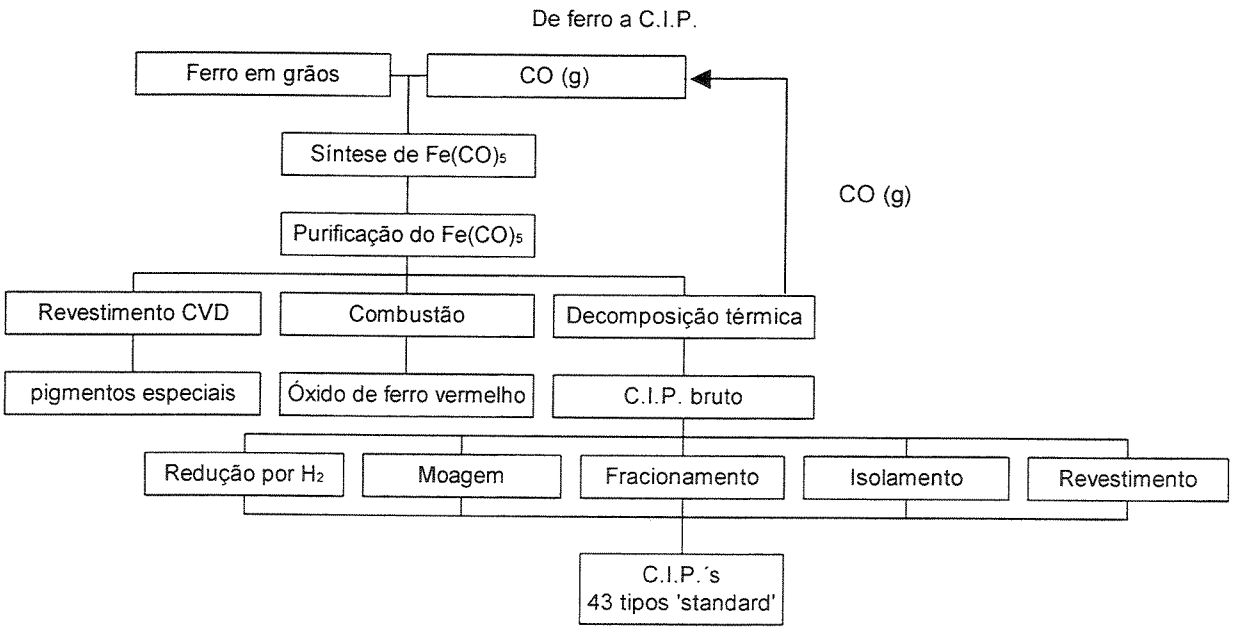


Figura 10: Fluxograma do processo BASF de obtenção dos pós de ferro carbonilo (*CIP: Carbonyl Iron powder*) e outros derivados de $Fe(CO)_5$.

A síntese química fornece pós de ferro com propriedades inigualáveis, impossíveis de se obter por processos metalúrgicos, tais como:

- partículas esféricas com diâmetro de partícula entre 1 – 8 micrometros;
- ausência de poros nas partículas;
- baixo teor de impurezas metálicas (silício, metais pesados < 10 ppm);
- controle do teor de carbono dentro de estreita tolerância;
- controle de qualidade do produto constante (consistência lote a lote)

Os 43 pós de ferro carbonilo 'standard' da BASF podem ser classificados em três grupos principais, descritos na tabela II. Os pós 'duros' são precursores dos pós 'moles', pois na etapa de decomposição térmica, são formadas partículas com uma estrutura em camadas semelhante a uma cebola, o que confere dureza mecânica a estes pós.

Tabela II. Pós de ferro carbonilo sintetizados e comercializados pela BASF.

Grupo	**Pós**
Duro (*Hard grades*)	EA, EL, EN, EQ, ES, EW HF, HL, HM, HQ, HS OF, OM, ON, OR, OS, OX
Mole (*Soft grades*)	CC, CD, CF, CL, CM, CN, CS SD, SL, SM, SQ, SU
Especialidades	Ferro carbonilo fosfeto (3, 5 ou 10% P) Pó de ferro carbonilo com incrustações de cobre (15 ou 25% Cu) Ferro carbonilo em flocos Pós E, H ou S com isolamento a base de fosfato (ex: EN-I)

A figura 11 mostra uma micrografia eletrônica de uma partícula de ferro obtida por decomposição de $Fe(CO)_5$, evidenciando a estrutura em camadas. Após a etapa posterior de redução em atmosfera de hidrogênio, diminuem os teores de C, N e O. Em conseqüência, a estrutura em camadas é destruída; a dureza mecânica diminui; a permeabilidade magnética e a magnetização de saturação aumentam. A figura 12 é uma micrografia eletrônica de varredura do pó SM (mole), mostrando a morfologia relativamente esférica das partículas [33].

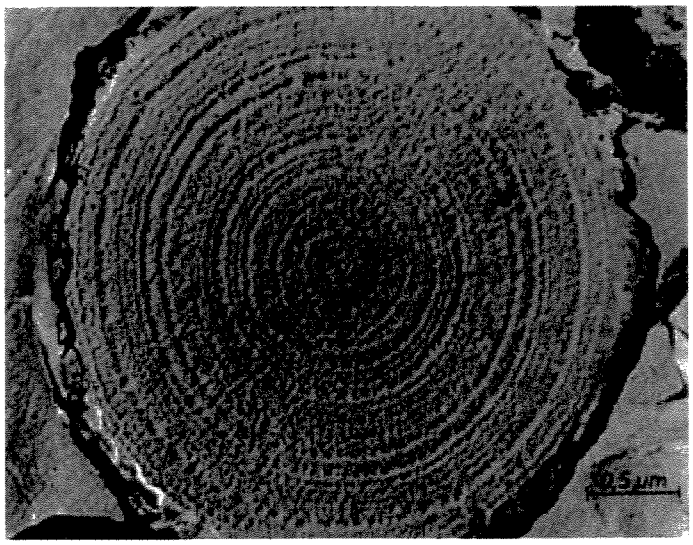


Figura 11: Micrografia eletrônica de uma partícula de ferro obtida por decomposição de $Fe(CO)_5$, evidenciando a estrutura em camadas, como uma cebola [33].

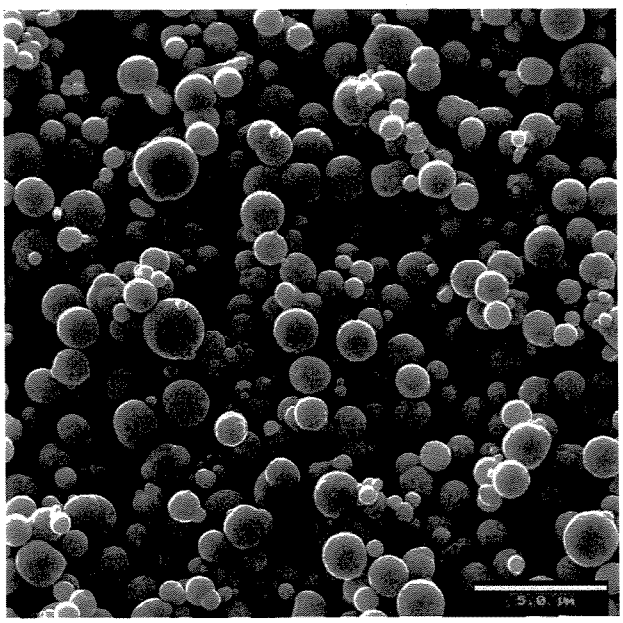


Figura 12: Micrografia eletrônica de varredura de partículas de pó de ferro carbonila BASF, do tipo SM (mole). Magnificação 1:5000. Barra de escala = 5,0 μm [33].

Alguns pós possuem um revestimento de sílica (CC, EA, EW, EW-I), outros, tem a superfície fosfatada, tornando-os isolantes (pós com o sufixo I, como HF-I). O pó OX é revestido com

óxido de ferro III. Outras diferenças são distribuição de tamanho de partículas e outras propriedades, como alta pureza química dos pós de ferro graus farmacêuticos (OF e CF); graus eletrônicos (série E), etc.

I.7 – Justificativa

No Brasil, fluidos eletro-reológicos (os análogos de campo elétrico das SMR) foram os primeiros fluidos controláveis a serem investigados, com as teses de doutorado de Mendes [34] e Vieira [35] e a dissertação de mestrado de Bombard [36]. Até o presente momento, ao melhor de nosso conhecimento, não há muitos trabalhos em magneto-reologia sendo desenvolvidos no Brasil. Isto significa que ainda há carência de massa crítica neste campo, o que por si só justificaria a pesquisa. Além disto, é um campo tecnologicamente promissor, e numa área estratégica como a de novos materiais, com possibilidade de aplicação no setor industrial em curto prazo.

O emprego de pós de ferro carbonilo como material ativo em fluidos magneto-reológicos está consagrado na literatura, devido a algumas propriedades deste material, e a melhor relação custo/resposta a um campo magnético do que os dois outros elementos ferromagnéticos acima de 300 K, Níquel e Cobalto. *Rabinow* (considerado o descobridor do efeito MR), em 1948 já usava pó de ferro carbonilo no preparo de suspensões MR [1]. Atualmente dispõe-se de pós de ferro carbonilo com diferentes propriedades físicas e químicas, como os 43 pós de ferro da BASF, e que ainda não foram exaustivamente investigados quanto à sua aplicação em MR. As diferenças de tamanho, distribuição de tamanho, propriedades do '*bulk*' ou de superfície dos diferentes pós podem tornar um pó mais adequado para uma formulação de fluido MR usada em polimento óptico, por exemplo. Um outro pó pode ser melhor para suspensões MR destinados a embreagens, sujeitas a forças centrífugas e que devem ter baixa abrasividade. Um terceiro pó poderia ser mais adequado para suspensões MR empregados em amortecedores, que requerem sedimentação reduzida. Além disto, a interação entre um determinado pó e o meio dispersante (óleo ou solvente e aditivos), pode alterar significativamente o comportamento reológico do fluido MR. Mesmo um dos fabricantes destes pós ainda desconhece qual seria o tipo ideal para ser usado em

suspensões MR[4]. Talvez não haja um único pó ideal, pois suspensões MR têm diferentes aplicações, com diferentes requisitos dos fluidos.

II. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi estudar algumas formulações de suspensões MR, e tentar compreender e correlacionar o comportamento macroscópico reológico dos fluidos, com algumas propriedades microscópicas das partículas ferromagnéticas. Estas propriedades foram: magnetização de saturação; susceptibilidade magnética; revestimento superficial, tamanho e distribuição de tamanhos e morfologia. Foram escolhidos alguns dos mais de 40 pós de ferro carbonilo BASF e um pó de cobalto da OMG Americas. Buscou-se, também, entender como a interação de um determinado pó com uma formulação a base de gel afeta o comportamento reológico do fluido, visando a maximização do efeito MR.

[4] Informação pessoal, do Dr. Heiko Maas, gerente de vendas de pós de ferro carbonilo da BASF AG.

III. EXPERIMENTAL

III.1 – Materiais utilizados

a) Pós de ferro carbonilo[5]

Os pós de ferro carbonilo usados neste trabalho foram doados pela BASF AG, Ludwigshafen, Alemanha. Cinco pós "moles" (CC, CL, CS, SM e SU) e seis pós "duros" (HQ, HS, HS-I, OM, OS e OX) foram investigados. As tabelas III e IV listam algumas características destes pós, segundo o fabricante.

Os índices 10, 50 e 90, referem-se aos percentuais acumulados da distribuição de tamanho das partículas. Ex: D_{10} = 3 μm, significa que 10% das partículas tem diâmetro ≤ 3 μm.

b) Pó de cobalto

O pó de cobalto usado no preparo de um fluido MR, para comparação com os fluidos à base de pó de ferro, foi doado pela OMG Americas (USA), através de sua representada no Brasil (Rep Mineral Ltda). A tabela V mostra as características descritas pelo fabricante, para este pó de cobalto.

[5] Ver explicação desta nomenclatura na introdução, página 16, item I.6.

Tabela III. Características dos pós de ferro carbonilo *soft* sintetizados pela BASF.

Pó	**CC**	**CL**	**CS**	**SM**	**SU**
Lote	3073	1942	3203	6040	8363
Fe % m/m	99,6	> 99,5	99,7	99,3	> 99,4
C % m/m	0,016	< 0,05	< 0,05	0,1	< 0,1
N % m/m	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
O % m/m	0,24	< 0,2	0,2	0,6	< 0,5
ρ (g/cm^3)	> 7,7	> 7,8	> 7,8	> 7,7	> 7,7
Revestimento	0,1% SiO_2	-	-	-	-
D_{10} (μm)	3	5	3,5	2	0,7
D_{50} (μm)	5	9	6	3,5	1,7
D_{90} (μm)	10	25	18	5,5	3,4

Tabela IV. Características dos pós de ferro carbonilo *hard* sintetizados pela BASF.

Pó	HQ	HS	HS-I	OM	OS	OX
Lote	9145	5269	3133	6009	4917	6933
Fe % m/m	> 97,5	> 97,8	> 97,8	> 97,8	> 97	> 96,4
C % m/m	0,79	< 1,0	< 1,0	0,7 – 0,9	0,7 – 0,9	0,74
N % m/m	0,99	< 1,0	< 1,0	0,6 – 0,9	0,6 – 0,9	1,12
O % m/m	0,47	< 0,5	< 0,5	0,2 – 0,4	0,4 – 0,7	-
ρ (g/cm^3)	> 7,5	> 7,5	> 7,5	> 7,6	> 7,5	> 7,5
Revestimento	-	-	1% $FePO_4$-	-	0,7% SiO_2	5% Fe_2O_3
D_{10} (μm)	0,5	1,5	1,5	2	2	2
D_{50} (μm)	1,1	2,0	2,0	4	4	4
D_{90} (μm)	2,2	3,5	3,5	9	8	9

Tabela V: Características do pó de cobalto "*Cobalt Extra Fine Powder, code 98*" produzido pela OMG Americas.

Lote	O %	Fe (ppm)	Cu (ppm)	Ni (ppm)	S (ppm)	C (ppm)	Mn (ppm)	Ca (ppm)	Si (ppm)	Diâmetro médio de partícula (μm)
1363531	0,13	12	2	200	< 10	200	11	3	11	11

c) Sílicas Cab-O-Sil® ou Aerosil®

Sílicas pirogênicas são sílicas sintéticas, obtidas pela hidrólise em fase vapor de $SiCl_4$ em uma chama de hidrogênio e oxigênio, segundo a reação:

$$SiCl_4(g) + 2H_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{1800\ °C} SiO_2(s) + 4HCl(g)$$

O processo de combustão gera gás clorídrico e sílica totalmente amorfa, com características especiais, como grande área superficial, por exemplo. Estas sílicas são fabricadas pela CABOT Corporation (USA) ou Degussa (Alemanha) e foram doadas por seus respectivos representantes no Brasil. As tabelas VI e VII descrevem algumas propriedades dos tipos de sílica testadas, de acordo com os fabricantes.

Tabela VI. Características das sílicas amorfas Cab-O-Sil® M-5 e Cab-O-Sil® TS-610, produzido pela CABOT Corporation.

Cab-O-Sil®	Lote	Área BET (m^2/g)	pH *	Teor de C (% m/m)	Tipo	Grupo alquil
M-5	6317F	200 ± 25	4,0 ± 0,3	N.A.	Hidrofílica	-
TS-610	6H037	120 ± 20	4 – 5	0,85 ± 0,15	Hidrofóbica	CH_3

* (suspensão aquosa a 4%)
N.A. = Não aplicável

Tabela VII. Características das sílicas pirogênicas Aerosil® produzidas pela Degussa AG.

Aerosil	Área BET (m^2/g)	pH *	Teor de C (% m/m)	Tamanho médio de partícula (nm)	Tipo	Grupo alquil
200	200 ± 25	4,2 ± 0,5	N.A.	12	Hidrofílica	-
300	300 ± 30	4,2 ± 0,5	N.A.	7	Hidrofílica	-
380	380 ± 30	4,2 ± 0,5	N.A.	7	Hidrofílica	-
R972	110 ± 20	4,0 ± 0,4 *	0,6 – 1,2	16	Hidrofóbica	CH_3
R805	150 ± 25	4,5 ± 1,0 *	4,5 – 6,5	12	Hidrofóbica	C_8H_{17}
R816	190 ± 20	4,0 – 5,5 *	1,2 – 2,2	12	Hidrofóbica	$C_{16}H_{33}$

* suspensão a 4% em água ou, no caso das hidrofóbicas, em mistura água – metanol 1:1

d) Ácido Oléico P.A.

Marca Synth.

e) Óleo TEXACO C1

Este óleo é comumente usado na produção industrial de amortecedores automotivos convencionais, razão pela qual foi empregado nas formulações. Além disto, seu espectro de IV mostrou-se similar ao do óleo utilizado pela LORD. (Ver página 57). Foi doado pela indústria Magneti Marelli – Cofap.

f) Fluido MR da LORD Corporation MRF-132LD - Dados obtidos de "Data sheet"

A tabela VIII resume as propriedades do fluido comercial MRF-132LD, da Lord Corporation.

Tabela VIII: Algumas propriedades do fluido MR da LORD Corporation segundo "Data sheet" da mesma.

Propriedade	Valor/limites
Fluido base	Hidrocarboneto
Temperatura de operação	– 40°C a +130°C
Densidade	3,06 g/cm^3
Cor	Cinza escuro
Teor de sólidos	80,74% m/m
Ponto de fulgor	> 150°C
Viscosidade sem campo	940 mPa-s (a taxa de 10 s^{-1})
	330 mPa-s (a taxa de 80 s^{-1})

g) Gel sobrenadante do fluido MRF-132LD

Cerca de 100 mL do fluido MRF-132LD foram transferidos para uma proveta, e esta foi deixada em repouso por vários dias, até que não houvesse mais qualquer mudança (visual) no nível de sedimentos. Foi possível detectar visualmente três fases distintas:

- um precipitado de coloração cinza (~ 32 mL) que era, sem dúvida, o pó magnético (e provavelmente, pó de ferro carbonilo);
- uma fase intermediária (que denominamos 'gel') com cerca de 8 mL, e que consistia de uma mistura do óleo base e uma fase sólida finamente dispersa, de coloração esbranquiçada;
- a fase líquida superior, límpida e transparente, de cor amarelo-âmbar e com um odor característico, porém desconhecido, completava o volume restante.

Com as fases intermediária e superior, foram obtidos os espectros de infravermelho.

III.2. Métodos

III.2.1 – Medidas no reômetro de taxa controlada com termostatização

Para avaliar a importância do controle de temperatura sobre a viscosidade e o efeito MR de uma suspensão MR, foram realizados ensaios com uma amostra do fluido comercial da LORD Corporation (MRF-132LD), num reômetro de taxa controlada (Rheotest RV 2.1 – MLW Prüfgerarte Medingen GmbH) com cilindros concêntricos em arranjo '*double gap*' (lacuna dupla), numa cela MR construída na oficina do IQ – Unicamp.

Um banho termostático (Medingen GmbH, modelo K30 CP), com circulação externa de água foi utilizado para controlar a temperatura da primeira cela MR "home-made", na qual a amostra de fluido MR ficava contida. O controle da temperatura, através de um termoresistor de Platina (Pt-100) próximo à lacuna (*espaçamento)*, foi melhor que ± 0,5 °C. Foram efetuadas medidas a 10, 20, 30, 40, 50 e 60 °C. Uma representação esquemática do eletromagneto com *espaçamento* usado como cilindro externo no reômetro pode ser vista na figura 13.

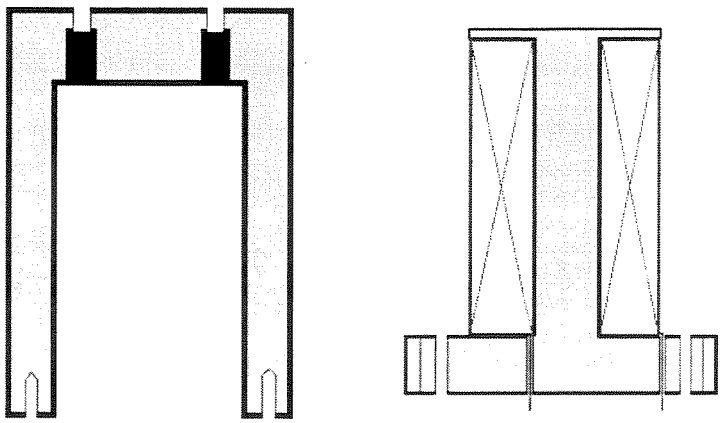


Figura 13: Vista em corte esquemática do cilindro externo com detalhe do espaçamento circular e da bobina. Os dois retângulos pretos abaixo do canal circular do espaçamento na peça representada a esquerda indicam um anel de poliamida. Os "X" na peça da direita indicam a bobina.

No oco do cilindro externo é montada a bobina que gera o campo magnético. Um detalhe importante é a necessidade de usar Teflon® como material para usinagem do cilindro

interno. Materiais metálicos como alumínio ou aço inox não puderam ser utilizados, pois mesmo não sendo ferromagnéticos, geravam sinais elétricos que davam leituras errôneas no reômetro.

Uma alíquota de cerca de 3 mL do fluido MRF-132LD da Lord Corporation foi colocada no canal circular (correspondente à lacuna ou *gap* na geometria placa-placa), e após termostatizar o cilindro, a amostra era submetida à cisalhamento, em diferentes intensidades de campo magnético. O campo foi medido com um sensor de efeito Hall e um gaussmeter, marca F.W. Bell, modelo 5070. Os resultados obtidos com esta primeira "cela magneto-reológica" foram apresentados na sétima conferência sobre ER e MR.[6]

[6] 7th Int. Conference on Electro-rheological Fluids and Magneto-rheological Suspensions – Honolulu, Hawaii – 19 – 23 de julho de 1999.

III.2.2 – Medidas de magnetização dos pós puros

As medidas de magnetização foram obtidas em um magnetômetro tipo SQUID (*Superconductor QUantum Interference Device*), marca Quantum Design, modelo MPMS-XL7, do Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas do Instituto de Física "Gleb Wataghin". Os magnetômetros tipo SQUID são os mais avançados e sensíveis equipamentos para medição de propriedades magnéticas dos materiais. Um dispositivo SQUID consiste de um anel supercondutor fechado, com uma (ou duas) pequena(s) camada(s) isolante(s) conhecida por "junção Josephson". O poder de resolução em campos magnéticos externos de um SQUID aproxima-se de 10^{-15} tesla (10 picoGauss), ainda que possam ser feitos para operar em campos de até 7 Teslas (70 kiloGauss).

Cápsulas de gelatina comumente usadas para acondicionar fármacos (como antibióticos, por exemplo), foram taradas em balança analítica. Os pós de ferro foram usados como recebidos: secos e sem qualquer tratamento, foram também pesados em balança analítica, e colocados individualmente dentro das cápsulas previamente taradas. Cada cápsula contendo um determinado tipo de pó foi então montada em um tubo de plástico (canudinhos descartáveis de refrigerante) de diâmetro pouco menor que o diâmetro da cápsula: ou seja, a cápsula fica justa no interior do tubo. Este é um detalhe importante, pois a cápsula não pode sair da posição original no interior do tubo, durante a medida da curva de magnetização. O "loop" de histerese magnética de cada amostra de pó de ferro foi então medido no magnetômetro. O campo magnético aplicado variou entre o mínimo de – 50.000 Oersted e o máximo de + 50.000 Oersted, em todos os casos passando por campo zero (ou um valor muito próximo de zero) e finalizando o *loop* em + 50.000 Oe. As condições experimentais para alguns pós estão sumarizadas na tabela IX. As curvas de magnetização foram todas obtidas às temperaturas de 300 K, exceto o pó de ferro HQ, que foi medido a 200 K.

Tabela IX: Condições experimentais na obtenção dos *loops* de histerese magnética dos pós.

Pó	**CC**	**CL**	**CS**	**HQ**	**OX**	**SM**	**Cobalto**
Campo inicial (Oe)	+ 1,524	+ 4,572	+ 50.000	+ 50.000	+ 50.000	+ 29.000	+ 4,572
Temperatura (K)	300	300	300	200	300	300	300

III.2.3 – Determinação de tamanho e da distribuição de tamanhos das partículas

Foi utilizado um aparelho de análise de tamanho de partículas por espalhamento de luz laser a baixo ângulo, marca Malvern, modelo MasterSizer Micro. Parte de nossa discussão será baseada na questão do efeito de mistura de partículas de ferro de diferentes tamanhos e/ou distribuição de tamanhos. Assim, uma breve descrição da técnica é apresentada aqui.

A técnica de difração de Laser, ou mais corretamente, espalhamento de luz laser a baixo ângulo (*LALLS – Low Angle Laser Light Scattering*), tem se firmado como a técnica padrão preferida por muitas indústrias na caracterização e controle de qualidade do tamanho e distribuição de tamanhos de partículas. Segundo a norma ISO 13320 a faixa aplicável situa-se entre 0,1 – 3000 μm. A instrumentação desta técnica foi desenvolvida nas duas últimas décadas. O método baseia-se no fato de que o ângulo de difração é inversamente proporcional ao tamanho de partícula. Basicamente, os instrumentos consistem de:

- Um laser como fonte de luz intensa e coerente de determinado comprimento de onda. Lasers de He-Ne (λ = 0,63 μm) são os mais usados, pois oferecem a melhor estabilidade (com relação à temperatura) e melhor relação sinal/ruído que outras fontes de laser, como lasers de diodo de maior comprimento de onda. Se lasers de diodo alcançarem $\lambda \leq 600$ nm e tornarem-se mais confiáveis, deverão substituir os lasers a gás, mais volumosos.

- Um detector conveniente, que é usualmente, uma fatia de silício fotossensível com um número de detectores discretos. Demonstra-se que há um número ótimo de detectores (16 – 32), pois aumentar o número de detectores não implica resolução aumentada. Para a técnica de Espectroscopia de Correlação de Fótons (*PCS*), usada na faixa de 1 nm – 1 μm aproximadamente, a intensidade de luz espalhada é tão baixa que é necessário um tubo fotomultiplicador junto com um correlator de sinal.

- Um dispositivo que passe a amostra através do feixe de luz. Na prática é possível medir aerossóis diretamente, borrifando-os através do feixe. Isto torna uma medida tradicionalmente difícil extremamente simples. Pós secos podem ser soprados através do feixe por um jato de ar pressurizado e sugados por vácuo, para evitar que o pó seja disperso no ambiente. Partículas em suspensão e emulsões podem ser medidas recirculando a amostra em frente ao feixe laser.

Instrumentos mais antigos (ou de concepção desatualizada) contam somente com a aproximação de Fraunhofer [37] a qual assume que:

- as partículas sejam muito maiores que o comprimento de onda da luz (ISO 13320 define isto como sendo maior que 40λ, que corresponde a 25 μm quando um laser de He-Ne é empregado);
- as partículas de diferentes tamanhos espalhem luz com a mesma eficiência;
- as partículas sejam opacas e não transmitam luz.

Tais considerações nunca são corretas para a maioria dos materiais, e para partículas pequenas, podem levar a erros de até 30%, especialmente quando o índice de refração do material relativo ao índice do meio se aproxima da unidade. Quando o tamanho da partícula se aproxima do comprimento de onda da luz o espalhamento torna-se uma função complexa que apresenta máximos e mínimos. Os instrumentos de última geração utilizam a teoria mais abrangente de Mie [37], que resolve completamente as equações de interação da luz com o material. Isto permite resultados com maior exatidão sobre uma larga faixa de tamanhos (tipicamente 0,02 – 2000 μm). A teoria de Mie calcula o volume da partícula, ao invés da área projetada na teoria de Fraunhofer. Tal método fornece maior exatidão, mas exige que os índices de refração do material e do meio sejam conhecidos e a parte de absorção do índice de refração, conhecida ou pelo menos estimada. Todavia, para a maioria dos usuários isto não é problema, pois em geral tais valores são tabelados, ou podem ser medidos.

Para cada análise, uma pequena quantidade de cada pó de ferro foi dispersa em um béquer de 1000 mL cheio de água destilada com algumas gotas de uma solução de um tensoativo comercial (dodecilsulfato de sódio). Com o auxílio de uma bomba, motor de agitação mecânica e ultrassom, as dispersões foram recirculadas através da cela para suspensões de um analisador de tamanho e distribuição de tamanho de partículas do tipo LALLS (*Low Angle Laser Light Scattering*), marca Malvern, modelo Mastersizer Micro, que calcula o tamanho das partículas pela teoria de Mie. A quantidade exata de pó não era importante, uma vez que o próprio analisador indica o nível ideal de obscurecimento do feixe de luz, por um código de cores seqüencial: vermelho – laranja – verde – laranja – vermelho. O primeiro "vermelho" significa nível muito baixo de obscurecimento, o que levaria a leituras errôneas. O primeiro laranja significa nível baixo de obscurecimento e leitura possível, mas

não ideal. O verde indica obscurecimento do feixe (ou concentração de pó) ideal para tomada de dados. O segundo laranja indica excesso de pó, leitura possível, mas não ideal. O segundo vermelho indica concentração excessiva de pó, leitura errônea. Desta forma, fomos adicionando pó até a cor verde aparecer, e só então iniciamos a tomada de dados. Cada histograma representa uma média de 2.000 leituras do conjunto de fotodetectores do equipamento. Cada fotodetector tem sensibilidade máxima para uma determinada faixa de tamanho de partícula, e a intensidade de luz detectada é, por sua vez, proporcional à quantidade de partículas daquela classe de tamanho.

III.2.4 – Preparo das suspensões MR

A LORD Corporation fabrica e comercializa suspensões MR com um dos três fluidos base: água; ou óleo de silicone; ou óleo sintético. Uma amostra do fluido LORD em óleo sintético foi analisada por infra-vermelho. Em ensaios exploratórios, o espectro do óleo sobrenadante foi similar ao de óleo mineral. Decidimos então, usar como fluido base, um óleo que já é empregado na fabricação de amortecedores convencionais.

Faltava ainda encontrar uma formulação que evitasse a agregação do pó de ferro e que ao menos, retardasse a sedimentação o tempo suficiente para as medidas experimentais. Do estudo de artigos da literatura sobre MR, decidimos então usar ácido oléico como aditivo estabilizante contra agregação.

Quanto à sedimentação, sílicas pirogênicas são comumente usadas como aditivo formador de gel para modificação de propriedades reológicas, principalmente na indústria de tintas. Diversas patentes sobre formulações de suspensões MR citam o uso deste tipo de sílica, como estabilizante estérico e também para retardar a sedimentação das partículas de ferro. Resolvemos então, avaliar duas sílicas pirogênicas: uma hidrofóbica e outra hidrofílica, em suspensões MR diferentes.

A figura 14 apresenta um diagrama de blocos da rota experimental seguida na preparação das suspensões MR a base de gel. Os detalhes são explicados a seguir.

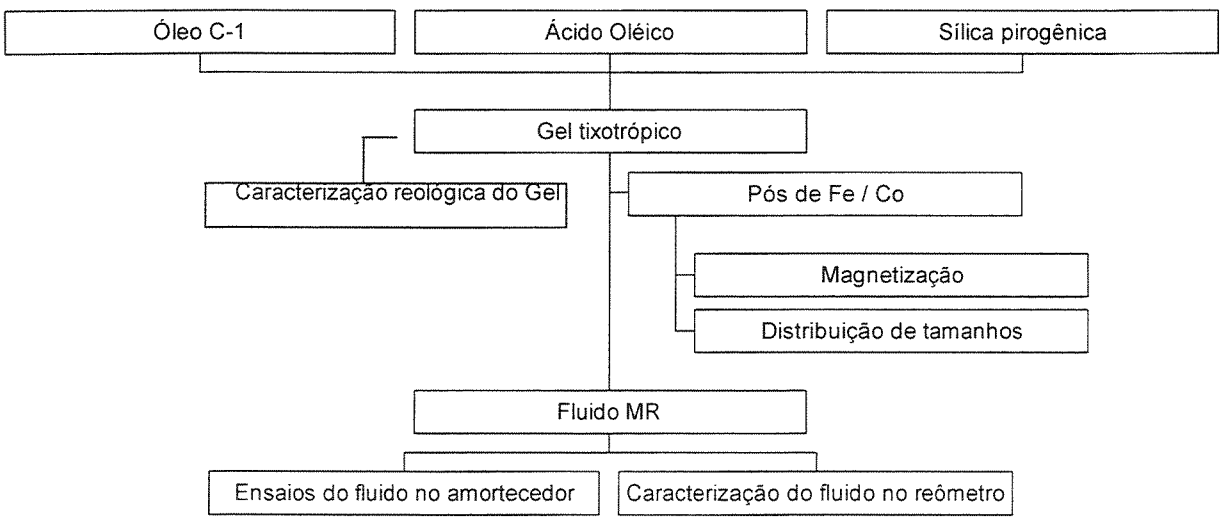


Figura 14: Rota experimental de preparo das suspensões MR a base de gel.

As primeiras suspensões MR foram preparadas da seguinte forma:

a) primeiramente, uma mistura do óleo Texaco 'C1' com ácido oléico era feita na proporção de 15% em volume, usando-se proveta graduada. A mistura era transferida a um béquer previamente tarado, e agitada com bastão de vidro, para homogeneizar. O ácido oléico é miscível com o óleo C1.

b) em seguida, era adicionada à mistura líquida, 5% em massa de sílica pirogênica hidrofóbica (Cab-O-Sil® TS-610) ou hidrofílica (Cab-O-Sil® M-5). A homogeneização foi manual, usando bastão de vidro. Após a mistura, resulta um gel tixotrópico com muitas bolhas de ar aprisionadas, mas que desaparecem espontaneamente em 24 horas.

c) a uma quantidade fixa (cerca de 10 gramas) do gel eram adicionados cerca de 20 gramas de pó de ferro ou cobalto. A mistura era então homogeneizada manualmente e submetida ao ultra-som por 5 minutos para quebrar agregados. (Banho Ultrassom Thornton, 25 kHz, 40 W).

d) a partir de um mesmo lote de gel, foram preparadas amostras em triplicata, denominadas por exemplo de CL-A, CL-B e CL-C (CL-A: pó de ferro BASF CL, amostra A). A tabela X mostra as quantidades exatas de pó de ferro e de gel usadas em cada formulação.

e) os fluidos eram preparados na véspera ou no máximo, dois dias antes dos ensaios e acondicionados em frascos pretos de polietileno de alta densidade (tubos de filme fotográfico) até a hora do ensaio no reômetro. Como a sedimentação era inevitável, as SMR eram agitadas vigorosamente com bastão, para redispersar o pó ferromagnético, pouco antes de cada ensaio. Em seguida, uma alíquota de 2 mL, medidos com colher dosadora eram transferidos para a placa do reômetro e o espaçamento ajustado. Neste caso, não foi possível termostatizar a amostra, mas os ensaios foram realizados em sala climatizada, na temperatura ambiente de cerca de 25 ± 2 °C.

Tabela X. Composição das suspensões magneto-reológicas (SMR) avaliadas. As duas primeiras letras identificam o pó usado. A última letra diferencia as replicatas.

SMR	Replicata	Massa de gel base (g)	Massa de pó (g)	% em massa de pó
CC	A	10,03	20,06	66,7
	B	10,04	20,00	66,6
	C	10,01	20,07	66,7
CL	A	10,22	20,01	66,2
	B	10,05	20,07	66,6
	C	10,10	20,07	66,5
CS	A	10,01	20,00	66,7
	B	10,01	20,00	66,7
	C	10,02	20,01	66,6
HQ	A	10,12	20,00	66,4
	B	10,06	20,07	66,6
	C	10,08	20,03	66,5
OX	A	10,04	20,00	66,6
	B	10,03	20,05	66,7
	C	10,03	20,05	66,7
SM	A	10,08	20,03	66,5
	B	10,03	20,06	66,7
	C	10,02	20,00	66,6
Co	A	10,01	20,04	66,7
	B	10,00	20,00	66,7
	C	10,01	19,98	66,6

III.2.5 – O reômetro e as celas magneto-reológicas

Usando um reômetro de tensão controlada (Anton Paar - Physica, modelo MCR 300) foi possível estudar algumas propriedades reológicas das formulações MR baseadas em gel e com pó de ferro carbonilo ou pó de cobalto. Os modernos reômetros de tensão controlada funcionam com ar comprimido. Desta forma, o eixo em que se conecta os cilindros, cones ou placas é suportado por um mancal aerostático (*air bearing*), reduzindo a inércia mecânica e aumentando a sensibilidade de detecção de torque. A faixa de torque operacional do reômetro Physica MCR-300 é de 0,5 μN.m – 150 mN.m, com resolução de torque mínima de 0,002 μN.m. A deflexão angular é detectada opticamente, com resolução angular mínima de 1 μrad.Utilizamos a geometria de placas, mais indicada para uso com suspensões. A placa superior usada tinha diâmetro de 50 mm, com os seguintes limites de tensão τ 0,02 Pa < τ < 6.111 Pa e de taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$: 2,6 x 10^{-4} s^{-1} < $\dot{\gamma}$ < 7.854 s^{-1} (contudo, o limite superior de taxa raramente é atingido, pois embora o reômetro possa atingir até 3.000 rpm, a amostra é expulsa do vão entre as placas, para taxas acima de 1000 s^{-1}).

A segunda cela magnética empregada foi um conjunto de bobinas de Helmholtz, junto com uma base cilíndrica (um dos pólos) de aço carbono 1010, com uma das faces polidas até rugosidade < 5 micrometros. Sobre esta base, eram colocados cerca de 2 mL (medidos com colher dosadora) de cada mistura MR (ou do gel base, sem pó de ferro) e a placa do reômetro era então baixada sobre a amostra até a lacuna pré-ajustada: 1 milímetro, no caso. Após o posicionamento automatizado da placa, duas peças também de aço 1010 em forma de meia-lua e com furo central, eram apoiadas acima da placa, mas sem qualquer contato com a placa. Estas duas peças formavam o segundo pólo magnético. O campo magnético era então ajustado manualmente por uma fonte de corrente contínua (marca Minipa, modelo 3006D), com auxílio de um sensor de efeito Hall do tipo transversal e um gaussímetro portátil (marca F.W. Bell, modelo 5070). A sonda era posicionada manualmente, o mais paralela possível entre os pólos magnéticos, na direção radial, com a ponta próxima ao eixo da placa e acima da placa do reômetro e, portanto, do fluido MR. A placa era de aço inoxidável não magnético. Foi verificada previamente a ausência de torque na placa sob campo e sem qualquer amostra no espaçamento, exceto ar. Embora o emprego das peças de aço como núcleos destruam a condição de Helmholtz (campo homogêneo entre as bobinas), foi a forma encontrada de aumentar facilmente a intensidade de campo. Após o ajuste do campo desejado, a sonda era

retirada e rampas logarítmicas crescentes de tensão cisalhante eram programadas. A deformação resultante na amostra era medida, sucessivamente, na ausência de campo, e sob campos de 100, 200 e 300 Oersted. Com auxílio do software, curvas de viscosidade, curvas de fluxo, determinação de tensão de escoamento, etc. podiam ser facilmente obtidas, uma vez que todos os parâmetros reológicos associados com determinado tipo de experimento ficam armazenados. Não foi possível termostatizar as amostras, mas a temperatura variou entre 20 e 30°C. Nos casos de triplicata, cada medida foi feita com uma amostra diferente sendo, portanto triplicata de amostra e de medida. A figura 15 ilustra esquematicamente a segunda montagem magnética utilizada, que fornece campo máximo de 300 Oersted. Os resultados obtidos com esta segunda montagem foram apresentados na oitava conferência ERMR'01[7]. O trabalho foi também selecionado para publicação no *Journal of Intelligent Materials Systems and Structures*, ver apêndice.

A figura 16 é uma fotografia do reômetro Anton Paar Physica MCR 300 com a terceira cela magnetorelógica (MRD-180, comercial) e sua fonte DC, capaz de aplicar campos até 340 kA/m ≈ 4250 Oe.

[7] 8th Int. Conference on Electrorheological Fluids and Magnetorheological Suspensions – Nice, France – 9 –13 de julho de 2001.

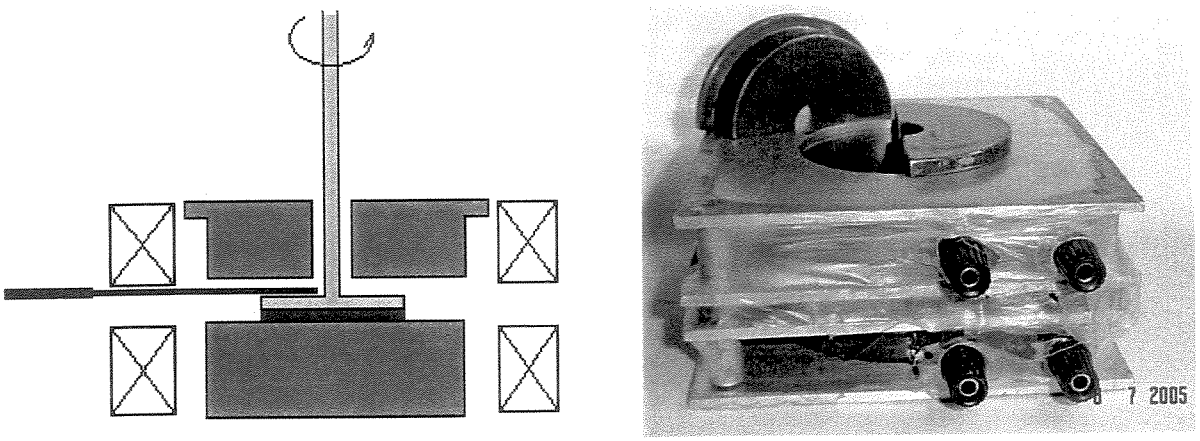


Figura 15. À esquerda, vista esquemática corte da cela MR, ilustrando as bobinas de Helmholtz, os núcleos ferrosos, o fluido MR (em vermelho), a placa do reômetro, e o posicionamento da sonda de efeito Hall (em azul) para ajuste do campo aplicado, antes do cisalhamento. À direita, foto das bobinas montadas, com os núcleos ferrosos separados, no topo, em azul.

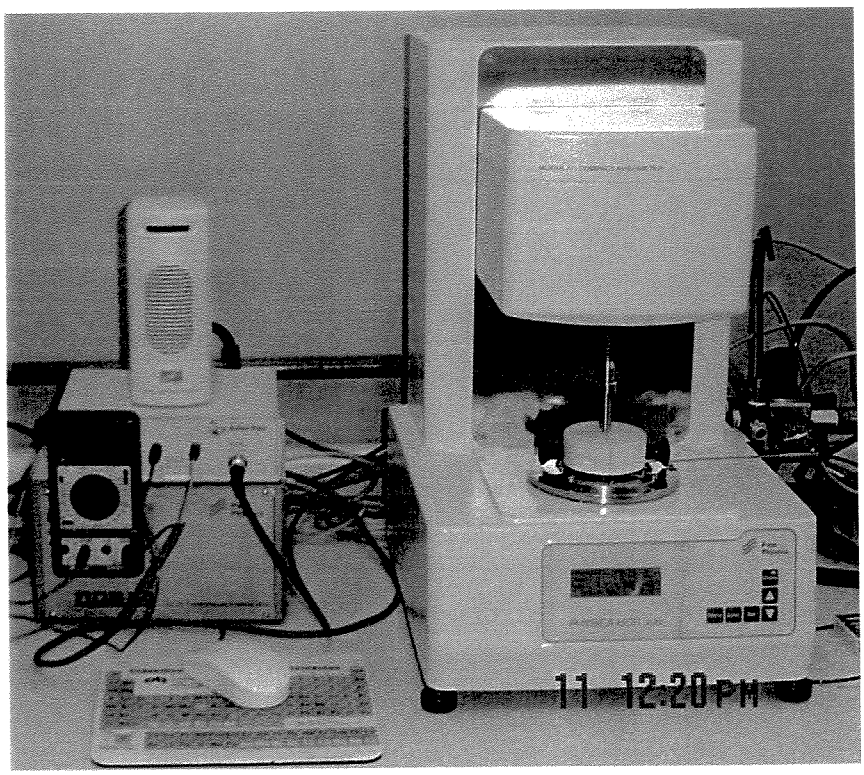


Figura 16: Foto do reômetro Physica MCR 300, com a cela magneto-reológica MRD-180 e a fonte de corrente. Cortesia da Profa. Dra. Maria Regina Alcântara – Grupo de Reologia de Sistemas Organizados) – IQ – USP/SP.

III.2.6 – Medidas reológicas das suspensões MR

Um dos parâmetros reológicos mais estudados de suspensões MR na literatura é a tensão de escoamento. Usando um reômetro de tensão controlada, existem basicamente duas formas de medir a tensão de escoamento: rampa de tensão cisalhante e ensaio de fluência (*creep*).

i) Determinação da tensão de escoamento de suspensões MR através de curvas de viscosidade e deformação em função da tensão de cisalhamento

Nos reômetros de tensão controlada é possível programar uma rampa de tensão de cisalhamento crescente logarítmica e medir a deformação resultante na amostra. A idéia por trás deste ensaio é que abaixo da tensão limite de escoamento, o material será lentamente deformado e sua deformação aumentará (idealmente, de forma linear) com o aumento da tensão cisalhante numa determinada taxa. Acima do ponto de tensão de escoamento, a deformação passa a aumentar a uma taxa maior, de modo que quando se faz um gráfico log – log, obtém-se uma série de pontos com uma nítida inflexão, cuja abscissa corresponde ao ponto associado à tensão de escoamento. Alguns autores recomendam colocar a viscosidade em função da tensão de cisalhamento, também em escala log – log. A tensão de escoamento corresponde à tensão onde a viscosidade cai abruptamente. Na prática, porém, raramente encontra-se um único ponto, mas geralmente uma faixa de tensão, em que ocorre o início do escoamento. No caso de placas paralelas, a deformação a que a amostra é submetida é dada por:

$$\gamma = \left(\frac{R}{h}\right) \cdot \varphi \tag{12}$$

onde: γ é a deformação (*strain*) em %; R o raio da placa em mm; h o espaçamento (*lacuna*) entre as placas em mm e φ a deflexão angular em radianos. A tensão de cisalhamento é dada pela equação:

$$\tau = M \cdot \left(\frac{2}{\pi R^3}\right) \cdot \left(\frac{3+n}{4}\right) \tag{13}$$

onde τ é a tensão de cisalhamento; M o torque (em N.m); R o raio exterior da placa e o último termo entre parênteses, a correção de Weißemberg para fluidos não-Newtonianos, em que n é

o índice de potência dos fluidos que seguem o modelo de Ostwald (ou lei das potências). A taxa de cisalhamento é dada por:

$$\dot{\gamma} = \left(\frac{R}{h}\right) \cdot \Omega \tag{14}$$

onde $\dot{\gamma}$ é a taxa; R e h como definidos para a equação 12 e Ω a velocidade angular, em radianos/segundo. A viscosidade é definida como a razão entre a tensão e a taxa de cisalhamento.

ii) Curvas de fluência (*creep*)

Se o ensaio anterior deixa dúvidas, ou quando se quer maior exatidão sobre o valor da tensão de escoamento, ou ainda o ensaio resulta numa faixa de tensão muito ampla, pode-se recorrer ao ensaio de fluência (*creep*). Este ensaio pode ser precedido pelo anterior (que fornecerá uma idéia prévia sobre o valor da tensão de escoamento), pois terão que ser medidas várias curvas de fluência, cada uma em um nível de tensão diferente, o que consome tempo.

No ensaio de fluência, aplica-se uma tensão de cisalhamento constante (próxima do valor que se quer apurar) e mede-se a deformação por um tempo pré-determinado pelo usuário. Findo este tempo, a tensão é removida (cai a zero), e continua-se a medir a deformação por um tempo igual ao do primeiro intervalo. Se o valor de tensão aplicada estava abaixo da tensão de escoamento, o material relaxa e recupera parcial ou quase totalmente a deformação (região elástica). Em caso contrário, o material permanece no nível de deformação que estava quando a tensão foi removida, sem recuperar quase nada (região viscosa). Daí a necessidade de se medir várias curvas de fluência, com tensões próximas da tensão de escoamento estimada. Ensaios de fluência foram efetuados, mas de forma exploratória. Optamos, então, por não apresentar seus resultados.

iii) Tixotropia

O termo "tixotropia" vem do grego, e não é fácil de ser traduzido: "*thixis*" significa contatando, misturando, agitando; "*trepein*" ou "*trepo*" significa volta, mudança, transformação. Como um termo reológico, "tixotropia" costuma ser explicado como "mudança devido à carga mecânica". Porém, é algo muito mais complexo, pois além de ser afetada pela taxa de cisalhamento, é um comportamento de fluxo que envolve tempo: tanto o de aplicação

do cisalhamento quanto o de relaxação da amostra, após cessar o cisalhamento. Para agravar ainda mais, a história prévia da amostra também afeta as medidas de tixotropia. Atualmente, um material deve ser considerado tixotrópico, somente quando além de uma redução de sua resistência estrutural interna, durante e devido à fase de carga cisalhante, ocorre a regeneração de tal estrutura interna, de forma mais ou menos rápida, mas completa, na fase de repouso subseqüente. Este ciclo de decomposição/regeneração é um processo completamente reversível. Portanto, comportamento tixotrópico é um comportamento reológico tempo-dependente, e só pode ser mensurado por metodologia científica quando:

a) tanto a decomposição quanto a regeneração da estrutura são levadas em consideração,

b) o ensaio é realizado sob uma carga de cisalhamento constante em cada um dos intervalos do teste.

Na prática, como poucos materiais recuperam integralmente e num tempo prático suas características reológicas iniciais, pode-se ao menos comparar o "caráter" tixotrópico dos materiais, pela porcentagem de re-estruturação e tempo necessário à mesma.

A relevância de tixotropia em SMR é que idealmente, a SMR tem que fluir prontamente, se e quando necessário, mesmo sob ação de um campo magnético. Do contrário, não haveria sentido no termo correlato "fluido magneto-reológico", como empregado pela Lord por exemplo, para suas SMR comerciais, e a maioria das aplicações mecânicas de SMR nem seria possível. Por outro lado, cessado o cisalhamento e removido/desligado o campo magnético, o meio dispersante deve rapidamente recuperar sua estrutura interna, para retardar e reduzir a sedimentação das partículas magnéticas, em geral bem mais densas que a fase dispersante.

III.2.7 – Microscopia eletrônica de varredura

As curvas de deformação em função da tensão de cisalhamento para as SMR de pó de cobalto foram bem diferentes das curvas das demais SMR. Como o tamanho das partículas de pó de cobalto era da mesma ordem de grandeza que dos outros pós, pensamos que a morfologia das partículas de cobalto poderia explicar a diferença observada. Com esta finalidade, os pós puros e secos foram fotografados no microscópio eletrônico de varredura

JEOL, modelo T-300 com analisador EDX. As amostras foram dispersas sobre fita adesiva dupla face, e após deposição de carbono, observadas ao microscópio eletrônico.

III.2.8 – Espectroscopia no Infravermelho

Foi utilizado um espectrofotômetro FT-IR Perkin Elmer, modelo 16PC, com janelas de KBr, técnica de filme, para obter o espectro de infravermelho dos óleos investigados.

IV. RESULTADOS e DISCUSSÃO

IV.1 – Caracterização dos pós ferromagnéticos usados

A literatura sobre magneto-reologia descreve que as propriedades magnéticas [38] e o tamanho e/ou distribuição de tamanhos de partículas usadas no preparo de SMR influenciam a reologia destes materiais. [39] Contudo, não encontramos um estudo sistemático sobre o efeito da magnetização e distribuição de tamanho de partículas dos vários pós de ferro carbonilo comerciais nas propriedades reológicas de SMR, embora este seja o material mais usado no preparo de SMR comerciais.

IV.1.1 - Curvas de magnetização

De acordo com o fabricante, os pós de ferro carbonilo diferem em sua composição química, devido às diferenças no processamento dos pós. Por esta razão, medimos as curvas de magnetização dos pós para tentar, posteriormente, correlacionar o desempenho de uma dada formulação MR com as propriedades magnéticas dos pós. Com o objetivo de verificar a histerese magnética dos pós, as curvas de magnetização de cada um dos pós, secos e puros, estão reunidas na figura 17, para comparação. A figura 17 apresenta muitos dados na região de magnetização inicial (abaixo de 10 kOe), em escala linear. Para melhor visualizar esta região, a figura 18 mostra os mesmos dados da figura 17 em escala logarítmica.

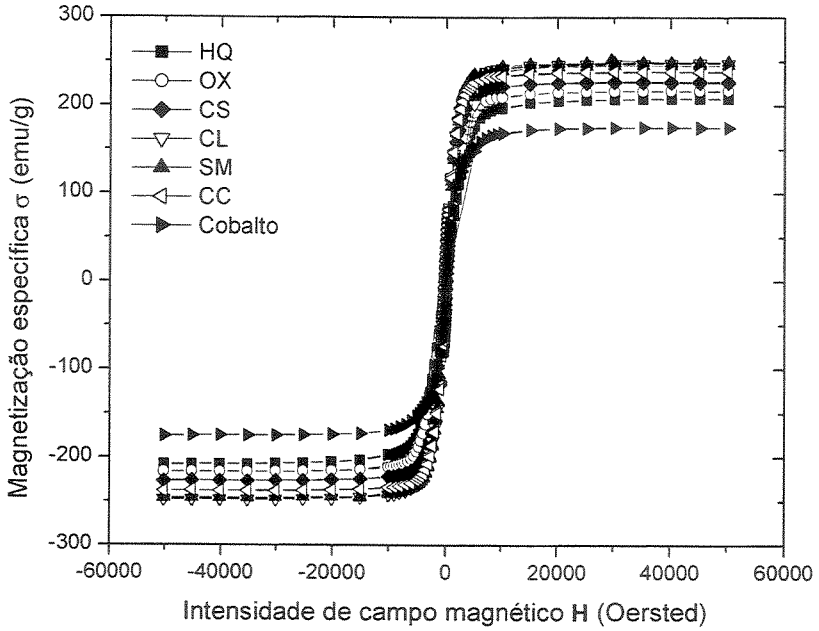


Figura 17: Magnetização específica σ dos pós de ferro e de cobalto, em função da intensidade de campo magnético aplicado H, em escala linear, em unidades c.g.s.

Podemos observar na figura 17:

a) todas as curvas passam praticamente pela origem. A remanência (ou magnetização residual para **H** = 0 Oe) dos pós de ferro carbonilo ficou na faixa de 0,6 – 1,4 emu/g. Para o pó de cobalto, a remanência foi cerca de 18 emu/g. A coercividade (campo de polaridade contrária necessário para desmagnetizar a amostra) dos pós de ferro carbonilo estava abaixo de 10 Oe, já a de pó de cobalto, foi cerca de 65 Oe. Portanto, quanto a remanência e coercividade, os pós de ferro carbonilo mostraram-se superiores ao pó de cobalto, para serem aplicados em SMR.

b) a magnetização de saturação M_s (o valor assintótico de M) dos pós cresce na seguinte ordem: Cobalto << HQ < OX < CS < CC < CL ≈ SM.;

c) acima de 10 kOe, praticamente todas as amostras já atingiram a saturação magnética;

d) em concordância com a literatura, o pó de cobalto mostrou magnetização de saturação inferior (≈ 175 emu/g) à dos pós de ferro (todos entre 208 e 249 emu/g).

Observa-se na figura 18 que os pós de ferro mostram pouca histerese com relação ao pó de cobalto. A histerese do pó de cobalto na região abaixo de 1000 Oe fica evidente na figura 19, que é apenas uma ampliação da figura 18, na região de campo entre – 600 Oe e + 600 Oe.

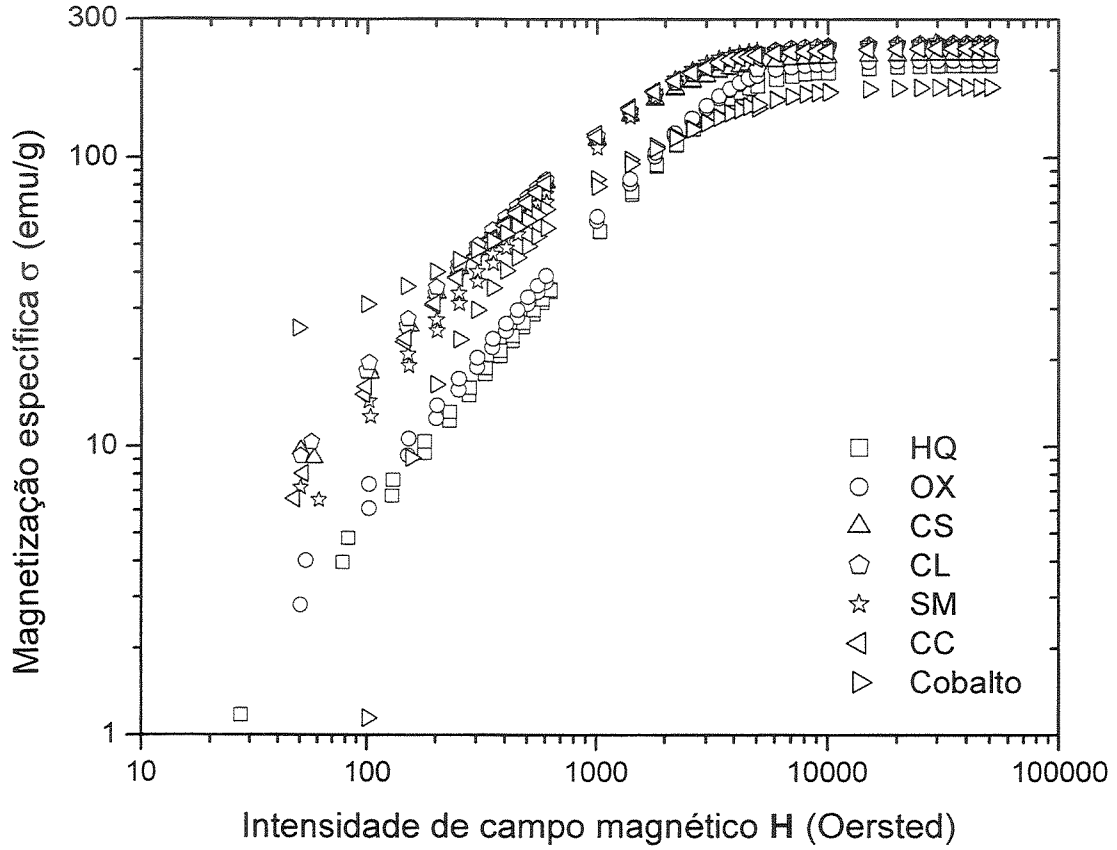


Figura 18: Magnetização específica σ dos pós de ferro e cobalto, em função da intensidade de campo magnético aplicado H, em escala logarítmica.

Na figura 19, vê-se que além do pó de cobalto, o pó de ferro SM também apresenta uma pequena histerese, bem menor que a de cobalto, porém maior que a dos outros pós de ferro. Histerese é uma característica indesejável em suspensões MR. Percebe-se também que os dados para os pós CC, CL e CS praticamente se superpõem.

Para melhor avaliar o comportamento magnético dos pós quanto às medidas com o reômetro, que ficaram limitadas ao campo máximo de 300 Oe, ampliamos a região da figura 18 entre 100 e 3000 Oe, como se vê na figura 20.

BIBLIOTECA CENTRAL
DESENVOLVIMENTO
COLEÇÃO

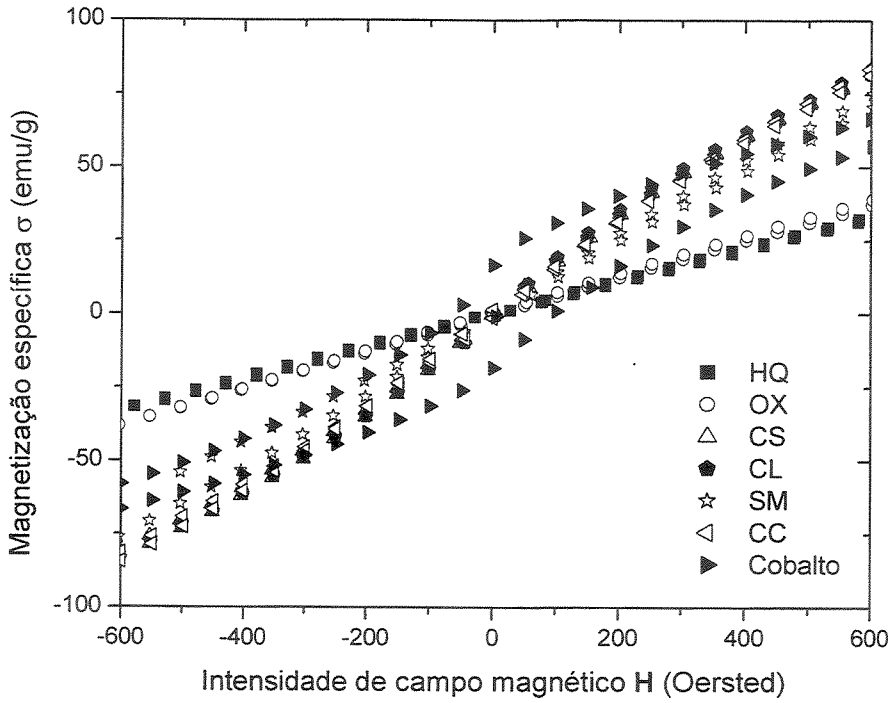


Figura 19: Magnetização específica σ dos pós de ferro e cobalto, em função da intensidade de campo magnético aplicado H, ampliada na região entre – 600 Oe e + 600 Oe.

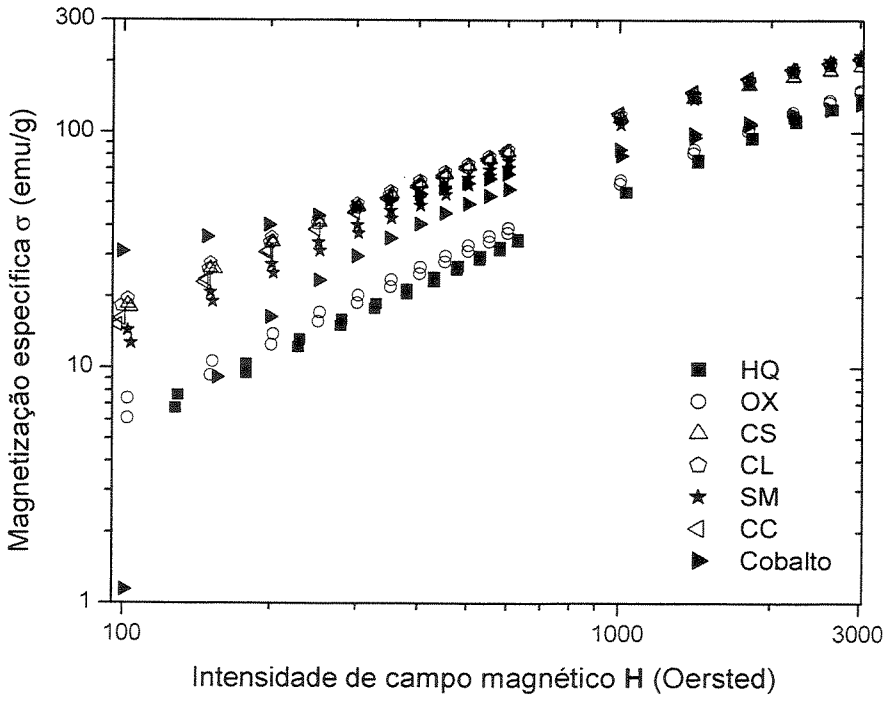


Figura 20: Magnetização M dos pós de ferro e cobalto, em função da intensidade de campo magnético aplicado H, em escala logarítmica, ampliada entre 100 e 3000 Oe.

Pode-se observar na figura 20 que entre 200 e 1800 Oe, o pó de cobalto apresenta magnetização superior ao dos pós HQ e OX, mecanicamente duros. Abaixo de 250 Oe, após a saturação e com campo decrescente, a magnetização do pó de cobalto é maior que a de todos os outros pós: CC, CL, CS, SM (mecanicamente moles), e também HQ e OX (duros).

A figura 21 mostra os dados de magnetização na região acima de 1000 Oe, comumente descrita como ideal no emprego de suspensões MR em dispositivos mecânicos. Embora esta região não tenha sido avaliada com replicatas nos ensaios com o reômetro, pode ser útil para predizer o desempenho de uma formulação MR baseada nestes pós, em campos mais altos. Também deixa mais evidente a ordem de magnetização dos pós, entre 1000 e 10000 Oe.

Observa-se na figura 21 que os pós CL e SM são bastante semelhantes, quanto a suas curvas de magnetização acima de 1000 Oe, o que pode ser útil, para comparar o efeito de outros parâmetros dos pós (tamanho e distribuição de tamanho de partículas, por exemplo) nas propriedades reológicas das suspensões MR baseados nestes dois pós.

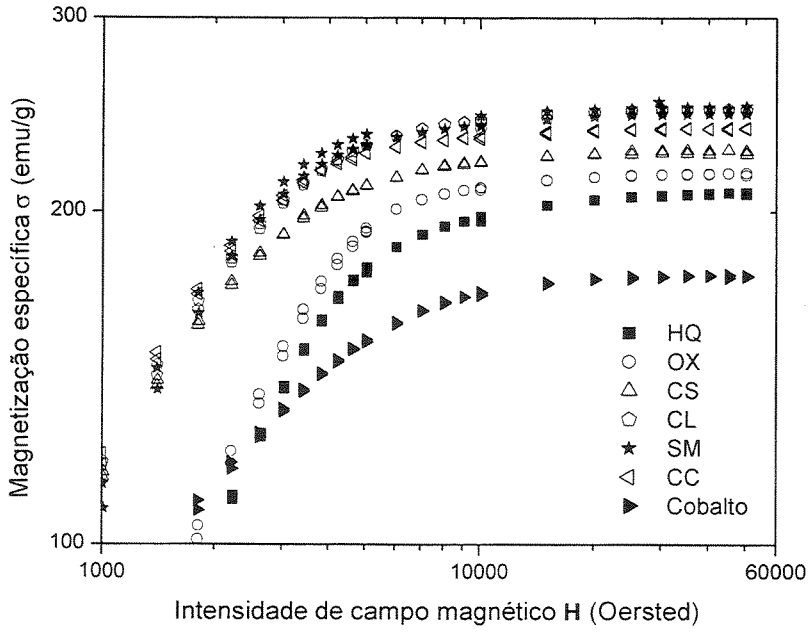


Figura 21: Magnetização M dos pós de ferro e de cobalto, em função da intensidade de campo magnético aplicado H, em escala logarítmica, ampliada entre 1 kOe e 60 kOe.

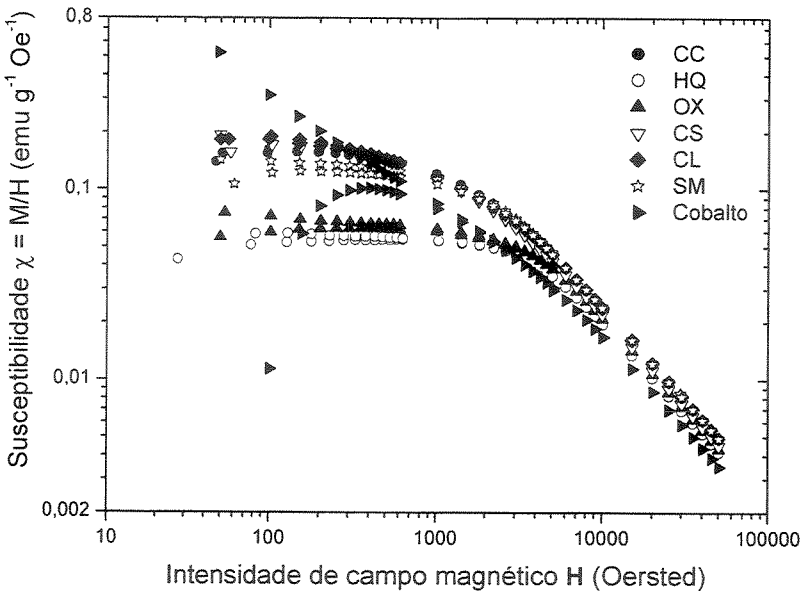


Figura 22: Susceptibilidade magnética χ dos pós de ferro e cobalto, em função da intensidade de campo magnético aplicado H, em escala logarítmica, ampliada entre 10 Oe e 100 kOe.

A literatura relata que a susceptibilidade magnética do pó afeta a tensão de escoamento de um fluido MR, e por isto decidimos avaliar também a susceptibilidade [40]. Podem-se definir diferentes susceptibilidades, como a susceptibilidade inicial, a susceptibilidade máxima, a tangente (dM/dH) de determinada região linear da curva M x H, etc. Para nossos cálculos, consideramos a susceptibilidade ponto a ponto: a razão entre a magnetização M e a intensidade de campo H para cada par (H,M) medido no magnetômetro. A figura 22 mostra a susceptibilidade magnética χ em função da intensidade de campo H.

Da figura 22 podemos notar:

a) A susceptibilidade do pó de cobalto depende da história da amostra. Conclui-se isto pela histerese do pó de cobalto abaixo de 1000 Oe. Os pontos acima de $\chi \approx 0,1$ emu/(g.Oe) correspondem à primeira vez que a amostra passa por valores de H decrescentes (redução do módulo de H, de + 50 kOe a campo zero, após saturação). Os pontos abaixo de $\chi \approx 0,1$ emu/(g.Oe) correspondem à segunda vez que a amostra passa praticamente pelos mesmos valores de H, porém crescentes (aumento do módulo de H, de 0 a + 50 kOe, após ter passado pela saturação a campo contrário H = – 50 kOe).

b) A ordem crescente de susceptibilidade dos pós de ferro difere da de saturação magnética. Para valores de campo abaixo de 1 kOe, a ordem é: HQ < OX << SM < CC ≈ CS ≈ CL. Para campos acima de 1 kOe, a ordem é a mesma da de saturação: HQ < OX < CS < CC ≈ CL ≈ SM.

c) Para os pós de ferro, praticamente não há histerese. Além disto, podemos distinguir 3 regiões de susceptibilidade, com relação à intensidade de campo: um quase platô, para H < 1 kOe, onde a susceptibilidade dos pós "moles" é cerca de 2 vezes a dos pós "duros". Uma região em que persiste a diferença entre pós "duros" e "moles", 1 kOe < H < 5 kOe, mas onde χ começa a diminuir, e a região de H > 5 kOe, em que a susceptibilidade cai rapidamente devido a saturação magnética e a diferença entre pós "duros" (HQ e OX) e "moles" (CC, CL, CS, SM) quase desaparece.

IV.1.1.1 – Determinação da região ideal de campo magnético para uma SMR

Existe um ponto (ou faixa) de intensidade de campo que otimiza o desempenho do material ferromagnético aplicado em um fluido MR e do aço a ser empregado na construção

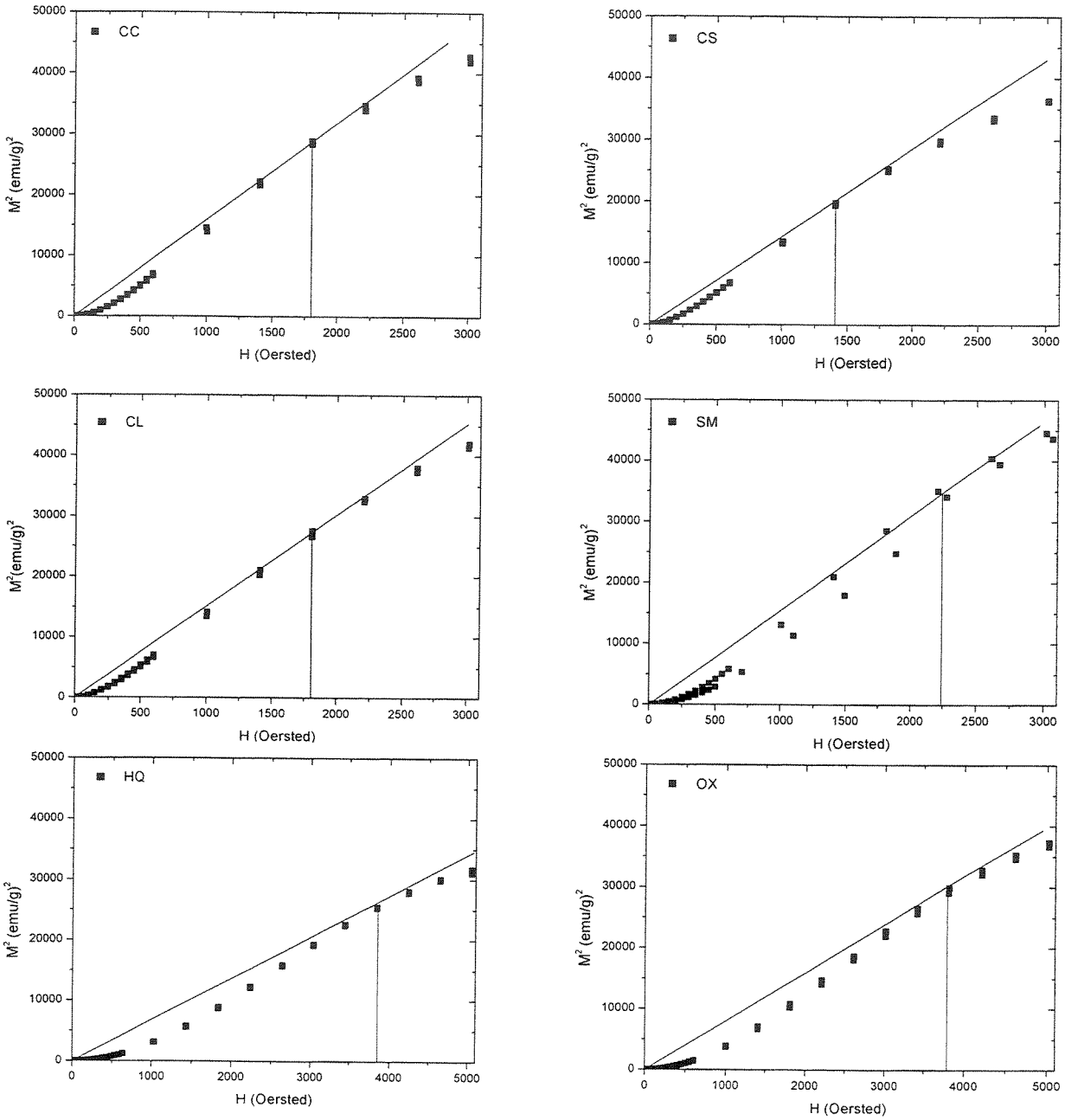


Figura 23: Magnetização ao quadrado dos pós de ferro, em função da intensidade de campo magnético aplicado H, com retas secantes que tangenciam a curva no ponto ideal de operação das SMR. Pós magnéticos "moles": CC, CL, CS e SM. Pós magnéticos "duros": HQ e OX.

da válvula (um eletroímã, no caso) de um dispositivo MR. Com objetivo de determinar esta região para os pós estudados, usamos o procedimento descrito por *Carlson* [41] que é fazer o gráfico de M^2 x H, e traçar uma reta secante de máxima inclinação que tange a curva. A figura 23 mostra as curvas de M^2 x H para os seis pós de ferro.

Na figura 23, vê-se que para os pós CC e CL, o ponto de tangência encontra-se em H ≈ 1800 ± 400 Oe. Já no caso do pó CS, H ≈ 1400 ± 400 Oe. Para o pó SM, H ≈ 2200 ± 400 Oe, devido a maior histerese. Quanto aos pós "duros", HQ e OX, H ≈ 3800 ± 400 Oe. Considerando apenas este gráfico, o pó CS, seguido pelos pós CC e CL, seriam os melhores dentre os 6 avaliados, para formulação de suspensões MR. O pó SM, embora "mole", apresenta histerese e os pós "duros", HQ e OX, são menos eficazes quanto à magnetização e também susceptibilidade.

IV.1.1.2 – Composição química e magnetização de saturação dos pós

A composição química dos pós pode explicar a ordem de magnetização de saturação observada. A tabela XI mostra a composição química (segundo o fabricante) dos 6 diferentes pós de ferro e suas respectivas magnetizações de saturação. Embora o pó OX possua teor pouco menor de ferro que o pó HQ, e ambos sejam mecanicamente duros, este apresentou saturação pouco menor que aquele. Nota-se também que dos pós "moles" (CC, CL, CS e SM), o pó SM possui maior teor de carbono e oxigênio que os demais pós, o que explica sua já citada histerese, evidenciada na figura 19.

Tabela XI: Composição química e saturação magnética dos pós.

Pó	Fe %	C %	N %	O %	Revestimento	M_s (emu/g)
CC	99,6	0,016	< 0,01	0,24	0,1% SiO_2	238
CL	> 99,5	< 0,05	< 0,01	< 0,2	-	247 - 248
CS	99,7	< 0,05	< 0,01	0,2	-	227
HQ	> 97,5	0,79	0,99	0,47	-	208
OX	> 96,4	0,74	1,12	-	5 % Fe_2O_3	217
SM	99,3	0,1	< 0,01	0,6	-	245 - 249

Dos dados contidos nas figuras 21, 22 e da tabela X, conclui-se que pós mecanicamente moles, são *a priori*, a primeira escolha dentre os pós de ferro derivados de $Fe(CO)_5$ para aplicação em suspensões MR, considerando somente a magnetização. Todavia, outras propriedades, como abrasividade e estabilidade contra agregação e/ou sedimentação, podem ser mais importantes para determinadas aplicações de suspensões MR Na verdade, SMR de pós "duros", se perdem quanto à magnetização, são mais duráveis que SMR de pós "moles", quando usadas em amortecedores, como demonstrado no estudo de *Iyengar* e *Foister* [42].

IV.1.2 – Determinação de tamanho e distribuição de tamanhos das partículas

A literatura sobre magneto-reologia relata que SMR com pós monodispersos (ou com menor polidispersidade) são melhores para se obter um efeito MR maior [39]. Por outro lado, patentes norte-americanas demonstraram que a mistura de pós de ferro carbonilo com diferentes tamanhos [43] ou destes com pós de ferro atomizados podem aumentar o efeito MR [44]. Em função disto, decidimos medir o tamanho e distribuição de tamanhos de partículas dos pós utilizados. Os pós de ferro e de cobalto foram caracterizados, quanto a sua distribuição de tamanho de partículas, pela técnica de espalhamento de luz. As figuras 24, 25 e 26 mostram os histogramas e as curvas de freqüência cumulativa para as distribuições em volume dos pós de ferro.

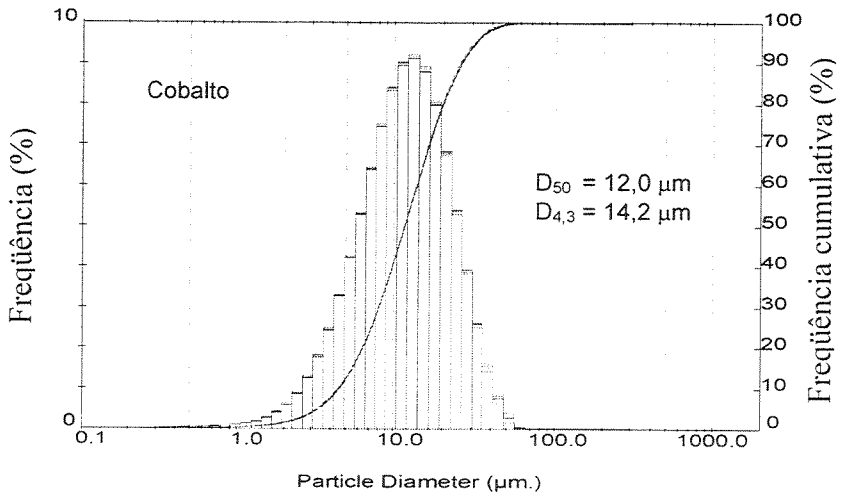


Figura 24: Histogramas e freqüências cumulativas (baseadas no momento de volume) da distribuição de tamanhos das partículas de pó de cobalto. Quintuplicata de medida para cada pó.

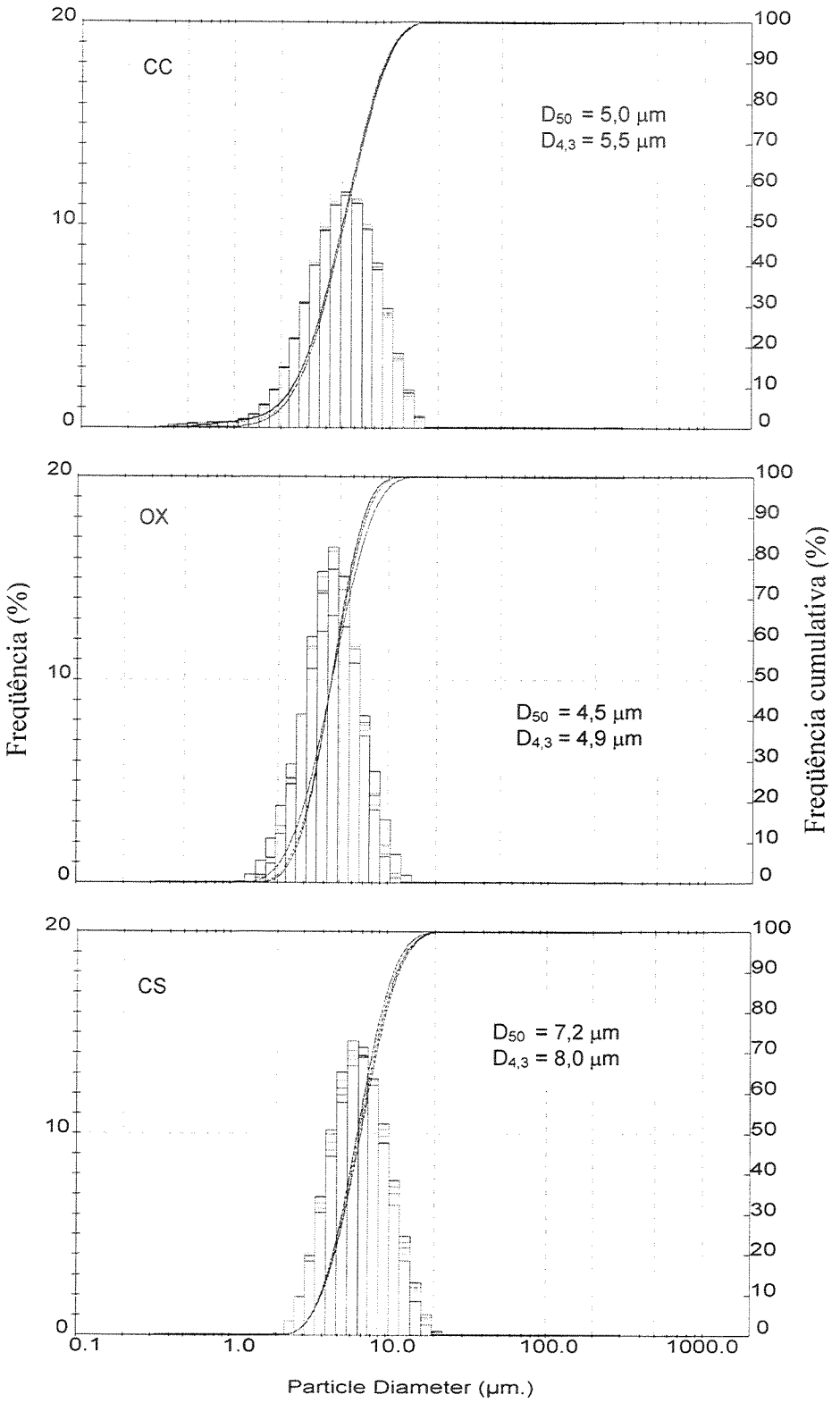


Figura 25: Histogramas e freqüências cumulativas (baseadas no momento de volume) da distribuição de tamanhos das partículas dos pós de ferro 'CC', 'OX' e 'CS'. Quintuplicata de medida para cada pó.

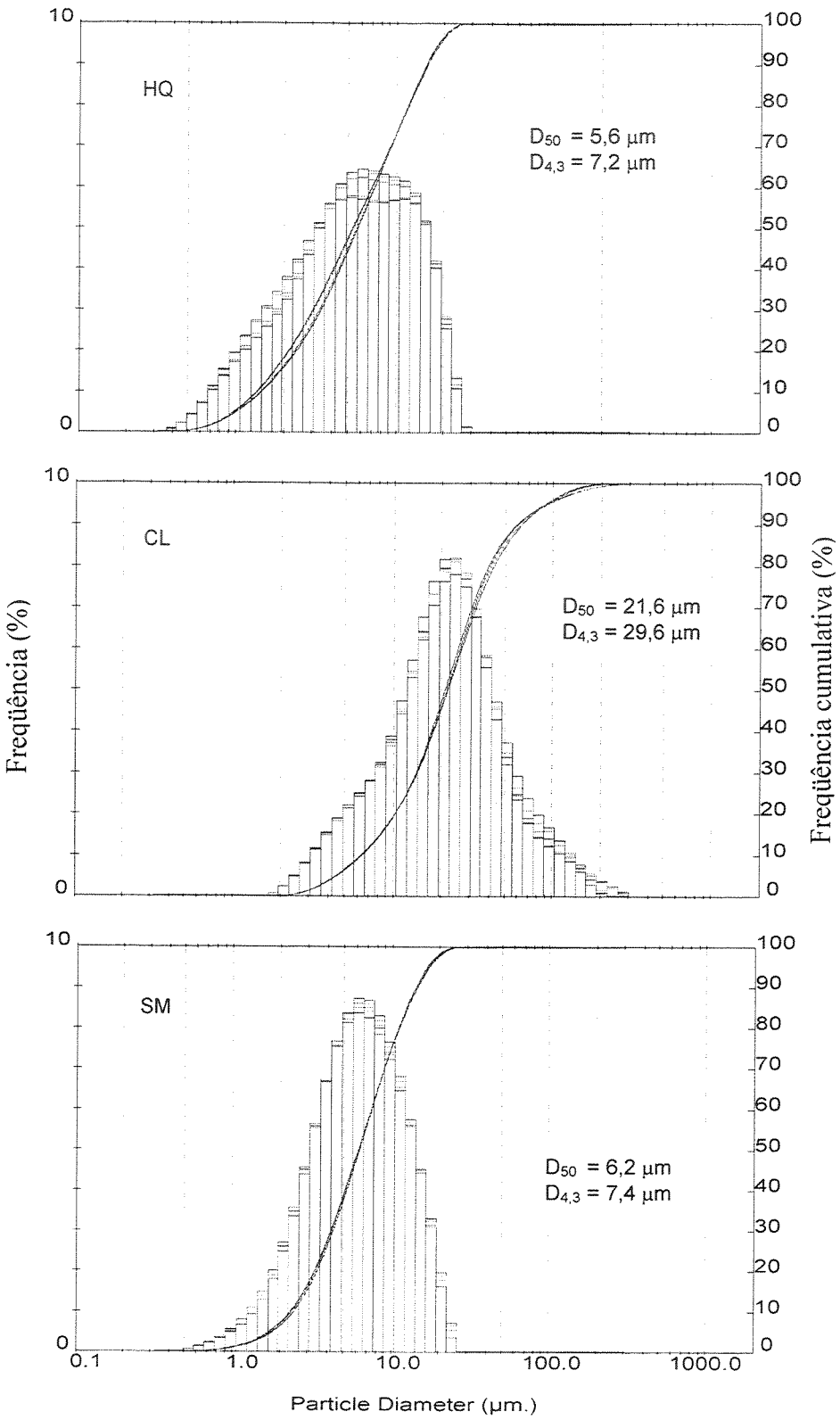


Figura 26: Histogramas e freqüências cumulativas (baseadas no momento de volume) da distribuição de tamanhos das partículas dos pós de ferro 'HQ', 'CL' e 'SM'. Quintuplicata de medida para cada pó.

Na figura 24, vê-se que a moda do pó de cobalto está entre 10 e 20 micrometros, e que a faixa entre 1 e 50 micrometros descreve o tamanho de mais de 95% das partículas deste pó.

Podemos notar nas figuras 25 e 26 que, com exceção dos pós HQ e CL, o perfil das distribuições é semelhante, e que a faixa de 1 a 25 micrometros descreve o tamanho da maioria das partículas dos pós CC, OX, CS e SM. Pelas distribuições em volume, o pó 'CL' é o mais polidisperso, além de apresentar partículas maiores.

A tabela XII mostra os valores da mediana, moda e D[4,3] (diâmetro da média ponderada em volume = $\Sigma d^4/\Sigma d^3$, sendo 'd' o diâmetro das partículas)[8]; para as distribuições com base no volume das partículas, calculado pelo software de análise do equipamento.

Tabela XII: Mediana, moda e diâmetro da média ponderada em volume (D[4,3]) dos pós. Distribuições baseadas na média ponderada no volume.

Pó	**D_{50} ou Mediana (μm)**	**Moda (μm)**	**D[4,3] (μm)**
CC	5,05	5,38	5,64
CL	21,59	23,89	29,59
CS	7,22	7,19	8,06
HQ	5,63	5,99	7,21
SM	6,15	6,28	7,39
OX	4,46	4,58	4,85
Co	12,05	12,75	14,20

A figura 27 reúne num mesmo gráfico as curvas de ajuste de um histograma de distribuição ponderada em volume de cada pó, para comparação, e a figura 28, as curvas de ajuste dos histogramas das distribuições em número, dos pós.

[8] The derived diameters are defined: $D[m, n] = \left[\frac{\sum V_i d_i^{m-3}}{\sum V_i d_i^{n-3}}\right]^{\frac{1}{m-n}}$ where V_i is the relative volume in class i with mean class diameter of d_i. m and n are integer values which describe the type of derived diameter. Some well known examples are: D[4,3] the volume weighted mean diameter; D[3,2] the surface weighted mean diameter (or Sauter diameter) and D[1,0] the arithmetic mean diameter. British Standard BS2955: 1993.

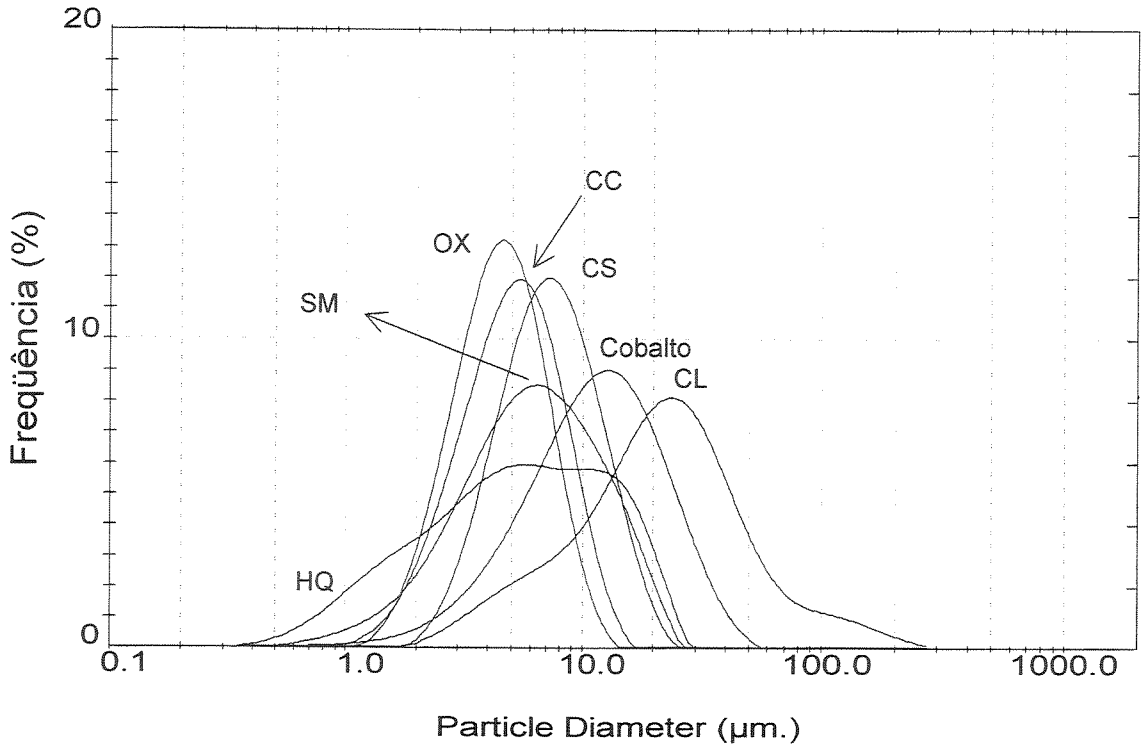


Figura 27: Distribuições de tamanho (ponderada no volume) dos pós de ferro e de cobalto.

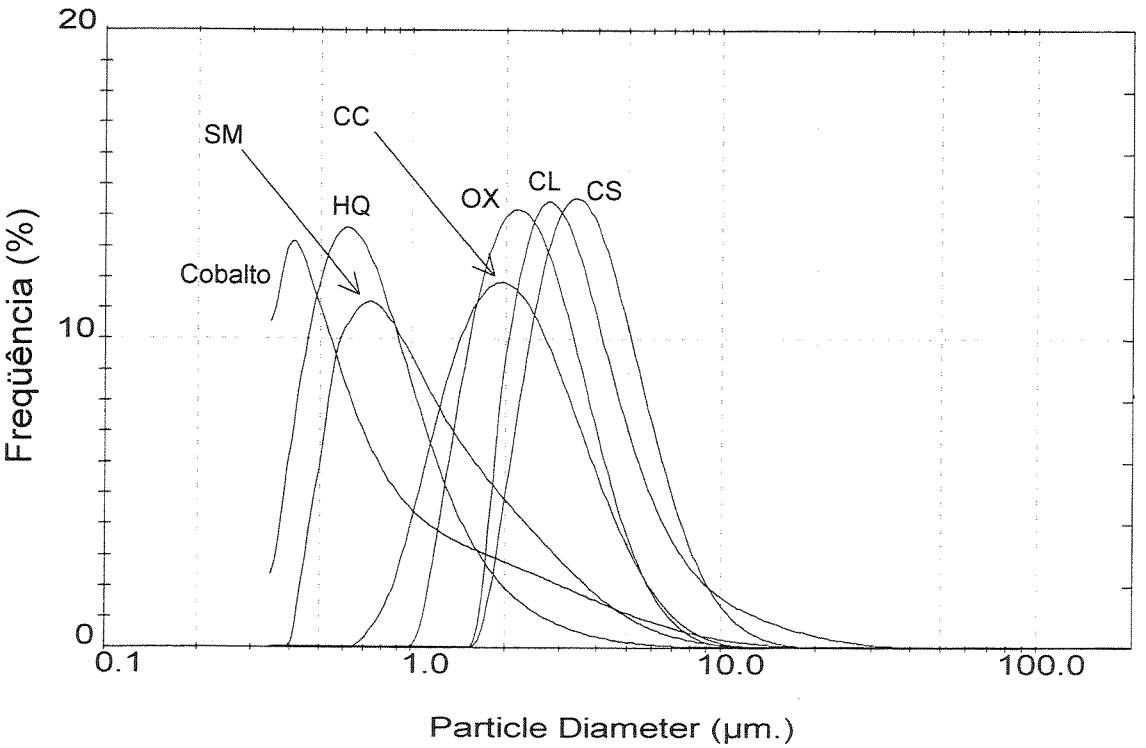


Figura 28: Distribuições de tamanho (em número) dos pós de ferro e cobalto.

Nas figuras 27 e 28, vê-se que o perfil das distribuições em volume difere consideravelmente do perfil das distribuições em número.

A tabela XIII mostra os valores de D[1,0], da mediana e da moda dos pós, para as distribuições em número, de acordo com a análise sugerida pelo equipamento. A mediana e a moda se alteram com o perfil das distribuições, mas o valor de D[4,3], devido a sua definição matemática, é um valor constante, que independe do tipo de distribuição que se adota para representar os dados. Nesta tabela, considerando-se apenas a mediana e/ou a moda, o pó de cobalto é o que possui partículas menores.

Tabela XIII: Distribuição em número ou distribuição baseada na média aritmética (D[1,0]); mediana e moda das distribuições de tamanho ponderadas em número dos pós de ferro e cobalto.

Pó	**D[1,0] (μm)**	**Mediana (μm)**	**Moda (μm)**
CC	2,49	2,11	1,93
CL	4,28	3,29	2,74
CS	4,20	3,70	3,39
HQ	0,90	0,70	0,60
SM	1,41	1,00	0,73
OX	2,69	2,38	2,18
Cobalto	1,54	0,76	0,60

Para comparação, reproduzimos na tabela XIV, os valores da mediana, moda e D[4,3] de nossas análises (tabela XII), com os valores reportados pela BASF para os pós de ferro, de distribuição em volume. As duas análises foram efetuadas com equipamentos do tipo "LALLS" (ver glossário): utilizamos um aparelho da marca Malvern, modelo Mastersizer Micro, enquanto a BASF utiliza um da marca MicroTrac, modelo X100.

Tabela XIV: Percentuais acumulados (D_{10}, D_{50} e D_{90}) medidos para os pós de ferro em dois equipamentos diferentes de espalhamento laser de baixo ângulo.

Pó	D_{10} (μm)		D_{50} ou Mediana (μm)		D_{90} (μm)	
	Malvern Mastersizer	Microtrac X100	Malvern Mastersizer	Microtrac X100	Malvern Mastersizer	Microtrac X100
CC	2,39	2,45	5,01	5,07	9,34	9,34
CL	6,30	4,40	21,49	9,81	59,46	26,46
CS	3,83	3,04	7,22	6,63	13,51	18,50
HQ	1,36	0,80	5,39	1,34	15,85	2,10
OX	2,44	1,47	4,46	3,82	7,80	7,40
SM	2,35	1,08	6,19	1,97	14,34	4,16

Nota-se uma melhor concordância entre os valores para o pó CC, seguido por uma razoável concordância para os pós CS e OX. Para os demais pós, a discrepância é acentuada. Isto é inesperado, pois a mesma técnica foi utilizada para medir a distribuição de tamanhos das partículas: no caso, espalhamento por laser a baixo ângulo. Apenas os instrumentos usados são de fabricantes diferentes. Possíveis explicações para tais discrepâncias:

a) os dois aparelhos dispersam os pós no meio líquido, por ultra-som e bombeamento com recirculação, mas foi observado visualmente que o pó HQ apresentava aglomerados grandes (da ordem de milímetros) antes de ser adicionado ao meio dispersante (água, em ambas análises).

b) embora a técnica (LALLS) dos dois aparelhos seja a mesma, "existe considerável diferença entre instrumentos, tanto em hardware quanto em software, de modo que há uma falta de concordância entre dados gerados por diferentes instrumentos" [37].

c) se houve formação de agregados de partículas que o ultra-som não foi capaz de quebrar, isto explicaria porque os pós CL e HQ apresentaram resultados maiores em nossa análise. O pó CC possui revestimento de sílica, o que pode tornar sua superfície menos sujeita à formação de agregados.

IV.2 – Caracterização do gel base utilizado no preparo das SMR.

Exceto quando mencionado, todas as SMR foram preparadas com o mesmo gel base, cuja formulação encontra-se descrita na parte experimental. Assim, o gel base sem adição dos pós de ferro ou de cobalto, pode ser considerado como um 'controle', embora não apresente nenhum efeito MR. Por esta razão, decidimos caracterizar o gel quanto a seu espectro de infravermelho e as propriedades reológicas de tensão de escoamento e viscosidade.

IV.2.1 – Espectroscopia no infravermelho

A composição do gel usado em nossas SMR foi baseada no gel e no sobrenadante de um das suspensões MR da LORD Corporation, USA. Os espectros de infravermelho de Nujol, do óleo Texaco C1, do sobrenadante e do gel do fluido MR Lord MRF-132LD são mostrados na figura 29.

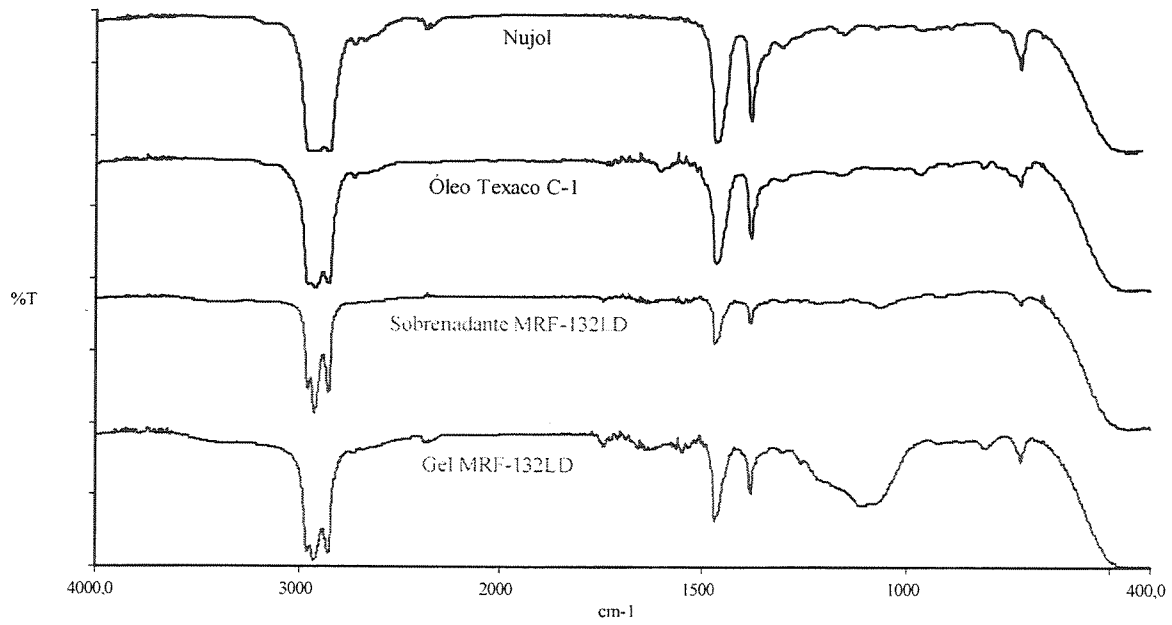


Figura 29: Espectros de infravermelho (filme, janela de KBr) de: Nujol; Óleo Texaco C-1; Sobrenadante e do Gel do fluido magneto-reológico MRF-132LD da Lord Corporation.

Na figura 29, vê-se que o óleo Texaco C1 pode ser considerado um óleo de hidrocarboneto, muito semelhante ao Nujol. Além disto, o sobrenadante do fluido MRF-

132LD da Lord também deve ser um hidrocarboneto. Já o gel do mesmo fluido mostra uma banda por volta de 1100 cm^{-1}, o que sugere a presença de algum tipo de sílica como aditivo.

IV.2.2 – Tensão de escoamento e curvas de viscosidade

Para determinar o valor da tensão de escoamento do gel base mede-se a deformação e a viscosidade através de uma rampa de tensão de cisalhamento. A figura 30 mostra os pontos obtidos neste experimento sob campo magnético residual (abaixo de 10 Oe, o qual não tem nenhum efeito detectável no reômetro).

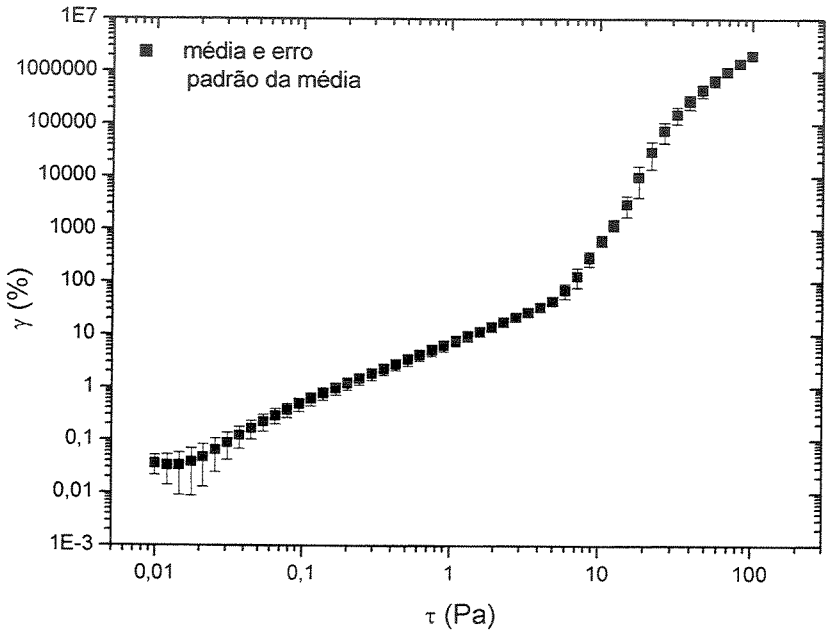


Figura 30: Deformação (γ) em função da tensão de cisalhamento (τ) para o gel base usado no preparo das suspensões MR, sem campo aplicado. Média de quintuplicata de medida (n=5) para uma mesma amostra. As barras de erro correspondem à estimativa do erro padrão da média (SEM), onde:

$$SEM = \frac{SD}{\sqrt{n}},\ SD = \sqrt{Var},\ Var = \frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}\left(X_i - \overline{X}\right)^2$$

Na figura 30, vê-se que a deformação aumenta monotonicamente até uma tensão de cisalhamento de cerca de 5 Pa. Por volta deste valor, ocorre uma inflexão e a deformação passa a aumentar de forma mais acentuada. A abscissa desta primeira inflexão foi considerada

como a tensão de escoamento. Nesta figura, portanto, a tensão de escoamento do gel (sem pó de ferro) encontra-se entre 5 e 9 Pa.

Já na figura 31, vê-se que a viscosidade cai uma ordem de grandeza entre 5 e 9 Pa. Isto significa que nesta faixa de tensão cisalhante, a amostra escoou. Estes gráficos de deformação (como o da figura 30) e de viscosidade em função da tensão de cisalhamento (figura 31) foram usados para determinar o ponto (ou faixa) de tensão de escoamento. Os gráficos de deformação x tensão e de viscosidade x tensão se complementam, pois nem sempre é nítida a inflexão devida à tensão de escoamento no gráfico de deformação.

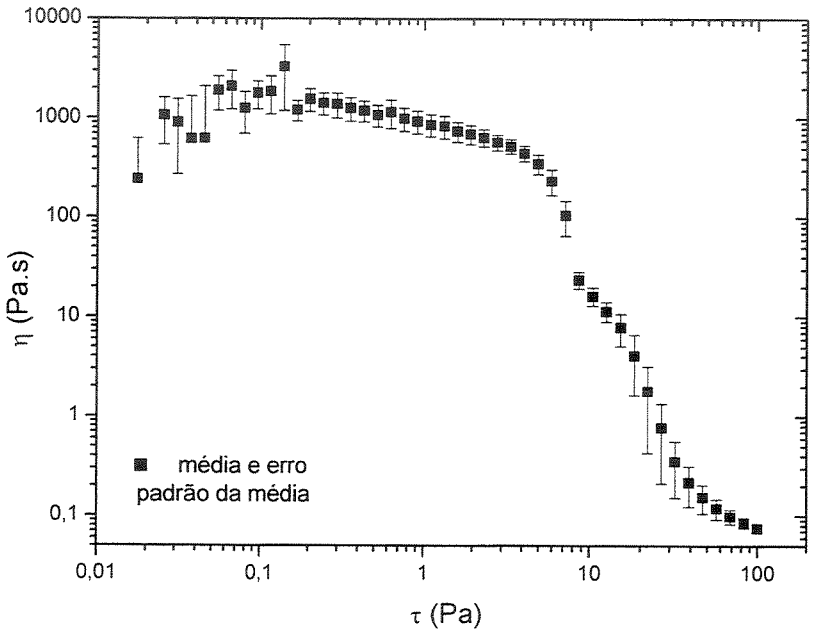


Figura 31: Viscosidade (η) em função da tensão de cisalhamento (τ) para o gel base usado no preparo das suspensões MR, sem campo aplicado. Média de quintuplicata de medida para uma mesma amostra. As barras de erro correspondem à estimativa do erro padrão da média (SEM).

Para confirmar que o gel (nosso 'controle') não era afetado pelo campo magnético, o mesmo experimento foi repetido em sala climatizada a 25°C, porém sob campos magnéticos de 100, 200 e 264 Oe. Os resultados são mostrados nas figuras 32 e 33.

Pode-se observar na figura 32, que o campo magnético não tem qualquer efeito sobre o gel. A diferença nos pontos na região de tensão de cisalhamento $0,01 < \tau < 1$ Pa é atribuída ao

envelhecimento do gel, ou história da amostra. Se o gel fosse afetado pela presença ou intensidade do campo magnético o valor da tensão de escoamento não ficaria inalterado. Como se observa nesta figura, a tensão de escoamento para as três intensidades de campo avaliadas, permaneceu entre 1 a 10 Pa, com um ligeiro decréscimo em 264 Oe. Provavelmente, isto se deve à ruptura da estrutura tixotrópica do gel.

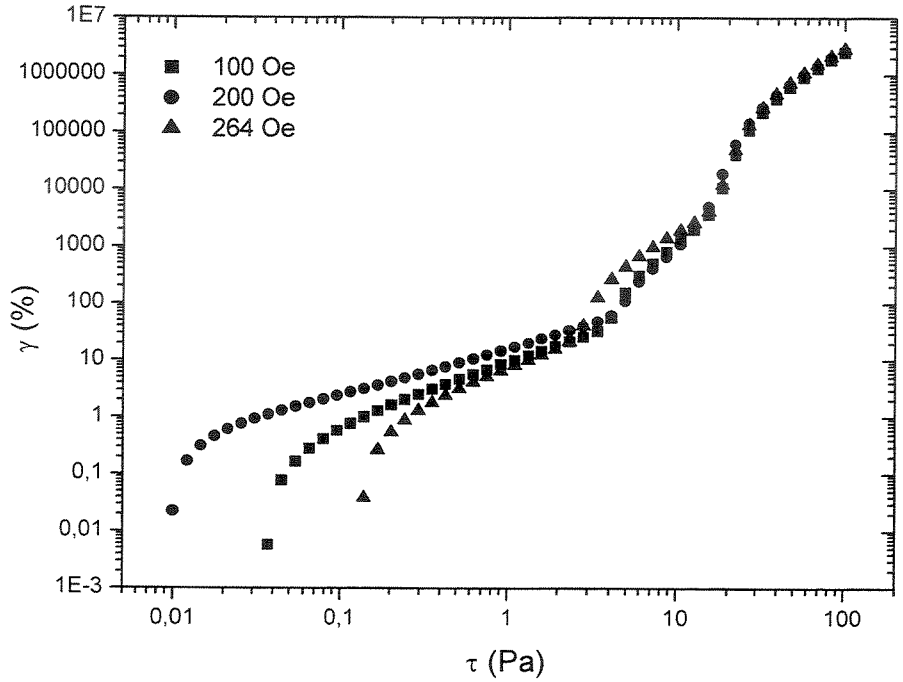


Figura 32: Deformação (γ) em função da tensão de cisalhamento (τ) para o gel base sob campos de 100, 200 e 264 Oe.

A figura 33 mostra as curvas de viscosidade (viscosidade em função da taxa de cisalhamento) de uma amostra do gel base hidrofóbico. Iniciando com gel sob campo magnético residual, foram replicadas 4 medidas. Na quinta corrida, aplicou-se um campo de H = 100 Oe, na sexta corrida, H = 200 Oe, na sétima, H = 264 Oe, e na oitava e última, sem aplicação de campo, novamente. Optou-se por apresentar os pontos de cada medida ao invés da média e barra de erro, para evidenciar que a viscosidade do gel, sem a presença do pó de ferro, não é afetada pelo campo magnético.

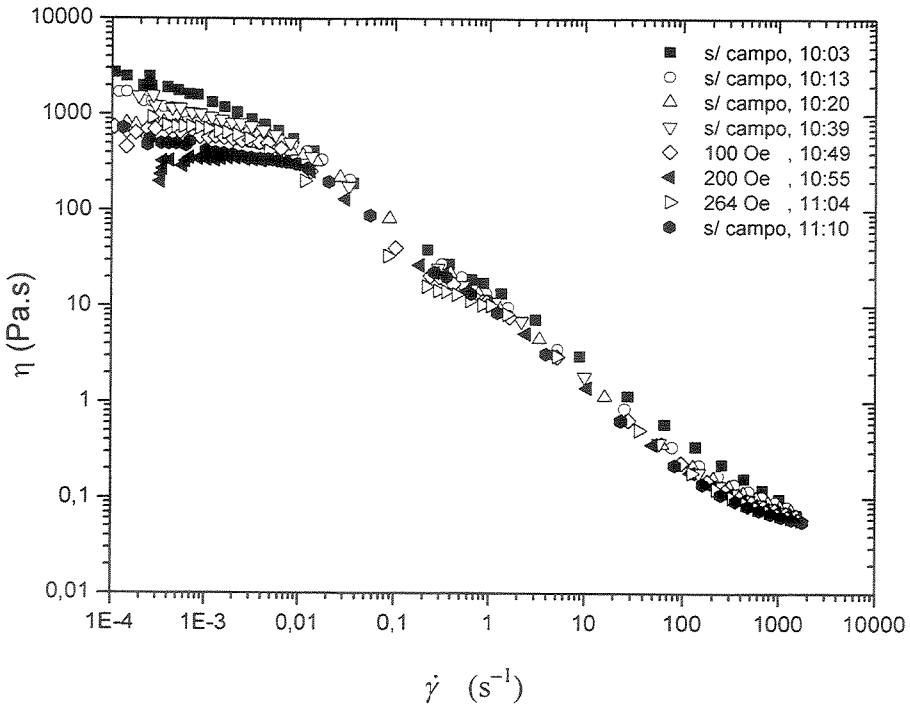


Figura 33: Curvas de viscosidade (viscosidade η em função da taxa de cisalhamento dγ/dt) de uma amostra do gel base de sílica hidrofóbica, sem campo aplicado e sob campos de 100, 200 e 264 Oe. Os valores na legenda, após o valor do campo, correspondem à hora da medida. Exemplo: a primeira medida foi tomada às 10:03 para esta amostra. A segunda medida foi tomada às 10:13, após 10 minutos da primeira medida, e assim por diante.

IV.3 – Caracterização reológica das SMR com a segunda cela "*home made*".

IV.3.1 – Tensão de escoamento

A tensão de escoamento (τ_0) é determinada da seguinte maneira: uma rampa logarítmica crescente de tensão, pré-programada, é aplicada à amostra e mede-se a deformação angular. A viscosidade é registrada automática e simultaneamente. Quando se faz o gráfico da deformação em função da tensão de cisalhamento, uma inflexão na curva de deformação e uma queda acentuada de viscosidade foi considerada como o ponto correspondente à tensão de escoamento.

A figura 34 reúne, num mesmo gráfico, as curvas de deformação e de viscosidade em função da tensão de cisalhamento para uma determinada SMR, apenas para exemplificar como se determina o valor da tensão de escoamento. O software que gerencia o reômetro Physica MCR-300 oferece uma estimativa do valor da tensão de escoamento, através de regressão linear e polinomial.

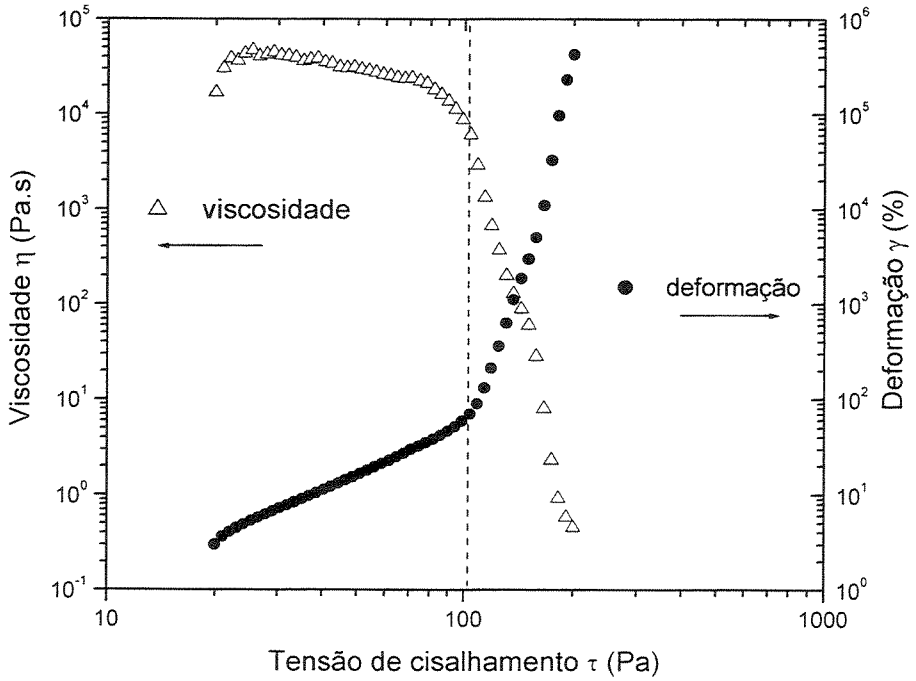


Figura 34: Curvas de viscosidade (η, Pa.s) e de deformação (γ, %) em função da tensão de cisalhamento (τ, Pa) para a SMR CL_C sob campo magnético **H** = 200 Oe. O software do reômetro sugere 101,82 Pa como o valor para a tensão de escoamento τ_0 , indicada na figura pela reta tracejada. Notar que a tensão de escoamento coincide com o valor da abscissa na inflexão da curva de deformação x tensão, e com uma queda acentuada na viscosidade do material. Placas paralelas Ø = 50 mm; distância entre placas = 1 mm.

Nem sempre, porém, a inflexão na curva de deformação é tão acentuada e nítida. Às vezes, a inflexão é tão suave que torna difícil decidir se existe um ponto de escoamento e qual o valor deste. A curva de viscosidade pode auxiliar nesta decisão. Por esta razão, optamos por apresentar em gráficos separados, porém vizinhos, as curvas de deformação e de viscosidade em função da tensão de cisalhamento. As figuras de 35a a 41a mostram as curvas de deformação em função da tensão; e as figuras de 35b a 41b, as curvas de viscosidade em função da tensão para triplicatas das SMR, sem campo e sob campos magnéticos de 100, 200 e 300 Oersted.

Comparação das curvas de deformação e de viscosidade em função da tensão de cisalhamento

Além da diferença evidente no valor medido da tensão de escoamento das SMR, observamos diferenças não tão evidentes entre as curvas, que comentamos a seguir.

Para as figuras 35 – 37 e 39, no caso do campo desligado (~ 0 Oe) nota-se duas inflexões, a primeira por volta de 10 Pa, que corresponde à tensão de escoamento, e uma segunda inflexão por volta de 50 Pa, que é comumente atribuída ao início da região de fluxo pseudoplástico (ou *shear thinning*). O mesmo se nota na curva de 100 Oe, com a tensão de escoamento a cerca de 30 Pa, e o início da região pseudoplástica por volta de 90 Pa. Já a 200 e 300 Oe, a segunda inflexão (região pseudoplástica), quase não é (ou não é) visualizada devido à faixa de tensão programada.

Quando se comparam as figuras de 35a a 40a, vê-se que todas, com exceção da figura 38 (SMR de pó HQ) apresentam uma primeira inflexão por volta de 10 Pa, sem campo magnético aplicado. A queda de viscosidade associada na ausência de campo (figuras de 35b a 40b), é cerca de 1 a 2 ordens de grandeza para as SMR de pó de ferro, ou cerca de 3 ordens para a SMR de pó de cobalto (figura 41b). A SMR do pó OX (figuras 39a e 39b), foi a que apresentou menor tensão de escoamento ($\tau_0 \approx 3$ Pa) dentre todas SMR. Isto confirma nossa observação pelo sentido do tato ("finger viscometer"), que esta era a SMR menos viscosa. Isto sugere alguma interação específica entre o pó de ferro OX e o gel base. Deve-se lembrar que as partículas deste pó possuem a superfície modificada com óxido de ferro III. Além disto, vê-se nas figuras 36b, 37b e 39b, um platô de viscosidade ao redor do valor de tensão 10 Pa. Isto

é comumente observado em curvas reológicas de polímeros fundidos carregados, e atribui-se tal platô a quebra dos agregados devido ao cisalhamento. Também por sensação tátil, foi observado durante a preparação das SMR, que a suspensão contendo pó de cobalto era a mais viscosa de todas, sem campo aplicado. Isto é confirmado na figura 41b, que mostra para as curvas de viscosidade em função da tensão de cisalhamento sem campo, uma viscosidade de cerca de 10^5 Pa.s, entre 1 e 10 Pa. No caso das demais SMR de pó de ferro, nesta mesma região de tensão (1 a 10 Pa), e também sem campo, a viscosidade variou entre $10^3 - 10^4$ Pa.s.

Quanto à tensão de escoamento sob campo magnético aplicado **H** = 100 Oe, esta aumenta relativamente pouco, para as SMR dos pós CC, CL, CS, SM e de pó de cobalto. Para a SMR de pó HQ, a inflexão devida ao escoamento fica mais evidente, comparada à ausência de campo. Já para a SMR do pó OX, o aumento na tensão de escoamento é de quase uma ordem de grandeza. Quanto a queda na viscosidade associada ao escoamento, permanece em média, cerca de duas ordens de grandeza.

Ainda quanto à tensão de escoamento, sob campo magnético aplicado **H** = 200 Oe e depois para **H** = 300 Oe, a inflexão na curva de deformação e a queda na curva de viscosidade associada ao valor de tensão de escoamento fica mais nítida. Para as SMR dos pós CC, CL e CS, a queda é cerca de três ordens de grandeza, numa faixa de tensão relativamente estreita, comparada a da SMR HQ, que cai até cinco ordens, mas numa faixa de tensão entre 40 e 100 Pa. Para as SMR dos pós OX e SM, a queda de viscosidade foi menor, cerca de duas ordens, mas também numa faixa de tensão estreita. Sob o campo **H** = 300 Oe, as inflexões foram mais evidentes para todas as SMR. A SMR de pó CL mostrou uma queda na viscosidade de até seis ordens de grandeza, numa faixa entre 200 e 300 Pa. Nesta mesma faixa de tensão, as SMR dos pós CC e CS, mostraram queda de quatro a cinco ordens. A SMR HQ mostrou queda de ~ quatro ordens, mas na faixa de 100 a 200 Pa. Para SMR OX, a queda foi duas a três ordens, numa faixa estreita entre 80 e 100 Pa. Para SMR SM, a viscosidade caiu ~ duas ordens de grandeza, entre 100 e 150 Pa. Para SMR de pó de cobalto, a viscosidade caiu de duas a três ordens, entre cerca de 90 – 120 Pa.

Podemos resumir as observações anteriores desta forma:

a) para as SMR de pó de ferro, quanto maior a intensidade do campo aplicado, se torna mais nítida a inflexão da curva de deformação x tensão cisalhante e, portanto, a tensão de escoamento.

b) para a SMR de pó de cobalto, algum outro fator ou interação está envolvido, pois mesmo na ausência de campo, é muito evidente a tensão de escoamento.

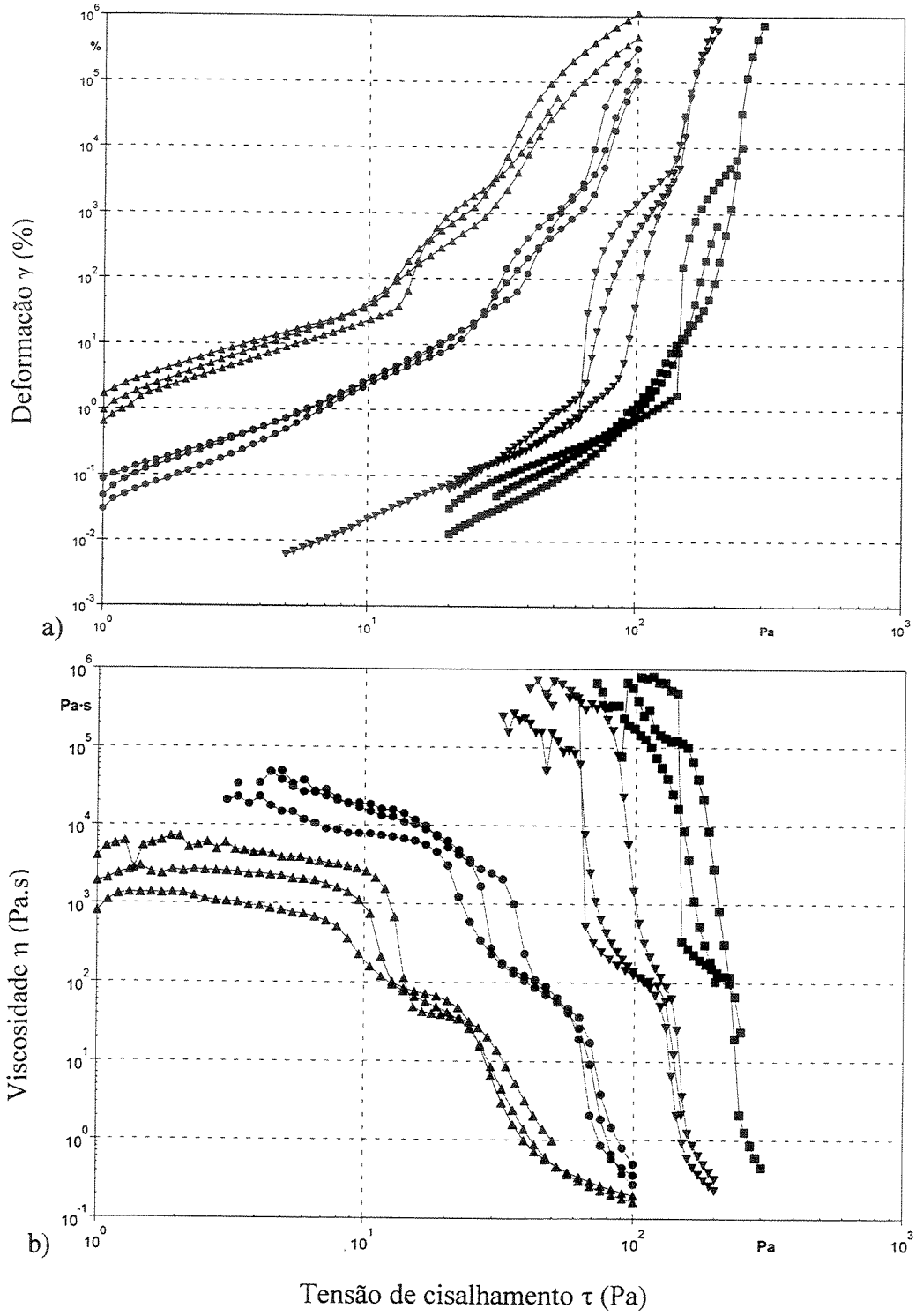


Figura 35: Resultados da SMR baseada no pó de ferro CC a 66% m/m no gel base hidrofóbico. a) Deformação (γ) em função da tensão de cisalhamento (τ) e b) Viscosidade (η) em função da tensão de cisalhamento (τ), Triplicatas de amostra e de medida. ▲: sem campo; ●: H = 100 Oe; ▼: H = 200 Oe; ■: H = 300 Oe. Experimento realizado em sala climatizada a 25°C.

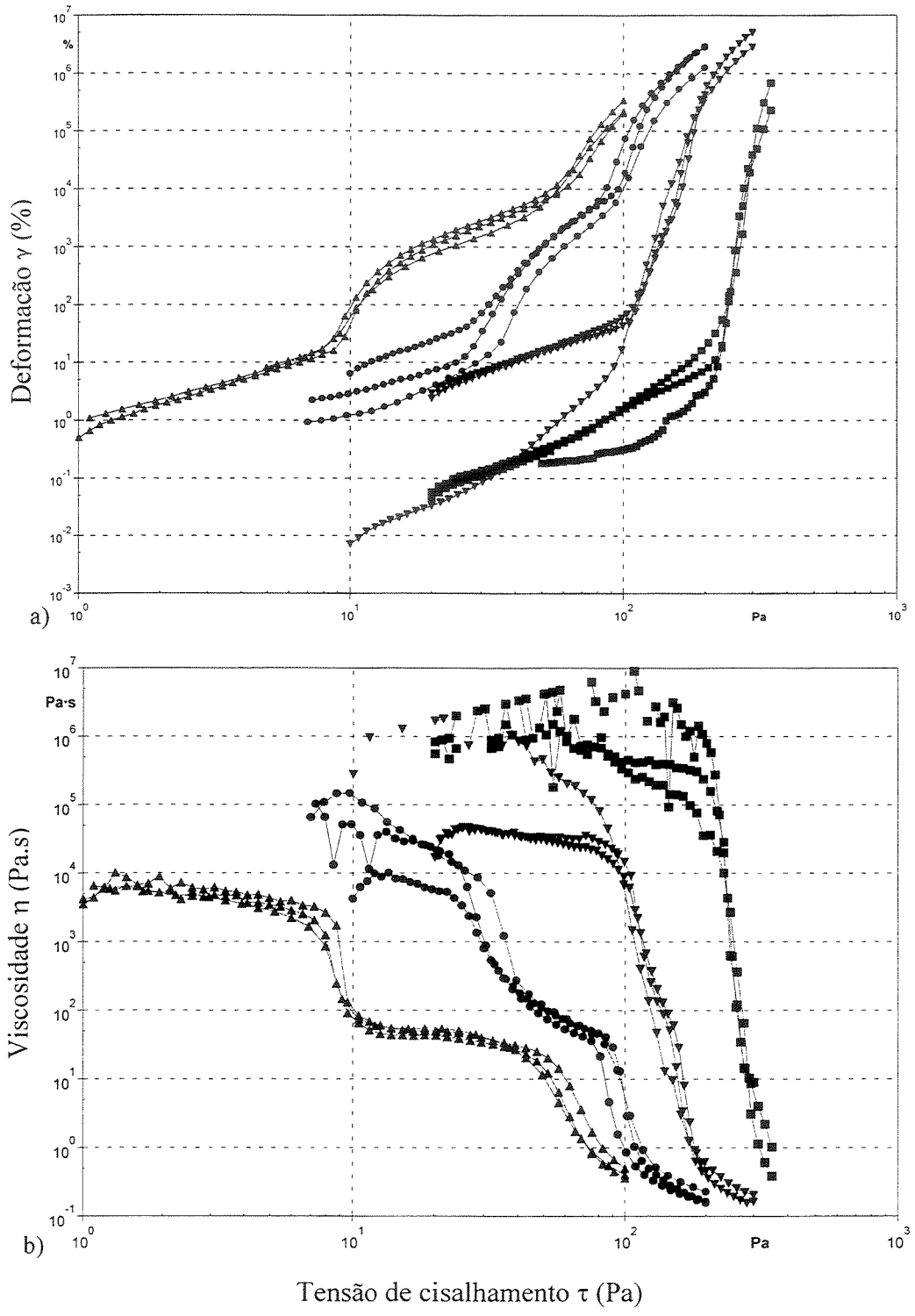


Figura 36: Resultados da SMR baseada no pó de ferro CL a 66% m/m no gel base hidrofóbico. a) Deformação (%) em função da tensão de cisalhamento (Pa) e b) Viscosidade (Pa.s) em função da tensão de cisalhamento (Pa), Triplicatas de amostra e de medida. ▲: sem campo; ●: H = 100 Oe; ▼: H = 200 Oe; ■: H = 300 Oe. Experimento realizado em sala climatizada a 25°C.

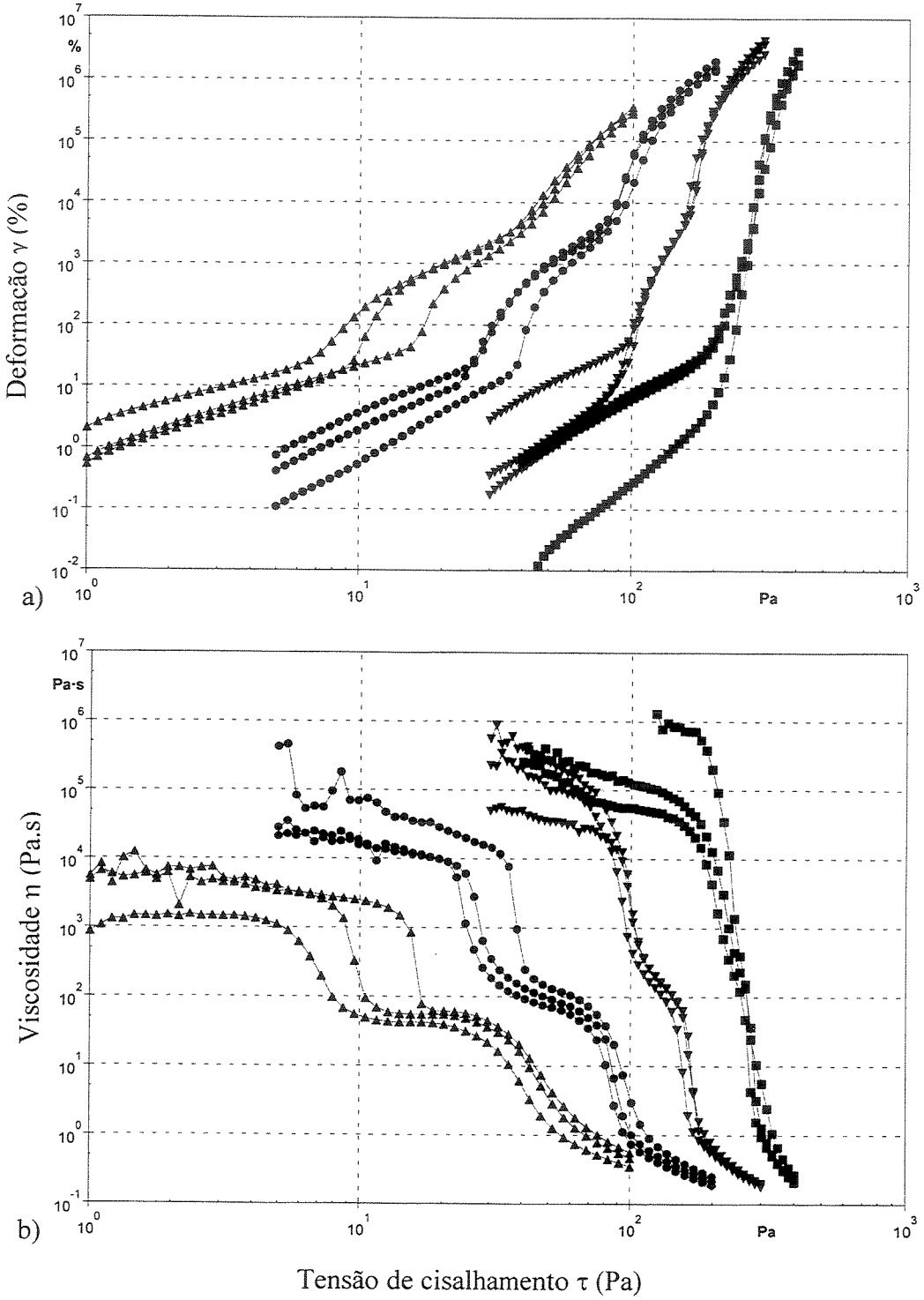


Figura 37: Resultados da SMR baseada no pó de ferro CS a 66% m/m no gel base hidrofóbico. a) Deformação (γ) em função da tensão de cisalhamento (τ) e b) Viscosidade (η) em função da tensão de cisalhamento (τ), Triplicatas de amostra e de medida. ▲: sem campo; ●: H = 100 Oe; ▼: H = 200 Oe; ■: H = 300 Oe. Experimento realizado em sala climatizada a 25°C.

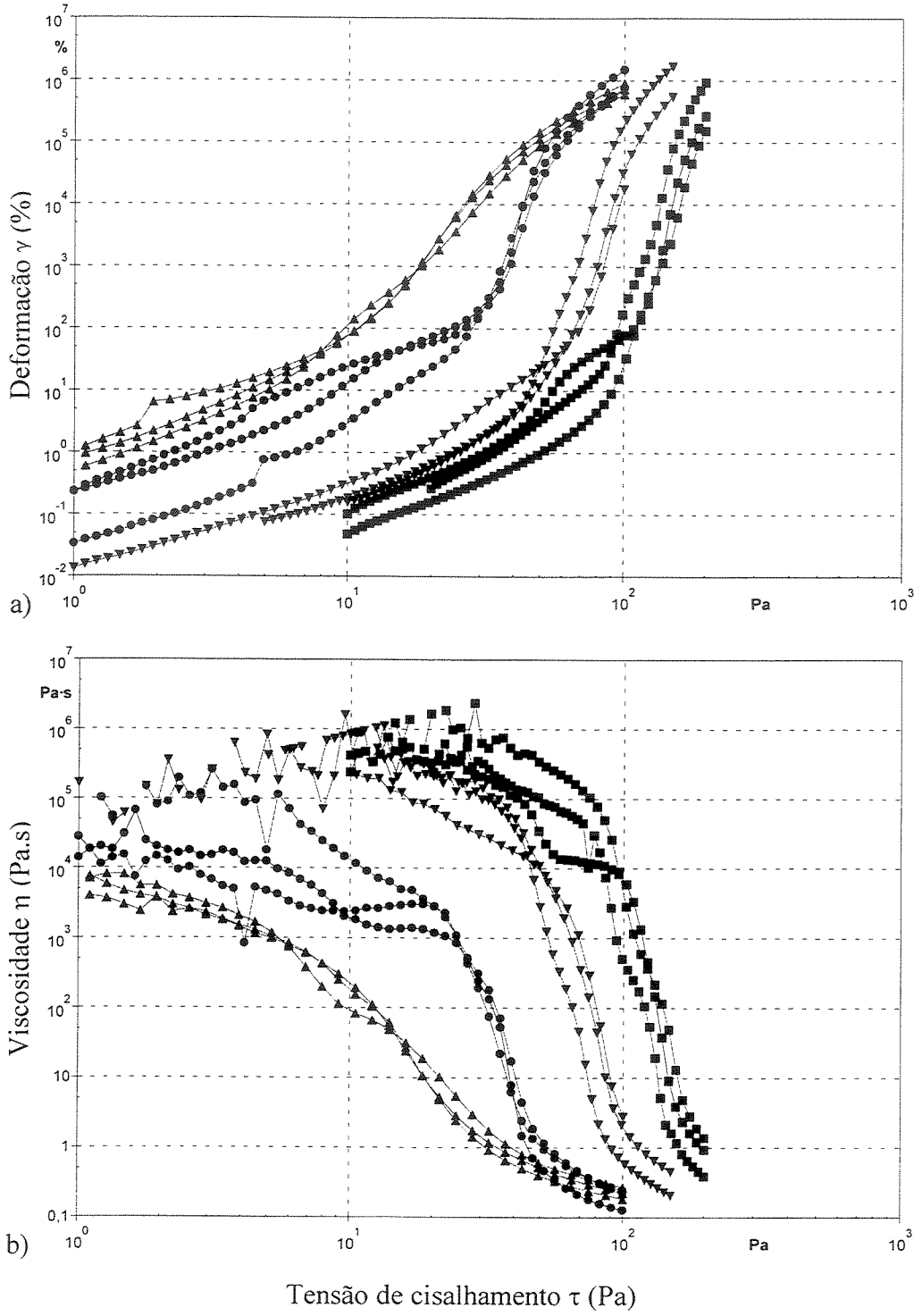
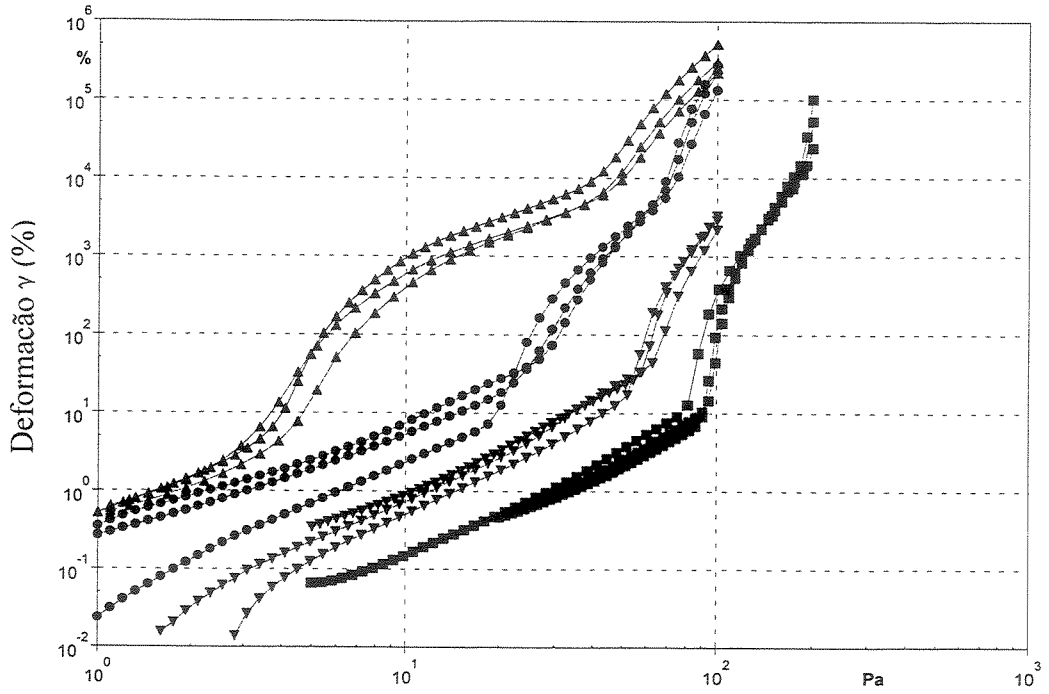
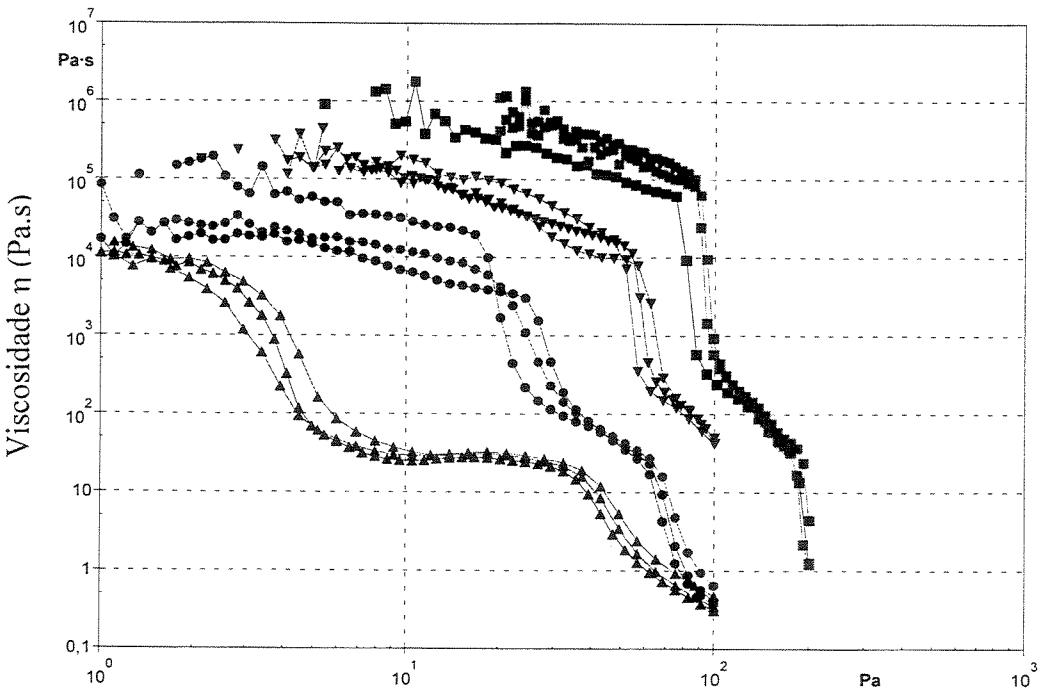


Figura 38: Resultados da SMR baseada no pó de ferro HQ a 66% m/m no gel base hidrofóbico. a) Deformação (γ) em função da tensão de cisalhamento (τ) e b) Viscosidade (η) em função da tensão de cisalhamento (τ), Triplicatas de amostra e de medida. ▲: sem campo; ●: H = 100 Oe; ▼: H = 200 Oe; ■: H = 300 Oe. Experimento realizado em sala climatizada a 25°C.

a)



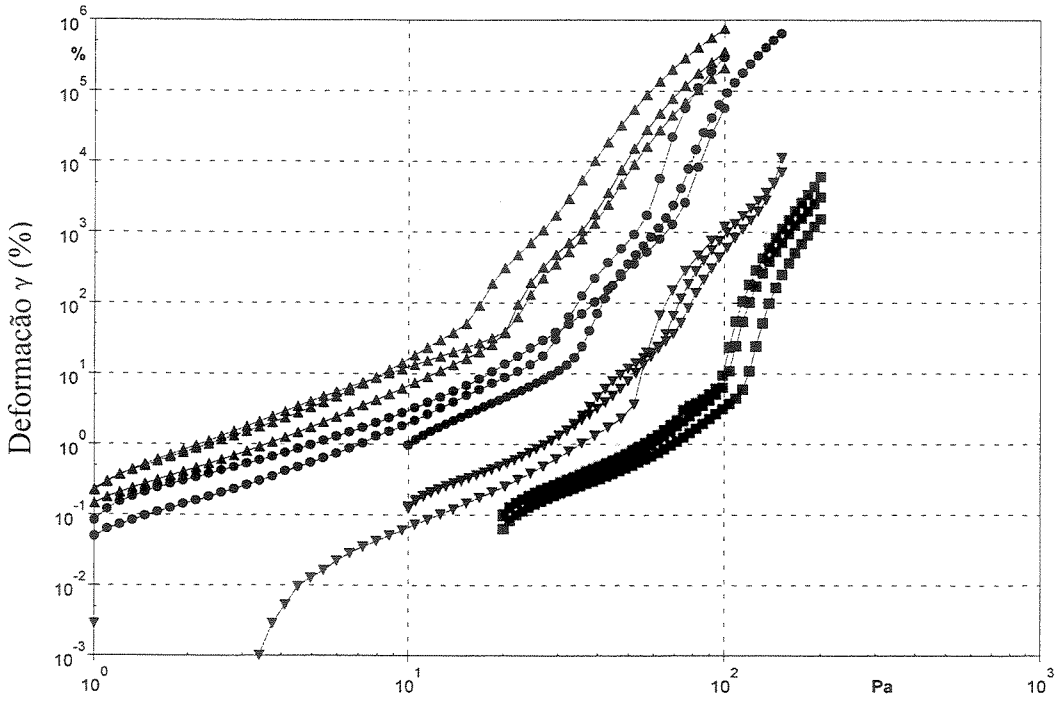
b)



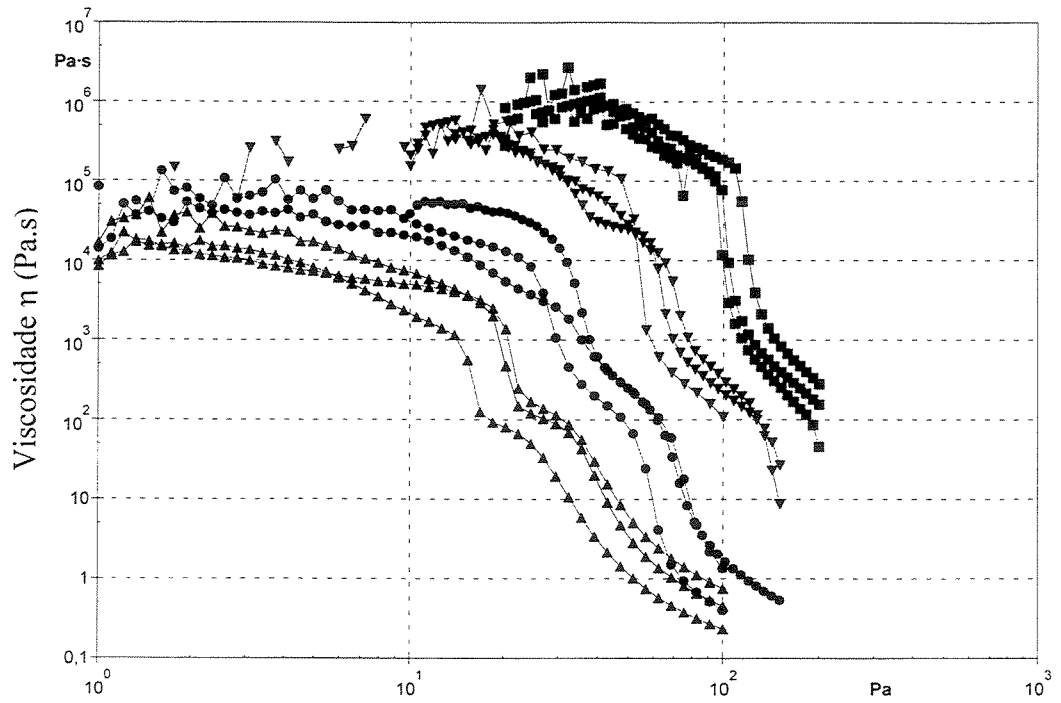
Tensão de cisalhamento τ (Pa)

Figura 39: Resultados da SMR baseada no pó de ferro OX a 66% m/m no gel base hidrofóbico. a) Deformação (γ) em função da tensão de cisalhamento (τ) e b) Viscosidade (η) em função da tensão de cisalhamento (τ), Triplicatas de amostra e de medida. ▲: sem campo; ●: H = 100 Oe; ▼: H = 200 Oe; ■: H = 300 Oe. Experimento realizado em sala climatizada a 25°C.

a)



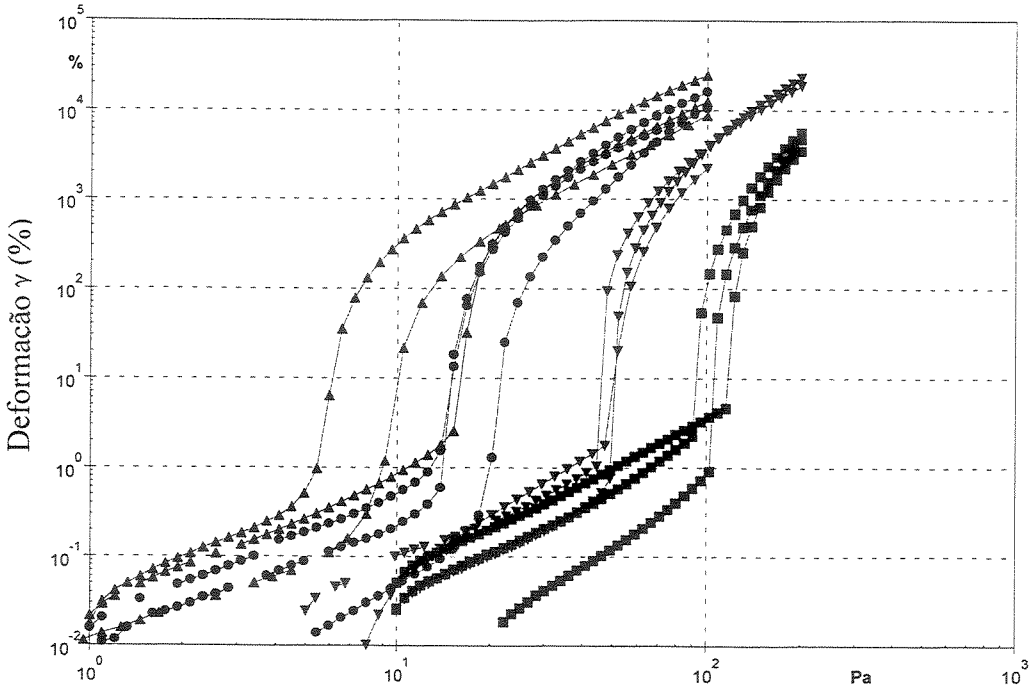
b)



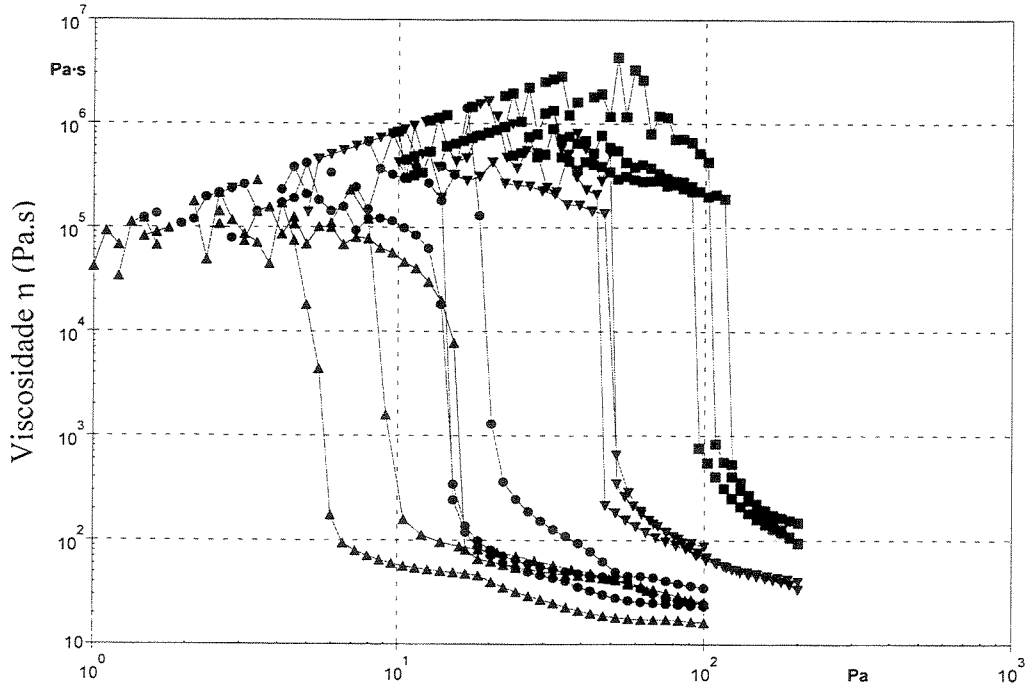
Tensão de cisalhamento τ (Pa)

Figura 40: Resultados da SMR baseada no pó de ferro SM a 66% m/m no gel base hidrofóbico. a) Deformação (γ) em função da tensão de cisalhamento (τ) e b) Viscosidade (η) em função da tensão de cisalhamento (τ), Triplicatas de amostra e de medida. ▲: sem campo; ●: H = 100 Oe; ▼: H = 200 Oe; ■: H = 300 Oe. Experimento realizado em sala climatizada a 25°C.

a)



b)



Tensão de cisalhamento τ (Pa)

Figura 41: Resultados da SMR baseada no pó de cobalto a 66% m/m no gel base hidrofóbico. a) Deformação (γ) em função da tensão de cisalhamento (τ) e b) Viscosidade (η) em função da tensão de cisalhamento (τ), Triplicatas de amostra e de medida. ▲: sem campo; ●: H = 100 Oe; ▼: H = 200 Oe; ■: H = 300 Oe. Experimento realizado em sala climatizada a 25°C.

A tabela XV resume os valores de tensão de escoamento estimados com o software do reômetro, das figuras 35 – 41.

Tabela XV: Valores de tensão de escoamento (τ_0, em Pascal) estimados pelo software do reômetro para as SMR de pó de ferro ou SMR de pó de cobalto e do fluido MR comercial, sem campo e sob campo magnético.

SMR	Replicata	Campo desligado	H = 100 Oe	H = 200 Oe	H = 300 Oe
CC	A	12	34	88	191
	B	10	22	63	134
	C	11	26	59	138
CL	A	8	33	87	201
	B	8	26	105	206
	C	8	27	102	207
CS	A	15	36	92	183
	B	7	23	86	190
	C	9	26	96	195
HQ	A	12	23	49	107
	B	13	26	42	76
	C	16	22	43	84
OX	A	3	18	50	77
	B	2	20	55	87
	C	3	26	60	90
SM	A	20	34	68	108
	B	15	25	50	94
	C	18	36	61	97
Cobalto	A	7	17	47	99
	B	14	12	45	112
	C	5	13	43	88

Na tabela XV e nas figuras 35 - 41, vê-se que a tensão de escoamento aumenta com o aumento da intensidade de campo (com exceção da SMR de cobalto B, entre 0 e 100 Oe), demonstrando o efeito MR. Todavia, existem diferenças entre as SMR, com relação ao perfil das curvas de deformação e de viscosidade em função da tensão de cisalhamento, ao redor do valor da tensão de escoamento. Em todas as intensidades de campo, as SMR de pó de cobalto apresentaram as inflexões de deformação e as quedas de viscosidade mais nítidas. Uma possível hipótese para explicar tal resultado será comentada adiante.

IV.3.1.1 – Influência da morfologia das partículas

A figura 28 (página 54) e a tabela XIII (página 55) mostram que na distribuição de tamanhos em número, os pós de ferro HQ e SM e o pó de cobalto, apresentam tamanhos similares. Contudo, observando o comportamento da deformação e da viscosidade com o aumento da tensão de cisalhamento, figuras 38 (pó HQ), 40 (pó SM) e 41 (pó de cobalto), chama a atenção que as curvas da SMR de pó de cobalto mostram uma inflexão muito mais acentuada na deformação (figura 41a) ou uma queda de viscosidade muito mais nítida (figura 41b) no ponto da tensão de escoamento. Considerando que isto ocorre também na ausência de campo aplicado (portanto, sem influência das propriedades magnéticas), e que os tamanhos de partículas são similares, tentamos investigar o que poderia explicar esta diferença nas curvas de varredura de tensão. Decidimos então, investigar a morfologia das partículas dos pós por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As micrografias dos pós HQ e SM (figuras 42 – 45) foram gentilmente cedidas pelo Dr. Gerald Lippert (BASF AG). A micrografia do pó de cobalto (figura 46) foi obtida no IQ – UNICAMP.

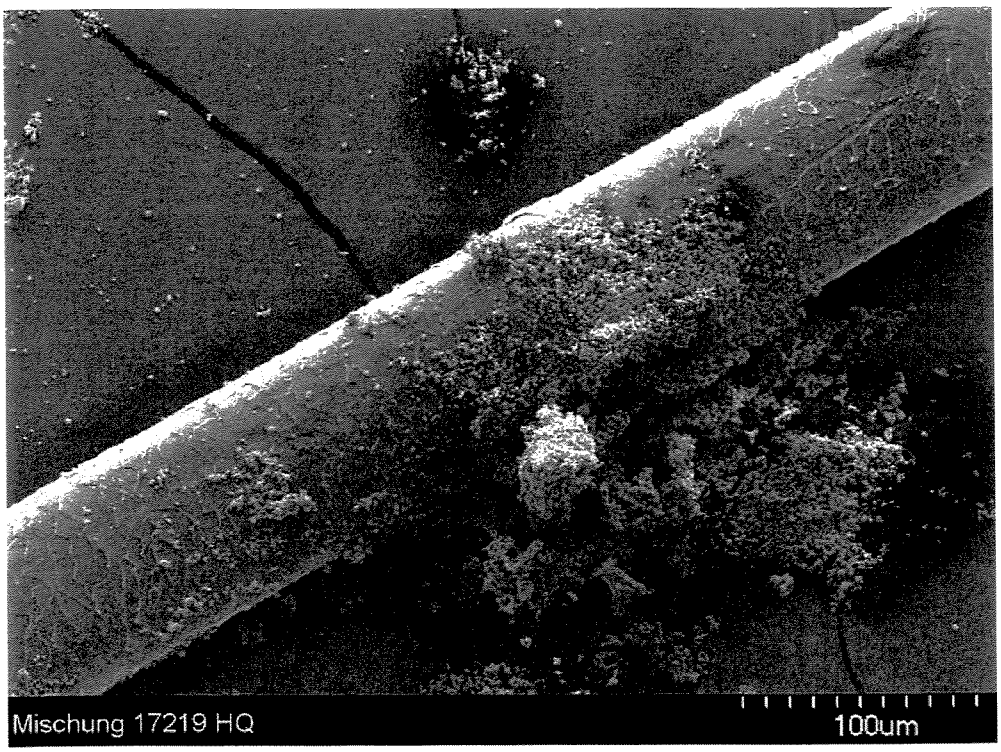


Figura 42: Imagem de MEV, mostrando um fio de cabelo humano parcialmente coberto pelo pó de ferro carbonilo HQ. Barra de escala = 100 μm. Cortesia do Dr. Gerald Lippert, BASF AG.

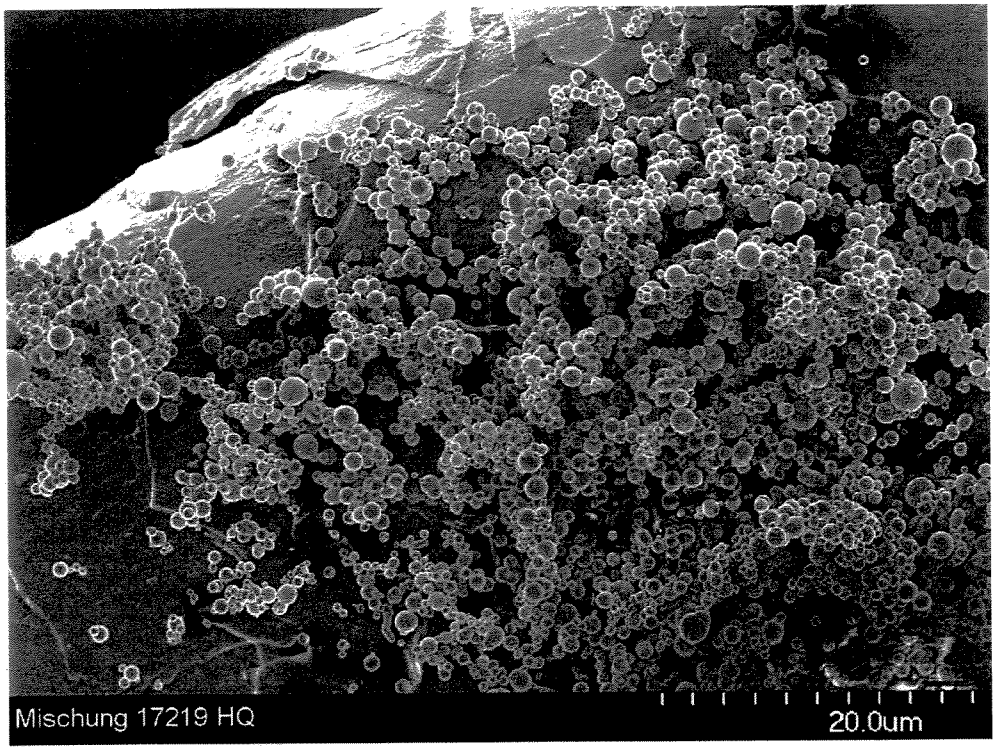


Figura 43: Imagem de MEV, mostrando um fio de cabelo humano parcialmente coberto com pó de ferro carbonilo HQ. Barra de escala = 20 μm. Cortesia do Dr. Gerald Lippert, BASF AG.

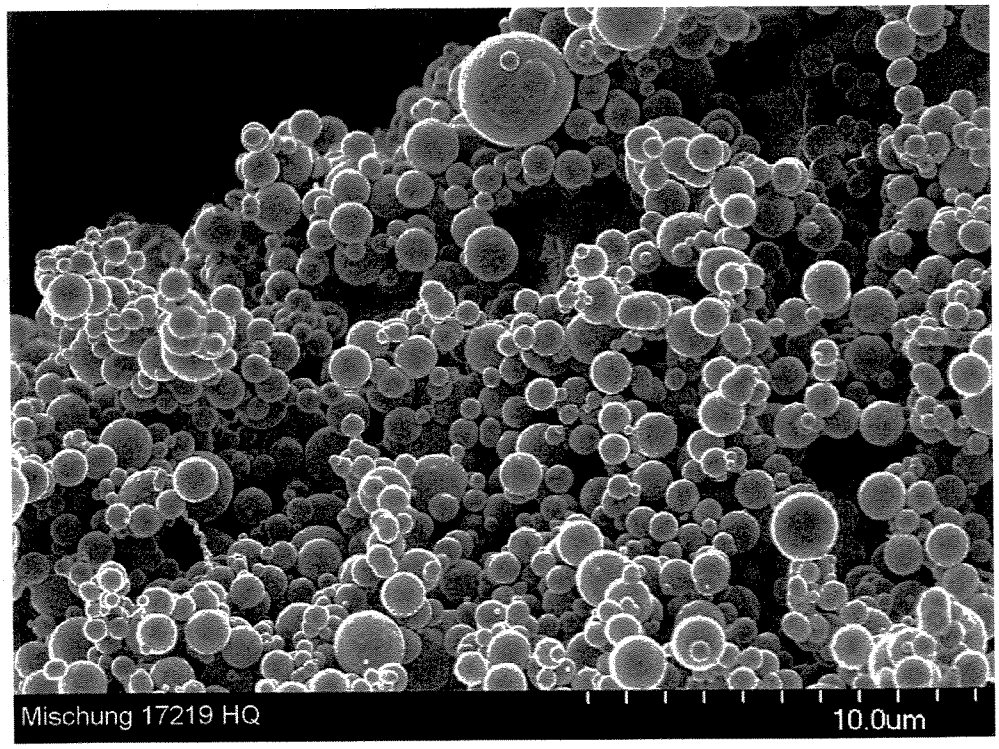


Figura 44: Imagem de MEV, mostrando a região do fio de cabelo humano coberta com pó de ferro carbonilo HQ. Barra de escala = 10 μm. Cortesia do Dr. Gerald Lippert, BASF AG.

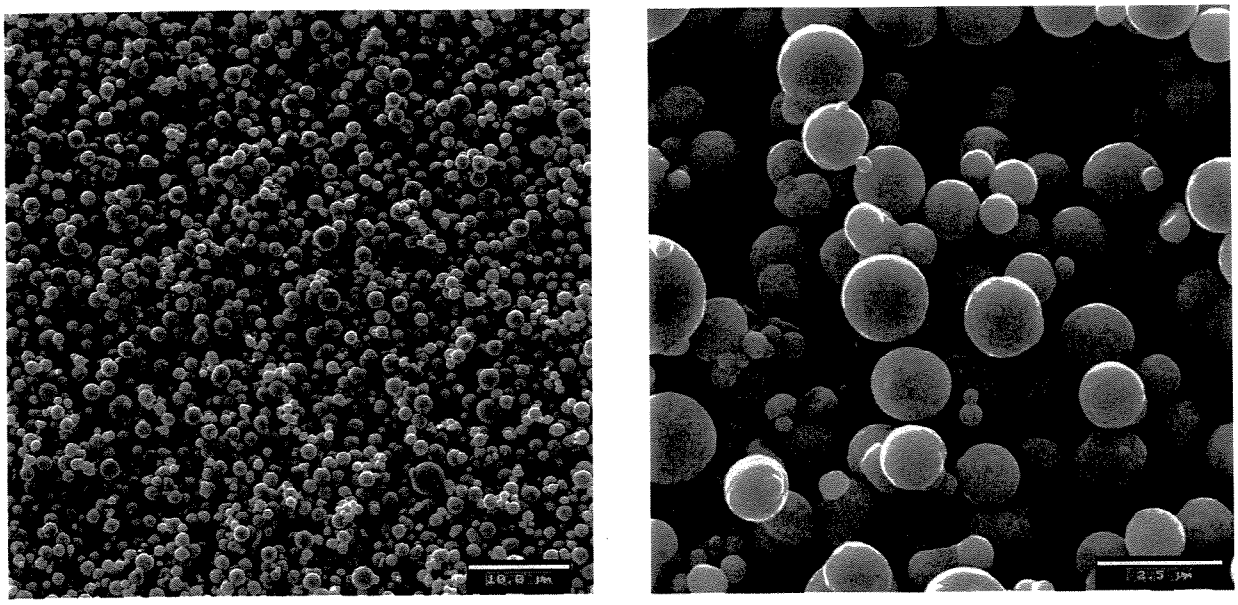


Figura 45: Imagens de MEV do pó de ferro carbonilo SM. Barras de escala = 10,0 e 2,5 µm. Cortesia do Dr. Heiko Maas, BASF AG.

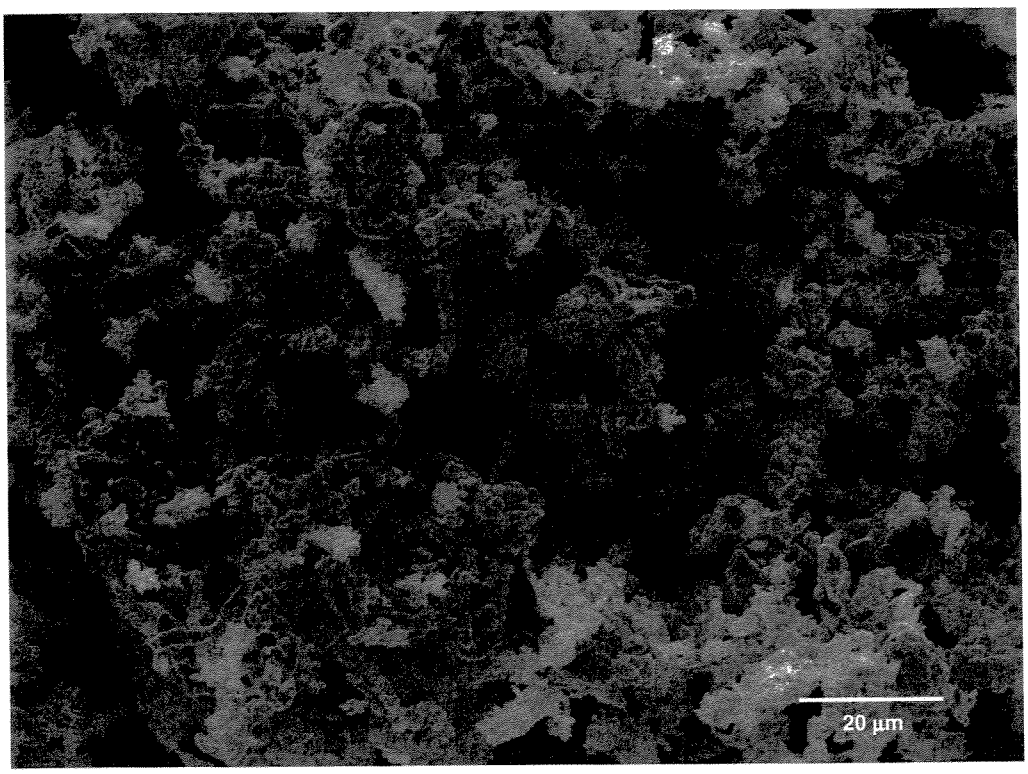


Figura 46: Imagem de MEV do pó de cobalto OMG "extra fine". Barra de escala = 20 µm.

Comparando as figuras de 42 a 46, observa-se que enquanto os pós de ferro carbonilo apresentam morfologia quase esférica, o pó de cobalto possui morfologia irregular, formando agregados de partículas filiformes e emaranhados. Acreditamos que esta seja a razão pela qual as curvas de deformação e de viscosidade em função da tensão de cisalhamento da SMR de pó de cobalto (figura 41) mostrem um ponto de tensão de escoamento tão nítido. Nas SMR de pós de ferro carbonilo, a morfologia quase esférica das partículas favorece um deslizamento das partículas, umas sobre as outras, reduzindo o atrito, e daí, as curvas dos reogramas mostram inflexões mais suaves. A morfologia irregular dos aglomerados, semelhante à de amoras ou framboesas em cachos, das partículas do pó de cobalto, deve gerar um entrelaçamento entre as partículas, promovendo um aumento da área de contato entre elas de tal maneira que, mesmo na ausência de campo magnético, é mais difícil iniciar o regime de escoamento estacionário. Portanto, a inflexão e a queda de viscosidade é muito mais acentuada, no ponto de escoamento.

IV.3.1.2 - Influência do tipo de sílica pirogênica

Trocando a sílica pirogênica hidrofóbica por uma sílica também pirogênica, mas hidrofílica, preparamos um gel alternativo de mesma concentração em massa que o gel de sílica hidrofóbica, da seguinte maneira: primeiro, o óleo puro era pesado em balança semi-analítica (Mettler) e a massa de sílica necessária (5% m/m) era adicionada. A mistura era homogeneizada por agitação mecânica, com um dispersor de alta rotação (Ika Turrax modelo T-18) a 10.000 rpm por 5 minutos. As curvas de deformação e de viscosidade em função da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para o gel de sílica hidrofílica são apresentadas nas figuras 47 e 48, respectivamente, junto com as curvas do gel de sílica hidrofóbica, para comparação.

Na figura 47, vê-se que a tensão de escoamento do gel de sílica hidrofílica ($\tau_0 \approx 8$ Pa) é quase uma ordem de grandeza menor que a do gel de sílica hidrofóbica ($\tau_0 \approx 1$ Pa). Na figura 48, vê-se que a viscosidade entre $10^{-3} < \dot{\gamma} < 1\ s^{-1}$ do gel hidrofílico é menor que a do gel hidrofóbico, mas para $\dot{\gamma} > 1\ s^{-1}$, as viscosidades tornam-se praticamente iguais.

Foram preparadas com este gel hidrofílico, amostras únicas de SMR com cinco dos pós utilizados com o gel hidrofóbico: CC, CL, CS, HQ e OX. Para cada uma destas SMR, medimos as curvas de deformação e de viscosidade em função da tensão, variando o campo magnético aplicado, como descrito anteriormente. As curvas das SMR de cada um dos cinco pós, sem campo, e sob campos de 100, 200 e 300 Oersted; são mostradas nas figuras de 49 a 53.

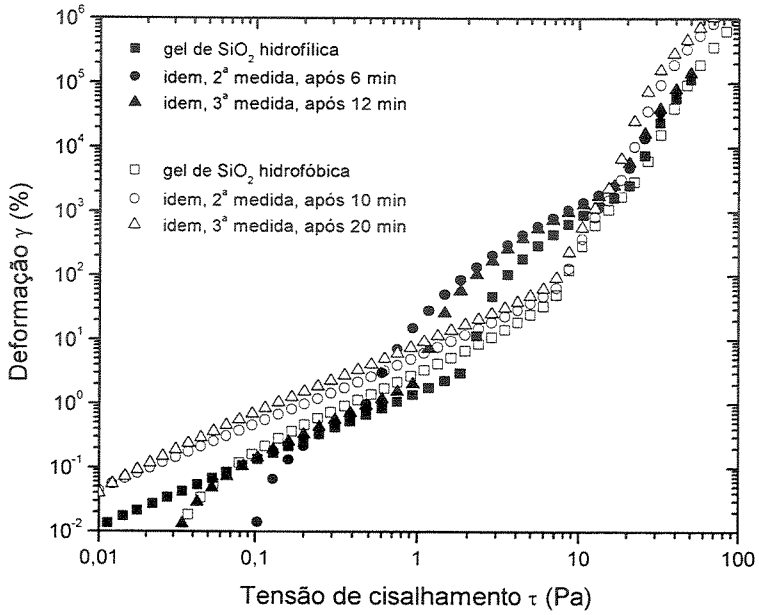


Figura 47: Curvas de deformação (γ) em função da tensão de cisalhamento (τ) para os géis de sílica pirogênica hidrofílica (pontos cheios) e hidrofóbica (pontos vazados). 25°C.

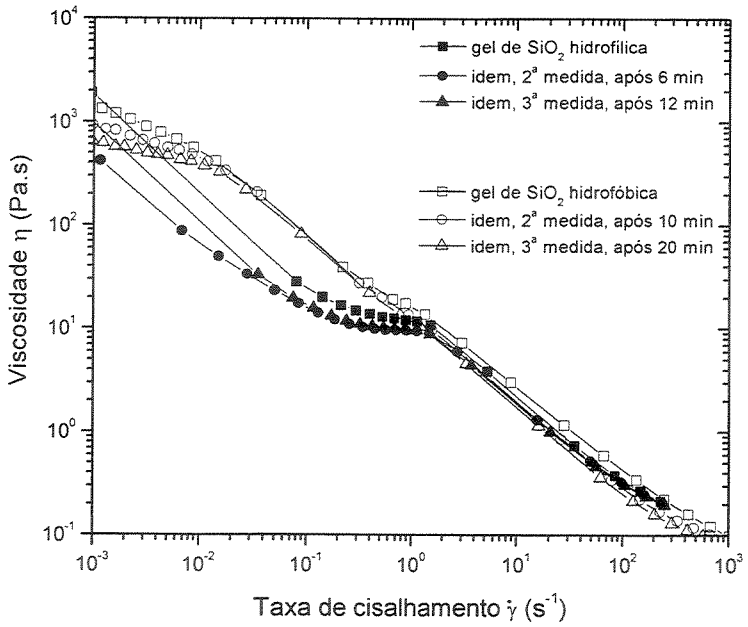


Figura 48: Curvas de viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para os géis de sílica pirogênica hidrofílica (pontos cheios) e hidrofóbica (pontos vazados). 25°C.

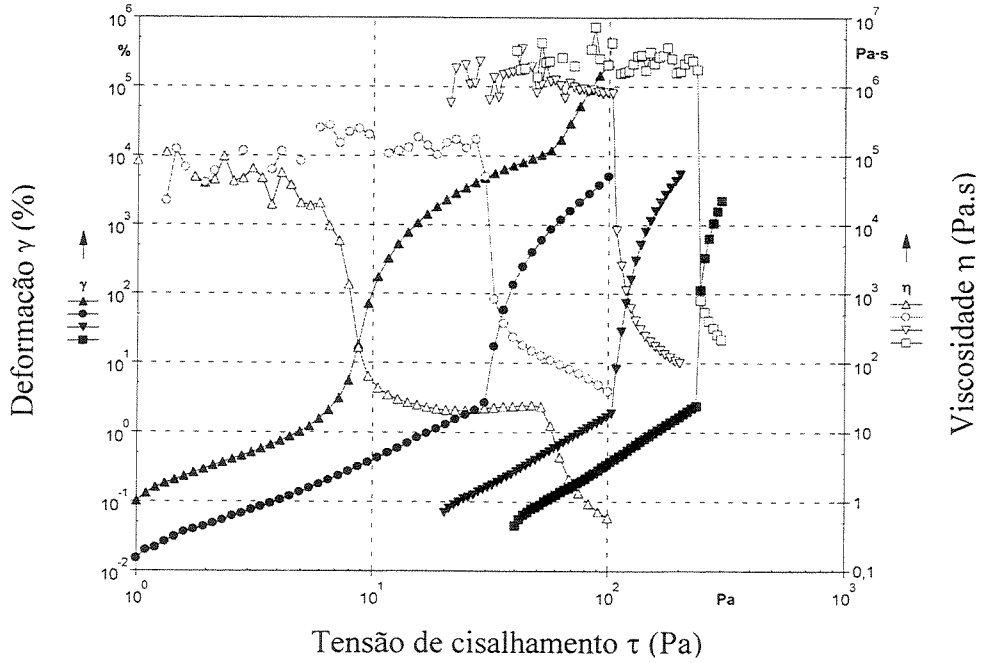


Figura 49: Curvas de deformação (γ - pontos cheios) e viscosidade (η - pontos vazados) em função da tensão de cisalhamento (τ), da SMR de pó CC em gel hidrofílico. ▲: sem campo; ●: H = 100 Oe; ▼: H = 200 Oe; ■: H = 300 Oe. 25°C.

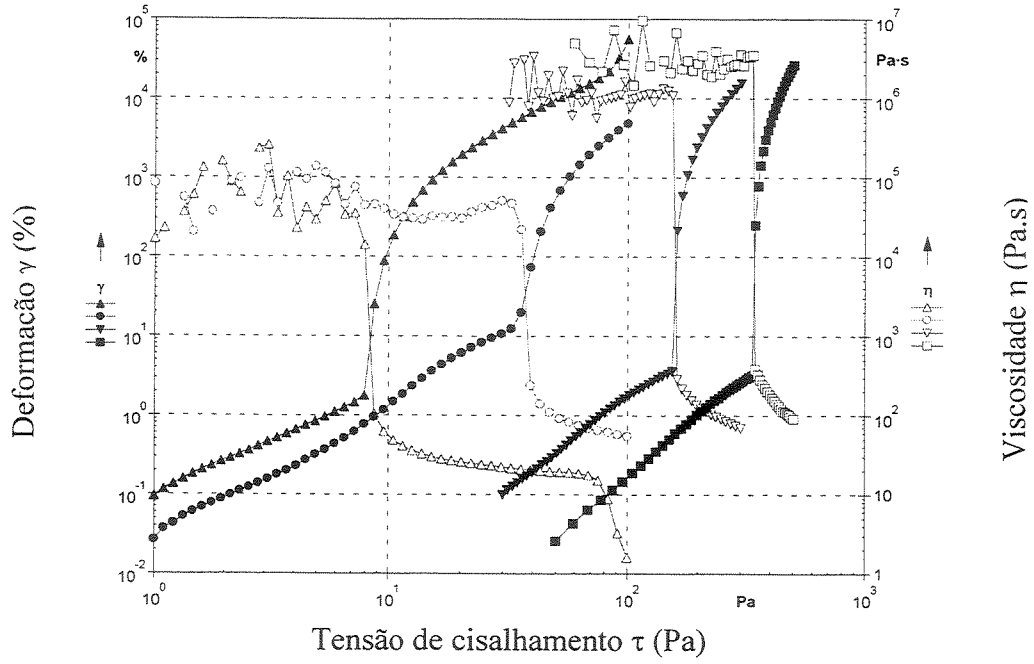


Figura 50: Curvas de deformação (γ - pontos cheios) e viscosidade (η - pontos vazados) em função da tensão de cisalhamento (τ), da SMR de pó CL em gel hidrofílico. ▲: sem campo; ●: H = 100 Oe; ▼: H = 200 Oe; ■: H = 300 Oe. 25°C.

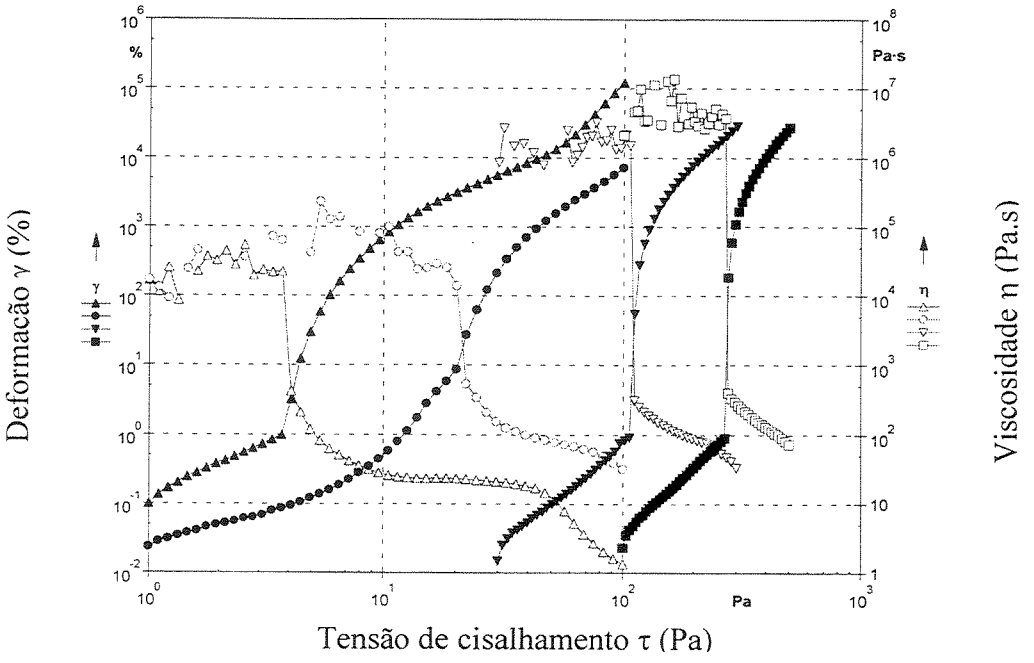


Figura 51: Curvas de deformação (γ - pontos cheios) e viscosidade (η - pontos vazados) em função da tensão de cisalhamento (τ), da SMR de pó CS em gel hidrofílico. ▲: sem campo; ●: H = 100 Oe; ▼: H = 200 Oe; ■: H = 300 Oe. 25°C.

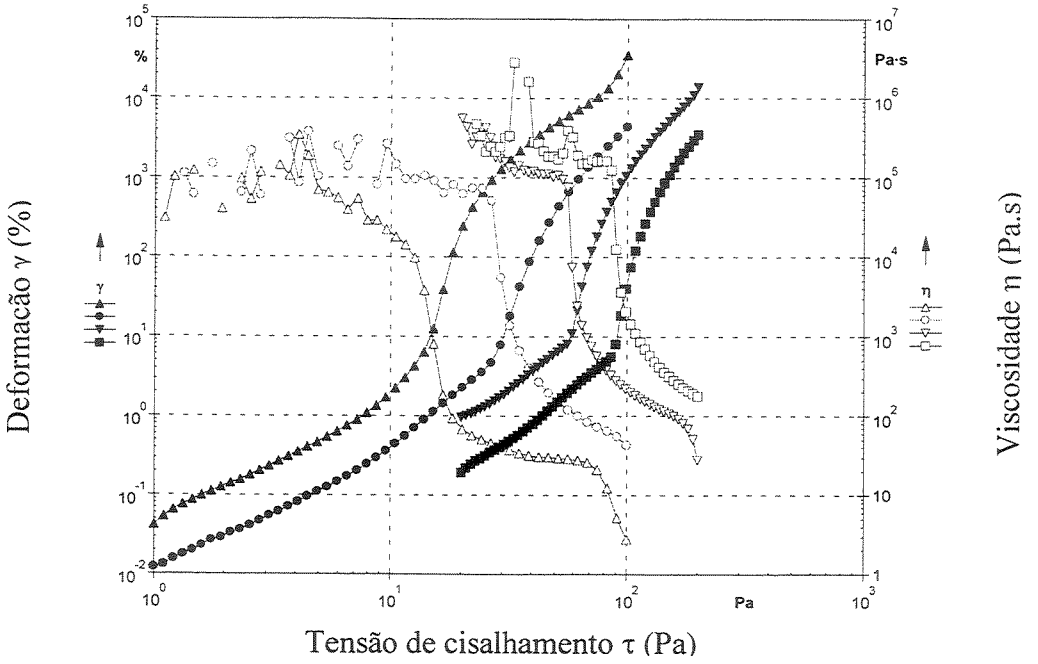


Figura 52: Curvas de deformação (γ - pontos cheios) e viscosidade (η - pontos vazados) em função da tensão de cisalhamento (τ), da SMR de pó HQ em gel hidrofílico. ▲: sem campo; ●: H = 1 00 Oe; ▼: H = 200 Oe; ■: H = 300 Oe. 25°C.

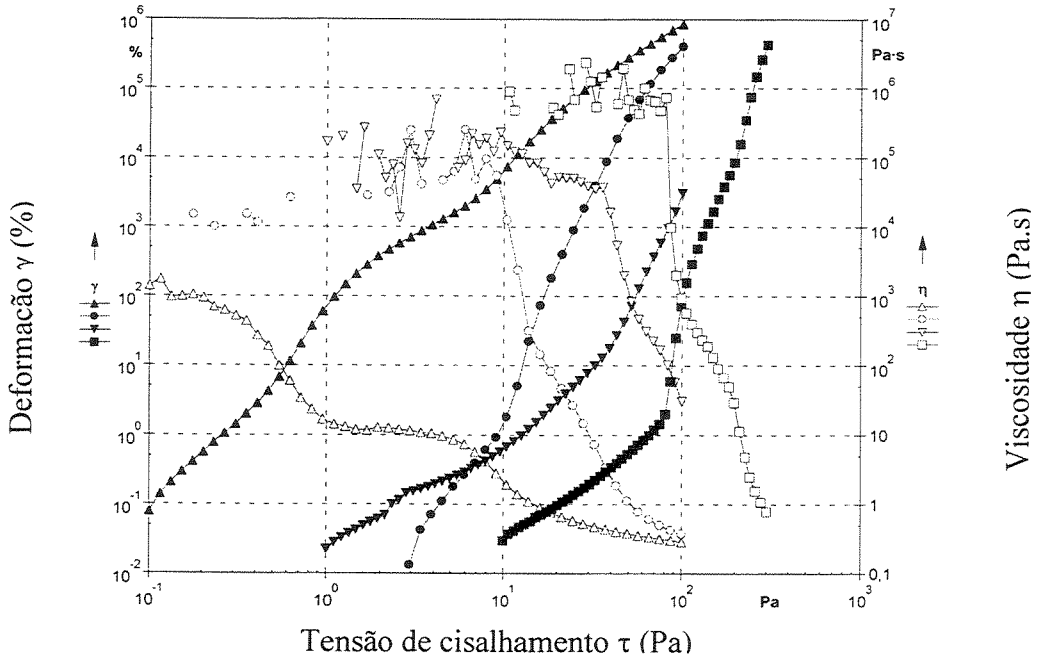


Figura 53: Curvas de deformação (γ - pontos cheios) e viscosidade (η - pontos vazados) em função da tensão de cisalhamento (τ), da SMR de pó OX em gel hidrofílico. ▲: sem campo; ●: H = 100 Oe; ▼: H = 200 Oe; ■: H = 300 Oe. 25°C.

Nas figuras de 49 a 53, vê-se novamente o efeito MR, devido ao campo magnético, pelo aumento na tensão de escoamento. Nas figuras 49 a 51 correspondentes aos pós de ferro magnéticos "moles", vê-se que a inflexão das curvas de deformação e/ou a queda nas curvas de viscosidade é mais nítida que no caso das figuras 35 a 37 (páginas 66 – 68), das SMR correspondentes de mesmo pó com gel hidrofóbico, tanto sob campo quanto sem campo aplicado. Os valores de tensão de escoamento das SMR com gel hidrofílico, das figuras 49 – 53 estão resumidos na tabela XVI.

Tabela XVI: Valores de tensão de escoamento (τ_0, em Pascal) estimados pelo software do reômetro para as SMR baseadas em gel de sílica pirogênica hidrofílica, sem campo e sob campo magnético.

SMR	Campo desligado	H = 100 Oe	H = 200 Oe	H = 300 Oe
CC	7	28	101	225
CL	8	32	150	330
CS	4	20	100	270
HQ	11	25	56	85
OX	< 1	10	36	78

Quando se comparam os valores da tabela XV (página 73) com os da tabela XVI para um mesmo pó, percebem-se diferenças, especialmente no caso dos pós "moles", CC, CL e CS, cujas tensões de escoamento sob o campo de 300 Oe foram, em média, cerca de 50% maiores no gel de sílica hidrofílica.

Embora os resultados da tabela XVI sejam de medidas de amostra única, sem replicatas, indicam que o tipo de sílica pirogênica (se hidrofílica ou hidrofóbica) afeta as propriedades reológicas da SMR também sob campo, e não apenas na ausência de campo aplicado. *de Vicente et al.* mostraram isto claramente, para o efeito da concentração de sílica pirogênica hidrofílica Aerosil® 300 (Degussa AG) em SMR do pó HQ (BASF AG) [45].

IV.3.1.3 - Influência da intensidade do campo magnético aplicado

Para uma SMR baseada no pó SM, além dos campos de 100, 200 e 300 Oe, foram feitas medidas adicionais a 50, 150 e 250 Oe. Incluindo o campo desligado, obtivemos sete pares ordenados (H,τ_0), para **H** = 0, 50, 100, 150, 200, 250 e 300 Oersted. Desta forma foi possível correlacionar a tensão de escoamento à intensidade de campo aplicado. A figura 54 mostra os resultados da tensão de escoamento em função da intensidade de campo magnético aplicado, para um fluido MR baseado em pó 'SM' e gel de sílica hidrofóbica.

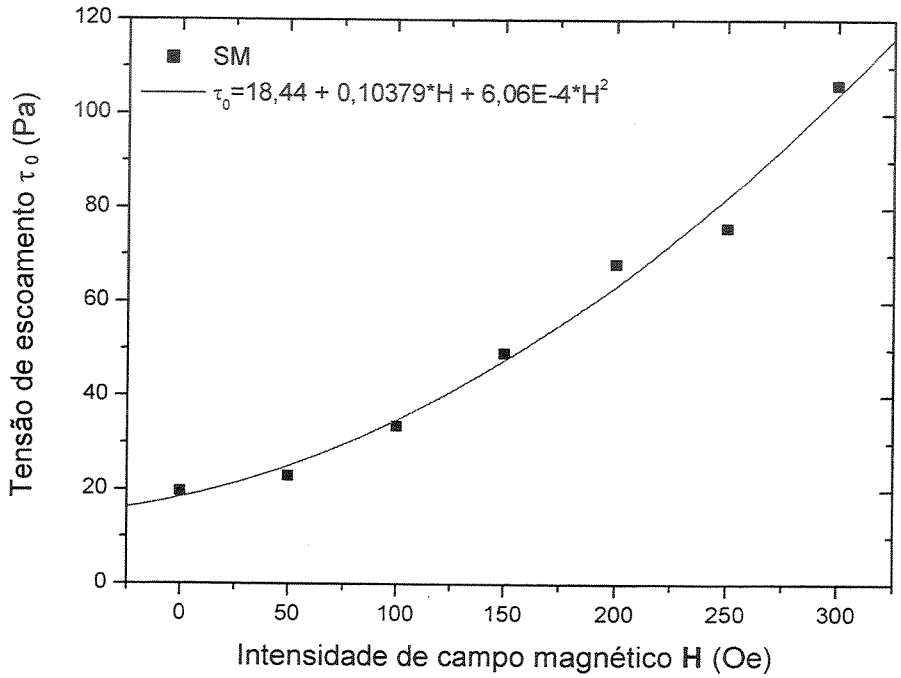


Figura 54: Tensão de escoamento (τ_0) em função da intensidade de campo magnético aplicado **H** a uma SMR baseada em gel de sílica hidrofóbica e pó de ferro 'SM'.

Na figura 54, vê-se que um polinômio de segundo grau ajusta razoavelmente bem os dados experimentais. Segundo *Shulman et al.* [40], e também *Rosensweig* [46], a tensão de escoamento tem uma dependência quadrática com o campo aplicado $\mathbf{H_0}$, de acordo com a equação:

$$\tau_0 = \frac{\mu_0 H_0^2}{4} \frac{\phi(1-\phi)\chi^2}{\{(1+\chi)(1+\phi\chi)[1+\chi(1-\phi)]\}^{1/2}}$$

Os dados da figura 54 são de amostra e medida únicas, mas concordam com o trabalho de *Ginder e Davis*, que predizem também uma dependência quadrática da tensão de escoamento com o campo aplicado, somente até campos moderados [38]. Resultados mais recentes confirmam que em campos mais intensos, a relação entre tensão de escoamento e campo magnético tem expoente menor que dois, como 3/2, por exemplo [47].

IV.3.2 – Curvas de viscosidade obtidas de varreduras de tensão

Todos os dados reológicos da amostra são armazenados pelo reômetro, permitindo que outras variáveis sejam analisadas a partir de um mesmo experimento. Por exemplo, a curva de viscosidade x taxa de cisalhamento fornece informações adicionais, que as curvas de deformação ou viscosidade em função da tensão cisalhante não mostram.

Além da tensão de escoamento (τ_0), é importante conhecer e controlar a viscosidade η de uma SMR. Por esta razão, para todas as SMR estudadas, além das curvas de deformação e viscosidade em função da tensão de cisalhamento, foram obtidas neste trabalho as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, mostradas nas figuras de 55 a 61.

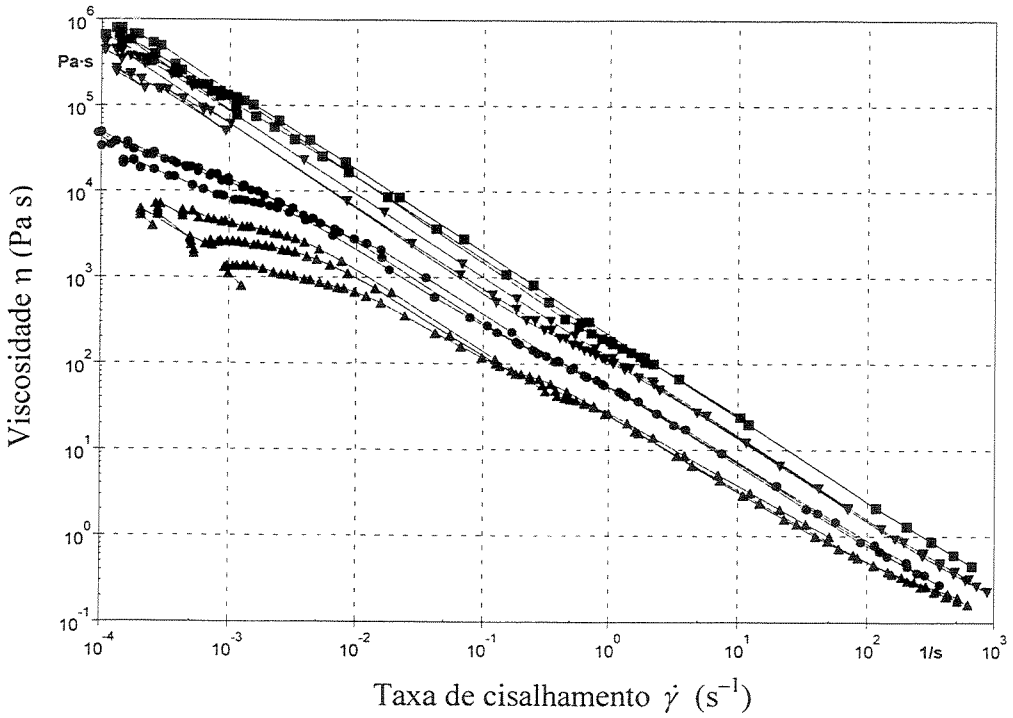


Figura 55: Viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para SMR baseada no pó de ferro CC, a 66% m/m no gel base hidrofóbico. Triplicatas de amostra e de medida▲: sem campo; ●: H = 100 Oe; ▼: H = 200 Oe; ■: H = 300 Oe. 25°C.

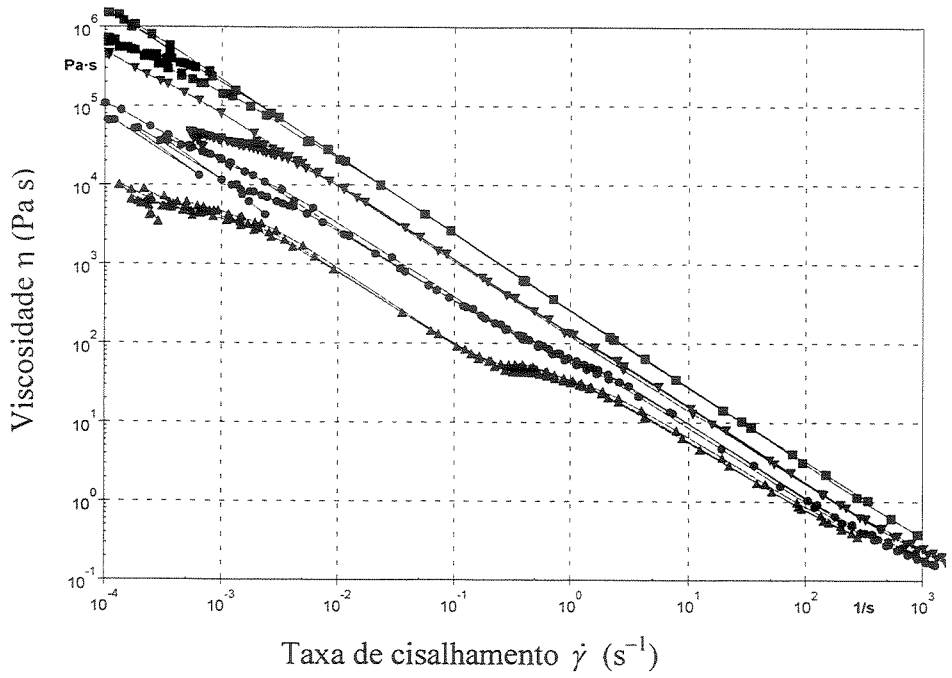


Figura 56: Viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para SMR baseada no pó de ferro CL, a 66% m/m no gel base hidrofóbico. Triplicatas de amostra e de medida▲: sem campo; ●: H = 100 Oe; ▼: H = 200 Oe; ■: H = 300 Oe. 25°C.

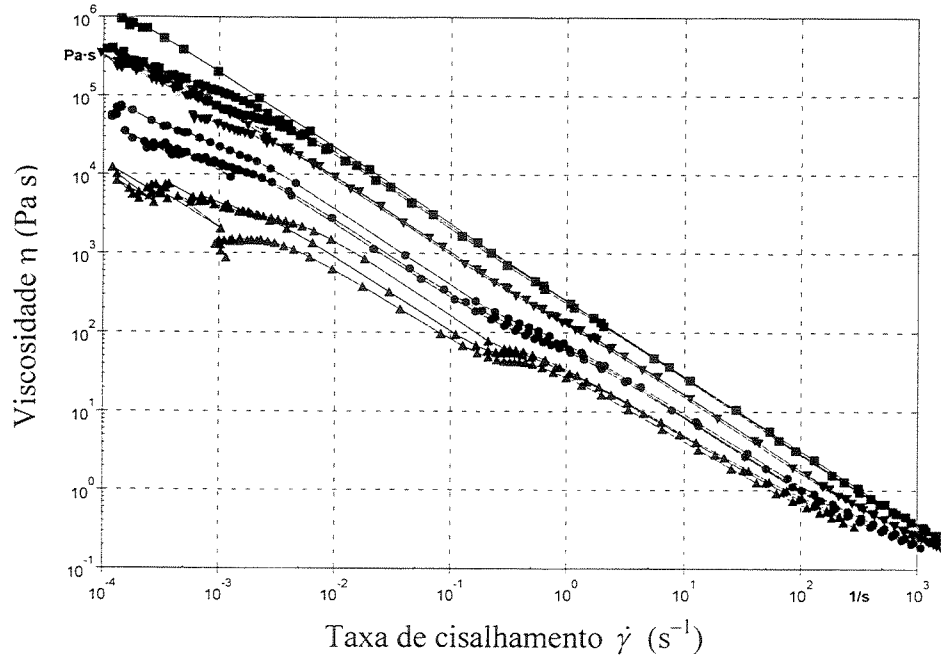


Figura 57: Viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para SMR baseada no pó de ferro CS, a 66% m/m no gel base hidrofóbico. Triplicatas de amostra e de medida▲: sem campo; ●: H = 100 Oe; ▼: H = 200 Oe; ■: H = 300 Oe. 25°C.

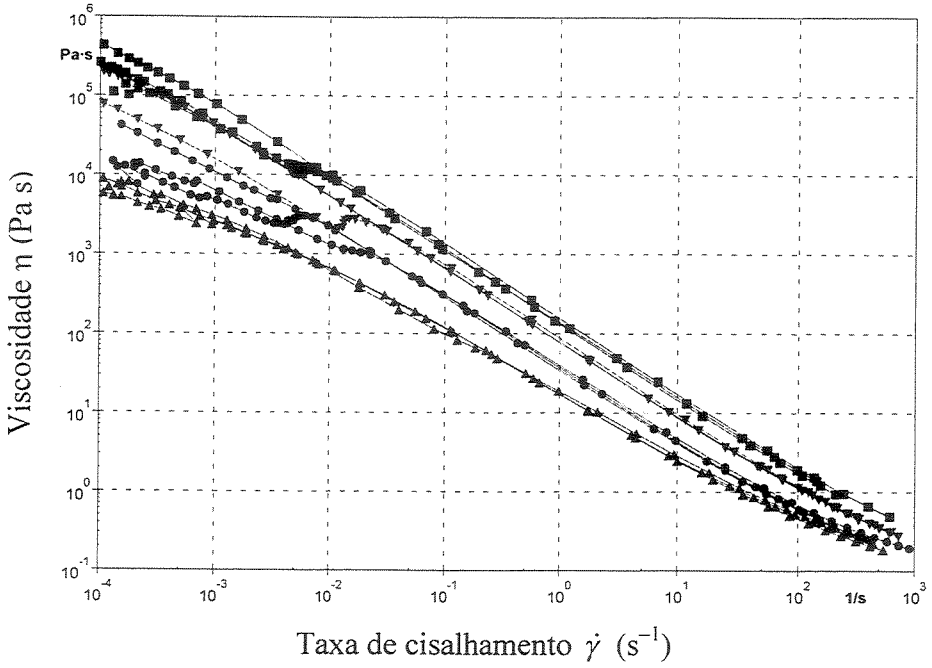


Figura 58: Viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para SMR baseada no pó de ferro HQ, a 66% m/m no gel base hidrofóbico. Triplicatas de amostra e de medida▲: sem campo; ●: H = 100 Oe; ▼: H = 200 Oe; ■: H = 300 Oe. 25°C.

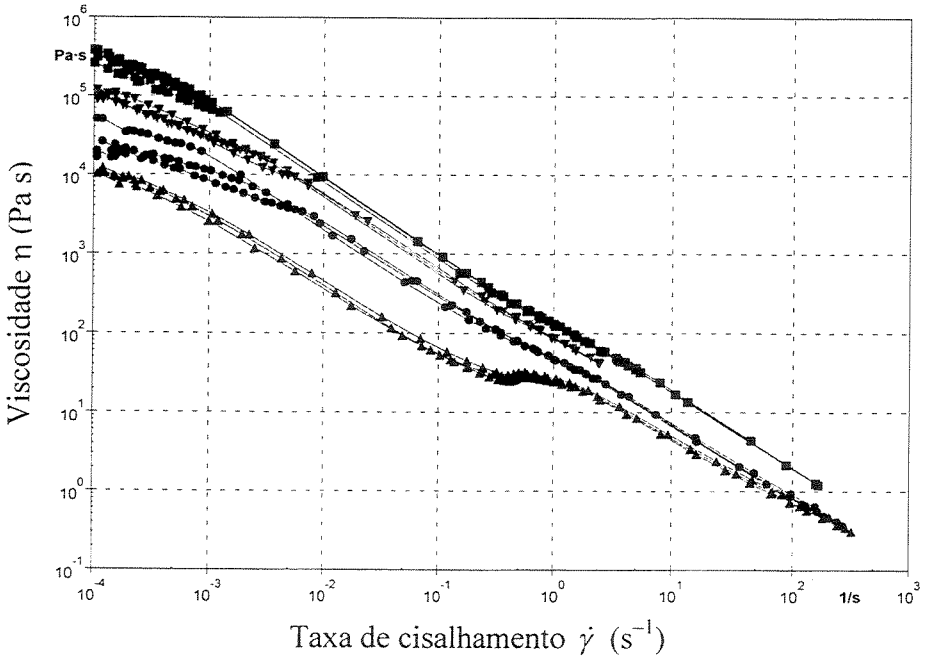


Figura 59: Viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para SMR baseada no pó de ferro OX, a 66% m/m no gel base hidrofóbico. Triplicatas de amostra e de medida▲: sem campo; ●: H = 100 Oe; ▼: H = 200 Oe; ■: H = 300 Oe. 25°C.

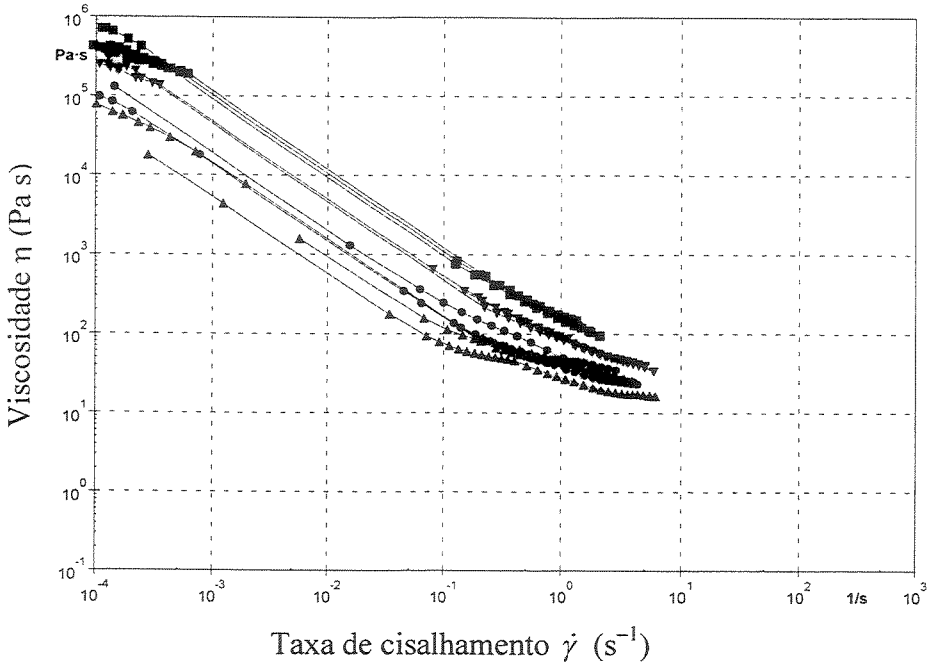


Figura 60: Viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) para SMR baseada no pó de cobalto, a 66% m/m no gel base hidrofóbico. Triplicatas de amostra e de medida. ▲: sem campo; ●: H = 100 Oe; ▼: H = 200 Oe; ■: H = 300 Oe. 25°C.

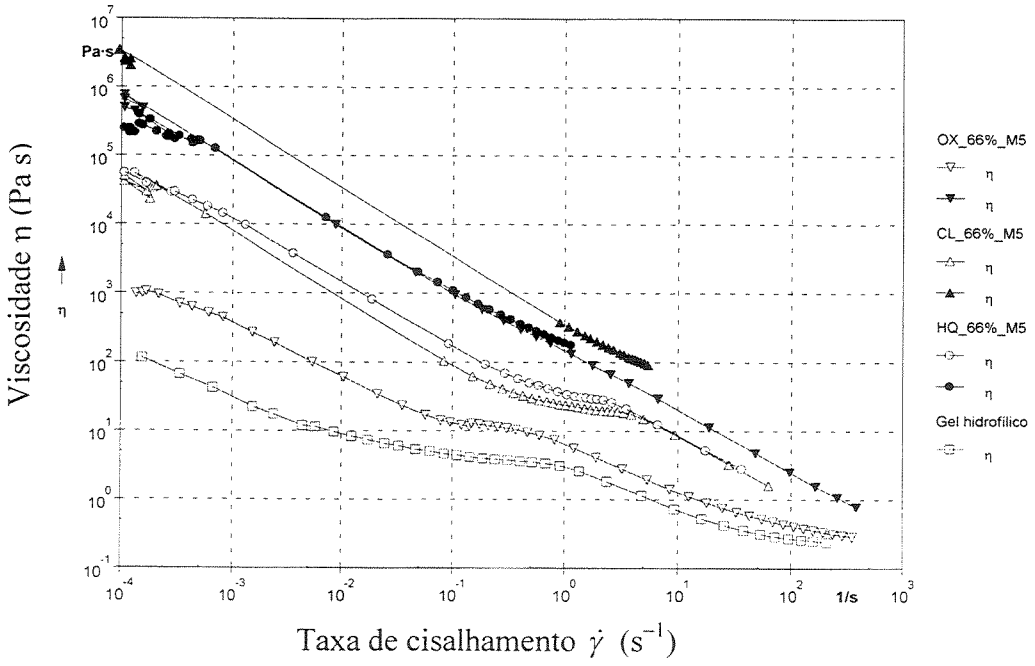


Figura 61: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) do gel hidrofílico puro e de 3 SMR a 66% m/m neste gel. Pontos vazados: sem campo; pontos cheios: H = 300 Oe. 25°C. Notar a legenda ao lado do gráfico.

Nas figuras de 55 a 61, pode-se observar claramente o aumento da viscosidade das suspensões MR com o aumento do campo aplicado, outra característica do efeito MR.

Em todas as figuras de 55 a 61, observa-se também a queda na viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, típica de fluidos não-Newtonianos, tais como: polímeros fundidos, soluções de macromoléculas, dispersões em geral, etc. Tal comportamento é denominado de "*shear thinning*", ou pseudoplasticidade, e está bem estabelecido na literatura também no caso de SMR.

Além disto, nota-se que às taxas de cisalhamento menores que ~ 10^{-2} s^{-1} prevalece o campo magnético: o efeito MR, ou aumento da viscosidade é maior nesta faixa. Sob taxas de cisalhamento mais altas, o efeito hidrodinâmico do cisalhamento começa a prevalecer, e as curvas parecem convergir. Isto também é descrito na literatura, por um balanço entre as forças magnéticas e hidrodinâmicas, conhecido como "número de Mason" [48].

Teoricamente, no limite, quando $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$, a viscosidade da SMR atingiria um patamar (mesmo sob campo magnético, se este não for muito elevado), como ocorre com polímeros fundidos e todas as curvas a diferentes intensidades de campo tenderiam a um mesmo valor de viscosidade.

Nas figuras 55, 56 e 57, observa-se nas curvas sem campo aplicado (▲), uma inflexão entre 0,1 e 1 s^{-1} de taxa de cisalhamento. É difícil explicar o porque desta inflexão, pois só aparece na ausência de campo, e não para todas as SMR. Tal inflexão é mais evidente no gel de sílica hidrofílica.

Na figura 61, que reúne algumas das SMR em gel de sílica hidrofílica, observa-se também que a viscosidade sob campo (H = 300 Oe) da SMR CL é maior que a viscosidade também sob campo das SMR HQ e OX, cujas viscosidades são praticamente iguais. Porém, o efeito MR relativo, isto é: o aumento da viscosidade quando o campo é aplicado, é maior no caso da SMR OX, seguido pela SMR CL, e por último pela SMR HQ. Isto demonstra que a fase contínua afeta significativamente o desempenho de SMR.

IV.3.3 – Volume mínimo de fluido ativo de uma SMR

Carlson et al. demonstraram que, no projeto de dispositivos mecânicos que empreguem SMR, como amortecedores e embreagens, um dos parâmetros chaves que governam o dimensionamento da válvula MR, é o volume mínimo de fluido ativo, a ser magnetizado [7]. Este volume está diretamente relacionado à viscosidade plástica da suspensão MR na ausência de campo magnético, e inversamente ao quadrado da tensão de escoamento:

$$V \propto \frac{\eta_{off}}{(\tau_0)^2}$$

Portanto, quanto menor a viscosidade do fluido na ausência de campo magnético (estado '*off*'), e maior a sua tensão de escoamento, menor o volume de fluido necessário para um mesmo desempenho com um determinado dispositivo. Desta forma, decidimos investigar estes parâmetros, para algumas SMR, com um gel baseado somente em sílica hidrofóbica (5% Cab-O-Sil TS610 m/m sobre o óleo C1). A tabela XVII mostra a composição das cinco SMR.

Tabela XVII: Composição das SMR.

SMR	Massa de Gel (g)	Massa de CIP (g)	% m/m de ferro
CC	10,14 g	20,00 g	66,4
CS	10,01 g	20,00 g	66,6
HQ	10,12 g	20,00 g	66,4
OX	10,41 g	20,00 g	65,8
SM	10,26 g	20,00 g	66,1

As figuras 62 e 63 mostram as curvas de fluxo para SMR dos pós HQ, OX, SM, CC e CS.

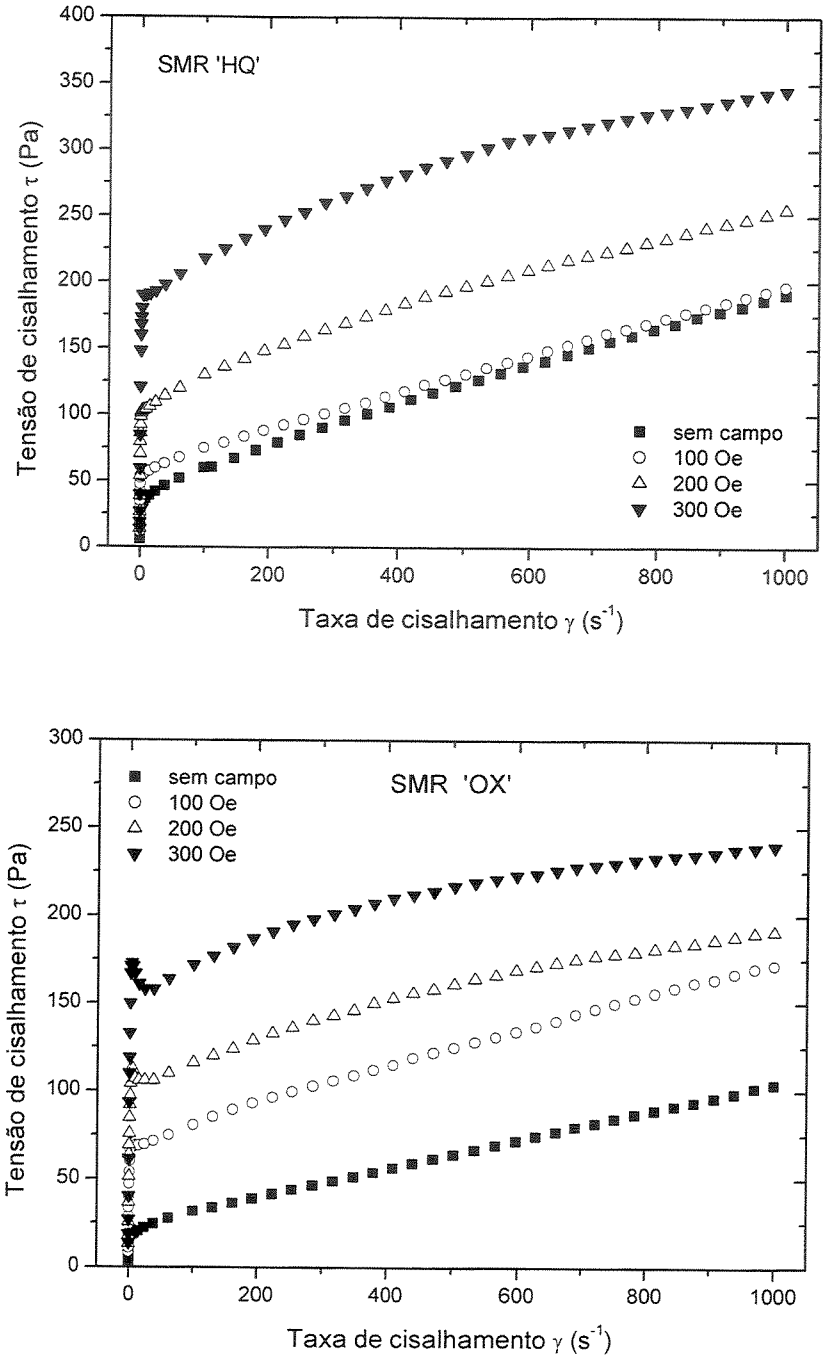


Figura 62: Curvas de fluxo (tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento) para SMR de pós 'HQ' e 'OX' sem campo magnético, e sob campos **H** = 100 Oe, 200 Oe and 300 Oe. Obtidas a 25°C.

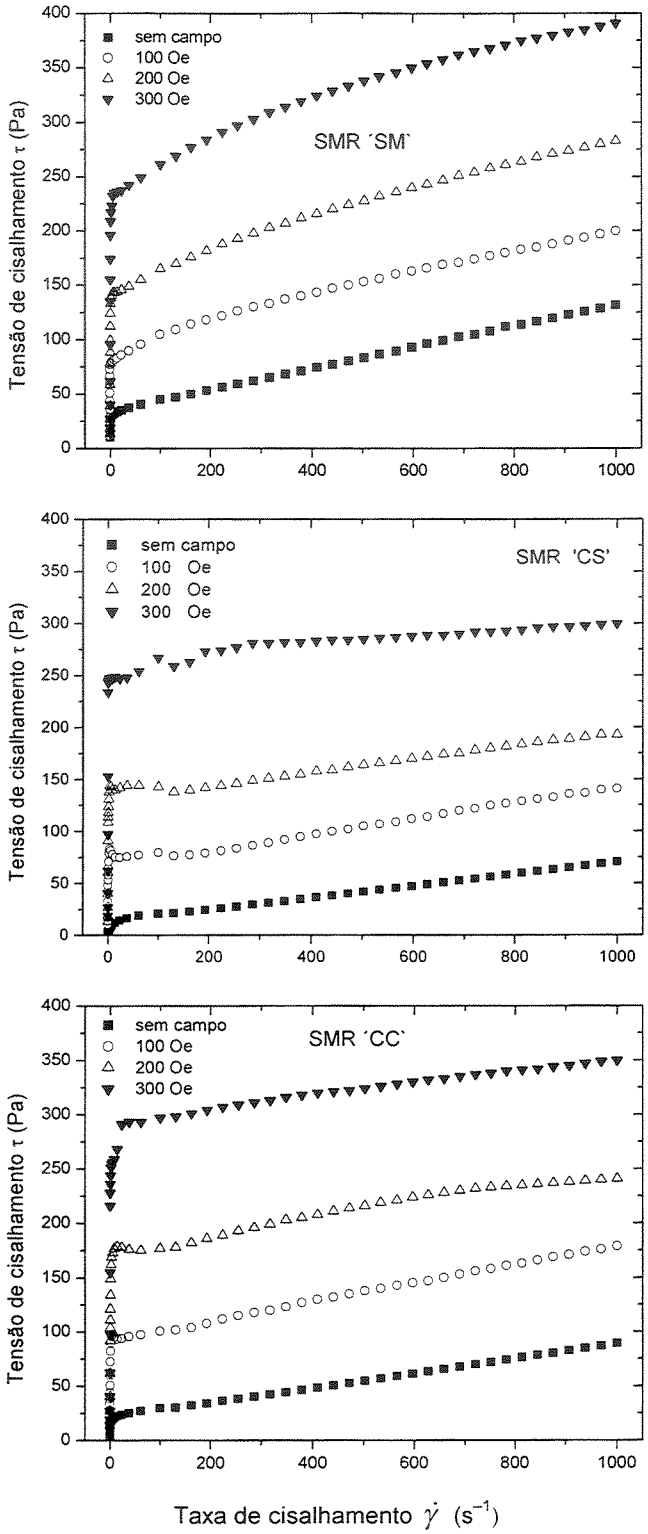


Figura 63: Curvas de fluxo (tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento) para SMR de pós 'SM', 'CC' e 'CS'. Sem campo magnético, e sob campos **H** = 100 Oe, 200 Oe and 300 Oe. Obtidas a 25°C.

Olhando-se o conjunto das figuras 62 e 63, observa-se:

1. o efeito MR em todas as SMR,
2. que a tensão de escoamento e a viscosidade plástica são claramente afetadas pelo pó de ferro empregado na formulação da SMR.

Por exemplo: a SMR do pó HQ foi a que mostrou o menor aumento na tensão de escoamento, da ausência de campo, para campo H = 100 Oe, dentre as formulações da tabela XVI. Para todas as outras formulações, o efeito neste caso é mais evidente.

Além disto, podemos notar também, que o modelo de fluido de Bingham, muito utilizado para descrever o comportamento reológico de SMR, serve razoavelmente para a SMR 'CC', visto que suas curvas mostram uma grande região linear após o escoamento, mas o mesmo não é válido para as demais SMR.

A tabela XVIII resume os valores de tensão de escoamento e de viscosidade plástica. Esta última foi calculada por extrapolação, assumindo como válido o modelo de Bingham. Notar que a tensão de escoamento a 300 Oe aumenta na seguinte ordem: OX < HQ < SM < CS < CC.

Tabela XVIII. Tensão de escoamento σ_y (Pa) e viscosidade plástica η_{ap} (Pa.s) para as SMR. Ajuste linear entre 100 – 1000 s^{-1} para η_p na ausência de campo (fonte desligada).

SMR	σ_y desl. (Pa)	η_{ap} desl. (Pa.s)	σ_y 300 Oe (Pa)	η_{ap} 300 Oe (Pa.s)
CC	21,0	0,068	294	0,058
CS	13,5	0,057	271 *	0,028 *
HQ	48,5	0,146	198 **	0,211 **
OX	23,6	0,081	161 **	0,124 **
SM	34,6	0,098	242 **	0,207 **

* Regressão linear de 286 – 1000 s^{-1} ** Regressão linear de 100 – 400 s^{-1}

A figura 64 mostra as curvas de fluxo para os cinco pós de ferro reunidas em mesmo gráfico, para facilitar a comparação. Sem campo (a) e sob campo H = 300 Oe (b).

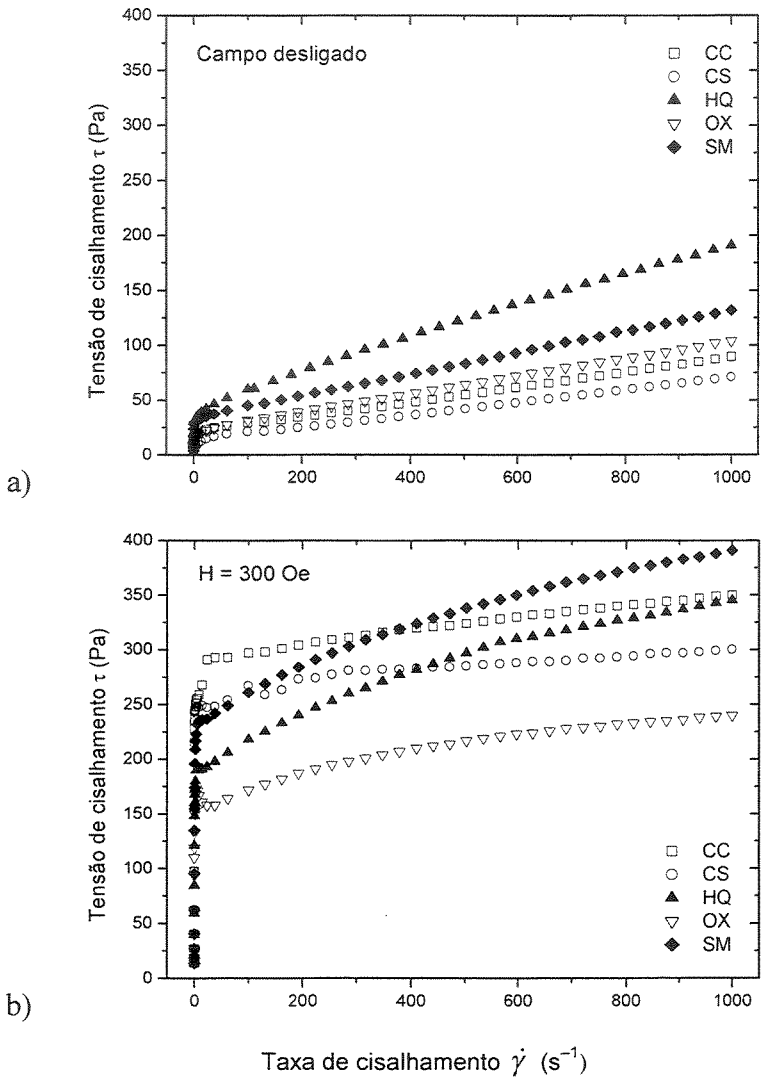


Figura 64. Curvas de fluxo (tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento) sem campo aplicado (a), e com campo **H** = 300 Oe, para as cinco SMR da tabela XVI. Obtidas a 25°C.

Na figura 64a, vê-se que a SMR do pó 'CS' foi a que apresentou a menor viscosidade plástica, na ausência de campo, seguida pelas SMR dos pós 'CC', 'OX', 'SM' e 'HQ', nesta ordem. Vale lembrar que os pós SM e HQ são os que apresentam as menores partículas, sendo que o pó HQ é o mais fino. Portanto, parece claro que os pós mais finos aumentam a

viscosidade plástica. Isto foi observado previamente por *Saunders*, que reportou um efeito similar do tamanho de partícula na viscosidade relativa de látices de poliestireno monodisperso [49]. Ele propôs um parâmetro k que denominou '*self-crowding factor*': a interação das partículas depende de seu tamanho, diminuindo com o aumento do diâmetro.

As figuras 65 e 66 mostram a viscosidade das SMR da tabela XVI, respectivamente nas regiões de baixa (< 100 s^{-1}) e alta taxa de cisalhamento. Na ausência de campo, a viscosidade segue a ordem: CS < CC ≈ OX < SM < HQ; já sob campo **H** = 300 Oersted, os dados de viscosidade tornam-se muito similares. Uma hipótese para explicar este resultado é que o tamanho de partícula e a distribuição de tamanhos de cada pó, além das propriedades de superfície, afetem significativamente a viscosidade na ausência de campo.

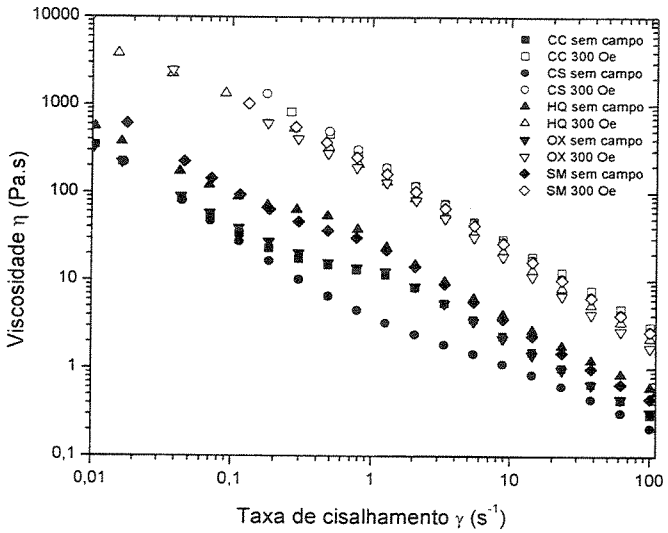


Figura 65. Curvas de viscosidade sem campo aplicado ("off"), e sob campo **H** = 300 Oe, para as cinco SMR da tabela XVI, em escala log-log. Obtidas a 25°C.

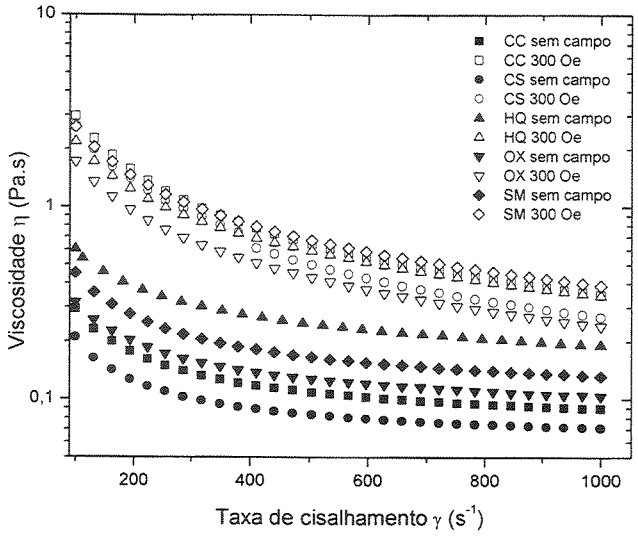


Figura 66. Curvas de viscosidade na ausência de campo ("off"), e sob campo **H** = 300 Oe, para as cinco SMR da tabela XVI, em escala log-linear. Obtidas a 25°C.

Segundo os fabricantes de reômetros de tensão controlada (Physica, Haake, Bohlin, etc.), um método de maior sensibilidade para medir a tensão de escoamento é programar uma rampa de tensão de cisalhamento e medir a deformação resultante. Usando esta técnica, medimos também o valor da tensão de escoamento das SMR da tabela XVI e de uma amostra de um fluido MR comercial (MRF-132LD fabricado pela Lord Corporation, divisão Rheonetic™). Um reômetro Anton Paar - Physica MCR-300 e o software US200 do mesmo foi utilizado na aquisição e análise de dados.

BIBLIOTECA CENTRAL
DESENVOLVIMENTO
COLEÇÃO
UNICAMP

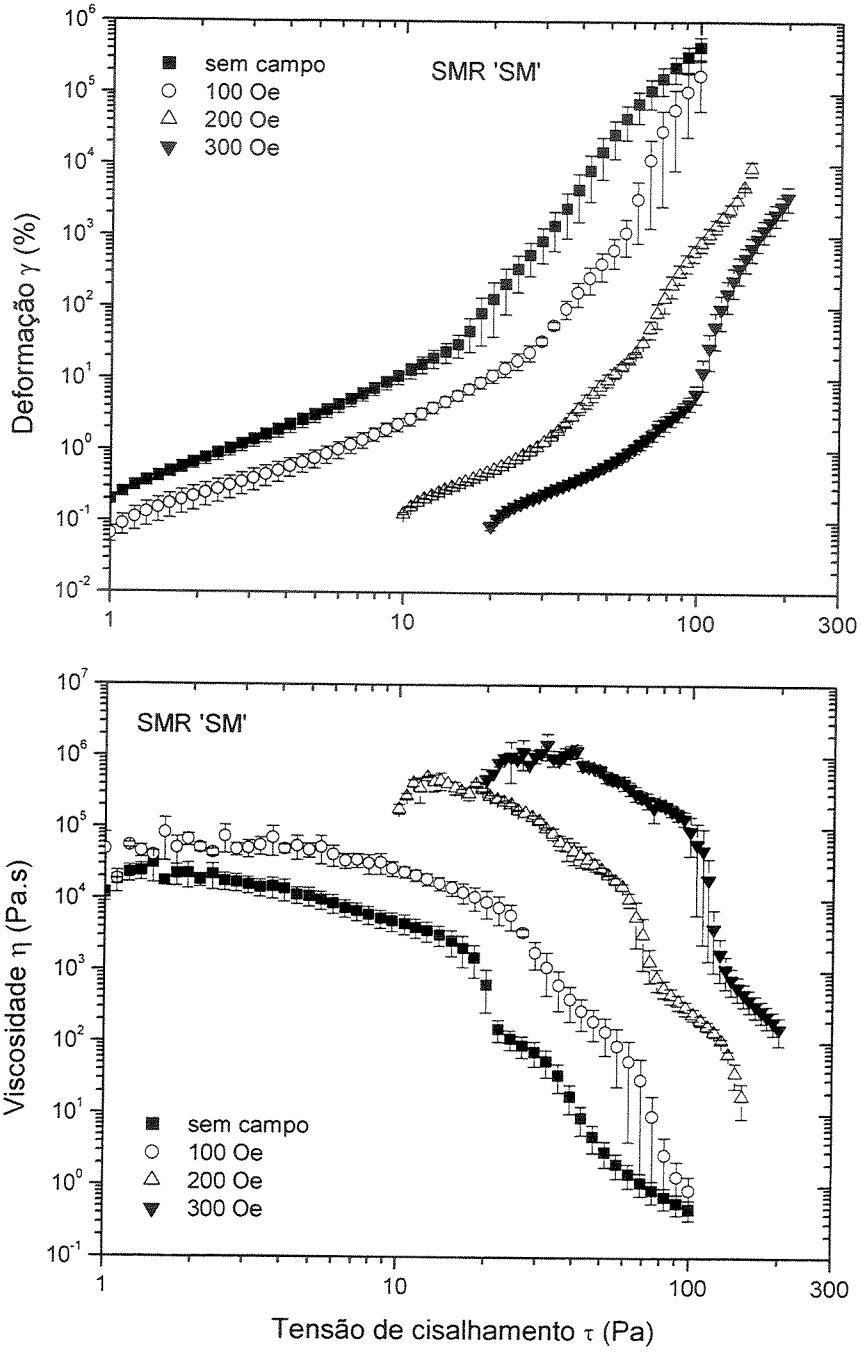


Figura 67. Deformação e viscosidade como função da tensão de cisalhamento, para SMR de 'SM' sem campo e sob campos **H** = 100 Oe, 200 Oe and 300 Oe. Barra de erro: média de triplicata de amostra e medida. Geometria placa-placa 50 mm, medidas com a segunda cela MR.

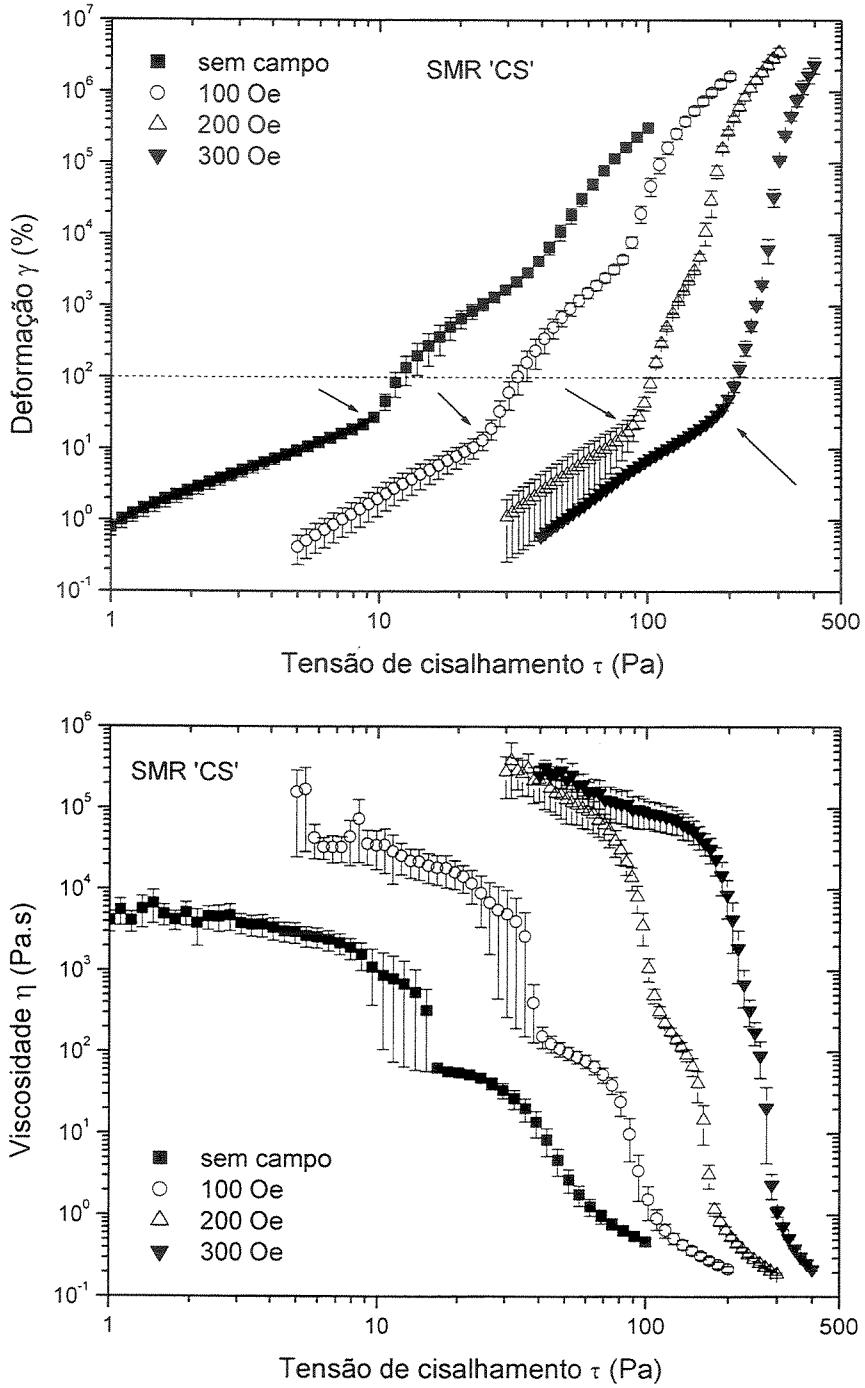


Figura 68. Deformação e viscosidade como função da tensão de cisalhamento, para SMR de 'CS' sem campo e sob campos **H** = 100 Oe, 200 Oe and 300 Oe. Barra de erro: média de triplicata de amostra e medida. A linha tracejada em deformação = 100% é apenas uma referência para distinguir as duas inflexões: a primeira inflexão (abaixo de 100%) corresponde à tensão de escoamento.

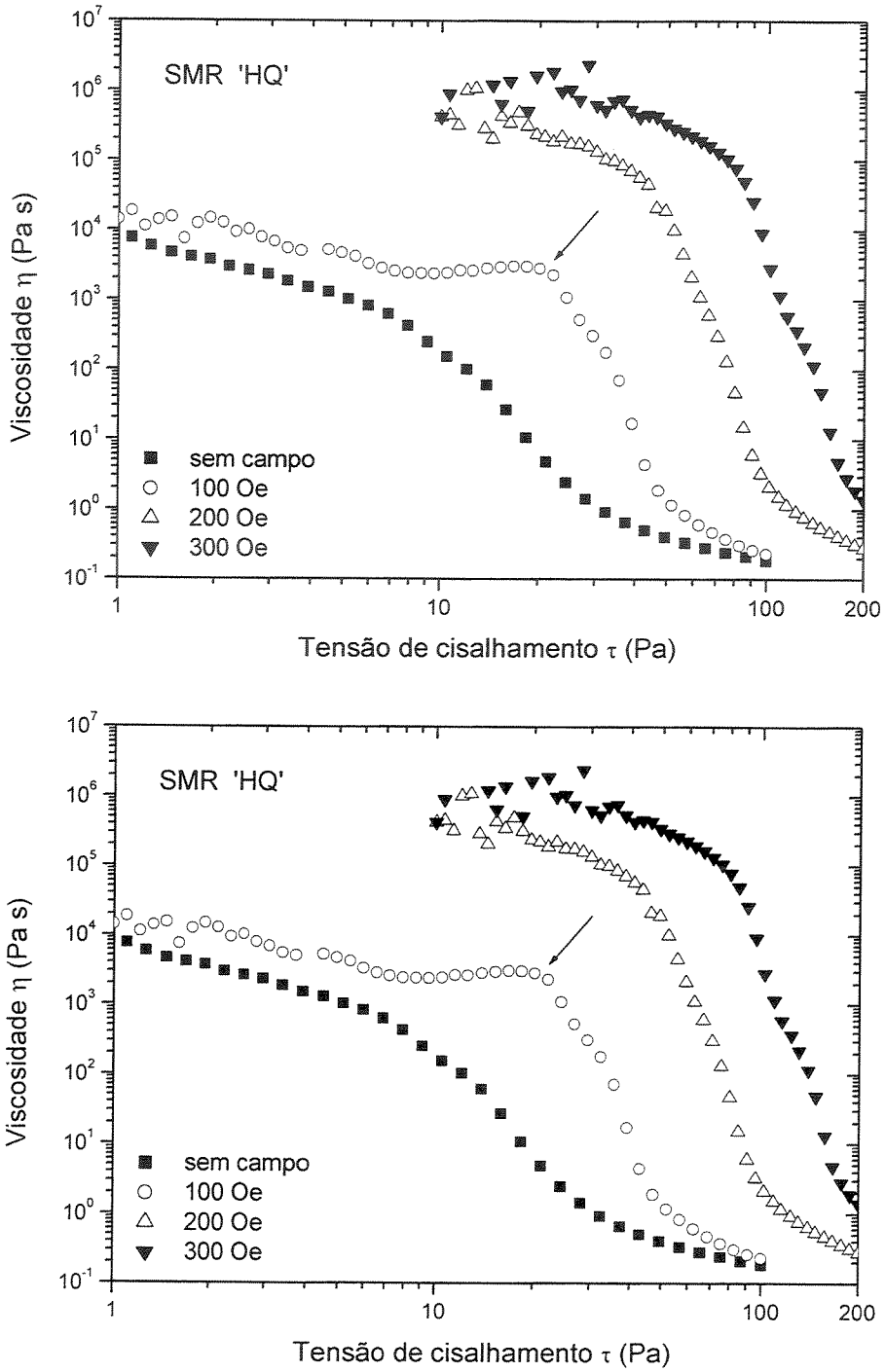


Figura 69. Deformação e viscosidade como função da tensão de cisalhamento, para SMR de 'HQ' sem campo e sob campos **H** = 100 Oe, 200 Oe and 300 Oe. As setas indicam o ponto de escoamento, quando evidente.

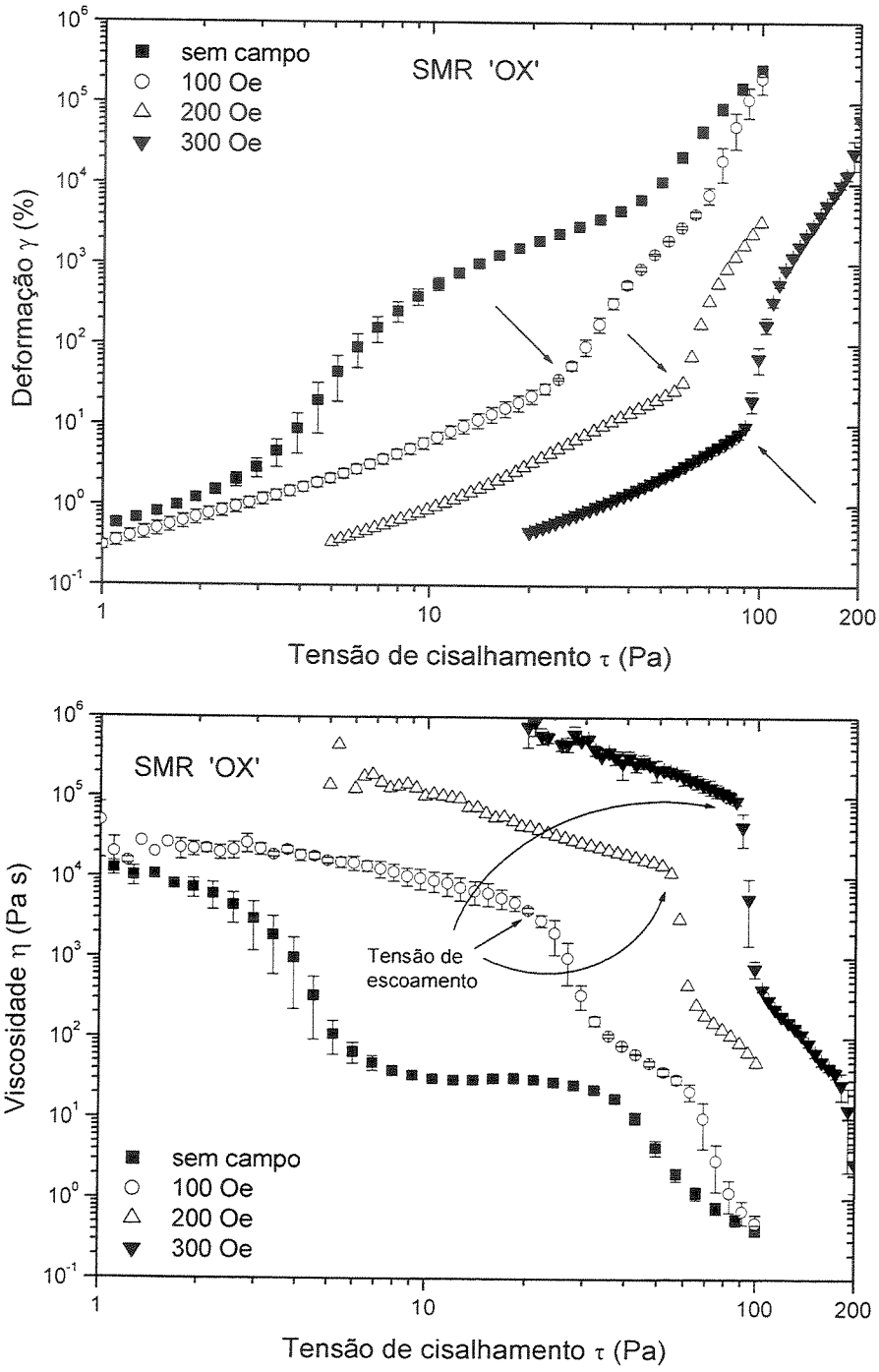


Figura 70. Deformação e viscosidade como função da tensão de cisalhamento, para SMR de 'OX' sem campo e sob campos **H** = 100 Oe, 200 Oe and 300 Oe. Barra de erro: média de triplicata de amostra e medida. As setas indicam o início do regime de fluxo, e portanto, este ponto foi considerado como a tensão de escoamento.

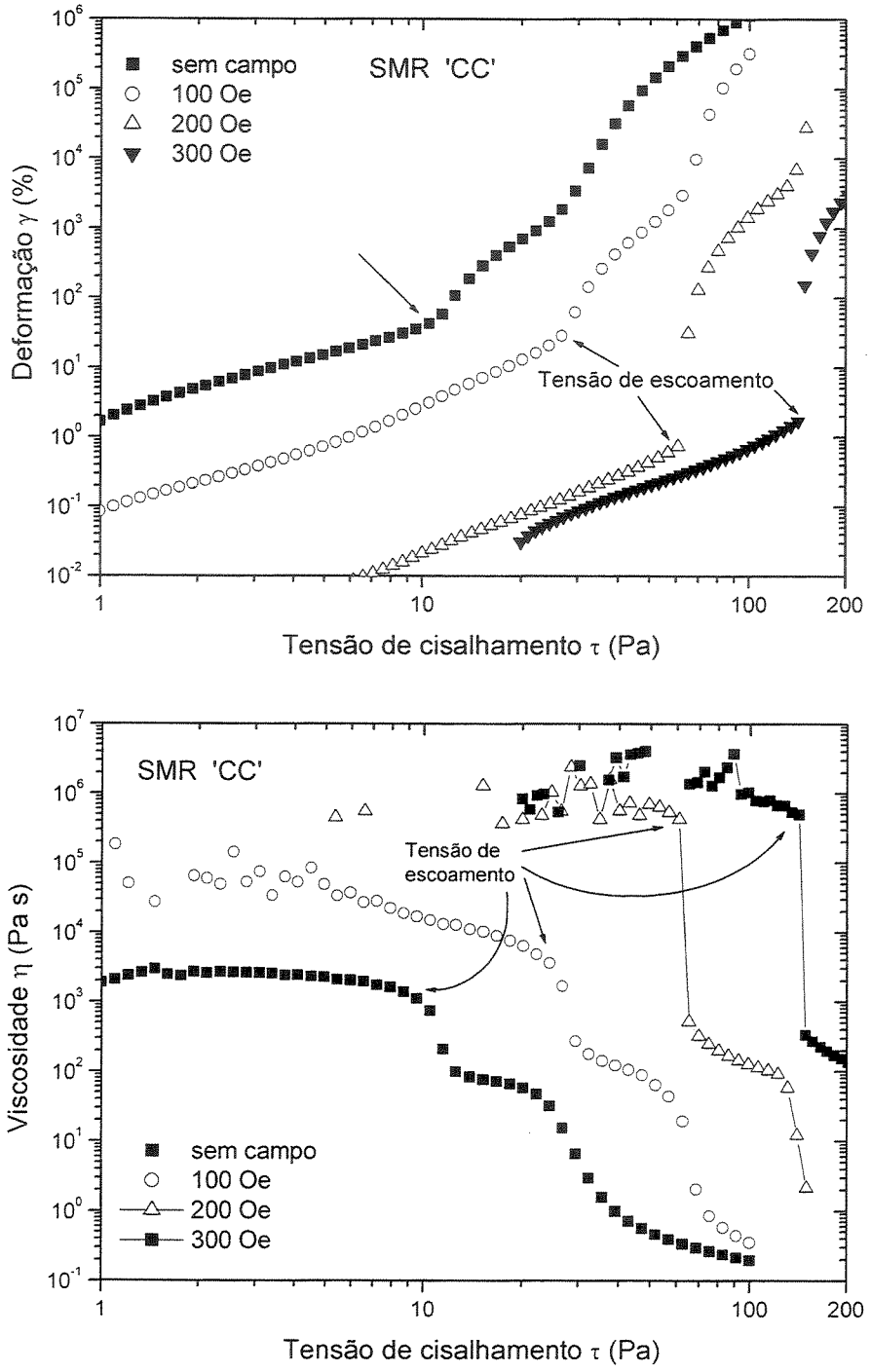


Figura 71. Deformação e viscosidade como função da tensão de cisalhamento, para SMR de 'CC' sem campo e sob campos **H** = 100 Oe, 200 Oe and 300 Oe. As setas indicam o ponto de escoamento, quando evidente.

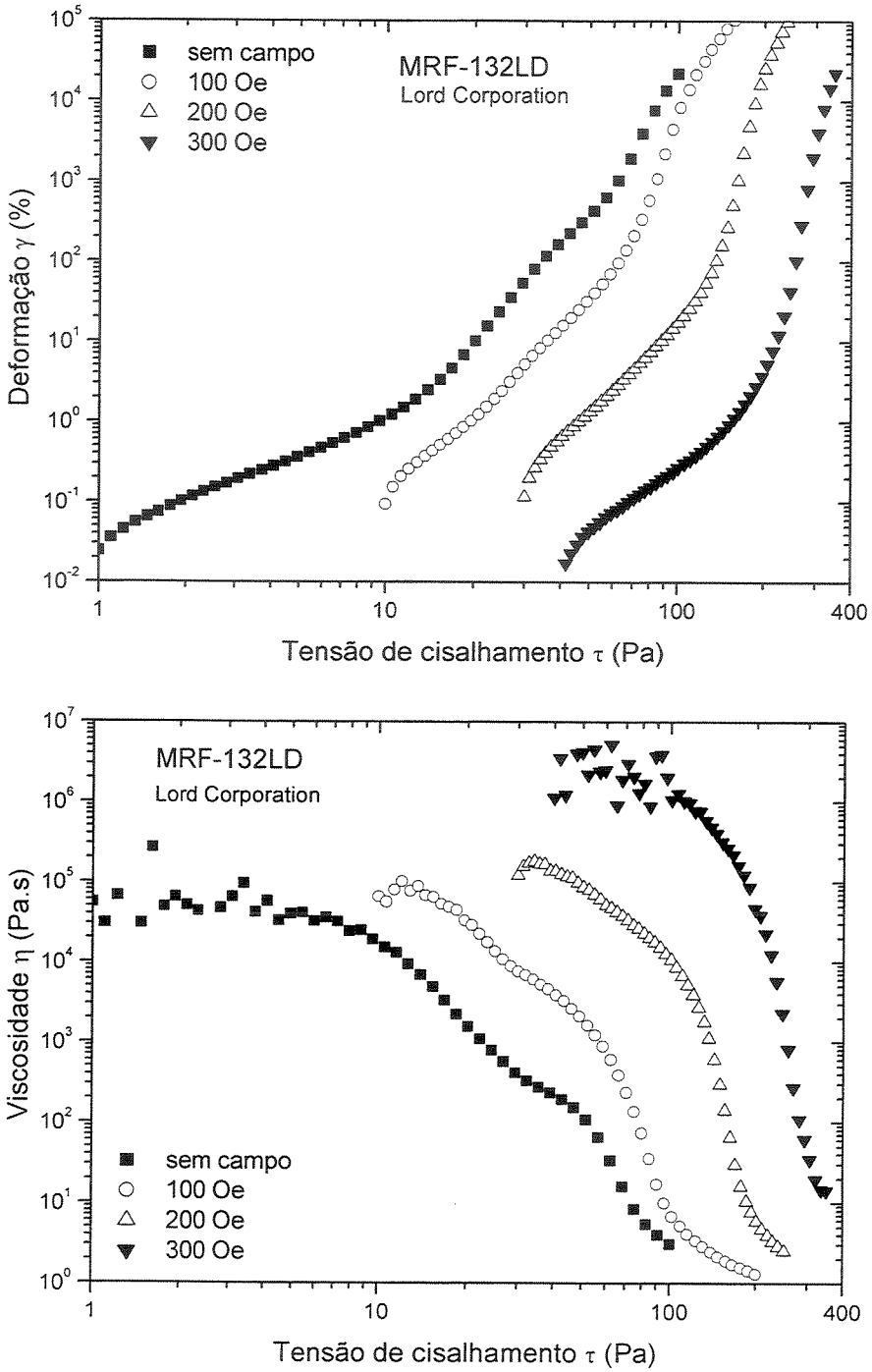


Figura 72. Deformação e viscosidade como função da tensão de cisalhamento, para o fluido MR comercial da LORD (MRF-132LD – Lote 7343 FAD), sem campo e sob campos **H** = 100 Oe, 200 Oe and 300 Oe.

Os valores de tensão de escoamento τ_0 para as SMR dos pós CC, CS, HQ, OX, SM e do fluido comercial da Lord (MRF-132LD), figuras 67 – 72, estão resumidos na tabela XIX.

Tabela XIX: Tensão de escoamento τ_0 calculada a partir das curvas de deformação x tensão (figuras 67 – 72).

SMR	Sem campo	100 Oe	200 Oe	300 Oe
CC	11	27	60	138
CS	9	24	94	195
HQ	13	24	43	84
OX	3	21	55	87
SM	15	32	59	97
MRF-132LD	13	60	121	177

Nas figuras de 67 a 72, observa-se que todas as curvas deslocam-se para valores de tensão de cisalhamento maiores, conforme se aumenta o campo aplicado, o que deixa evidente o efeito MR. Algumas das SMR, como SM (figura 67), HQ (figura 69) e o fluido comercial da Lord (figura 72), mostram curvas de deformação e/ou viscosidade em função da tensão de cisalhamento, com inflexões muito suaves. As demais SMR, como CS (figura 68), OX (figura 70) e CC (figura 71), mostram uma inflexão mais acentuada no ponto de escoamento, especialmente nos valores de campo mais altos, 200 e 300 Oe. Não temos ainda uma boa explicação para tal observação, mas parece haver alguma relação com a viscosidade plástica, que foi menor para estas mesmas SMR, como se pode observar na figura 64b, sob campo de 300 Oe.

Os valores de tensão de escoamento das tabelas XVIII (página 93) e XIX são diferentes, pois foram calculados de forma distinta: na tabela XVIII, por extrapolação à taxa zero das curvas de fluxo (modelo de Bingham), e na tabela XIX, pelo método do ponto de inflexão numa varredura de tensão.

Conforme discutido por *Barnes* [32], o parâmetro "tensão de escoamento" depende da sensibilidade do instrumento e das condições experimentais. Portanto, não é possível comparar diretamente os valores das tabelas XVIII e XIX. De qualquer forma, podemos avaliar qual das SMR é mais eficaz, com relação ao volume mínimo de fluido ativo, através da relação entre a viscosidade plástica sem campo e o quadrado da tensão de escoamento; para o campo de 300 Oe, por exemplo. Os resultados estão resumidos na tabela XX.

Tabela XX: Razão entre a viscosidade plástica sem campo e o quadrado da tensão de escoamento a 300 Oe, para as SMR da tabela XVI.

SMR	η_p desl. (Pa.s)	σ_y a 300 Oe (Pa)	σ_y^2 (Pa^2)	η_p desl. / σ_y^2 (s/Pa)
CC	0,068	138	19044	$3,57 \times 10^{-6}$
CS	0,057	195	38025	$1,50 \times 10^{-6}$
HQ	0,146	84	7056	$2,07 \times 10^{-5}$
OX	0,081	87	7569	$1,07 \times 10^{-5}$
SM	0,098	97	9409	$1,04 \times 10^{-5}$

De maneira geral pode-se dizer, analisando a tabela XX, que a SMR do pó CS, apresentou o efeito MR mais intenso, já que esta demandaria menor volume de fluido ativo: proporcional a $1,5 \times 10^{-6}$ s/Pa. Outra maneira de perceber isto, é que a SMR de CS foi a que teve a menor viscosidade na ausência de campo e a maior tensão de escoamento, dentre todas. Além disto, parece haver uma correlação direta entre o tamanho de partículas e a viscosidade plástica da SMR: quanto menor as partículas, maior a viscosidade plástica, e vice-versa. O efeito do tamanho de partículas sobre a viscosidade plástica na ausência de campo foi estudado por *Shih e Conrad* em fluidos eletroreológicos baseados em microesferas de vidro polidispersas [50] e por *de Gans et al.* em SMR inversas (sílica monodispersa em um ferrofluido) [51]. *Shih e Conrad* usaram microesferas de vidro com tamanho médio de 6, 27 e 100 μm. *de Gans et al.*, trabalharam com partículas de sílica monodispersas sintéticas (sol-gel) de morfologia esférica e dimensões 53, 84, 138 e 189 nm. Os resultados deles, assim como os nossos, confirmam que quanto mais fino o pó, maior a viscosidade plástica da suspensão.

Como conclusões parciais, podemos afirmar que:

- *A priori*, SMR de pós de ferro carbonilo "moles" apresentam efeito MR maior que SMR de pós "duros", devido à sua maior susceptibilidade magnética e magnetização de saturação [52]. Isto confirma a relevância das propriedades magnéticas dos pós, pois mesmo em se tratando de pós de ferro de alta pureza química (> 97 – 99%), e derivados da mesma matéria prima ($Fe(CO)_5$ – o pentacarbonil ferro zero), o desempenho de cada pó variou consideravelmente, de uma SMR para outra. Acreditamos que esta foi uma contribuição de nosso trabalho: ao melhor de nosso conhecimento, não havia um estudo comparando diversos tipos de pós de ferro carbonilo comercialmente disponíveis.
- O tamanho de partícula afeta a viscosidade plástica de uma SMR na ausência de campo magnético e, conseqüentemente, também afeta o volume mínimo de fluido ativo de uma SMR. Por outro lado, parece não afetar diretamente a tensão de escoamento de uma SMR. Nossos resultados acerca deste tópico foram publicados em 2002 [53].
- O tipo de sílica empregada como aditivo do óleo, para retardar a sedimentação das partículas de ferro, afeta também a viscosidade e outras propriedades reológicas da SMR, principalmente na ausência de campo magnético. A sílica pirogênica hidrofílica, cujos grupos silanóis podem formar uma "rede" interna de ligações do tipo "ponte-de-hidrogênio" em meio não-polar (como os óleos de hidrocarbonetos empregados neste estudo), torna o meio mais viscoso e aumenta também o valor da tensão de escoamento da SMR, na ausência de campo magnético.

IV.3.4 – Estudo do tipo de sílica pirogênica (hidrofílica x hidrofóbica) como aditivo anti-sedimentação e na reologia de algumas SMR.

O principal problema ainda não resolvido na pesquisa de suspensões MR é a indesejável sedimentação das partículas ferromagnéticas. Isto se deve à grande diferença de densidade das partículas metálicas ($\rho \approx 7{,}8$ g/cm^3) em relação ao meio dispersante, geralmente óleo mineral ou de silicone ($\rho \approx 0{,}9$ g/cm^3) ou água. Dentre diversos aditivos usados para reduzir a sedimentação, um dos mais descritos na literatura é a sílica pirogênica. *Carlson et al* descrevem o uso de uma sílica do tipo hidrofóbica, em que parte dos grupos silanóis foi modificada quimicamente com dicloro-dimetil silano, tornando a sílica hidrofóbica [54]. *de Vicente et al.* estudaram o efeito da concentração de uma sílica pirogênica hidrofílica (Aerosil® 300) na reologia de uma SMR, mostrando que acima de um certo teor de sílica, a fase contínua (gel) fica tão viscosa, que dificulta e até impede o "encadeamento" das partículas de ferro, tornando o efeito MR desprezível ou muito lento [45].

Assim, decidimos investigar como duas sílicas pirogênicas, uma hidrofílica e outra hidrofóbica, afetariam o desempenho de SMR similares, quanto à sedimentação sem campo magnético e algumas propriedades reológicas sob campo e sem campo magnético.

Duas sílicas (Cabot Corporation) foram avaliadas: Cab-O-Sil™ M-5 (hidrofílica) e Cab-O-Sil™ TS-610 (hidrofóbica). Suas características estão resumidas na tabela VI, página 24. Uma mistura de óleo de amortecedor Texaco F1 (um óleo base naftênica aditivado) com 15% v/v de ácido oléico foi usada como fase líquida. A esta mistura líquida, 5% m/m de uma das duas sílicas foi adicionada, resultando num gel de sílica hidrofílica ou hidrofóbica. A estes géis de sílica em óleo, foi adicionado 66,6±0,1 % m/m do pó de ferro carbonilo desejado e a mistura homogeneizada com agitação manual. Quatro pós foram estudados: dois pós "moles", CL e SM, e dois pós "duros", HQ e OX. Desta forma, oito diferentes SMR foram preparadas, e nomeadas de acordo com o pó de ferro e o tipo de sílica usada (1 para hidrofílica, 2 para hidrofóbica). Por exemplo: "CL1" significa uma SMR do pó CL em gel da sílica M-5 e "CL2", uma SMR do pó CL no gel de sílica TS-610. A tabela XXI resume a composição das SMR.

Tabela XXI: Composição das SMR utilizadas no estudo de sedimentação e nos ensaios reológicos, para comparação do tipo de sílica.

SMR	Massa de gel (g)	Massa de CIP (g)	Teor de CIP (% m/m)
CL1	5,0270	9,9930	66,5
HQ1	5,0152	10,0105	66,6
OX1	5,0092	10,0012	66,6
SM1	4,9907	10,0069	66,7
CL2	4,9960	9,9961	66,7
HQ2	5,0207	9,9956	66,6
OX2	5,0106	9,9946	66,6
SM2	5,0072	9,9996	66,6

IV.3.4.1 – Efeito do tipo de sílica na sedimentação das SMR

As taxas de sedimentação em repouso destas 8 SMR foram avaliadas, bem como algumas propriedades reológicas: curvas de fluxo (tensão em função da taxa de cisalhamento); curvas de deformação em função da tensão de cisalhamento (para estimar a tensão de escoamento) e de tixotropia. A viscosidade plástica também foi um dos parâmetros avaliados.
A taxa de sedimentação em repouso (gravidade normal) [55,56], foi medida por observação visual das amostras em tubos de ensaio, durante aproximadamente um mês. Fotos digitais foram tomadas inicialmente em intervalos de minutos e horas. Após e até o final, diariamente. As figuras 73a, 73b e 73c mostram as fotos das 8 SMR após 1 hora, após 24 horas e após 1 semana de sedimentação, respectivamente.

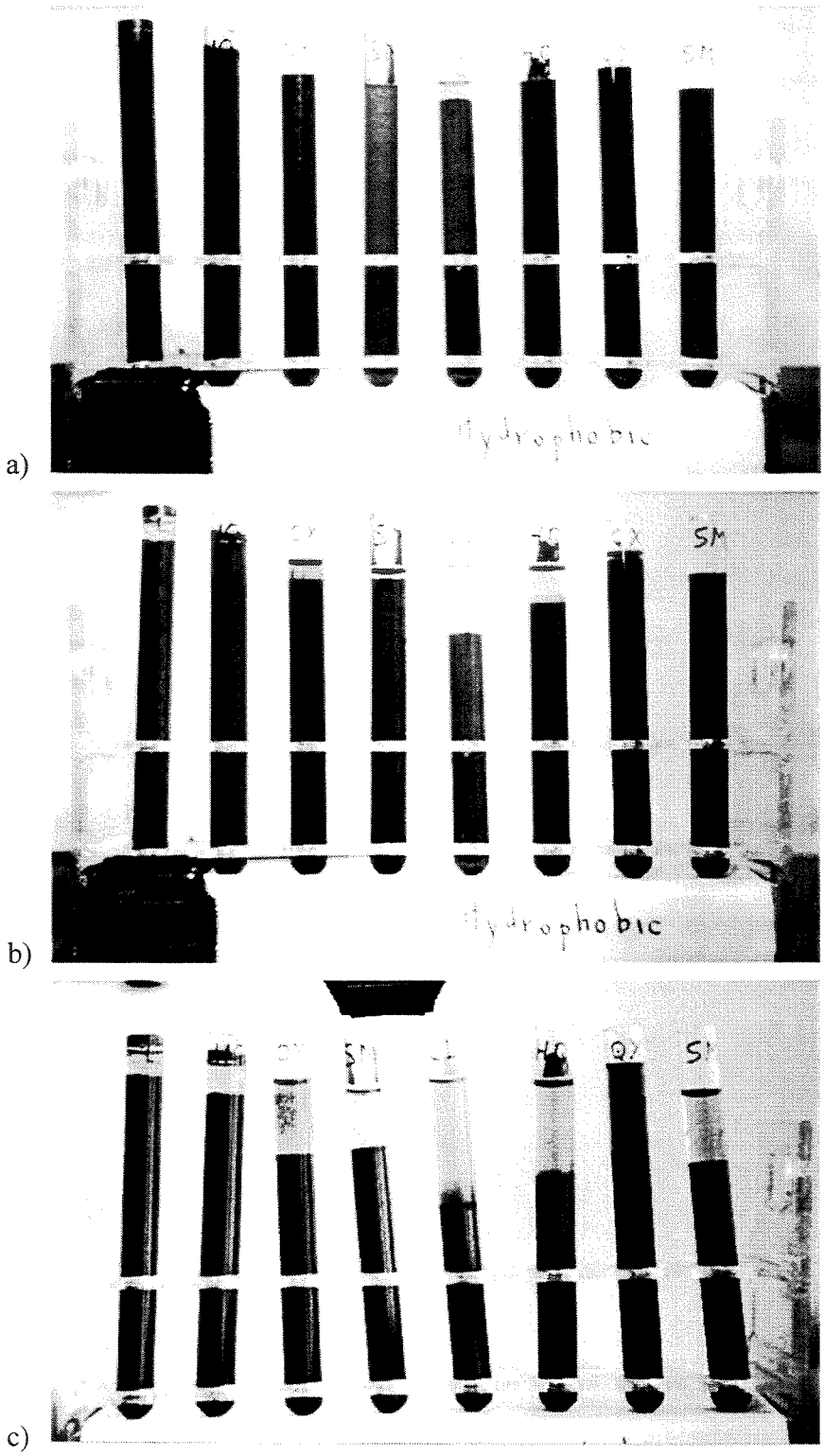


Figura 73: Seqüência de fotos, que ilustra os diferentes perfis de sedimentação das SMR com o tempo. Da esquerda para direita: CL1, HQ1, OX1, SM1, CL2, HQ2, OX2 e SM2. a) após 1 hora de sedimentação. b) após 24 horas. c) após 1 semana.

A figura 74 mostra a altura relativa do sedimento de pó de ferro (calculada como a razão entre a altura 'h' do sedimento no tempo 't' e a altura inicial 'h_0' da SMR, no instante inicial) em função do tempo para oito SMR.

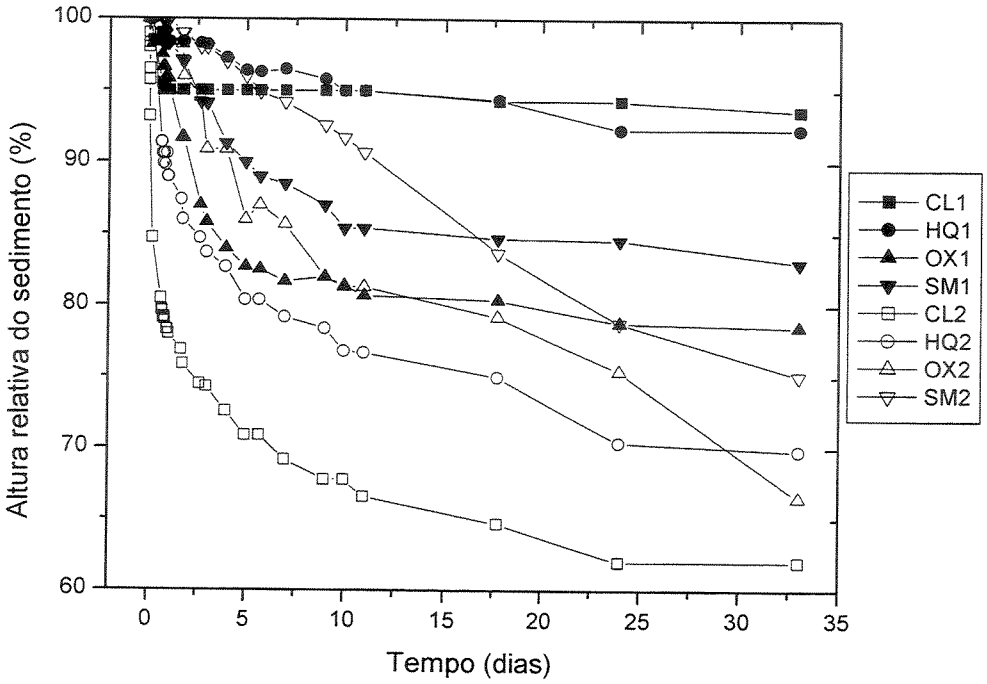


Figura 74: Cinética de sedimentação para oito SMR, baseadas em pós de ferro carbonilo BASF CL, HQ, OX and SM, em gel de sílica hidrofílica (sufixo 1, pontos fechados) ou sílica hidrofóbica (sufixo 2, pontos vazados).

Na figura 74, vê-se que após um mês de observação, todos os pós de ferro mostraram maior estabilidade à sedimentação no gel de sílica hidrofílica (1) que no gel de sílica hidrofóbica (2). Este resultado pode ser explicado pela presença de uma estruturação interna mais forte no caso do gel de sílica hidrofílica, devido ao maior número de ligações do tipo ponte de hidrogênio, entre os grupos silanol das nanopartículas de sílica. Para o gel da sílica hidrofóbica, os pós CL, HQ e OX mostram um decaimento exponencial em sua taxa de sedimentação. Já no caso do pó SM, foi observado um decaimento quase linear. Nota-se também que as suspensões com o pó CL (o pó com partículas maiores) foram mais sensíveis ao tipo de sílica: enquanto CL1 foi a mais estável dentre as de gel com sílica hidrofílica; CL2 foi a pior das SMR em gel de sílica hidrofóbica. Isto sugere que deve haver alguma interação entre o pó de ferro e a fase de dispersão, e que pode afetar o desempenho da SMR.

Da figura 74 conclui-se que, aparentemente, não há uma correlação direta entre o tamanho de partícula de um pó e sua taxa de sedimentação. Isto sugere que outros mecanismos, como interações específicas, fenômenos de superfície ou estabilização estérica, além da lei de Stokes, podem estar envolvidos. Uma possível hipótese é que uma tensão de escoamento na ausência de campo da suspensão inteira (gel + pó de ferro) deve também estar relacionada com as taxas de sedimentação, como reportado por *Rankin et al* [57].

IV.3.4.2 - Medidas de magnetização dos pós empregados

A figura 75 mostra as curvas de magnetização em função da intensidade de campo aplicado, somente para os pós deste estudo: CL, HQ, OX e SM, sem qualquer tratamento.

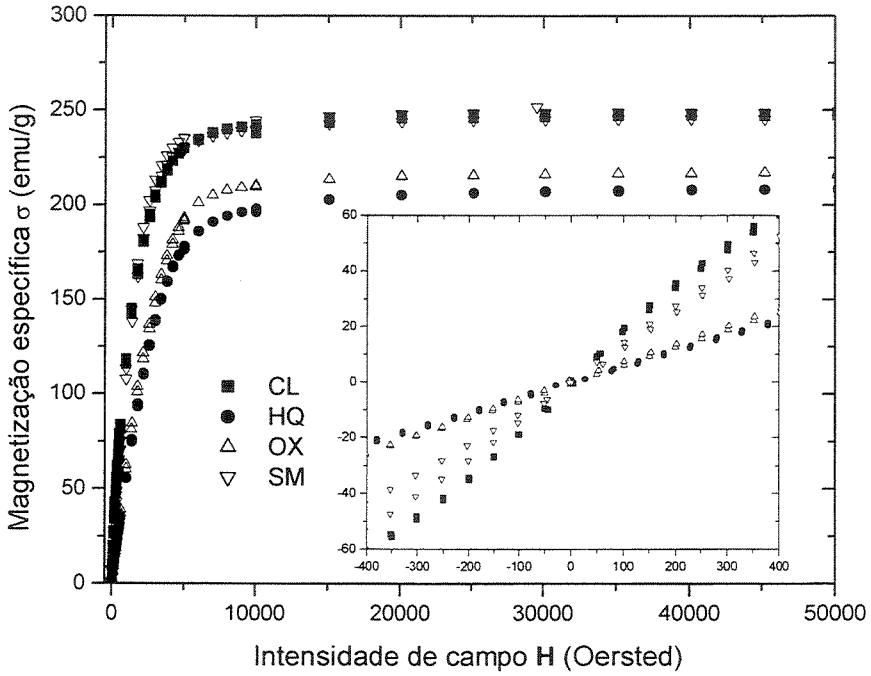


Figura 75: Magnetização específica σ em função da intensidade de campo aplicado H, para os pós BASF CL, HQ, OX, e SM. Detalhe: vista expandida na região entre – 400 e + 400 Oe, que foi empregada nas medidas reológicas e no cálculo da susceptibilidade magnética.

Na figura 75, pode-se ver que praticamente não existe histerese magnética, ou esta é muito pequena. Isto é uma característica importante e desejável, no caso de materiais magnéticos usados em SMR. Maior histerese implicaria numa tensão residual, que dificultaria o controle de um dispositivo baseado em tal material. Além disto, vê-se também na figura 75

que os dados dos pós CL e SM praticamente se sobrepõem, acima de 1000 Oe, indicando que para campos acima de tal valor, os pós são magneticamente similares.

A tabela XXII resume os valores medidos da magnetização de saturação M_s e da susceptibilidade magnética χ (dM/dH - considerado como o coeficiente angular da reta que melhor ajusta os dados entre – 300 Oe to + 300 Oe) para estes 4 pós.

Tabela XXII: Magnetização de saturação específica e susceptibilidade magnética (em massa) dos pós usados no estudo do efeito da sílica.

CIP	CL	HQ	OX	SM
M_s (emu/g)	248	208	216	246
χ_g (emu/g.Oe)	0,166	0,055	0,064	0,123

Na tabela XXII, podemos observar que embora a saturação magnética de CL e SM sejam bastante próximas, suas suscetibilidades (na região de baixo campo) não são. Esta variou de 0,055 emu/g.Oe (HQ) a 0,166 emu/g.Oe (CL). Ou seja: a susceptibilidade de CL é o triplo da de HQ, na faixa de 0 a 300 Oe. Lembrar que HQ e OX são pós magnéticos 'duros' e CL e SM, pós magnéticos 'moles'.

IV.3.4.3 - Medidas reológicas

Todas as medidas reológicas neste caso, foram obtidas com geometria placa – placa de 50 mm de diâmetro, num reômetro Physica MCR 300, a temperatura ambiente (~25°C), uma vez que a segunda cela MR (bobinas de Helmholtz) não permite termostatização. As curvas de fluxo foram medidas em varredura de aceleração e desaceleração, num programa de quatro intervalos. Primeiro intervalo: rampa logarítmica crescente de 0,01 – 100 s^{-1}; segundo: rampa linear de 100 – 1000 s^{-1}; terceiro: rampa linear decrescente de 1000 – 100 s^{-1}; e finalmente, rampa logarítmica de 100 – 0,01 s^{-1}. As figuras 76 e 77 mostram as curvas de fluxo para quatro das SMR, agrupadas respectivamente em gel de sílica hidrofílica (1) ou hidrofóbica (2).

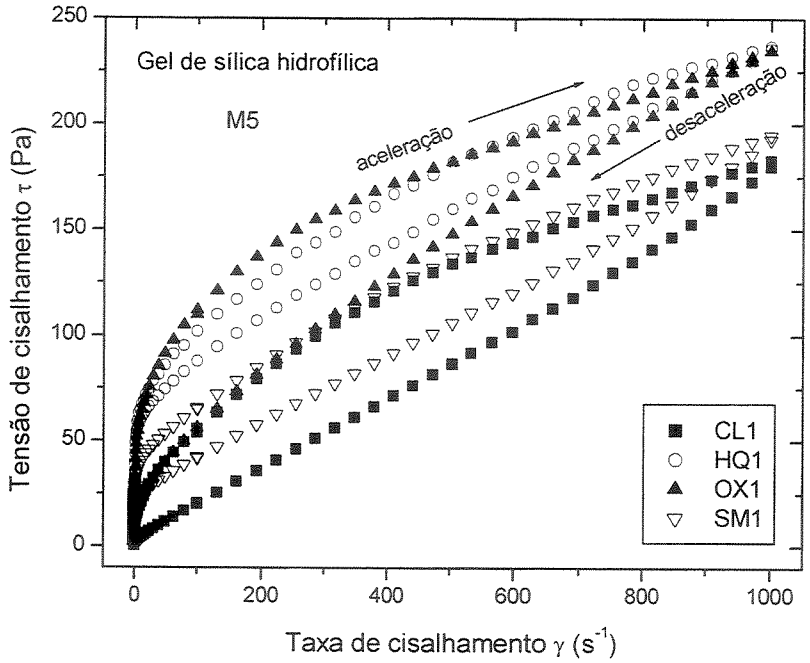


Figura 76: Curvas de fluxo para as SMR dos pós CL, HQ, OX e SM em gel de óleo F1/ácido oléico - sílica M5 (hidrofílica). Sem campo, 25°C.

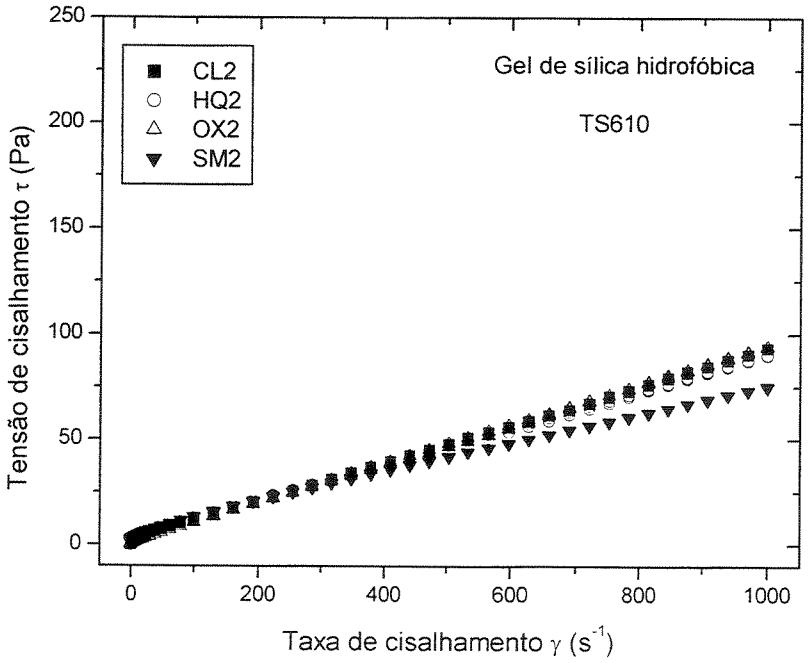


Figura 77: Curvas de fluxo para as SMR dos pós CL, HQ, OX e SM em gel de óleo F1/ácido oléico - sílica TS610 (hidrofóbica). Sem campo, 25°C.

A diferença entre as figuras 76 e 77 é marcante: na primeira, as curvas de aceleração e desaceleração são totalmente distintas. Na segunda, sobrepostas. Como a curva ascendente apresentou valores de tensão maiores que os da curva descendente, para um mesmo valor da taxa de cisalhamento, conclui-se que a sílica hidrofílica cria uma estrutura tixotrópica muito mais forte que a sílica hidrofóbica. Pode-se inferir também que a SMR em gel de sílica hidrofílica é mais viscosa.

Para melhor caracterizar a tixotropia, usamos o chamado "teste de 3 intervalos", em que a amostra é submetida a uma taxa de cisalhamento constante e relativamente baixa, por certo período de tempo. Em seguida, a taxa de cisalhamento é rapidamente elevada a um valor no mínimo 3 ordens de grandeza maior que o do primeiro intervalo por cerca de um minuto. Então, a taxa de cisalhamento inicial é restabelecida e monitora-se a viscosidade por cinco minutos (ou mais). A capacidade da amostra em recuperar o nível de viscosidade do primeiro intervalo, além do tempo necessário para tal recuperação, são medidas de tixotropia mais significativas que a obtida somente das curvas de fluxo como das figuras 76 e 77 [58]. Neste caso, as SMR foram cisalhadas inicialmente a 0,1 s^{-1} durante 10 minutos. Então, a taxa de cisalhamento foi rapidamente reajustada para 100 s^{-1} durante 100 segundos. Finalmente, a taxa foi restaurada ao valor inicial de 0,1 s^{-1} por cinco minutos. Desde que nosso interesse era verificar se a tixotropia das SMR poderia explicar e/ou correlacionar com o perfil de sedimentação observado, estes ensaios foram realizados sem campo magnético, além do que, sob campo, a tixotropia é praticamente 100% e relativamente rápida (milésimos de segundo). Os resultados são apresentados nas figuras 78 e 79.

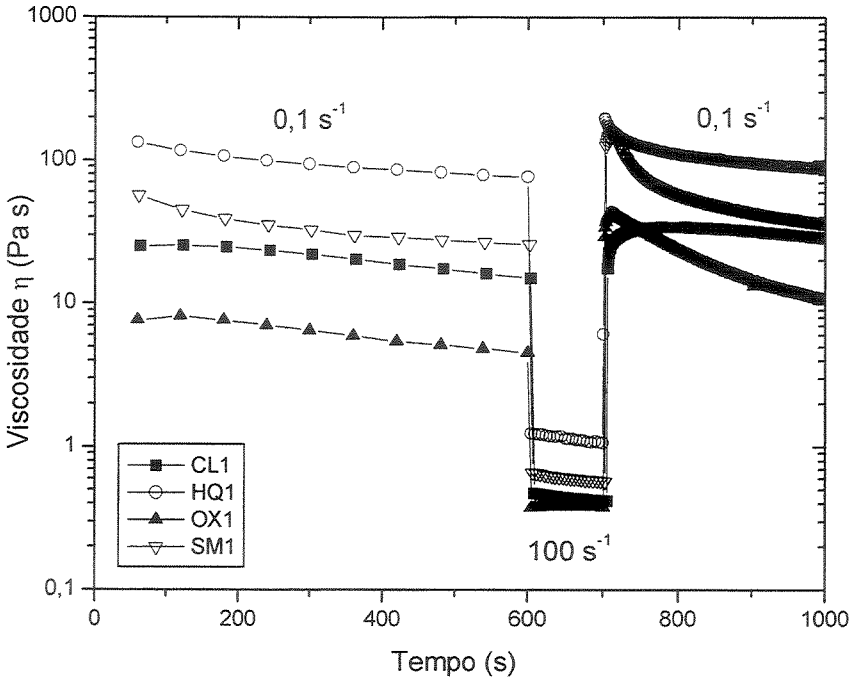


Figura 78: Viscosidade em função do tempo, para avaliar a tixotropia das SMR em gel de sílica hidrofílica M5. Sem campo, 25°C.

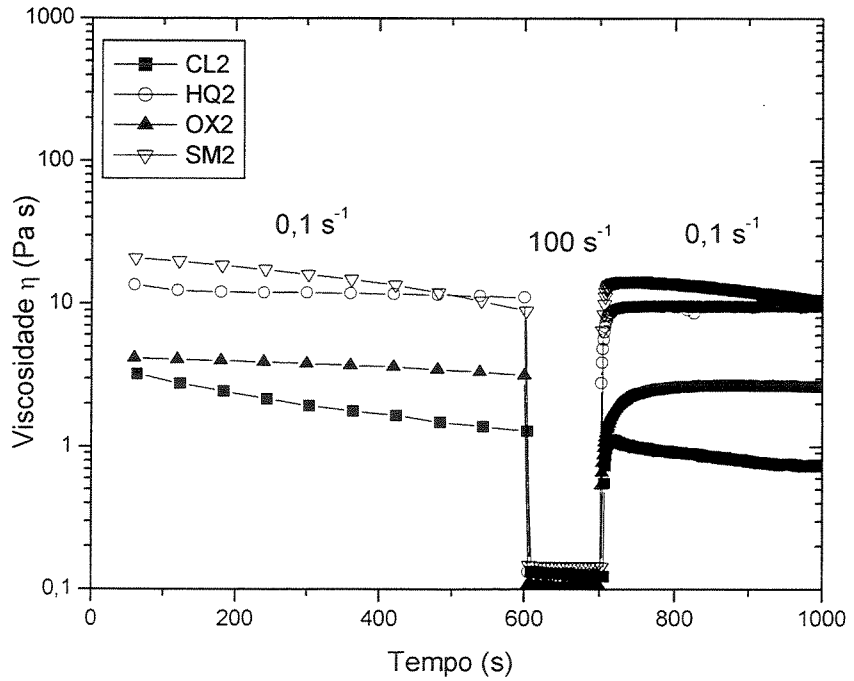


Figura 79: Viscosidade em função do tempo, para avaliar a tixotropia das SMR em gel de sílica hidrofóbica TS610. Sem campo, 25°C.

Comparando as figuras 78 e 79, é evidente que as SMR baseadas em gel de sílica hidrofílica M5 (fig. 78) são mais viscosas e além disto, seu "caráter" tixotrópico é mais forte e mais rápido que o das SMR em gel de sílica hidrofóbica TS610 (fig. 79), pois a recuperação da viscosidade, no terceiro intervalo, foi maior e mais duradoura. Isto pode ser visualizado também nas figuras 80 e 81, que mostram a viscosidade no terceiro intervalo, de uma outra maneira: o último valor de viscosidade do primeiro intervalo, imediatamente anterior à mudança da taxa de cisalhamento no segundo intervalo, é tomado como referência (100%) e os valores de viscosidade do terceiro intervalo são atribuídos proporcionalmente a esta referência.

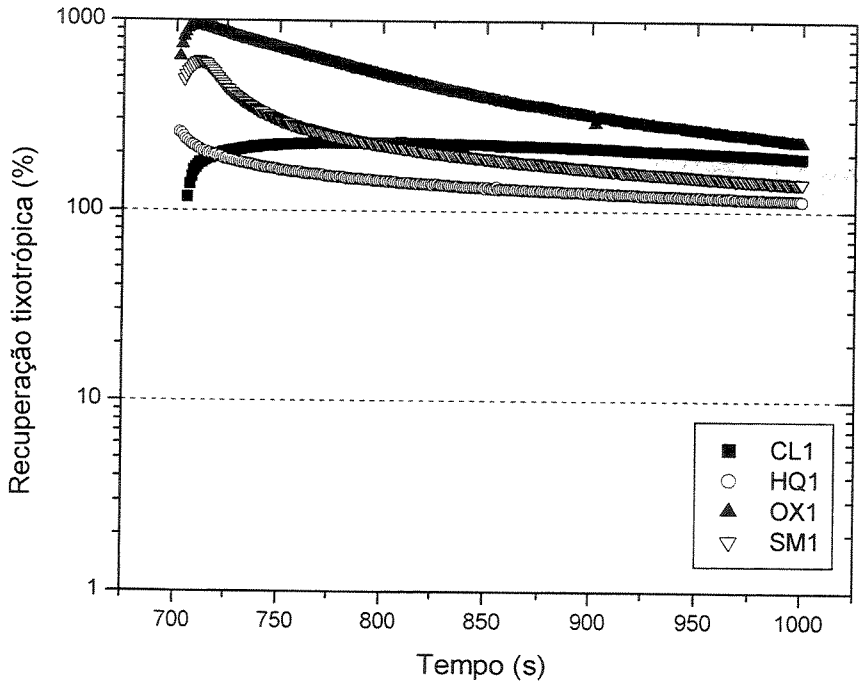


Figura 80: Recuperação tixotrópica em função do tempo, para as SMR em gel de óleo Texaco F1 + ácido oléico e 5% m/m de sílica hidrofílica (M-5). Sem campo, 25°C.

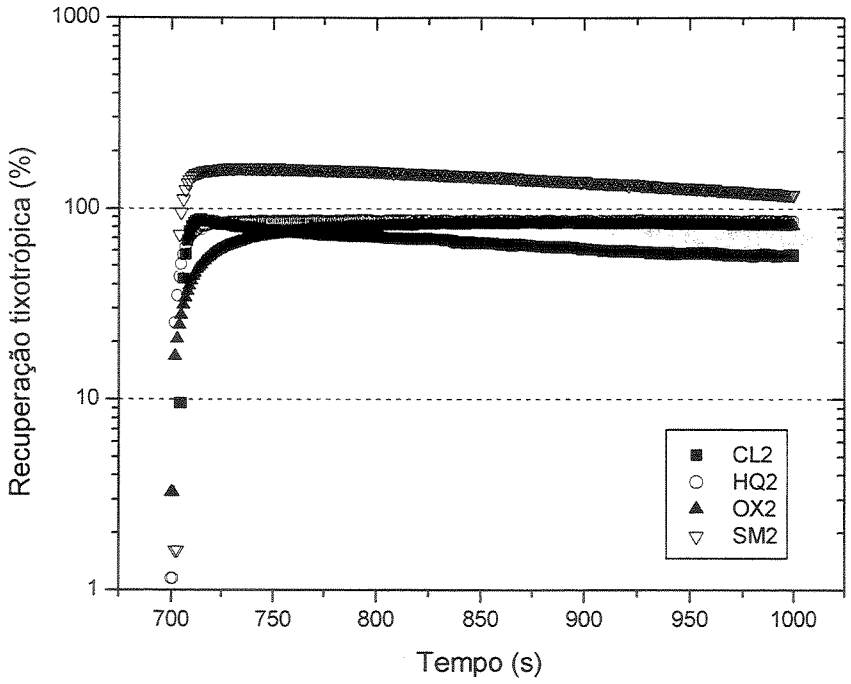


Figura 81: Recuperação tixotrópica em função do tempo, para as SMR em gel de óleo Texaco F1 + ácido oléico e 5% m/m de sílica hidrofóbica (TS-610). Sem campo, 25°C.

Desta forma alternativa, fica mais evidente que o gel de sílica hidrofílica (M5) apresenta maior efeito tixotrópico que o gel de sílica hidrofóbica (TS610): pode-se observar que enquanto todas as quatro SMR em gel de sílica M5 atinge mais de 100% de recuperação do nível de viscosidade rapidamente, após cessar o intervalo de alta taxa de cisalhamento, as SMR em gel de sílica TS610 recuperam mais lentamente, e menos que 100%, com exceção da SMR 'SM'.

Não encontramos uma correlação direta entre o perfil de sedimentação e o comportamento tixotrópico das SMR. Possivelmente, a sedimentação nas SMR de sílica hidrofílica foi menor e mais lenta que das SMR de sílica hidrofóbica, somente por sua maior viscosidade e maior tensão de escoamento. Por outro lado, o fato da ordem de sedimentação não seguir a ordem de tamanho das partículas, permanece uma questão em aberto.

Os valores de viscosidade plástica, calculados com base nos dados das figuras 76 e 77 para as SMR sem campo, entre taxa de cisalhamento 500 a 800 s^{-1}, são resumidos na tabela XXIII. Observa-se que em relação à viscosidade plástica, os pós de ferro mais finos, HQ e SM, são mais sensíveis ao tipo de gel, que os outros pós: CL e OX. Embora o gel de sílica

hidrofílica seja melhor, para retardar a sedimentação, o gel de sílica hidrofóbica é o que dá menor viscosidade plástica as SMR. Em outras palavras: minimizar a sedimentação, sem comprometer a viscosidade plástica sem campo, é um desafio.

Tabela XXIII: Viscosidade plástica (mPa.s) na ausência de campo aplicado, calculada a partir da inclinação das curvas de fluxo, na região de taxa 500 – 800 s^{-1}, para as SMR em géis de sílica M5 e TS610.

SMR	CL	HQ	OX	SM
M5 – F1 – Oléico	101	131	106	124
TS610 – F1 – Oléico	91	89	101	67

A figura 82 mostra as curvas de deformação em função da tensão de cisalhamento, e a figura 83, a viscosidade em função da tensão de cisalhamento, para duas SMR de mesmo pó (CL) nos dois diferentes géis, sílica hidrofílica (M5, sufixo 1) e sílica hidrofóbica (TS610, sufixo 2). Como as curvas das demais SMR são similares, seus valores de tensão de escoamento estão resumidos na tabela XXIV. O objetivo principal destas curvas era determinar a tensão de escoamento. Mas pode-se notar, ainda na figura 82, nas curvas sem campo, e nas de 200 ou 300 Oe, que para um mesmo nível de tensão de cisalhamento aplicada, a deformação resultante foi em geral, até 2 ordens de grandeza menor para as SMR em gel de sílica hidrofílica, o que indica uma maior rigidez deste gel. A linha tracejada em deformação = 1000% serve como referência.

Tabela XXIV: Tensão de escoamento (Pa) para as SMR em géis de sílica hidrofílica (M5) e hidrofóbica (TS610) com óleo Texaco F1 e ácido oléico como fase líquida, sob diferentes intensidades de campo aplicado. Em negrito, os valores para o gel de sílica hidrofóbica.

SMR	Sem campo		100 Oe		200 Oe		300 Oe	
gel	*M5*	***TS610***	*M5*	***TS610***	*M5*	***TS610***	*M5*	***TS610***
CL	4	**0,8**	27	**15**	120	**67**	280	**186**
HQ	12	**0,7**	32	**8**	64	**37**	94	**66**
OX	0,1	**< 0,1**	18	**7**	48	**30**	96	**67**
SM	10	**0,9**	27,5	**10**	63	**43**	116	**65**

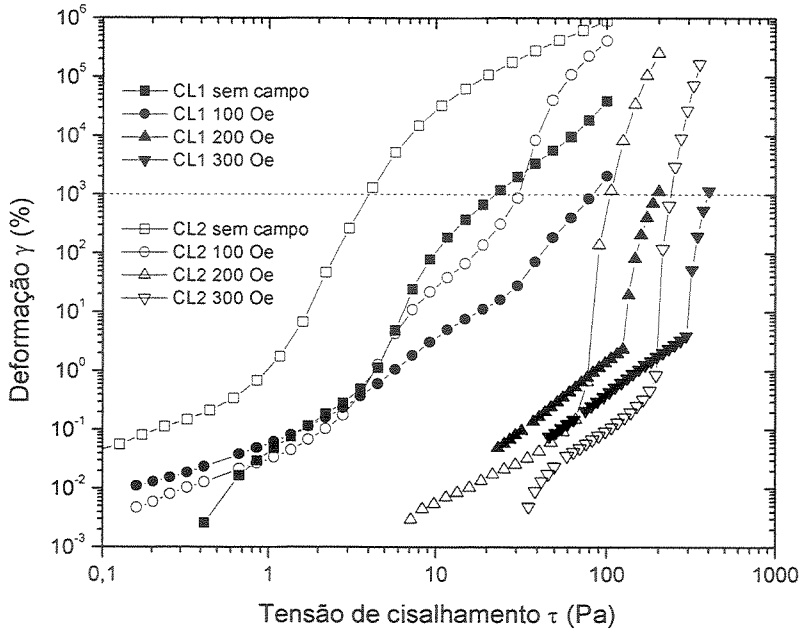


Figura 82: Deformação em função da tensão de cisalhamento, para SMR de pó CL, em gel de sílica hidrofílica (pontos cheios, sufixo 1) ou gel de sílica hidrofóbica (pontos vazados, sufixo 2), sem campo, e sob campos de 100, 200 e 300 Oe. 25°C. A linha tracejada no valor de deformação 1000, mostra que para um mesmo valor de tensão de cisalhamento aplicada, a deformação é ~ 2 ordens de grandeza menor, no caso da SMR com gel de sílica hidrofílica, sob campo e sem campo.

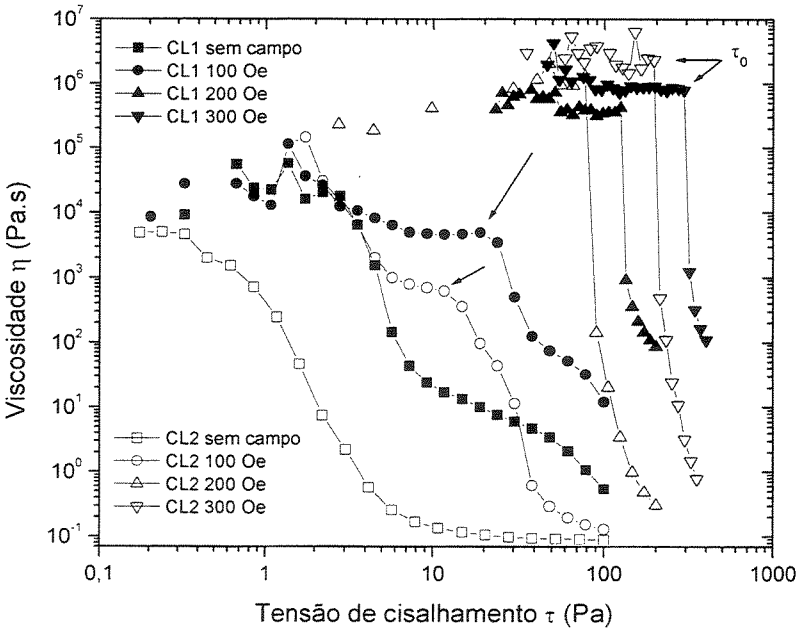


Figura 83: Viscosidade em função da tensão de cisalhamento para SMR do pó CL em gel de óleo Texaco F1 com sílica hidrofílica M5 (pontos cheios) ou em gel do mesmo óleo, com sílica hidrofóbica TS610 (pontos vazados). Temperatura: 25°C. As setas indicam algumas inflexões correspondentes à tensão de escoamento τ_0.

Na tabela XXIII podemos notar que o valor da tensão de escoamento para todas as 8 SMR avaliadas, sempre aumenta com o aumento do campo magnético, como esperado. Para uma determinada intensidade de campo e um dado tipo de pó de ferro, todas as SMR em gel de sílica hidrofílica apresentaram valores de tensão de escoamento acima das correspondentes SMR em gel de sílica hidrofóbica. Além disto, observa-se também que o pó CL foi o que mostrou efeito MR mais intenso dentre os pós de ferro (em termos do aumento na tensão de escoamento), tanto num gel quanto noutro. Isto é certamente, conseqüência de sua maior susceptibilidade magnética.

Podemos observar, ainda na tabela XXIII, que as SMR de pó OX foram as que apresentaram a menor tensão de escoamento, na ausência de campo, nos dois tipos de gel. Isto sugere a existência de algum tipo de interação específica da superfície deste pó com as nanopartículas de sílica. O efeito de grupos polares, reduzindo a estruturação de sílicas pirogênicas hidrofílicas, está bem estabelecido na literatura [59]. O pó OX tem um revestimento de óxido de ferro III. Assim, nossa hipótese é que esta camada, que também deve conter hidróxido, reduz ou impede a formação da estrutura em rede de pontes de hidrogênio dos grupos silanol, nas partículas de sílica. Isto explicaria a menor viscosidade e menor tensão de escoamento das SMR de pó OX, explicando também o perfil de sedimentação observado na figura 74 (p. 110), para os 4 pós em gel de sílica hidrofílica. O pó HQ é o mais fino, seguido pelo pó SM. As partículas de OX são maiores que a destes dois pós (HQ e SM), o que por si só já explicaria sua sedimentação mais rápida e acentuada. Mas possivelmente, a sedimentação da SMR do pó OX também foi influenciada pela menor "estruturação" das partículas de sílica, o que resultou num gel menos viscoso.

Considerando somente a sedimentação, a tensão de escoamento e a viscosidade plástica sem campo, com este conjunto de informações, conclui-se que:

- De modo geral, a sílica hidrofílica M5 foi mais eficaz que a hidrofóbica TS610, em termos de retardar a sedimentação.
- A SMR de pó CL em gel de sílica hidrofílica M5, foi a de melhor desempenho, dentre as oito SMR avaliadas neste tópico. Já a SMR de pó CL no gel de sílica hidrofóbica, foi a pior, quanto à sedimentação.

- O tipo de sílica pirogênica empregada na formulação da fase contínua não magnética, influi significativamente no desempenho da SMR. Não só passivamente, como na sedimentação e nas propriedades reológicas na ausência de campo, mas também ativamente, sob campo (ou pelo menos, até campos moderados).
- Por extensão, podemos afirmar que outros aditivos inertes ao campo magnético, mas que como as sílicas pirogênicas, sejam modificadores reológicos, também podem afetar a resposta de SMR.
- Os modelos físicos teóricos são sempre úteis e importantes para explicar os fenômenos associados à interação das partículas ferromagnéticas ao campo aplicado (ou magneto-reologia). Contudo, pelas conclusões acima expostas, acreditamos ser impossível prescindir da caracterização experimental das propriedades reológicas de uma dada SMR, pois os outros componentes de uma formulação podem mudar drasticamente a resposta MR. Em um modelo físico deve ser muito difícil (talvez impossível), descrever todas as interações, à medida que na formulação de uma SMR são adicionados vários componentes. Somando-se a isto, temos ainda a complexidade das respostas de SMR na ausência e na presença do campo.

IV.4 – Estudo do efeito de misturas de pós de ferro com diferentes tamanhos de partículas, usando a cela magnetoreológica MRD-180

O uso de misturas de pós com partículas de tamanhos diferentes, para incrementar a resposta de SMR, foi relatada em pelo menos duas patentes americanas [43,44]. *Foister* descreve que o uso de misturas de pós de ferro carbonilo, com as partículas grandes pelo menos 5 vezes maior que as partículas pequenas, 5:1, e numa proporção em massa de 75% do pó grosso para 25% de pó fino, a tensão de escoamento da SMR aumenta de 20 a 30%, para uma fração em volume constante de 55% v/v. Isto, sem acarretar um aumento significativo na viscosidade da mistura, na ausência de campo [43]. Tendo tomado ciência deste trabalho e, dispondo de vários pós de ferro com diferentes distribuições de tamanho de partículas, decidimos, então, investigar qual seria o desempenho de SMR preparadas com misturas de pós.

Escolhemos os pós CL e SU, que são ambos pós magnéticos "moles", e com razão de tamanho ~ 7:1, sendo CL o pó de partículas maiores. A figura 84 mostra as curvas de magnetização destes dois pós, para comparação.

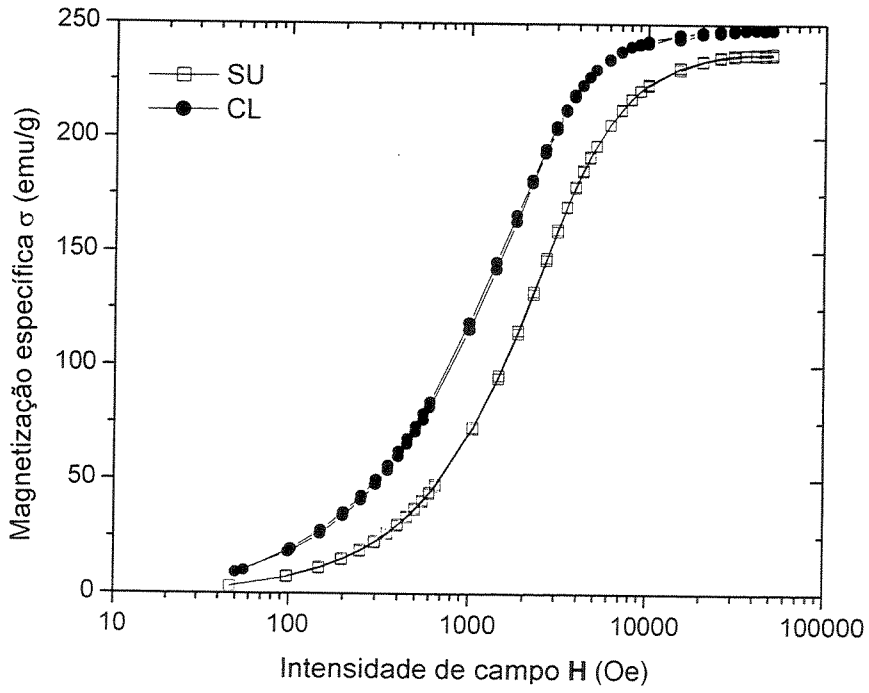


Figura 84: Magnetização específica em função da intensidade de campo H, para os pós CL e SU.

A tabela XXV resume algumas das propriedades destes dois pós, como tamanhos e propriedades magnéticas.

Tabela XXV: Resumo de algumas das propriedades dos pós CL e SU.

CIP	CL	SU
D_{10} (μm)	5	0,7
D_{50} (μm)	9	1,7
D_{90} (μm)	25	3,4
Teor de Fe (%)	> 99,5	> 99,4
Magnetização de saturação (emu/g)	247	236
Susceptibilidade inicial (emu/g Oe)	0,185	0,075

Todas as SMR foram preparadas em um gel feito com óleo Texaco F1 com 5% m/m de sílica pirogênica Aerosil® 200 (hidrofílica). Os pós de ferro eram pesados previamente, antes da adição do gel. A mistura era então, homogeneizada com um dispersor de alta rotação Ika Turrax T-18 a 10.000 rpm, por 10 minutos. A fração em massa de 80% m/m corresponde a ~ 30% em volume. A tabela XXVI resume as composições das seis SMR avaliadas. A SMR CL 40% significa por exemplo, que da porcentagem total de pó de ferro (fixa para todas em 80% m/m), 40% é do pó CL, e o complementar, do pó SU.

Tabela XXVI. Composições das SMR de misturas de pós CL e SU.

SMR	Massa de CL (g)	Massa de SU (g)	CL + SU (g)	% CL	Massa de gel (g)	Massa total (g)	CIP % m/m
CL 0%	0	20,0496	20,0496	0	5,0120	25,0616	80,0
CL 20%	4,0158	16,0032	20,0190	20,1	5,0072	25,0262	80,0
CL 40%	8,0180	12,0122	20,0302	40,0	4,9968	25,0270	80,0
CL 60%	12,0051	8,0468	20,0519	59,9	5,0109	25,0628	80,0
CL 80%	16,0192	4,0206	20,0398	79,9	5,0065	25,0463	80,0
CL 100%	20,0541	0	20,0541	100	5,0160	25,0701	80,0

As propriedades reológicas foram medidas também no reômetro Anton Paar Physica, mas com a cela MR comercial da mesma (MRD-180), que permite aplicar campos de até 4250 Oe (~ 340 kA/m), além de controle através do software do reômetro. A placa utilizada tem diâmetro de 20 mm. A lacuna (*gap*) entre as placas foi ajustada em 1 mm. A temperatura foi mantida constante em 25°C, através de um banho termostático marca Julabo, modelo Viscotherm VT2, que permite controlar a temperatura da cela MRD-180.

A figura 85 mostra as curvas de fluxo (tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento) das seis SMR da tabela XXV, reunidas num mesmo gráfico, para comparação.

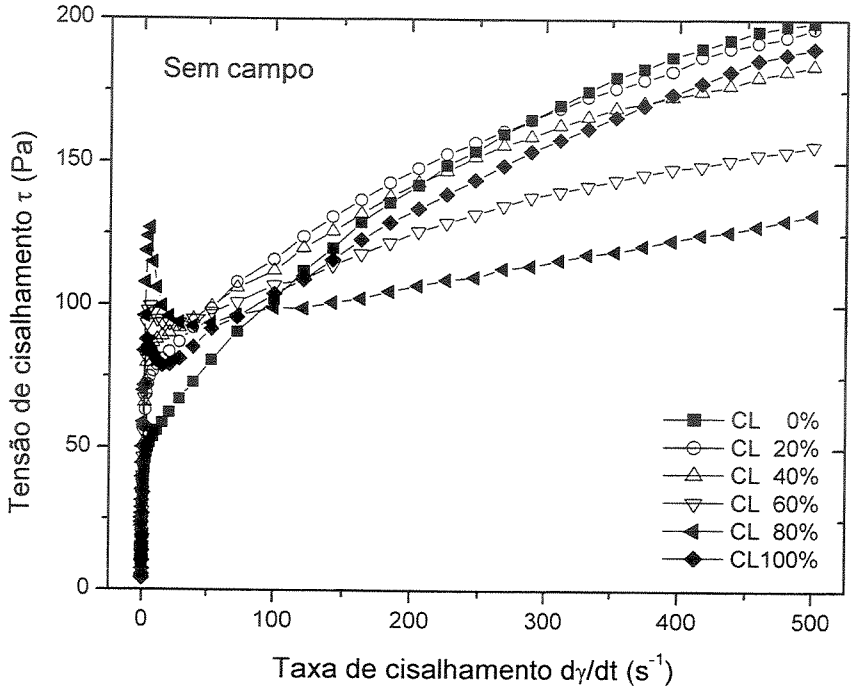


Figura 85: Curvas de fluxo (tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento) das seis SMR da tabela XXV, sem campo aplicado. Notar as curvas das SMR de cada pó isolado e da mistura CL 80%.

Na figura 85, pode-se observar que os valores da viscosidade plástica, na região de fluxo estacionário entre 100 e 500 s^{-1}, são quase equivalentes para as SMR CL 0% (feita somente com o pó fino SU), CL 20%, CL 40% e CL 100% (somente pó CL). Todavia, a viscosidade plástica é reduzida nas SMR CL 60% e CL 80%, minimizando nesta última.

Já a figura 86, mostra as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as SMR de misturas na ausência de campo. Na figura 86, podemos distinguir claramente duas regiões: uma, abaixo de taxa 1 s^{-1}, em que a SMR CL 80% mostrou-se mais viscosa que as demais. Considerando que ao processo de sedimentação, estão associadas baixas taxas de cisalhamento, isto pode ser interessante, pois nesta região, quanto mais viscosa a SMR, menos e mais lenta será a sedimentação. Por outro lado, em regime de fluxo estacionário, e na aplicação da SMR em dispositivos MR como amortecedores, é desejável uma menor

viscosidade. A figura 87 mostra a outra região, acima de taxa 100 s^{-1} da figura 86, expandida para melhor visualização.

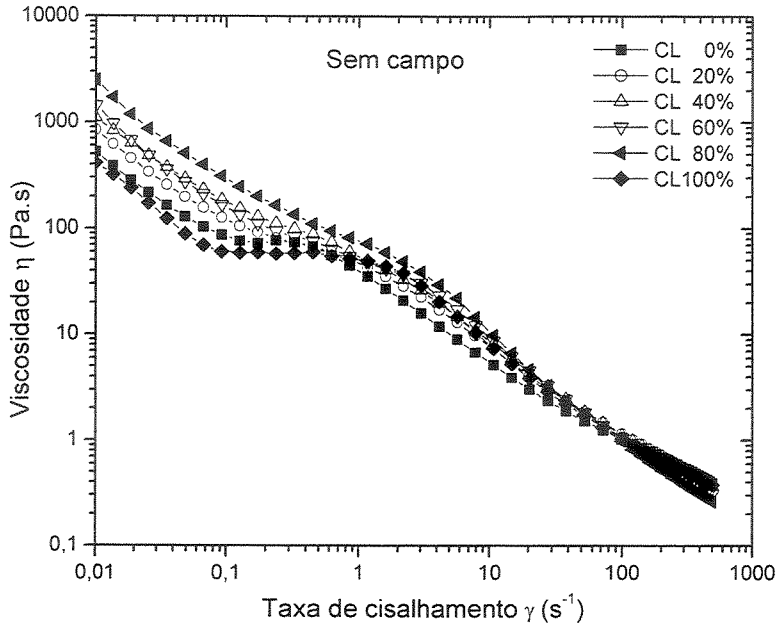


Figura 86: Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento das seis SMR da tabela XXV, sem campo aplicado.

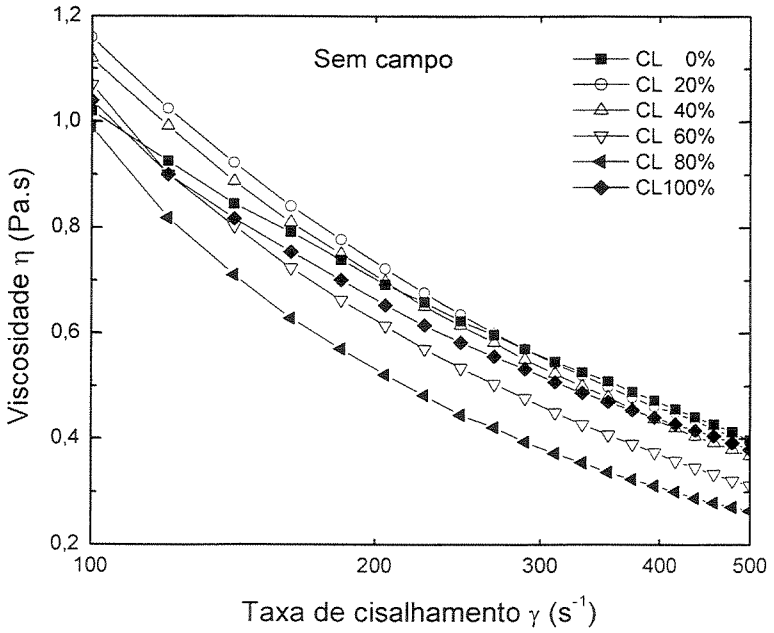


Figura 87: Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento das seis SMR da tabela XXV, sem campo aplicado, expandida entre 100 e 500 s^{-1}, região de fluxo estacionário.

Na figura 87, observa-se que a SMR CL 80% apresenta uma redução da viscosidade, em relação às demais SMR, em toda a região compreendida entre 100 e 500 s^{-1}. Comparada as SMR CL 0% e CL 100%, a viscosidade foi reduzida de 25 a 33%, em média.

Outro aspecto importante, é a tensão de escoamento sem campo, já que esta pode influenciar a taxa de sedimentação. A figura 88 mostra as curvas de viscosidade, medidas em função da varredura da tensão de cisalhamento, das SMR na ausência de campo, e de uma amostra do fluido MR da Lord Corporation (MRF-132LD), para avaliar a tensão de escoamento.

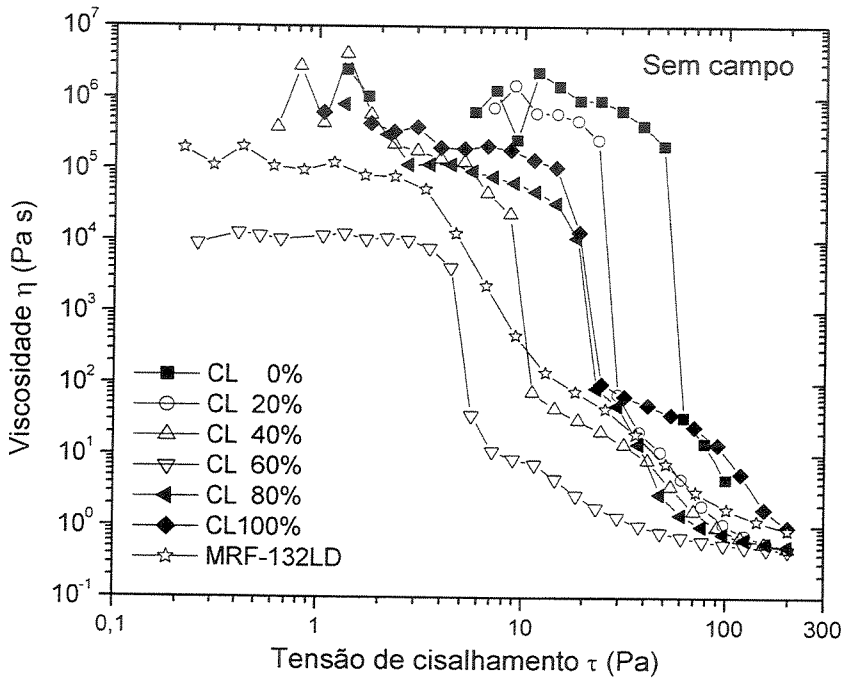


Figura 88: Viscosidade em função da tensão de cisalhamento das seis SMR da tabela XXV e do fluido Lord MRF-132LD, sem campo aplicado.

Na figura 88 pode-se observar que, partindo da SMR CL 0%, a tensão de escoamento diminui com o aumento da proporção de CL, atingindo um mínimo na SMR CL 60%. Volta a aumentar na SMR CL 80%, praticamente igual a da SMR CL 100%. A tabela XXVII resume o valor das viscosidades plásticas e de tensão de escoamento na ausência de campo, associados com cada SMR.

Tabela XXVII. Viscosidades plásticas na ausência de campo de cada SMR, calculadas das curvas de fluxo da figura 87 entre 200 – 350 s^{-1}, e tensão de escoamento obtida da figura 90.

SMR	Viscosidade plástica (mPa s)	Tensão de escoamento (Pa)
CL 0%	252	50
CL 20%	189	24
CL 40%	176	9
CL 60%	123	5
CL 80%	83	18
CL 100%	217	19

Como se pode ver na tabela XXVII, a viscosidade plástica diminui com o aumento da porcentagem de pó grosso (CL) até atingir um mínimo na SMR CL 80%, voltando a aumentar na SMR CL 100%. Comparada as SMR de cada pó em separado, a SMR CL 80% apresentou uma redução de 67% na viscosidade plástica, em relação a SMR CL 0%, e de 62% em relação a SMR CL 100%. Num estudo futuro, a região de misturas entre 60 e 90% de pó CL deverá ser investigada, com mais profundidade. Mas fica evidente que misturar pós de diferentes tamanhos, pode minimizar consideravelmente a viscosidade plástica.

Por outro lado, pouca vantagem haveria em formular SMR baseadas em misturas de tamanhos, se somente as propriedades reológicas na ausência de campo fossem otimizadas. Para averiguar qual o efeito das misturas sob campo, medimos a tensão de escoamento sob o campo máximo capaz de ser aplicado com cela MRD-180, de 4250 Oersted (~ 340 kA/m, medidos com uma lacuna de 1 mm, no ar). O resultado é mostrado na figura 89.

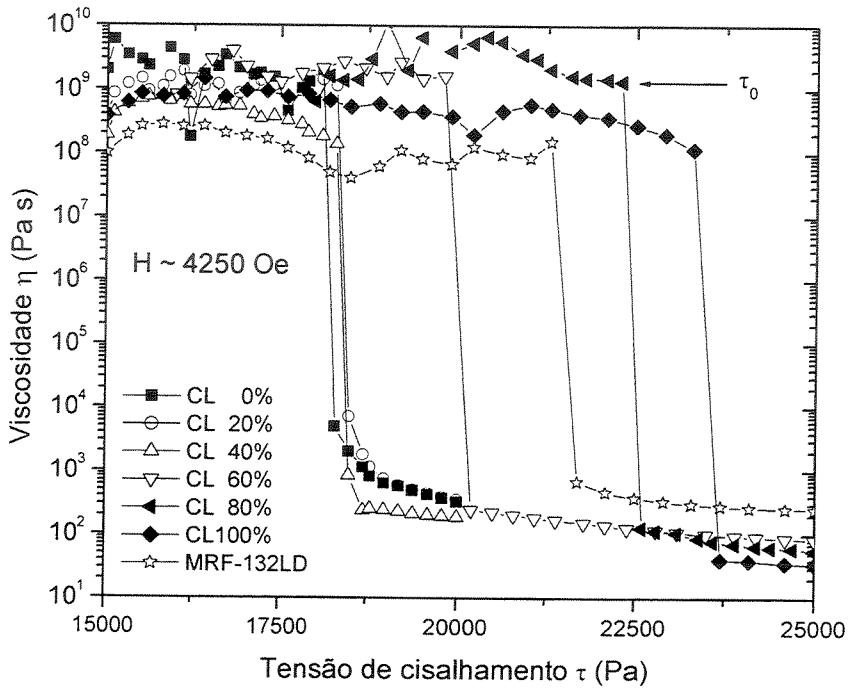


Figura 89: Viscosidade em função da tensão de cisalhamento das seis SMR da tabela XXV e do fluido Lord MRF-132LD, sob campo aplicado de 4250 Oe. A seta mostra o ponto da tensão de escoamento τ_0, da SMR CL 80%.

Na figura 89, observa-se que os valores de tensão de escoamento foram: 18,1 kPa para SMR CL 0%, 18,4 kPa para as SMR CL 20% e 40%, 20,0 kPa para SMR CL 60%, 22,4 kPa para SMR CL 80% (assinalado por uma seta no gráfico), 23,5 kPa para SMR CL 100% e 21,5 kPa para o fluido MRF-132LD da Lord Corporation, respectivamente. Portanto, praticamente não houve efeito de misturas sobre a tensão de escoamento sob campo, até a mistura CL 40%. Acima de 60% das partículas grandes (CL), a tensão de escoamento se aproxima do valor da SMR CL 100%, que foi a que apresentou maior valor, 23,5 kPa, acima inclusive do valor de tensão do fluido comercial MRF-132LD.

Uma outra maneira de avaliar o efeito MR é através do aumento relativo na viscosidade, a uma dada taxa de cisalhamento e intensidade de campo magnético. Para tal, subtrai-se da viscosidade sob campo, a viscosidade sem campo, e divide-se a diferença ($\Delta\eta$) por esta última, conforme a equação abaixo:

$$\text{Efeito MR} = \frac{(\eta_{campo} - \eta_{desligado})}{\eta_{desligado}}$$

A figura 90 mostra o efeito MR definido pela equação anterior, em função da proporção de pó CL, nas taxas de cisalhamento 10, 100, 200 e 500 s^{-1}.

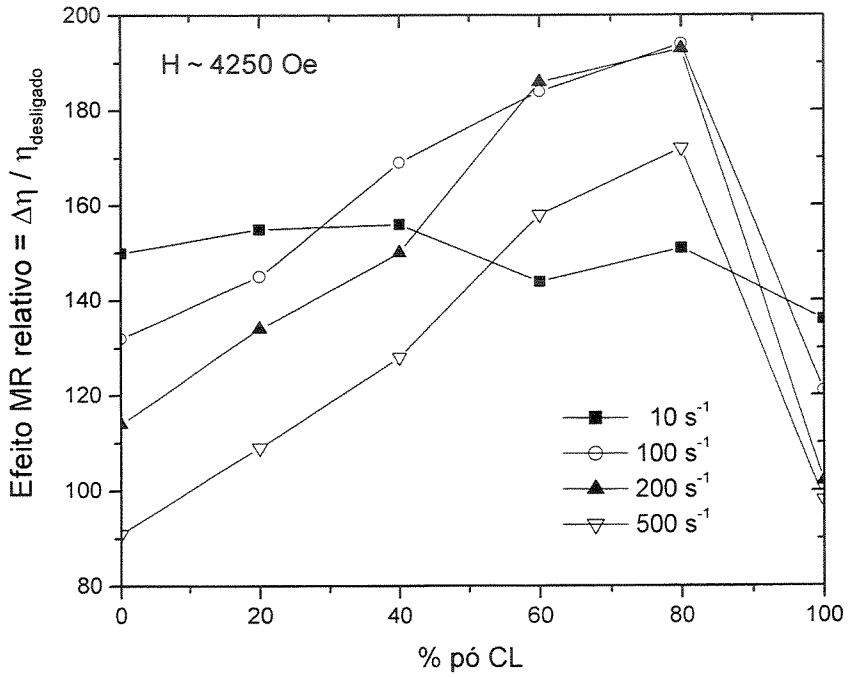


Figura 90: Efeito MR relativo (diferença de viscosidade sob campo e sem campo, dividida pela viscosidade sem campo), em função da fração de partículas grandes (pó CL) na SMR, para alguns valores de taxa de cisalhamento. Campo magnético aplicado: 4250 Oe.

Na figura 90, observa-se que a taxa de cisalhamento relativamente baixa, 10 s^{-1}, o efeito MR relativo parece independente da fração de partículas grandes na mistura. Porém, para taxas maiores, nota-se claramente um máximo por volta de 80% do pó CL. Além disto, o

aumento no efeito MR, para um dos casos (taxa 500 s^{-1} e SMR CL 0%) chega a quase 90% (mesma taxa, SMR CL 80%).

Assim, a SMR CL 80% mostrou:

- ser a melhor quanto à redução na viscosidade plástica sem campo.
- um valor de tensão de escoamento sob campo bastante elevado, quase tão alto quanto o da SMR CL 100%.

Portanto, aliando os dois extremos de uso de uma SMR (tanto na ausência quanto sob campo magnético), a SMR CL 80% prova que a mistura de pós de diferentes tamanhos pode resultar muito vantajosa. Este tópico sobre misturas de pós de ferro com tamanhos diferentes foi apresentado na última conferência internacional sobre FER e SMR[9], e aceito para publicação no *International Journal of Modern Physics B.*

[9] 9th Int. Conference on Electrorheological Fluids and Magnetorheological Suspensions – Beijing, China – 29 agosto a 3 de setembro de 2004.

IV.5 – O efeito da susceptibilidade magnética do pó de ferro na reologia de SMR

Shulman et al [40] e *Rosensweig* [46] propõem que a tensão de escoamento τ_0 da SMR é proporcional ao quadrado da intensidade do campo aplicado $\mathbf{H}_0$, e a uma função envolvendo a fração volumétrica ϕ e a susceptibilidade χ da fase magnética dispersa, de acordo com a equação:

$$\tau_0 = \frac{\mu_0 H_0^2}{4} \frac{\phi(1-\phi)\chi^2}{\sqrt{(1+\chi)(1+\phi\chi)[1+\chi(1-\phi)]}}$$

Quanto ao primeiro termo da equação acima, nossos resultados concordam bem, pois a tensão de escoamento mostrou uma dependência quadrática com a intensidade de campo aplicado H_0.

Quanto ao segundo termo: considerando que a fração de 66% m/m em pó de ferro foi mantida constante para todas as SMR avaliadas e que a densidade dos pós é praticamente a mesma, pode-se assumir que a fração volumétrica também era praticamente igual em todos os casos. Assim, a equação acima implica que para a mesma fração volumétrica e mesma intensidade de campo, a tensão de escoamento deveria ser apenas função da susceptibilidade da fase magnética dispersa, se a fase dispersante também foi a mesma em todos os casos. De fato, quando se considera somente a classificação dos pós em "duros" e "moles", as tabelas XV (pág. 73) e XVI (pág. 83), sugerem que a tensão de escoamento deve ter um comportamento quadrático com o campo aplicado. Mas estas tabelas também mostram que a tensão de escoamento não é constante para as SMR dos pós CC, CL e CS, que possuem praticamente a mesma susceptibilidade magnética, como se pode ver na figura 22 (pág. 46). Além disto, as características da fase dispersante e suas possíveis interações com o disperso, como demonstrado no estudo das sílicas pirogênicas hidrofílica ou hidrofóbica, podem afetar a tensão de escoamento. Por exemplo: a SMR baseada no pó CL mostrou valores de tensão de escoamento maiores que os das demais SMR, tanto com o gel hidrofóbico, quanto com o gel hidrofílico. Neste último caso, a diferença foi mais significativa. Portanto, alguma outra propriedade do pó de ferro além da susceptibilidade (tamanho de partícula, propriedades de superfície) pode desempenhar um papel importante sobre o valor da tensão de escoamento. Logo, o modelo de *Shulman et al.* ou *Rosensweig* parece não levar em conta interações mais complexas, da fase dispersa magnética, com o meio dispersante.

IV.6 – O efeito do tamanho de partícula e da distribuição de tamanhos de partículas na reologia de SMR

Lemaire et al. estudaram o efeito do tamanho de partículas com dois tipos de SMR [39]. Uma suspensão era de partículas de poliestireno contendo 60% m/m de magnetita inclusa. A outra suspensão era o que se costuma denominar SMR inversa, em que a fase dispersante é magnética (um ferrofluido ou colóide magnético) e a fase dispersa (micro-esferas de sílica, no caso) é não magnética.

Esses autores queriam checar experimentalmente o efeito do tamanho das partículas sobre a tensão de escoamento, especialmente no caso em que forças termodinâmicas (movimento Browniano) são importantes. Para tal, utilizaram um parâmetro λ, chamado constante de acoplamento, que é um balanço entre as energias magnetostáticas e termodinâmicas, dado pela equação:

$$\lambda = \frac{4\pi\mu_0\mu_f a^3 H^2}{8kT}$$

onde: μ_0 é permeabilidade do vácuo; μ_f a permeabilidade do fluido dispersante; a o raio das partículas; H a intensidade do campo no seio da amostra ($H = H_0/\mu_s$); k a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. Concluíram que, mesmo para valores de $\lambda > 10^3$ (isto é: forças magnetostáticas bem maiores que as termodinâmicas), o tamanho das partículas pode afetar "fortemente" o efeito magneto-reológico. Eles também avaliaram o efeito da distribuição de tamanho de partículas em SMR. Observaram que uma amostra monodispersa foi melhor que outra polidispersa, quanto ao efeito MR.

Se considerarmos os valores de D[4,3] para os pós CC, CL e CS, da tabela XII (página 53), como diâmetro das partículas, e considerando que os demais parâmetros da equação acima foram constantes durante as medidas magneto-reológicas, podemos calcular o valor de λ para as SMR destes pós. Para o pó CC, com o valor de D[4,3] = 5,64 μm, isto implica um valor de $\lambda = 6{,}13 \times 10^6$, para H = 300 Oe e T = 298 K, e para o pó CL, $\lambda = 8{,}42 \times 10^8$, obtemos as seguintes relações: $\lambda_{CL} \approx 137\ \lambda_{CC}$ e $\lambda_{CS} \approx 3\ \lambda_{CC}$.

Partículas submetidas a um campo magnético atrairão umas às outras e formarão cadeias paralelas à direção do campo somente se $\lambda > 1$ [60]. Em outras palavras: para $\lambda > 1$, o

efeito do movimento Browniano sobre a tensão de escoamento é desprezível. *Lemaire et al.* [39], afirmaram em seu trabalho: "para partículas pequenas, onde a razão λ entre a energia magnetostática e a energia térmica já é muito maior que a unidade ($\lambda \approx 10^2 - 10^3$), observamos que a tensão de escoamento aparente ainda está aumentando fortemente com o tamanho das partículas. Foi somente para valores muito altos de λ ($\lambda \approx 10^9$) que encontramos resultados experimentais que não mostram uma dependência do tamanho das partículas".

Das SMR avaliadas neste trabalho, somente a SMR do pó CL está próxima do valor de $\lambda \approx 10^9$, e isto considerando que o diâmetro D[4,3] seja representativo. Se considerarmos os diâmetros da distribuição ponderada em número (como a moda ou mediana), mesmo a SMR de pó CL ficará bem abaixo de $\lambda \approx 10^9$. Uma outra forma seria estimar o diâmetro mínimo das partículas que tornaria o efeito MR independente do tamanho das partículas, nas condições experimentais que avaliamos. Para H = 300 Oe e T = 298 K, isto significa um diâmetro $\geq$ 30,8 μm. Embora a importância do efeito térmico aumente quando o campo aplicado é reduzido, o valor de $\lambda = 6{,}8 \times 10^5$ para SMR de pó CC, sob H = 100 Oe e T =298 K ainda é muito maior que a unidade.

Considerando que a susceptibilidade magnética χ dos pós CC, CL e CS, na faixa de campo entre 100 e 300 Oe é relativamente próxima (χ = 0,155±0,005 emu/g Oe para o pó CC; 0,164±0,005 emu/g Oe para o pó CS e 0,180±0,010 emu/g Oe para o pó CL), o tamanho de partícula pode ser uma das explicações para nossa observação experimental de que a SMR do pó CL mostrou os maiores valores de tensão de escoamento, já que este é o pó com partículas maiores.

Noutro trabalho, *Wang et al* [61] usaram um método de dinâmica molecular para simular o efeito da distribuição de tamanho de partículas sobre a tensão de cisalhamento de um fluido eletro-reológico (FER). Embora nosso trabalho seja sobre SMR, e não FER, as similaridades entre estes sistemas permitem a comparação de certos resultados, como neste caso. *Wang et al* concluíram: "a tensão de cisalhamento do fluido diminui com o aumento da variância (σ^2) da distribuição Gaussiana de tamanhos de partículas, atingindo um valor estacionário quando $\sigma > 0{,}5$" [61]. Todavia, partículas de pós de ferro carbonilo não seguem a curva de distribuição normal ou Gaussiana, e sim uma distribuição de tamanhos log-normal.

IV.7 – O efeito da mistura de tamanhos de partículas na reologia de SMR.

Independentemente, *Foister* [43] e *Weiss et al.* [44] obtiveram registros de patentes de fluidos magneto-reológicos, cujo desempenho é incrementado pelo mesmo princípio: mistura de duas classes de tamanho de partículas ferromagnéticas. A diferença básica entre as duas patentes, é que a de *Foister* [43] reclama o uso de "uma dada fração em volume de partículas magnéticas... ...com o diâmetro médio das partículas grandes pelo menos 5x o diâmetro das partículas pequenas" para um aumento significante da tensão de escoamento, devido à mistura de partículas grandes e pequenas. Esta fração é de 55% v/v, equivalente a ~ 91% m/m. A desvantagem de se trabalhar com uma SMR tão concentrada é o aumento exponencial da viscosidade da suspensão com a concentração, mesmo na ausência de campo, indesejável na maioria das aplicações. Já no caso da patente de *Weiss et al.* [44], uma fração em volume constante de 20% do pó magnético foi usada em todas as formulações avaliadas. Porém, as partículas pequenas eram de pó de ferro carbonilo com diâmetro médio de 4 – 5 μm, e as grandes eram de pó de ferro com diâmetro médio de 40 μm, obtidas por outros meios, como o processo metalúrgico denominado "atomização", por exemplo.

Estas patentes nos motivaram a estudar a resposta de SMR preparadas com misturas de partículas grandes e pequenas. É bem conhecido que misturas de pós com diferentes tamanhos de partículas e/ou distribuição de tamanhos pode ser vantajosa em diversos processos tecnológicos de engenharia química, engenharia de alimentos, metalurgia do pó, na indústria cerâmica, e outros. *Farris*, em 1968, num estudo teórico, demonstrou que para dispersões não coloidais com fração em volume total (Φ_{total}) acima de 55% v/v, otimizando a proporção de partículas grandes com relação à fração total ($\Phi_{grande}/\Phi_{total}$), em dispersões multimodais, há uma redução substancial na viscosidade, comparada a dispersões de mesma fração em volume total, mas unimodais [62]. Mais recentemente, *He* e *Ekere* tem demonstrado por simulações, que a viscosidade relativa de quaisquer suspensões concentradas ($\Phi_{total} > 40\%$ v/v) de partículas esféricas bidispersas, não coloidais é afetada tanto pela fração de partículas grandes ξ ($\xi = \Phi_{grande}/\Phi_{total}$), quanto pela razão λ de diâmetros tamanhos das partículas ($\lambda = \varnothing_{grande}/\varnothing_{pequena}$). Otimizando estes dois parâmetros, λ e ξ, a viscosidade relativa pode ser reduzida significativamente [63].

Todavia, os resultados das misturas de pós, ainda que qualitativamente sigam as previsões de *Farris* [62] e também de *He* e *Ekere* [63], foram obtidos para SMR com fração volumétrica de ~ 30% v/v, bem menor que os valores relatados nos dois trabalhos.

Ota e Miyamoto, usando um modelo teórico, simularam o desempenho de fluidos eletro-reológicos, baseados em dois tamanhos de partículas monodispersas, e variando também a razão de tamanhos concluíram que "um fluido ER com partículas de mesmo tamanho proporciona a maior tensão de escoamento" [64]. Embora SMR operem sob campo magnético, e não elétrico, como seus "primos" FER, o efeito de tamanho, aqui, deve ser o mesmo.

Wang et al. por meio de simulação computacional, investigaram a influência do desvio padrão de distribuições de tamanho de partículas no efeito ER e encontrou que idealmente, partículas monodispersas seriam o melhor para fluidos ER [61].

Wu e Conrad, trabalhando experimentalmente com microesferas de vidro polidispersas, estudaram o efeito de tamanho e de misturas de tamanhos de partículas, sobre fluidos ER e obtiveram resultados que mostram que a tensão de cisalhamento induzida pelo campo elétrico aumenta com o diâmetro da partícula, no caso de um só tamanho, mas diminui quando misturas de tamanhos são utilizadas [65]. *Tan et al.* [66] por meio de simulação computacional, um ano mais tarde, chegaram às mesmas conclusões de *Wu* e *Conrad* [65].

Lemaire et al., em 1995, trabalhando experimentalmente com uma SMR inversa (partículas não-magnéticas de poliestireno dispersas em um ferrofluido) concluiu: "é melhor ter amostra monodispersa para otimizar o efeito MR" Todavia, isto foi evidente apenas para tamanhos de partículas de ~ 1 μm, sob campo magnético fraco (100 Oe) e baixa concentração (Φ_{total} = 5% v/v). No mesmo trabalho, eles mostraram que no caso de partículas monodispersas maiores (45 μm) ou polidispersas (com tamanho médio de ~ 25 μm), campos mais intensos (750 Oe) e concentração maior (Φ_{total} = 20% v/v), praticamente não há diferença entre SMR mono ou polidispersas [39].

Por outro lado, *See et al.* em 2002, trabalhando com misturas de partículas de copolímero de estireno-divinilbenzeno esféricas e "altamente" monodispersas, chegou a um resultado completamente discordante: o efeito ER foi maximizado para 50% de partículas grandes, numa fração em peso total de 10% m/m das partículas dispersas [67].

Pelo exposto, há uma evidente contradição entre os resultados obtidos com as SMR relatadas nas patentes de *Foister* [43], *Weiss et al.* [44], o trabalho de *See et al.* [67], os deste trabalho e os resultados de outros trabalhos com FER, ou o de *Lemaire et al* [39].

Um outro trabalho de *He, Ekere* e *Cai*, publicado em 1999, talvez possa conter a explicação para tal controvérsia [68]. Usando um modelo de simulação de Monte Carlo, eles estudaram o empacotamento aleatório de partículas esféricas desiguais, com distribuição de tamanhos do tipo "log-normal". Concluíram que para partículas que seguem a distribuição log-normal (caso dos pós de ferro carbonilo, usados neste trabalho), "a densidade de empacotamento aumenta significativamente com o desvio padrão de tamanho da partícula, quando este (o desvio) é maior que 0,15." Por outro lado, com partículas bidispersas, também estudadas por simulação, "a densidade de empacotamento aumenta com a razão de tamanhos das partículas", e "a uma dada razão de tamanhos, a densidade de empacotamento máxima corresponde uma fração em volume das partículas grandes".

Portanto, há fortes indícios de que efeitos sinérgicos ou antagônicos nos efeitos ER ou MR podem advir de misturas de tamanhos de partículas. Mais estudos (teóricos e experimentais), são necessários para elucidar a questão, que por hora, permanece em aberto.

V - CONCLUSÕES

- As SMR de pós de ferro carbonilo magneticamente "moles" mostraram melhor desempenho que as de pós "duros", quando se considera somente o parâmetro reológico tensão de escoamento, e sob campos magnéticos moderados, abaixo da saturação. *A priori*, considerando somente o efeito MR, os pós de ferro "moles" são melhores que os "duros".
- O tamanho (e provavelmente, também a distribuição de tamanhos) das partículas afeta a viscosidade plástica das SMR, na ausência de campo e também sob campos moderados: quanto mais fino o pó, maior a viscosidade plástica da SMR.
- A morfologia irregular das partículas de pó de cobalto, comparada à morfologia das partículas de pó de ferro carbonilo (quase perfeitamente esféricas), aumentou a viscosidade da SMR, principalmente na ausência de campo. A viscosidade da SMR de pó de cobalto, na região de baixa tensão de cisalhamento foi cerca de uma ordem de grandeza maior que a viscosidade das demais SMR, de pós de ferro carbonilo. Portanto, a morfologia das partículas dispersas também é relevante nas propriedades de SMR.
- A sílica pirogênica hidrofílica Cab-O-Sil M5 mostrou ser mais eficaz que a sílica pirogênica hidrofóbica Cab-O-Sil TS610, na estabilização da SMR contra a sedimentação das partículas de ferro. O "caráter" tixotrópico das SMR preparadas com sílica hidrofílica também foi maior. Curiosamente, os valores de tensão de escoamento sob campo também foram maiores com as SMR de sílica hidrofílica. Por extensão, podemos afirmar que outros aditivos inertes ao campo magnético, mas que como as sílicas pirogênicas, sejam modificadores reológicos, também podem afetar a resposta de SMR.
- Misturas de pós de ferro carbonilo com partículas de diferentes tamanhos podem incrementar o efeito MR relativo, além de reduzir a viscosidade plástica na ausência de campo. Portanto, otimizar a razão de tamanhos e a proporção das frações grossa/fina dos pós é de fundamental importância na formulação de melhores SMR.
- Os modelos físicos teóricos são sempre úteis e importantes para explicar os fenômenos associados à interação das partículas ferromagnéticas ao campo aplicado

(ou magneto-reologia). Contudo, pelas conclusões acima expostas, acreditamos ser impossível prescindir da caracterização experimental das propriedades reológicas de uma dada SMR, pois os outros componentes de uma formulação podem mudar drasticamente a resposta MR. Esta é, em nossa opinão, uma das contribuições que a Química pode agregar à pesquisa em Suspensões Magneto-reológicas.

REFERÊNCIAS

1. Rabinow J., "The magnetic fluid clutch", *AIEE Trans.*, **67**: 1308 – 1315, 1948.
2. Rabinow J., "Magnetic fluid torque and force transmitting device", US Patent 2,575,360 – Nov. 20, 1951.
3. Winslow W.M., "Method and means for translating electrical impulses into mechanical force", US Patent 2,417,850, 1947.
4. Winslow W.M., "Induced fibration of suspensions", *J. Appl. Phys.*, **20**: 1137 – 1140, 1949.
5. Morishita S., "Development of an Electrically Controllable Damper Using a Liquid Crystal", *J. Vibration and Acoust. - Trans. ASME*, **118**: 510 – 515, 1996.
6. Inoue A. e Maniwa S., "Electrorheological Effect of Liquid Crystalline Polymers", *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**: 113-118, 1995.
7. Carlson J.D., Catanzarite D.M. e St. Clair K.A., "Commercial magneto-rheological fluid devices"; em: *Proceedings of the 5th International Conference on Electro-rheological Fluids, Magneto-rheological Suspensions and Associated Technology*; Sheffield, UK; 10 - 14 julho de 1995; editado por W.A. Bullough; World Scientific; 1996; pp. 20 - 28; ISBN: 981-02-2676-4.
8. Bozorth R.M., Ferromagnetism, Van Nostrand, Toronto, 1951, pp. 723.
9. Rogers C.A., Ashour O. e Kordonsky W.I., "Magnetorheological fluids: materials, characterization, and devices", *J. Intell. Mat. Syst. Structures*, **7**: 123 – 130, 1996.
10. Popplewell J., Rosensweig R.E. e Siller J.K., "Magnetorheology of ferrofluid composites"; *J. Mag. Mag. Materials*; **149**: 53 – 56, 1995.
11. Kormann C, Laun H.M., Richter H.J., "MRFs with nano-sized magnetic particles", *Int. J. Mod. Phys. B*, **10**: 3167 – 3172, 1996.
12. Jolly M.R., Bender J.W. e Mathers R.T., "Indirect measurements of microstructure development in magnetorheological fluids", em: 6th International Conference on Electro-rheological Fluids, Magneto-rheological Suspensions and their Applications – Yonezawa, Japan, July 22-25, 1997; editado por M. Nakano e K. Koyama; World Scientific; 1998, pp. 470 – 477, ISBN 981-02-3750-2.
13. Simon D. e Ahmadian M., "Vehicle evaluation of the performance of magnetorheological dampers for heavy truck suspensions", *J. Vibration and Acoust. - Trans. ASME*, **123**: 365 – 375, 2001.
14. Wilson E.K., "Earthquakes and Chemistry: Two - faced fluids may put a damper on quake motions in buildings", *Chem. Eng. News*, 77(45) November 9th, 1999, pp. 27.
15. Chen Z.Q., Wang X.Y., Ko J.M., Ni Y.Q., Spencer B.F., Yang G. e Hu J.H.; "MR damping system for mitigating wind-rain induced vibration on Dongting Lake Cable-Stayed Bridge", *Wind and Structures*, **7**: 293 – 304, 2004.
16. Kordonski W. e Golini D., "Progress update in magnetorheological finishing", *Int. J. Modern Phys. B*, **13**: 2205 – 2212, 1999.
17. Umehara N., Shibata I. e Edamura K., "New polishing method with magnetic congelation liquid"; em: *7th International Conference on Electro-rheological Fluids and Magneto-rheological Suspensions* - Honolulu, Hawaii, USA, 19 - 23 julho de 1999; editado por R. Tao, World Scientific; 2000, pp. 693 – 699, ISBN 981-02-4258-1.
18. Kamath G.M., Wereley N.M. e Jolly M.R., "Characterization of magnetorheological helicopter lag dampers", *J. Am. Helicopter Soc.*, **44**: 234 – 248, 1999.

19. Herr H.M. e Wilkenfeld A., "User-adaptive control of a magnetorheological prosthetic knee", *Ind. Robot: An Int. J.* **30**: 42 – 55, 2003.
20. Herr H.M., Wilkenfeld A. e Bleck O., "Speed-adaptive and patient-adaptive prosthetic knee", US Patent # 6,610,101 B2 - Aug. 26, 2003.
21. Carlson J.D., "Magnetorheological fluid actuators", em: *Adaptronics and Smart Structures: Basics, Materials, Designs and Applications,* Editor: H. Janocha; Springer-Verlag, 1999.
22. Szabó D., Szeghy G. e Zríny M., "Shape transition of magnetic field sensitive polymer gels", *Macromolecules,* **31**: 6541 – 6548, 1998.
23. Szabó D. e Zríny M., "Muscular contraction mimicked by magnetic gels", em: *7th International Conference on Electro-rheological Fluids and Magneto-rheological Suspensions* - Honolulu, Hawaii, USA, 19 - 23 julho de 1999, editado por R. Tao, World Scientific; 2000; pp. 11 – 17; ISBN 981-02-4258-1.
24. Sheng R.S., Flores G.A. e Liu J., "In-vitro investigation of a novel cancer therapeutic method using embolizing properties of magnetorheological fluids"; *J. Mag. Magnetic Materials*, **194**: 167 – 175, 1999.
25. Sheng R.S., "In-vitro investigation of blood embolization in cancer treatment using magnetorheological fluids"; *J. Mag. Magnetic Materials*, **225**: 209 – 217, 2001.
26. Gubbels P.A., Lokhoff N.M. e Bakels A.P., "Medical electrical lead containing a magnetic fluid"; *EP 0 891 786 A2*; European Patent Office; 1999.
27. http://www.spa.com/FCS_briefing_final.pdf (acessado em 16/02/2005). Ou www.spa.com/aedp_mr_apache.htm.
28. Automotive Engineering International – SAE, **107**(10), October 1999.
29. Williams R.A., "Automotive active suspensions - Part 1: Basic principles", Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers Part D – J. Autom. Eng. **211**: 415 – 426, 1997. Part 2: Practical considerations, **211**: 427 – 444, 1997.
30. Boletim técnico: "Advanced Magnetic Fluid Formulations", Rheonetic™ Lord Corporation, 1997. Ver também: http://www.rheonetic.com ou http://www.mrfluid.com (acessado em 16/02/2005).
31. Techlink G.M., Volume 4, No. 1, January 2002. Disponível em: http://www.gmtechlink.com/images/issues/arcv_pdf/1_02_e.pdf (acessado em 16/02/2005).
32. Barnes H.A., "The yield stress – a review or 'παντα ρει' – everything flows?", *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, **81**: 133 – 178, 1999.
33. Boletim técnico BASF: "Carbonyl Iron Powders – A versatile metal powder specialty from BASF". Ver também: http://www.basf.de/en/produkte/chemikalien/anorganika/carbonyleisenpulver/ (acessado em 16/02/2005).
34. Mendes E.S., "Propriedades eletroreológicas de suspensões de sulfato de hidrazina-lítio em óleo de silicone", Tese de doutorado, FEQ – Unicamp, Campinas – SP, 1996.
35. Vieira S.L., "Caracterização das propriedades mecânicas e reológicas de fluidos eletro-reológicos", Tese de doutorado, FEM – Unicamp, Campinas – SP, 1996.
36. Bombard A.J.F., "Fluidos eletroreológicos: suspensão de PVA em óleo de milho", Dissertação de mestrado, IQ – Unicamp, Campinas – SP, 1996.
37. Allen T., "Particle Size Measurement", 5th ed., Chapman & Hall, 1997, Vol. 1, pp. 408.

38. Ginder J.M. e Davis L.C., "Shear stresses in magnetorheological fluids: Role of magnetic saturation", *Appl. Phys. Lett.*, **65**: 3410 – 3412, 1994.
39. Lemaire E., Meunier A., Bossis G., Liu J., Felt D., Bashtovoi P. e Matoussevitch N., "Influence of the particle size on the rheology of magnetorheological fluids"; *J. Rheology*, **39**: 1011 – 1020, 1995.
40. Shulman Z.P., Kordonsky V.I., Zaltsgendler E.A., Prokhorov I.V., Khusid B.M. e Demchuk S.A., "Structure, physical properties and dynamics of magnetorheological suspensions", *Int. J. Multiphase Flow*, **12**: 935 – 955, 1986.
41. Carlson J.D. e Chrzan M.J., "Magnetorheological dampers", US Patent 5,277,281; Jan. 11, 1994.
42. Iyengar V.R. e Foister R.T., "Durable magnetorheological fluid compositions", US Patent 6,599,439 B2, Jul. 29, 2003.
43. Foister R.T., "Magnetorheological fluids", US Patent 5,667,715 – Sep. 16, 1997.
44. Weiss K.D., Carlson J.D. e Nixon D.A., "Method and magnetorheological fluid formulations for increasing the output of a MR fluid", US Patent 6,027,664 – Feb. 22, 2000.
45. de Vicente, J., López-López, M.T., Gonzalez-Caballero, F. e Durán, J.D.G.; "Rheological study of the stabilization of magnetizable colloidal suspensions by addition of silica nanoparticles"; *J. Rheology*, **47**: 1093 – 1109, 2003.
46. Rosensweig R.E., "On magnetorheology and electrorheology as states of unsymmetric stress", *J. Rheology*, **39**: 179 – 192, 1995.
47. See H., "Field dependence of the response of a magnetorheological suspension under steady shear flow and squeezing flow", *Rheol. Acta*, **42**: 86 – 92, 2003.
48. de Gans B.J., "Magnetorheology of an inverse ferrofluid", Tese de doutoramento, Universidade de Twente, Enschede, Netherlands, 2000.
49. Saunders F.L., "Rheological properties of monodisperse latex systems – I. Concentration dependence of relative viscosity", *J. Colloid Sci.*, **16**: 13 – 22, 1961.
50. Shih Y. e Conrad H., "Influence of particle size on the dynamic strength of electrorheological fluids", *Int. J. Modern Physics B*, **8**: 2835 – 2853, 1994.
51. de Gans B.J., Duin N.J., van den Ende D. e Mellema J., "The influence of particle size on the magnetorheological properties of an inverse ferrofluid", *J. Chem. Phys.*, **113**: 2032 – 2042, 2000.
52. Bombard A.J.F., Joekes I., Alcântara M.R. e Knobel M., "Magnetic susceptibility and saturation magnetization of some carbonyl iron powders used in magnetorheological fluids", *Materials Sci. Forum*, **416-418**: 753 – 758, 2003.
53. Bombard A.J.F., Knobel M., Alcântara M.R. e Joekes I., "Evaluation of magnetorheological suspensions based on carbonyl iron powder", *J. Intelligent Materials Syst. Struct.*, **13**: 471 – 478, 2002.
54. Weiss K.D., Nixon D.A., Carlson J.D. e Margida A.J.; "Thixotropic MR materials", US Patent 5,465,752; Jul. 8, 1997.
55. Lin H., Cai S.H. e Zhang C.P., "Protein-Fe MR fluid and its properties", *Int. J. Mod. Phys. B*; **16**: 2399 – 2404, 2002.
56. Tervo J., Andersson P. e Varjus S., "Measurement of sedimentation stability of magnetorheological fluids", em: Actuator 2002, 8th International Conference on New Actuators; Bremen – Germany; 10 - 12 June 2002; P45; ISBN 3-933339-04-9, pp. 570 – 572.

57. Rankin P.J., Horvath A.T. e Klingenberg D.J., "Magnetorheology in viscoplastic media", *Rheol. Acta*, **38**: 471 – 477, 1999.
58. Mezger T., "The Rheology Handbook: For users of rotational and oscillation rheometers"; Hannover; Vincentz Verlag; 2002; pp. 60 – 63; ISBN 3-87870-745-2.
59. Raghavan S.R., Walls H.J. e Khan S.A., "Rheology of silica dispersions in organic liquids: New evidence for solvation forces dictated by hydrogen bonding", *Langmuir*, **16**: 7920 – 7930, 2000.
60. Popplewell J. e Rosensweig R.E., "Magnetorheological fluid composites"; *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **29**: 2297 – 2303, 1996.
61. Wang Z.W., Lin Z.F. e Tao R.B., "Influence of the size distribution on the viscous property of an electrorheological fluid", *Chin. Phys. Lett.*, **14**: 151 – 154, 1997.
62. Farris R.J., "Prediction of the Viscosity of Multimodal Suspensions from Unimodal Viscosity Data", *Trans. Soc. Rheol.*, **12**: 281 – 301, 1968.
63. He D. e Ekere N.N., "Viscosity of concentrated noncolloidal bidisperse suspensions", *Rheol. Acta*, **40**: 591 – 598, 2001.
64. Ota M. e Miyamoto T.; "Optimum particle size distribution of an electrorheological fluid"; *J. Appl. Phys.*, **76**: 5528 – 5532, 1994.
65. Wu C.W. e Conrad H., "Influence of mixed particle size on electrorheological response", *J. Appl. Phys.*, **83**: 3880 – 3884, 1998.
66. Tan Z.J., Zou X.W., Zhang W.B. e Jin Z.Z., "Influences of the size and dielectric properties of particles on electrorheological response", *Phys. Rev. E*, **59**: 3177 – 3181, 1999.
67. See H., Kawai A. e Ikazaki F., "The effect of mixing particles of different size on the electrorheological response under steady shear flow", *Rheol. Acta*, **41**: 55 – 60, 2002.
68. He D., Ekere N.N. e Cai L., "Computer simulation of random packing of unequal particles", *Phys. Rev. E*, **60**: 7098 – 7104, 1999.

APÊNDICE

Sistemas de unidades em Magnetismo.

"O assunto magnetismo nunca foi abençoado com um sistema de unidades e grandezas lúcido e simples. Mesmo os nomes das grandezas variam largamente, e alguns nomes são freqüentemente usados por diferentes autores, para grandezas diferentes. Ver tabela XXVIII."

Tabela XXVIII: Grandezas do magnetismo

H, B_0	**B**	**I, M, J, B_i, B_m**
Intensidade do campo magnético	Indução magnética	Magnetização
Campo magnético	Densidade de fluxo magnético	Momento de dipolo magnético / unidade de volume
Intensidade magnética	Intensidade de campo magnético	Polarização magnética
Campo H	Intensidade magnética	Intensidade de magnetização
Campo das correntes livres	Campo B	Densidade de fluxo magnético intrínseca
Campo magnetizante	Campo magnético	Momento magnético / unidade de volume
Campo aplicado	Fluxo magnético	Magnetização intrínseca

No sistema c.g.s. (ou Gaussiano) de unidades, preferido por muitos dos físicos que trabalham com magnetismo, as coisas são mais simples, pois a equação básica do magnetismo é expressa por: $\boldsymbol{B = H + 4\pi M}$, e dentro de um solenóide (espiras de fio de cobre ao redor de um cilindro oco, como um tubo de PVC, por exemplo), sem qualquer metal magnético no interior do tubo, a segunda parcela da equação é zero, pois o vetor magnetização nada contribui para aumentar **B**. Em outras palavras: no ar, ou no vácuo, os vetores **B** e **H** tem exatamente a mesma dimensão, mas por definição, unidades diferentes:

- O vetor **B** (indução magnética ou densidade de fluxo), a unidade 'G' (Gauss);
- O vetor **H** (Intensidade do campo aplicado), a unidade 'Oe' (Oersted).

Assim, no vácuo ou no ar, e no sistema c.g.s. de unidades, vale:

1 G (Gauss) = 1 Oe (Oersted)

É bom lembrar que uma das leis básicas da teoria do eletromagnetismo, com uma das equações de Maxwell, é a lei de Gauss, que se refere ao número de linhas de campo magnético que atravessam (fluem) por unidade de área (daí o termo "densidade de fluxo magnético").

Já no Sistema Internacional (SI) de unidades, ainda há certa confusão no assunto, pois 3 equações do magnetismo são possíveis, e todas são corretas, dependendo das unidades.

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H} + \mathbf{M} \quad (1)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (2)$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{H} + \mu_0 \mathbf{M} \quad (3)$$

Nestas equações, μ_0 é a permeabilidade magnética do espaço livre (ou do vácuo), uma constante física fundamental que vale $4\pi \times 10^{-7}$ H/m (leia-se: Henry por metro = Tesla·m/A). Assim, quando se adota a equação 1, **B** deve ser expresso em Tesla [T = V·s /m^2], **H** em Ampére/metro (alguns textos citam 'Ampére-espira/metro', que é equivalente), e **M** em Tesla. Neste caso:

$$1 \text{ Tesla} = 10^4 \text{ Gauss} = 10 \text{ kiloGauss}$$

Mas quando se adota uma das outras equações, as unidades devem ser expressas em:

Equação 2: **B** em Tesla, **M** e **H** em A/m (ou kA/m),
Equação 3: **B** e **H** em Tesla, **M** em A/m (ou kA/m).

$$1 \text{ A/m} = 4\pi \times 10^{-3} \text{ Oe} \approx 12{,}56 \times 10^{-3} \text{ Oe}$$

ou:

$$1 \text{ Oe} \approx 79{,}6 \text{ A/m}$$

Por exemplo, se com um Gaussímetro e uma sonda de efeito Hall, se mede uma densidade de fluxo **B** equivalente a 1 Tesla numa área sem qualquer material magnético (isto é: somente ar ou vácuo), pode-se dizer também que o campo aplicado **H** é de 10 kilo Oersted ou 796 kilo-Ampére/metro.

Neste trabalho, optamos por apresentar os valores do campo aplicado **H**, e sempre que possível, usamos a unidade A/m ou kilo-Ampére/metro. Em algumas figuras, mantivemos a unidade c.g.s. de campo **H**, o Oersted (Oe). No caso da magnetização específica σ (ou magnetização por unidade de massa) e da susceptibilidade magnética por unidade de massa, χ_g , valem as seguintes relações de conversão:

Magnetização específica σ: $1 \text{ emu/g} = 4\pi \times 10^{-7} \text{ T m}^3\text{/kg}$

Susceptibilidade por unidade de massa χ_g: $1 \text{ emu g}^{-1} \text{ Oe}^{-1} = 4\pi \times 10^{-3} \text{ m}^3\text{/kg}$