

PROJETO DE GRADUAÇÃO 2

**INVESTIGAÇÃO MICROESTRUTURAL E REOLÓGICA
DE FLUIDOS MAGNÉTICOS**

POR,

Marcos Fillype Peixoto de Farias

Brasília, 19 de Janeiro de 2011.

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

FACULDADE DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
Faculdade de Tecnologia
Departamento de Engenharia Mecânica

PROJETO DE GRADUAÇÃO 2

INVESTIGAÇÃO MICROESTRUTURAL E REOLÓGICA
DE FLUIDOS MAGNÉTICOS

POR
Marcos Fillype Peixoto de Farias

Relatório submetido como requisito parcial para obtenção do grau de
Engenheiro Mecânico.

Banca Examinadora

Prof. Francisco Ricardo da Cunha, UnB/ENM

Prof. José Luiz Alves da Fontoura Rodrigues, UnB/ENM

Prof. Rafael Gabler Gontijo, UnB/ENM

Brasília, 19 de Janeiro de 2011.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela oportunidade de existir, de pensar e de transformar. Faço um agradecimento sincero a todos os professores que tem contribuído direta ou indiretamente para minha formação profissional, em especial, a Francisco Ricardo Cunha, a Rafael Gabler e a Roseany Lopes.

Marcos Fillype Peixoto de Farias.

RESUMO

No presente trabalho investiga-se, por meio de experimentos em Reometria, a reologia de suspensões magnéticas de fluidos-base newtonianos, tanto na ausência como na presença de campo magnético, e busca-se associar suas respostas reológicas a possíveis alterações de suas microestruturas. Duas classes de suspensões magnéticas são investigadas. Em uma, estão os ferrofluidos compostos por nanopartículas magnéticas dispersas em fluidos à base de óleo naftênico, de óleo parafínico ou de óleo vegetal. Na outra, encontram-se as suspensões compostas por microcompósitos magnéticos dispersos em óleo mineral. Para esta última, em especial, é feita uma investigação de sua microestrutura por meio de microscopia óptica, sendo a distribuição de probabilidade do tamanho das partículas determinada.

Para as análises das suspensões na ausência de campo, utiliza-se basicamente um viscosímetro do tipo Couette onde se estabelece um escoamento laminar e unidirecional entre dois cilindros concêntricos. Nos ensaios realizados, avalia-se o comportamento da viscosidade aparente em função da temperatura, do tempo de escoamento, da taxa de cisalhamento e da fração volumétrica de partículas magnéticas sem a presença de campo magnético externo.

Para as investigações reológicas na presença de campo, faz-se uso de um reômetro de alta precisão dotado de um aparato magnetoreológico. Nesta etapa, o efeito da magnetoviscosidade é avaliado para diferentes ferrofluidos para várias condições de campo magnético e taxas de cisalhamento.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	SUSPENSÕES MAGNÉTICAS E SUAS GENERALIDADES	1
1.2	MOTIVAÇÃO	3
1.2.1	Convecção Termomagnética	3
1.2.2	Magnetoviscosidade	4
1.2.3	Separação magnética	4
1.2.4	Aplicações biomédicas	5
1.3	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	6
2	A REOLOGIA	8
2.1	EQUAÇÕES GOVERNANTES DA REOLOGIA	10
2.2	FLUIDOS NEWTONIANOS	12
2.2.1	Escoamento entre cilindros rotativos	13
2.2.2	Escoamento entre discos rotativos	17
2.3	FLUIDOS NÃO NEWTONIANOS	20
3	O ELETROMAGNETISMO	24
3.1	PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DA MATÉRIA	25
3.2	EQUAÇÕES DE MAXWELL	27
4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	30
4.1	APARATO DA CARACTERIZAÇÃO MACRO	31
4.2	APARATO DA CARACTERIZAÇÃO MICRO	35
4.3	CÉLULA MAGNÉTICA	37
4.4	ENSAIOS NA AUSÊNCIA DE CAMPO MAGNÉTICO	39
4.4.1	Suspensões de nanopartículas	39
4.4.2	Suspensões magneto-reológicas	41
4.5	ENSAIOS COM APARATO MAGNETO-REOLÓGICO	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
5.1	FERROFLUIDOS PNH E PAB	46
5.1.1	Viscosidade em função do tempo	46
5.1.2	Viscosidade em função da taxa de cisalhamento	47
5.1.3	Viscosidade em função da temperatura	50
5.1.4	Viscosidade em função da fração volumétrica	51

5.2	SUSPENSÕES MAGNETO-REOLÓGICAS	56
5.2.1	Caracterização microestrutural	56
5.2.2	Dependência da viscosidade com o tempo	57
5.2.3	Dependência da viscosidade com a fração volumétrica	60
5.3	FERROFLUIDO APG	61
5.3.1	Viscosidade em função do campo magnético	61
5.3.2	Viscosidade em função do tempo	62
5.4	FERROFLUIDOS FC1 E FCS1	63
5.4.1	Viscosidade em função do tempo	63
5.4.2	Viscosidade em função do campo magnético	66
5.4.3	Viscosidade em função da taxa de cisalhamento	68
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	72
6.1	CONCLUSÕES	72
6.2	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	73
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

LISTA DE FIGURAS

1.1	Ferrofluido sob ação de campo magnético externo.	1
1.2	A esquerda, nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) envolvidas por cadeias de ácido oleico ($C_{18}H_{34}O_2$). A direita, partículas de magnetita cobertas por uma camada de íons de iodo (I^{-1}).	2
2.1	Abstração da hipótese do contínuo.	9
2.2	Escoamento laminar entre um cilindro rotativo de raio R_1 e um cilindro externo de raio R_2 que permanece fixo.	13
2.3	Escoamento laminar entre um disco rotativo de raio R e uma placa fixa.	17
2.4	Escoamento em cisalhamento simples. Placa movendo-se a uma velocidade U constante.	20
2.5	Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento (a) Fluidos pseudoplásticos; (b) Fluidos dilatantes	21
3.1	(a) Superfície fechada arbitrária. (b) Superfície delimitada pela curva C	28
4.1	Acessórios do viscosímetro Brookfield. Da esquerda para direita: cilindro rotativo, cilindro estacionário e cavidade do sistema térmico.	31
4.2	Aparato experimental da bancada do Viscosímetro Brookfield (a) Janelas típicas dos softwares DVdloader e WinGather (b) Da esquerda para a direita: viscosímetro Brookfield sobre bancada antivibratória, bomba utilizada para a circulação da água e banho térmico Cannon.	33
4.3	Instalações da bancada experimental de Reometria. (a) Compressor odontológico, (b) Desumidificador e filtros do sistema de ar comprimido (c) Reômetro Anton Paar (d) Banho térmico de referência para o sistema peltier (e) Imagem típica do software RheoPlus	34
4.4	Aparato da caracterização microestrutural. (a) Projetor de perfil Mitutoyo (laboratório de Metrologia) (b) Microscópio óptico e câmera digital (Vortex)	35
4.5	(a) Lâminas preparadas para a amostragem de partículas, (b) Lâmina com a partícula de referência (c) frasco contendo os microcompósitos (d) Amostra típica dos microcompósitos magnéticos após a medição	36
4.6	Célula magnética instalada no reômetro. (a) Disco rotativo. (b) Cápsula de blindagem desmontada (c) Detalhe do compartimento no qual fica alojado a bobina do aparato magnetoreológico (d) Fonte de corrente elétrica do kit	38

4.7	Microcompósitos magnéticos em estágios diferentes de preparo (a) Antes do início do processo de adsorção (b) Após algum tempo decorrido do início.	42
4.8	Suspensões magnéticas caracterizadas na ausência de campo magnético. Da esquerda para a direita: PAB, PNH e Suspensão magneto-reológica.	43
4.9	Ferrofluidos analisados na presença de campo magnético. APG em (a), FC1 em (b), e FCS1 em (c)	45
5.1	Viscosidade em função do tempo para o PAB a uma taxa de cisalhamento constante $\dot{\gamma} = 46s^{-1}$ e temperatura controlada de $25^{\circ}C$	47
5.2	Viscosidade em função do tempo para o PNH a uma taxa de cisalhamento constante $\dot{\gamma} = 22,4s^{-1}$ e temperatura controlada de $30^{\circ}C$	48
5.3	Viscosidade em função da taxa de cisalhamento (adimensionalizada por $\dot{\gamma} = 132s^{-1}$) para o PNH. Resultados obtidos para $\phi = 0,0075$ e $\Theta = 25^{\circ}C$	49
5.4	Viscosidade em função da taxa de cisalhamento (adimensionalizada por $\dot{\gamma} = 264s^{-1}$) para o PAB. Resultados obtidos para $\phi = 0,0047$ e $\Theta = 30^{\circ}C$.	50
5.5	Dependência da viscosidade do PAB em função da temperatura segundo o decaimento exponencial de Arrhenius. Resultados para $\phi = 0,0047$ e $\dot{\gamma} = 46,2s^{-1}$	51
5.6	Resultados obtidos por meio do viscosímetro Brookfield para a avaliação da viscosidade em função da fração volumétrica de nanopartículas magnéticas para o ferrofluido PNH	52
5.7	Resultados do reômetro para as medições da viscosidade do PNH em função da fração volumétrica de nanopartículas num regime infinitamente diluído: $0 < \phi < 0,2\%$	53
5.8	Dados obtidos por meio do reômetro para a Viscosidade do PNH em função da fração volumétrica de partículas. Em cinza está representado o regime linear que deveria ser observado pela predição de Einstein. Em cores, as funções assintóticas para diferentes condições de truncamento, de acordo com a teoria proposta no presente trabalho.	55
5.9	Análise de saturação da média das médias amostrais do diâmetro dos microcompósitos em função do número de amostras	56
5.10	Análise de saturação da média das variâncias amostrais do diâmetro dos microcompósitos magnéticos em função do número de amostras	57
5.11	Distribuição de probabilidade do diâmetro dos microcompósitos levando em conta 17 amostras. (a) Dados experimentais (b) Distribuição Log-normal padrão	57

5.12	Viscosidade da SMR em função do tempo a uma taxa de cisalhamento constante de 19,8 1/s.	58
5.13	Evolução da viscosidade da SMR para os primeiros minutos de ensaio	59
5.14	Estágio de segregação dos microcompósitos de uma suspensão magneto-reológica de $\phi = 2\%$. (a) poucos segundos após a homogenização. (b) 15 min (c) 30 min (d) 45 min (e) 60 min	59
5.15	Evolução da segregação dos microcompósitos magnéticos após a homogenização (a) instante 0; (b) 1 minuto; (c) 3 minutos; (d) 5 minutos	60
5.16	Dados de viscosidade da suspensão magneto-reológica, adimensionalizados pela viscosidade do fluido base, em função da fração volumétrica de microcompósitos.	60
5.17	Ensaio preliminares da viscosidade em função do campo magnético aplicado ao ferrofluido APG	61
5.18	Ensaio de viscosidade do APG em função do tempo de cisalhamento para condições distintas de corrente elétrica na bobina do aparato magneto-reológico	63
5.19	Análise do decaimento da viscosidade dos ferrofluidos FC1 e FCS1 com o tempo para uma corrente constante de 3A	64
5.20	Ensaio de viscosidade em função do tempo de cisalhamento para o FC1, na ausência de corrente.	65
5.21	Ensaio de viscosidade em função do tempo de cisalhamento para o FCS1, na ausência de corrente.	65
5.22	Ensaio de viscosidade em função do campo magnético para o ferrofluido FC1.	66
5.23	Ensaio de viscosidade em função do campo magnético para o ferrofluido FCS1.	67
5.24	Micrografias realizadas via MET para os ferrofluidos FC1, em (a), e FCS1, em (b), na ausência de campo magnético.	68
5.25	Dependência da viscosidade do FC1 com a taxa de cisalhamento na presença de campo magnético.	68
5.26	Dependência da viscosidade do FCS1 com a taxa de cisalhamento na presença de campo magnético.	69
5.27	Dependência da viscosidade do FC1 com a taxa de cisalhamento na ausência de campo magnético, após a amostra ter sido submetida a altas intensidades de campo.	70

5.28 Dependência da viscosidade do FCS1 com a taxa de cisalhamento na ausência de campo magnético , após a amostra ter sido submetida a altas intensidades de campo.	71
--	----

LISTA DE SÍMBOLOS

SÍMBOLOS ROMANOS

B	Campo magnético induzido
C_1	Constante do regime eisnteiniano para suspensões
d_m	Diâmetro médio dos microcompósitos de uma amostra
$\langle d_m \rangle$	Média de d_m levando em conta N amostras
e	Vetor unitário
$FC1$	Ferrofluido à base de óleo naftênico (evolução do PNH)
$FCS1$	Ferrofluido à base de óleo naftênico e vegetal
FM	Referente a “fluido magnético”
FN	Referente a “fluido newtoniano”
FNN	Referente a “fluido não newtoniano”
FF	Referente a “ferrofluido”
$F^{(i)}$	Força de inércia
$F^{(p)}$	Força de pressão
$F^{(\mu)}$	Força de ação viscosa
F_θ	Força tangencial na parede do cilindro rotativo
g	Aceleração da gravidade
H	Intensidade de campo magnético
I	Tensor identidade
I	Corrente elétrica
ℓ	Comprimento efetivo do cilindro estacionário
L	Torque
m	Momento de dipolo magnético
M	Magnetização
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MMA	Método das médias amostrais.
N	Número de amostras de microcompósitos
n_d	Número de densidade
p	Pressão mecânica
PAB	Ferrofluido a base de óleo parafínico
PNH	Ferrofluido a base de óleo naftênico
r	Coordenada radial do sistema de coordenadas cilíndricas

R	Raio do disco rotativo
R_1	Raio do cilindro rotativo
R_2	Raio interno do cilindro estacionário
S^2	Variância amostral do diâmetro dos microcompósitos
$\langle S^2 \rangle$	Média de S^2 levando em conta N amostras
SI	Sistema Internacional de Unidades
SMR	Referente a suspensão magneto-reológica
t	Tempo de escoamento
t^*	Tempo característico do processo de deformação de um fluido complexo
T	Operador de transposição
\mathbf{u}	Vetor velocidade de uma partícula fluida
V	Volume total de uma suspensão arbitrária
V_c	Volume total de uma suspensão de elevado ϕ
V_p	Volume de uma partícula fluida de um meio contínuo
v_p	Volume de uma partícula teste.
V_{Tp}	Volume total de partículas em uma suspensão arbitrária
\mathbf{x}	Vetor posição de uma partícula fluida
\mathbf{y}	Vetor posição arbitrário no espaço 3-D
z	Coordenada vertical

SÍMBOLOS GREGOS

α	Tempo de relaxação do material
ρ	Massa específica
ϕ	Fração volumétrica de partículas magnéticas
η	Viscosidade dinâmica aparente
∇	Operador nabra
θ	Coordenada angular do sistema de coordenadas cilíndricas
Θ	Temperatura
Γ	Tensor não isotrópico de tensões
Ω	Velocidade angular
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
Σ	Tensor de tensões do escoamento
δ	Distância entre uma superfície móvel e uma fixa
χ_m	Suscetibilidade magnética
ϵ_0	Constante de permissividade do vácuo
μ_0	Constante de permeabilidade do vácuo

GRUPOS ADIMENSIONAIS

<i>De</i>	Número de Deborah
<i>Re</i>	Número de Reynolds

SUBSCRITOS

ad	Variável adimensionalizada
b	Referente ao fluido base
c	Referente a uma suspensão muito concentrada
r	Referente à direção radial
n	Referente à direção normal
z	Referente à direção vertical
θ	Referente à direção tangencial

1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo é feita a revisão bibliográfica acerca das suspensões magnéticas: definições, histórico e as aplicações que justificam o presente estudo. Os objetivos específicos da recorrente pesquisa são listados.

1.1 SUSPENSÕES MAGNÉTICAS E SUAS GENERALIDADES

Ferrofluidos (FF) constituem uma classe de suspensão coloidal de partículas (à base de Fe) de escala nanométrica que se mantêm dispersas em um fluido carreador (e. g. solventes orgânicos ou água), por efeito do movimento Browniano das mesmas (Brady *et al*, 2000). Tais partículas, além de possuírem uma alta susceptibilidade magnética, apresentam, em muitos casos, a propriedade de superparamagnetismo. Isso significa que tais fluidos, apesar de se tornarem fortemente magnetizados - vide figura (1.1)¹ - na presença de campos magnéticos externos, com a retirada do campo sua magnetização decai rapidamente.

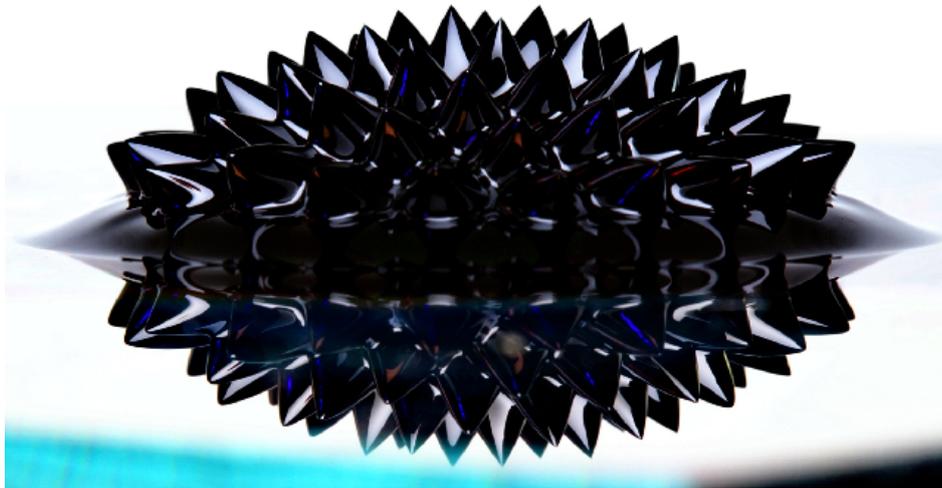


Figura 1.1: Ferrofluido sob ação de campo magnético externo.

A estabilização contra a formação de agregados irreversíveis na suspensão é obtida por uma ação conjugada da movimentação aleatória das nanopartículas com a presença de cargas elétricas ou tensoativos na superfície das mesmas que geram forças repulsivas

¹Ilustração obtida no site www.wikipedia.org/wiki/

de curta distância entre elas.

Na figura (1.2)² encontra-se um esquema ilustrativo da nanoestrutura de um fluido magnético (FM).

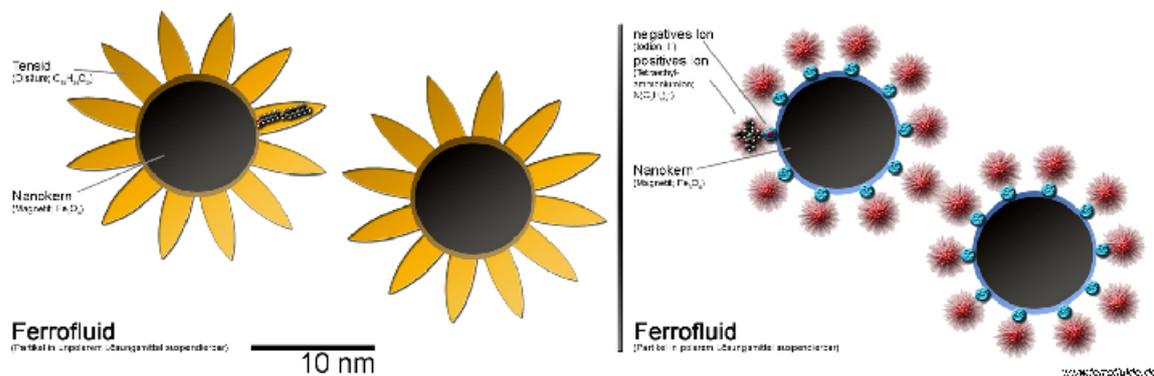


Figura 1.2: A esquerda, nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) envolvidas por cadeias de ácido oleico ($C_{18}H_{34}O_2$). A direita, partículas de magnetita cobertas por uma camada de íons de iodo (I^{-1}).

É importante notar que tais ferrofluidos não existem de prontidão na natureza e, portanto, devem ser sintetizados. Outra classe de fluidos magnéticos (FM) bastante em voga atualmente compreende as suspensões “magneto-reológicas” (SMR). Similarmente aos ferrofluidos, elas são constituídas de partículas com propriedades magnéticas dispersas em um fluido base. A diferença é que o tamanho das partículas dessas últimas é de escala micrométrica. Por isso, já não estão sob influência do efeito browniano, apresentando dessa forma uma tendência gradual de segregação das partículas devido à diferença de densidade com o fluido carreador.

Os primeiros registros que mostram o interesse da comunidade científica por fluidos com propriedades magnéticas datam do século XVIII, quando o físico inglês Gowin Knight tentou sintetizar uma suspensão de limalhas de ferro em água. Infelizmente a tentativa de Knight não foi bem sucedida uma vez que as partículas rapidamente sedimentavam. Mais tarde no século XX, novas tentativas foram efetuadas por F. Bitter (1932) e W. C. Elmore (1938), mas suas suspensões ainda se mostravam bastante instáveis. A primeira síntese bem sucedida de uma suspensão magnética data da década de 1960, quando Stephen Papell Solomn desenvolveu para a *National Aeronautics and Space Administration* (NASA) um composto de micropartículas magnéticas

²Ilustração obtida no site www.ferrofluide.de/ferrofluid

suspensão em um combustível usado em aeronaves espaciais (vide patente US 3215572). O objetivo principal era usar tais partículas para controlar o fluxo de combustível nos ambientes onde a gravidade era desprezível, por meio de um campo magnético externo.

Desde então, técnicas de síntese se aperfeiçoaram, e hoje se produzem suspensões magnéticas das mais diferentes características, abrindo assim, um vasto campo cheio de perspectivas para aplicações nas mais diversas áreas do conhecimento. A possibilidade de se utilizar um campo magnético externo para monitorar sistemas fluidos contendo partículas magnéticas tem atraído profissionais das áreas de física, química, engenharia e biomedicina.

1.2 MOTIVAÇÃO

A área da mecânica dos fluidos que estuda o movimento de suspensões magnéticas sob ação de forças magnéticas é denominada Ferrohidrodinâmica (Rosensweig, 1985). Nesse caso, essas forças tem origem na interação das partículas magnéticas com o fluido base, que na presença de gradientes de campo magnético gera pressão e tensões magnéticas extras num volume elementar contínuo de fluido. Correntemente esta é uma área caracterizada por uma interdisciplinaridade de tópicos em química, física e matemática, com aplicações voltadas desde assuntos práticos de engenharia, tais como: tribologia, processos de separação e impressão a base de micro-jatos de tinta; a aplicações biomédicas como o transporte de fármacos e processos de tratamento do câncer. Nas subseções seguintes estão apresentadas em maiores detalhes algumas aplicações tecnológicas selecionadas.

1.2.1 Convecção Termomagnética

A convecção térmica de um fluido magnético sob ação de um campo magnético ocorre devido à força de empuxo no interior do fluido gerada por gradientes de campo magnéticos e estratificação da susceptibilidade magnética causada por gradientes de temperatura. Isso significa que mesmo em regiões onde a aceleração gravitacional é praticamente nula ainda assim é possível o resfriamento de componentes eletrônicos de equipamentos pela movimentação do fluido em resposta a um gradiente de campo magnético.

Um estudo recente do grupo Vortex da Universidade de Brasília tem conseguido re-

sultados promissores numa pesquisa sobre a utilização de FMs para o resfriamento das placas de transformadores elétricos a base de óleo mineral. Por meio de uma análise dimensional do problema, Couto *et al*(2007) mostram que adicionando-se pequenas frações volumétricas de nanopartículas magnéticas, menores do que 1%, de modo a preservar a propriedade dielétrica do fluido, a taxa de transferência de calor global chega a aumentar em 50% em relação aos valores obtidos apenas como o empuxo gravitacional.

1.2.2 Magnetoviscosidade

Um dos efeitos mais conhecidos da influência de campos magnéticos nas propriedades de FMs é o aumento da viscosidade efetiva devido à resistência adicional imposta ao movimento do fluido. Em particular, as partículas magneticamente orientadas são impedidas de girar livremente seguindo a vorticidade do escoamento. A energia dispensada a tirar as partículas de suas orientações de preferência devido ao alinhamento de seus momentos magnéticos com o campo magnético externo, corresponde, em termos efetivos, a um aumento de viscosidade do fluido. Tal fenômeno é conhecido por efeito de viscosidade rotacional.

Esse efeito, somado à propriedade de superparamagnetismo das partículas magnéticas, torna possível trabalhar com um fluido que permite mudanças drásticas em sua reologia. Essa propriedade tem sido usada em aplicações onde o controle da viscosidade do fluido é de grande importância, tais como em sistemas de suspensões de veículos automotivos e equipamentos de ginástica. Bhat & Patel (1991) mostram ainda outra aplicação de ferrofluidos em sistemas de lubrificação por mancais de deslizamento: o efeito da magnetoviscosidade permite aumentar as cargas impostas aos eixos rotativos sem comprometer significativamente as perdas por atrito.

1.2.3 Separação magnética

Outra relevante aplicação de escoamentos de FMs é a separação magnética. Uma possibilidade seria a separação água-óleo de manchas oriundas de vazamentos de navios petrolíferos, por exemplo. Recentemente, Cunha & Sobral (2004) desenvolveram um modelo em escala de laboratório (modelo reduzido) da captura de uma gota de óleo polar dispersa em água. Por meio de uma análise dimensional do problema, foi estimado por eles que uma mancha de óleo com espessura da ordem de um metro e raio inicial de 100m reduz-se a quase 100% do valor de seu raio inicial em aproximadamente 48h,

mesmo sob condições de campos magnéticos moderados.

Um exemplo adicional de separação magnética ocorre na extração do níquel a partir da rocha natural que contém minério de níquel (pentlandita) e minério de ferro (pirrotita). Nesse processo a rocha é moída até uma granulometria específica e o pó resultante é suspenso em água. Usando um separador magnético rotativo é possível separar o níquel puro, uma vez que este não apresenta propriedade magnética.

1.2.4 Aplicações biomédicas

Nanopartículas magnéticas incorporadas em vesículas biocompatíveis (lipossomos) têm recebido atenção especial da biomedicina por poderem ser guiadas a um alvo específico por ação de campos magnéticos externos (Lacava, 1999, Yanase, M. et al, 1997). A localização em um sítio preferencial por gradientes de campos magnéticos sugeriu que magnetolipossomos (vesículas magnéticas biocompatíveis) se tornassem efetivos carreadores de drogas com especificidade de sítio para a liberação controlada de agentes quimioterápicos. A liberação da dose correta da droga especificamente nos tecidos ou células alvo, permite não sobrecarregar o organismo com doses massivas, poupando-o assim de efeitos colaterais severos, como no caso da quimioterapia tradicional.

As aplicações potenciais de sistemas magnéticos na área da biomedicina vão além da atividade de carreadores de fármacos. A separação magnética de células ou moléculas biológicas, a utilização como marcadores para células alvo e a terapêutica do câncer por magnetohipertermia são outros exemplos de grande importância. A hipertermia é o processo terapêutico empregado para proporcionar o aumento de temperatura em uma região do corpo que esteja afetada por uma neoplasia como objetivo de causar uma desintegração das células cancerosas. Seu princípio baseia-se no fato de que células tumorais são menos resistentes a aumentos bruscos de temperatura do que as células saudáveis circunvizinhas. Esse aumento de temperatura requerido pela hipertermia pode ser atingido pela vibração de nanopartículas magnéticas sob influência de um campo magnético externo alternado. Diversos progressos nesse campo têm sido obtidos recentemente por: Tartaj (2003), Guedes et al (2004), Lacava e Morais (2004).

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Por se tratar de uma área do conhecimento ainda em estágio de desenvolvimento inicial no Brasil, diversos desafios ainda persistem tanto no que diz respeito à síntese de tais fluidos, quanto à predição da reologia de sistemas fluido magnéticos sob a ação de campos magnéticos externos. Para que as suspensões magnéticas tenham boa aplicabilidade é preciso que a estabilidade das partículas magnéticas que a compõem seja garantida, i. e., que não ocorra a formação de agregados irreversíveis que venham a desmanchar a homogeneidade do fluido. Antes de serem levados às aplicações para os quais são designados, faz-se necessário portanto, realizar uma série de testes que possam comprovar essa estabilidade.

A proposta do presente trabalho consiste em desenvolver e aplicar uma metodologia experimental de caracterização de suspensões magnéticas baseada tanto em medidas macroscópicas, relativas a reologia do fluido, bem como na análise de suas microestruturas. Duas classes de suspensões magnéticas são avaliadas na presente pesquisa: uma composta por ferrofluidos propriamente ditos e outra por suspensões magneto-reológicas.

O objetivo geral é associar possíveis alterações de suas propriedades reológicas a mudanças microestruturais com vistas a aferir sobre a estabilidade desses fluidos. Mais especificamente, objetivando-se ainda obter um entendimento físico mais apurado da resposta reológica, propõe-se para a classe de suspensões magneto-reológicas, em especial, uma caracterização de sua microestrutura por meio de microscopia óptica. Os objetivos específicos do presente trabalho são:

- Revisão bibliográfica sobre fundamentos da Reologia e do Eletromagnetismo. Familiarizar-se com o uso das equações de Navier-Stokes para as aplicações práticas em Reometria. E familiarizar-se com modelos constitutivos de fluidos não-newtonianos aplicados à caracterização reológica de fluidos complexos.
- Familiarizar-se com o uso do aparato experimental (viscosímetro, reômetro, aparato magneto-reológico e sistema de microscopia óptica). Calibração dos equipamentos usados nas medidas macroscópicas (viscosímetro e reômetro).
- Desenvolver e aplicar metodologia de caracterização reológica na ausência de campo magnético externo, verificando, inicialmente, a dependência da viscosidade

aparente das suspensões em função do tempo de cisalhamento, da temperatura, da fração volumétrica de partículas magnéticas e da taxa de cisalhamento.

- Aplicação da metodologia de caracterização microestrutural das suspensões magnetoreológicas, para determinar uma função densidade de probabilidade para o tamanho das micropartículas que a compõem.
- Desenvolver e aplicar metodologia de caracterização reológica na presença de campo magnético. Investigar experimentalmente o efeito da magnetoviscosidade de FFs e a dependência da viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para diferentes condições de campo magnético.

No capítulo 2 e 3 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre alguns fundamentos da Reologia e do Eletromagnetismo, respectivamente. No capítulo 4, é descrita detalhadamente a metodologia experimental empregada tanto para a caracterização macro como para a micro, bem como os aparatos experimentais utilizados e os aspectos relevantes às suspensões ensaiadas. A análise dos resultados obtidos pela aplicação da metodologia empregada é apresentada no capítulo 5. No capítulo 6 são apresentadas as conclusões obtidas com este projeto, bem como as propostas para o trabalhos futuros.

2 A REOLOGIA

Há três séculos, o estudo de deformação da matéria costumava ser bem simples. A Lei de Hooke e a Lei da viscosidade de Newton funcionavam tão bem para as aplicações da época no estudo dos materiais sólidos e líquidos, que muitas pessoas pensaram até que tais leis poderiam ser tidas como universais. No entanto, em meados do século 19, cientistas começaram a colocar em cheque tais postulados a partir dos experimentos de Wilhelm Weber (vide artigo de Markovitz, 1968).

Mais tarde, comprovou-se que aquelas teorias lineares não poderiam descrever de forma satisfatória uma ampla classe de materiais de elevada importância para as aplicações práticas, tais como: massas asfálticas, plásticos, tintas etc. Muitos desses materiais não poderiam ser classificados estritamente como sólidos ou apenas como líquidos, uma vez que apresentavam propriedades não lineares e muitas vezes até mesmo intermediárias a esses dois extremos (propriedades viscoelásticas).

Desde a invenção do termo “Rheology”, cunhado pelo Professor Bingham do Lafayette College, Easton, PA, para designar essa nova Ciência cujo foco seria o “estudo de deformação e escoamento da matéria”, até a fundação da “American Society of Rheology” em 1929, poucos avanços foram observados nessa linha de pesquisa. Entretanto, com o advento da Segunda Guerra Mundial, a Reologia emergiu com grande força impulsionada pela necessidade de pesquisas relacionadas aos materiais viscoelásticos usados nos lança-chamas. A partir de então, o seu desenvolvimento não parou mais dada a emergência das indústrias de processamento de plásticos e fibras sintéticas, dos líquidos detergentes, dos “multigrade oils”, das tintas anti-escorregamento, dos adesivos de contato, da indústria farmacêutica, alimentícia e, mais recentemente, dos fluidos magnéticos e dos constantes avanços científicos no campo da bio-reologia.

De uma forma geral, a grande complexidade dos materiais estudados pela Reologia (materiais incompressíveis) está diretamente ligada às mudanças microestruturais que ocorrem durante seu escoamento. O número de Deborah, D_e , é o grupo adimensional que visa quantificar esse efeito:

$$D_e = \frac{\alpha}{t^*}. \quad (2.1)$$

em que t^* é o tempo característico do processo de deformação ao qual o material é submetido e α é o tempo de relaxação do material, associado à volta da microestrutura à sua configuração de equilíbrio.

Em um extremo, para os sólidos elásticos de Hooke, α tende ao infinito e no outro, para o fluidos newtonianos, α assume valores bem próximos ao zero, como por exemplo a água, cujo tempo de relaxação é da ordem de $10^{-12}s$. Vale observar que o maior interesse da Reologia está voltado para o casos em que o tempo característico t^* é da mesma ordem de magnitude de α , de tal maneira que a microestrutura do material seja alterada durante o processo de deformação observado.

Apesar de a Reologia lidar com aplicações em que muitas vezes o conhecimento a nível molecular dos materiais é de extrema importância na avaliação de seu escoamento, toda a sua teoria é desenvolvida segundo a hipótese do contínuo, ou ação local. Dessa forma, por mais complexa que seja a microestrutura do fluido em questão, ele é modelado como um meio contínuo (figura 2.1), em que qualquer propriedade pontual $F(\mathbf{x})$ do meio fluido é representada pela média das propriedades de todas as moléculas que compõem um volume suficientemente grande V_p , isto é:

$$F(\mathbf{x}) = \frac{1}{V_p} \iiint_{V_p} F(\mathbf{y}) d\mathbf{y}. \quad (2.2)$$

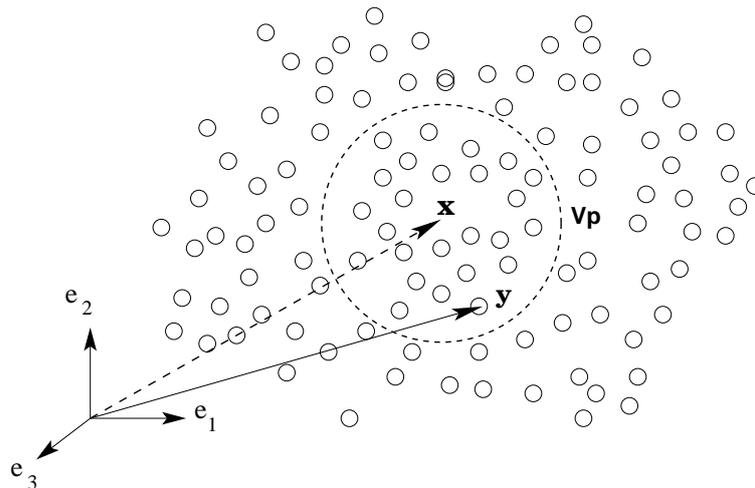


Figura 2.1: Abstração da hipótese do contínuo.

Na seção seguinte são apresentadas as equações governantes mais gerais da Reologia.

2.1 EQUAÇÕES GOVERNANTES DA REOLOGIA

Sabe-se que a equação da conservação de massa, em sua forma diferencial, é dada por:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (2.3)$$

Sendo o foco de estudo da Reologia materiais incompressíveis (mais voltada para líquidos), tem-se que a equação da continuidade é reduzida a:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0. \quad (2.4)$$

A equação geral do balanço de forças de um meio contínuo em movimento é dada pela equação geral de Cauchy:

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} \right) = \nabla \cdot \boldsymbol{\Sigma} + \rho \mathbf{g}, \quad (2.5)$$

em que \mathbf{u} é o campo de velocidade euleriano, $\rho \mathbf{g}$ é o vetor força de campo gravitacional por unidade de volume e $\boldsymbol{\Sigma}$ é o tensor de tensões do escoamento definido aqui por:

$$\boldsymbol{\Sigma} = -p\mathbf{I} + \boldsymbol{\Gamma}, \quad (2.6)$$

em que p representa a pressão mecânica ($-tr(\boldsymbol{\Sigma})/3$), definida como o negativo da média entre as tensões normais de $\boldsymbol{\Sigma}$; \mathbf{I} , o tensor identidade, e $\boldsymbol{\Gamma}$ é a contribuição não isotrópica do tensor de tensões relacionada com gradientes de velocidade e constantes materiais do fluido. Em adição, para que o conceito de pressão mecânica definido acima seja preservado, deve-se ter: $tr(\boldsymbol{\Gamma}) = 0$.

Equações constitutivas ou equações reológicas de estado (Barnes *et al*), são aquelas que refletem a resposta da microestrutura do fluido complexo a diferentes tipos de escoamento. De maneira geral, o que se busca é determinar, para uma determinada classe de fluido, o funcional \mathfrak{S} que relaciona as variáveis de deformação do escoamento ao tensor de tensões $\boldsymbol{\Gamma}$, isto é:

$$\boldsymbol{\Gamma} = \mathfrak{S}(\nabla \mathbf{u})_{\tau \leq t}. \quad (2.7)$$

Na Eq. (2.7), $\tau \leq t$ mostra que, para o caso dos fluidos que possuem memória, o estado de tensões no tempo t deve ser determinado por um funcional que leva em conta, não apenas a condição de deformação no tempo t mas também as experiências prévias de deformação a partir de um tempo τ característico do material.

Vale notar que os funcionais \mathfrak{S} dos fluidos aqui estudados devem seguir os seguintes princípios formais principais (Cunha, 2010):

- *Princípio da ação local, ou hipótese do contínuo*: somente partículas numa pequena vizinhança deverão ser envolvidas no cálculo de tensão em um ponto do material, segundo o exposto na equação (2.2);
- *Princípio da causalidade associado ao princípio de “fading memory”*: a história de deformação que está muito distante deve exercer pouca influência no estado de tensão atual, em outras palavras, \mathbf{T} depende mais da história recente do movimento do fluido, segundo a equação (2.7);
- *Princípio da invariância de coordenadas*: a equação constitutiva deve ser válida independente do sistema de coordenadas em que o vetor posição, velocidade ou tensor de tensões é descrito ;
- *Princípio da indiferença material do referencial*: O campo instantâneo de tensões (a resposta do material) deve independer do movimento do observador;

A busca por equações constitutivas tem se mostrado como uma sub-área da Reologia de grande interesse na atualidade, pois tais equações permitem prever o comportamento do material fluido em escoamentos mais complexos de importância prática. Duas metodologias básicas são usadas na determinação das equações reológicas de estado: uma focada nas considerações da microestrutura do material e outra focada na observação do comportamento do fluido em escoamentos mais simples. Reometria é a designação dada à sub-área da Reologia que se preocupa em investigar a reologia de materiais por meio dessa segunda metodologia.

Antes de se aprofundar no estudo de fluidos complexos, procede-se nas seções seguintes revisando o comportamento dos fluidos newtonianos, bem como algumas aplicações da equação de Navier-Stokes para a Reometria.

2.2 FLUIDOS NEWTONIANOS

Fluidos, nos quais as tensões cisalhantes escalam linearmente com as taxas de deformação por cisalhamento e apresentam uma independência quanto à história de deformação, são conhecidos por fluidos newtonianos (FN). É importante notar que a classe de FNs engloba tanto fluidos compressíveis como incompressíveis; porém em ambos os casos, uma vez conhecido o campo de velocidade do escoamento, o estado de tensões pode ser determinado instantaneamente. Em se tratando de um FN incompressível tem-se que a sua equação constitutiva é definida por:

$$\mathbf{\Gamma} = \eta [\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T] \quad (2.8)$$

A Eq. (2.8) nada mais é do que a lei da viscosidade de Newton para um escoamento incompressível tridimensional arbitrário. Os termos entre parênteses representam o tensor taxa de deformação e η representa a viscosidade dinâmica do fluido, uma propriedade independente do tipo de escoamento, da taxa de cisalhamento e do tempo de exposição ao cisalhamento.

Em adição, é interessante notar que, para os FN a viscosidade apresenta uma forte dependência com a temperatura Θ , seguindo o decaimento exponencial da relação de Arrhenius:

$$\eta = Ae^{B/\Theta}, \quad (2.9)$$

em que A e B são constantes positivas do fluido.

A título de ilustração, segundo Barnes et all (1989), a água à temperatura ambiente possui um taxa de variação de 3% de sua viscosidade por $^{\circ}C$. Em termos práticos para a Reometria, isso significa que para se obter uma precisão de medida de viscosidade dentro da faixa de 1%, faz-se necessário garantir que o limite de variação da temperatura da amostra durante um experimento seja de 0,3%. Vale notar que quanto mais viscoso é o fluido, mais forte é essa dependência e, portanto, maiores cuidados devem ser tomados.

A equação do balanço de forças para os fluidos newtonianos em questão, também conhecida por equação de Navier-Stokes para fluidos incompressíveis, é obtida ao substituir-se $\mathbf{\Gamma}$ da Eq. (2.8) na Eq. (2.5):

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} \right) = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{u} + \rho \mathbf{g}. \quad (2.10)$$

2.2.1 Escoamento entre cilindros rotativos

Considere o escoamento entre os dois cilindros concêntricos apresentados na figura (2.2) em que o eixo de simetria está na direção da gravidade.

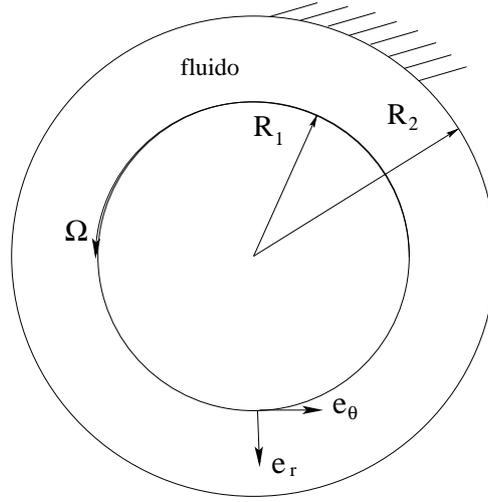


Figura 2.2: Escoamento laminar entre um cilindro rotativo de raio R_1 e um cilindro externo de raio R_2 que permanece fixo.

Em virtude da geometria do problema, adota-se aqui um sistema de coordenadas cilíndricas, onde a equação da continuidade é expressa agora por:

$$\frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_r}{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial u_z}{\partial z} = 0 \quad (2.11)$$

As equações de Navier-Stokes em regime permanente nas direções r , θ e z são dadas respectivamente por (vide Pao, 1967):

$$\begin{aligned} \rho \left(u_r \frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_\theta}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} + \frac{u_\theta^2}{r} + u_z \frac{\partial u_r}{\partial z} \right) &= -\frac{\partial p}{\partial r} + \\ + \eta \left(\frac{\partial^2 u_r}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial r} - \frac{u_r}{r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 u_r}{\partial \theta^2} - \frac{2}{r^2} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial^2 u_r}{\partial z^2} \right) & \end{aligned} \quad (2.12)$$

$$\begin{aligned} \rho \left(u_r \frac{\partial u_\theta}{\partial r} + \frac{u_\theta}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} - \frac{u_r u_\theta}{r} + u_z \frac{\partial u_\theta}{\partial z} \right) &= -\frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial \theta} + \\ + \eta \left(\frac{\partial^2 u_\theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial r} - \frac{u_\theta}{r^2} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 u_\theta}{\partial \theta^2} + \frac{2}{r^2} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} + \frac{\partial^2 u_\theta}{\partial z^2} \right) \end{aligned} \quad (2.13)$$

$$\begin{aligned} \rho \left(u_r \frac{\partial u_z}{\partial r} + \frac{u_\theta}{r} \frac{\partial u_z}{\partial \theta} + u_z \frac{\partial u_z}{\partial z} \right) &= -\frac{\partial p}{\partial z} + \\ + \eta \left(\frac{\partial^2 u_z}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_z}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 u_z}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} \right) + \rho g \end{aligned} \quad (2.14)$$

A aparente complexidade devido a não-linearidade de tais equações pode ser eliminada com base na aproximação de lubrificação do problema de acordo com Cunha (2008). Assume-se uma razão de aspecto $\frac{\delta}{R_1} \ll 1$, em que $\delta = R_2 - R_1$. As escalas características desse problema são: $u_\theta \sim \Omega R_1$, $r \sim \delta$, $z \sim \ell$, $r \partial \theta \sim R_1$. Usando tais escalas na Eq. (2.11), deduz-se ainda que $u_r \sim \Omega \delta$.

Considerando o balanço de forças, na direção θ , entre um termo de inércia qualquer (pois todos os termos de inércia possuem a mesma escala na direção principal do escoamento) e um dos termos viscosos de maior magnitude, tem-se:

$$\frac{F_\theta^{(i)}}{F_\theta^{(\eta)}} \sim \frac{\rho \Omega R_1^2}{\eta} \left(\frac{\delta}{R_1} \right)^2 \quad (2.15)$$

Uma vez que $(\delta/R_1)^2 \lll 1$, a Eq. (2.15) sugere que mesmo para números de Reynolds $Re = \rho \Omega R_1^2 / \eta$ moderados, pode-se desprezar a inércia do escoamento. Assumindo, portanto, que a condição $F_\theta^{(i)} / F_\theta^{(\eta)} \ll 1$ é satisfeita, tem-se que a equação de Navier-Stokes na direção θ reduz-se a:

$$0 = -\frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial \theta} + \eta \left(\frac{\partial^2 u_\theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial r} - \frac{u_\theta}{r^2} \right), \quad (2.16)$$

Balanceando-se agora o termo de pressão com os termos viscosos remanescentes, deduz-se a escala para a pressão p :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial \theta} \sim \frac{\eta \Omega R_1}{\delta^2} \Rightarrow p \sim \frac{\eta \Omega R_1^2}{\delta^2}. \quad (2.17)$$

A partir da escala obtida para p , ao comparar-se, na direção r , o termo de pressão com o termo viscoso de maior magnitude tem-se:

$$\frac{F_r^{(p)}}{F_r^{(\eta)}} \sim \frac{\eta\Omega R_1^2}{\delta^3} \frac{\delta^2}{\eta\Omega R_1} = \frac{R_1}{\delta}. \quad (2.18)$$

Como $R_1/\delta \gg 1$, tem-se que os termos viscosos podem ser desprezados. Comparando-se ainda na direção r , o termo de pressão com o termo de inércia de maior magnitude, tem-se:

$$\frac{F_r^{(i)}}{F_r^{(p)}} \sim \left(\frac{\rho\Omega^2 R_1^2}{\delta} \right) \left(\frac{\delta^3}{\eta\Omega R_1^2} \right) = Re \left(\frac{\delta}{R_1} \right)^2, \quad (2.19)$$

que é o mesmo resultado obtido no balanço expresso na Eq. (2.15). Portanto, pela mesma condição simplificativa, tem-se que a Eq. (2.12) reduz-se para:

$$0 = -\frac{\partial p}{\partial r}. \quad (2.20)$$

Como não existe escoamento na direção z , mas sim, apenas uma variação hidrostática da pressão, a Eq. (2.14) resume-se a:

$$0 = -\frac{\partial p}{\partial z} + \rho g. \quad (2.21)$$

Das equações (2.20) e (2.16) deduz-se que p é independente de r e θ . Assim, a equação do movimento na direção principal do escoamento reduz-se a:

$$\frac{\partial^2 u_\theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial r} - \frac{u_\theta}{r^2} = 0 \quad (2.22)$$

Pela condição de não deslizamento entre o fluido e as superfícies dos cilindros, tem-se as seguintes condições de contorno:

$$u_\theta(R_1) = \Omega R_1 \quad (2.23)$$

$$u_\theta(R_2) = 0 \quad (2.24)$$

Após algumas manipulações algébricas para a solução da equação diferencial de Euler (2.22) com as condições de contorno (2.23) e (2.24), obtém-se:

$$u_\theta(r) = \frac{\Omega R_1^2 R_2^2}{r(R_2^2 - R_1^2)} - \frac{\Omega R_1^2 r}{R_2^2 - R_1^2}. \quad (2.25)$$

A tensão de cisalhamento que atua no plano perpendicular à direção \mathbf{e}_r e na direção θ dada por:

$$\sigma_{r\theta}(r) = \eta \left(\frac{\partial u_\theta}{\partial r} - \frac{u_\theta}{r} \right). \quad (2.26)$$

Ao substituir-se a expressão (2.25) em (2.26), tem-se que, pela lei de ação e reação, a tensão de cisalhamento na superfície do cilindro em movimento é:

$$\sigma_{r\theta}(R_1) = -\frac{2\eta\Omega R_2^2}{R_2^2 - R_1^2}. \quad (2.27)$$

Considerando que o cilindro rotativo tem um comprimento ℓ na direção z , o diferencial de força tangencial na parede desse cilindro é dado por:

$$dF_\theta = \sigma_{r\theta} \cdot \ell R_1 d\theta. \quad (2.28)$$

Substituindo $\sigma_{r\theta}$ de (2.27) na equação (2.28) e integrando-a de 0 a 2π , a força tangencial resume-se a:

$$F_\theta = -\frac{4\eta\pi\Omega\ell R_1 R_2^2}{R_2^2 - R_1^2}. \quad (2.29)$$

Pela definição de torque, usando-se a Eq.(2.29) tem-se finalmente que a magnitude do torque friccional sobre o cilindro rotativo é dado por:

$$L = \frac{4\eta\pi\Omega\ell R_1^2 R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} \quad (2.30)$$

É importante notar que para $R_2 - R_1 \ll 1 \Rightarrow R_2 + R_1 \cong 2R_1$. Nestas condições, a Eq. (2.30) reduz-se para:

$$L = \frac{2\eta\pi\Omega\ell R_1^3}{\delta} = C\dot{\gamma}\eta, \quad (2.31)$$

que corresponde ao cisalhamento simples entre placas paralelas com taxa de cisalhamento $\dot{\gamma} = \Omega R_1/\delta$, “corrigido” por uma constante $C = 2\pi R_1^2 \ell/\delta$ que depende apenas de fatores geométricos. A Eq.(2.30) mostra uma importante aplicação desse tipo de escoamento para a Reometria, uma vez que, conhecido o torque, pode-se determinar a viscosidade do fluido.

Vale notar ainda que, no caso de viscosímetros que utilizam o princípio de cilindros rotativos (como o utilizado nos experimentos da presente pesquisa), o que se mede na realidade é o torque L e não η . Dessa forma, a expressão (2.31), apesar de ser deduzida a partir das equações governantes para fluidos newtonianos, pode ser usada para se determinar a viscosidade de fluidos não lineares a partir do desvio linear observado dos resultados experimentais de η com relação a $\dot{\gamma}$.

2.2.2 Escoamento entre discos rotativos

Uma vez que o reômetro do Laboratório de Reologia do Vortex tem como princípio de funcionamento o escoamento entre um disco rotativo e uma placa, julgou-se de importância abordar também o estudo do mesmo. Considere agora o cisalhamento simples, em regime permanente, de uma lâmina fluida, de altura δ , induzido pela rotação Ω constante do disco de raio R , cuja linha de centro está perfeitamente alinhada com a direção z da gravidade de acordo com a figura (2.3).

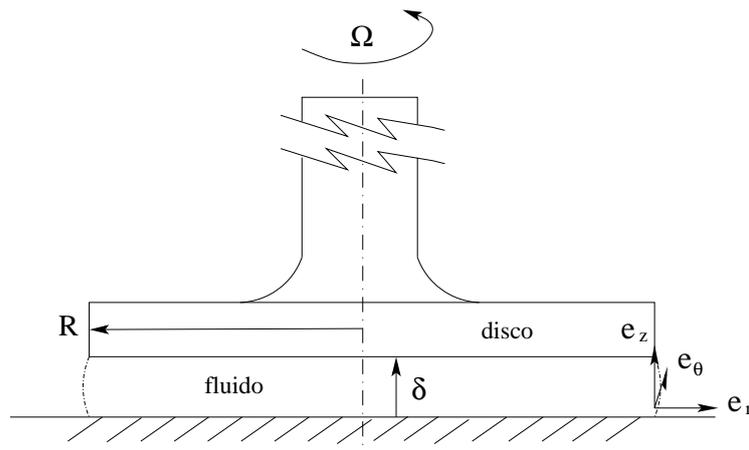


Figura 2.3: Escoamento laminar entre um disco rotativo de raio R e uma placa fixa.

De forma similar ao escoamento de cilindros rotativos, assume-se ainda que o escoamento pode ser modelado como unidirecional uma vez que: $\frac{\rho\Omega R^2}{\eta} \left(\frac{\delta}{R}\right)^2 \ll 1$. Assim

temos:

$$\mathbf{u} = u_\theta(r, z)\mathbf{e}_\theta \quad (2.32)$$

Substituindo-se a Eq. (2.32) nas equações (2.12), (2.13), (2.14), e procedendo-se com uma análise comparativa entre os termos viscosos na direção θ (em termos de escalas típicas do problema) tem-se que as equações de Navier-Stokes nas direções r , θ e z reduzem-se respectivamente a:

$$-\frac{\rho u_\theta^2}{r} = -\frac{\partial p}{\partial r}, \quad (2.33)$$

$$0 = -\frac{1}{r} \frac{\partial p}{\partial \theta} + \eta \frac{\partial^2 u_\theta}{\partial z^2}, \quad (2.34)$$

$$0 = -\frac{\partial p}{\partial z} + \rho g. \quad (2.35)$$

Integrando-se a Eq.(2.33) apenas em r nota-se que:

$$p = \int \rho \frac{u_\theta^2(r, z)}{r} dr + h(\theta, z) \quad (2.36)$$

Substituindo a Eq.(2.36) na Eq.(2.34) tem-se que:

$$\frac{\partial h}{\partial \theta} = r\eta \left(\frac{\partial^2 u_\theta}{\partial z^2} \right) \quad (2.37)$$

Pela integração parcial da Eq. (2.36), tem-se que, a princípio, h é uma função de θ e z . Entretanto, a partir da Eq. (2.37), nota-se que ter-se-ia aqui um absurdo caso h não fosse uma função exclusiva de z , uma vez que u_θ é função apenas de r e z . Sendo assim, deduz-se que $\frac{\partial p}{\partial \theta} = 0$, reduzindo-se finalmente a Eq. (2.34) para:

$$\frac{\partial^2 u_\theta}{\partial z^2} = 0. \quad (2.38)$$

Resolvendo-se a simples equação acima para as condições de contorno de não deslizamento em ambas superfícies:

$$u_\theta(r, 0) = 0, \quad (2.39)$$

$$u_\theta(r, \delta) = \Omega r, \quad (2.40)$$

obtém-se a seguinte solução para o escoamento:

$$u_\theta(r, z) = \frac{\Omega r z}{\delta}. \quad (2.41)$$

Sabe-se que a tensão de cisalhamento no plano \mathbf{e}_z e na direção θ é dada por:

$$\sigma_{z\theta}(r, z) = \eta \left(\frac{1}{r} \frac{\partial u_z}{\partial \theta} + \frac{\partial u_\theta}{\partial z} \right), \quad (2.42)$$

Substituindo a Eq.(2.41) na expressão acima, tem-se que a tensão de cisalhamento na superfície do disco rotativo resume-se a:

$$\sigma_{z\theta}(r, \delta) = \eta \frac{\Omega r}{\delta}. \quad (2.43)$$

Assim, tem-se que o diferencial de força é dado por:

$$dF_\theta = \eta \frac{\Omega r}{\delta} \cdot 2\pi r dr \quad (2.44)$$

Para esse caso em que a tensão varia ao longo de r , para obter-se o torque L sobre o disco deve-se ter:

$$L = \int r \cdot dF_\theta \quad (2.45)$$

Substituindo-se dF_θ de (2.44) na equação acima e integrando-a de 0 a R , tem-se que o torque sobre o disco devido a resistência viscosa imposta pela lâmina de fluido é dado por:

$$L = \frac{\eta \pi \Omega R^4}{2\delta}. \quad (2.46)$$

A equação acima mostra outra importante aplicação de escoamentos rotativos para a Viscosimetria. Note que esse tipo de escoamento possibilita um maior controle da precisão das medições caso o equipamento possua um mecanismo de controle do gap δ , de forma que a condição de unidirecionalidade do escoamento na direção θ com taxa de cisalhamento constante na direção z seja garantida mesmo para elevadas taxas de cisalhamento.

2.3 FLUIDOS NÃO NEWTONIANOS

De forma geral, os fluidos não newtonianos (FNN) são aqueles em que as tensões cisalhantes não apresentam uma relação linear com as taxas de deformação. A título de exemplo, se pegarmos um escoamento em cisalhamento simples (figura 2.3) a uma taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$, e outro sob as mesmas condições a uma taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}' = 3\dot{\gamma}$, veremos que a tensão σ'_{21} em um ponto qualquer da placa que esteja em contato com o fluido não seguirá a relação: $\sigma'_{21} = 3\sigma_{21}$ para qualquer $\dot{\gamma}$.

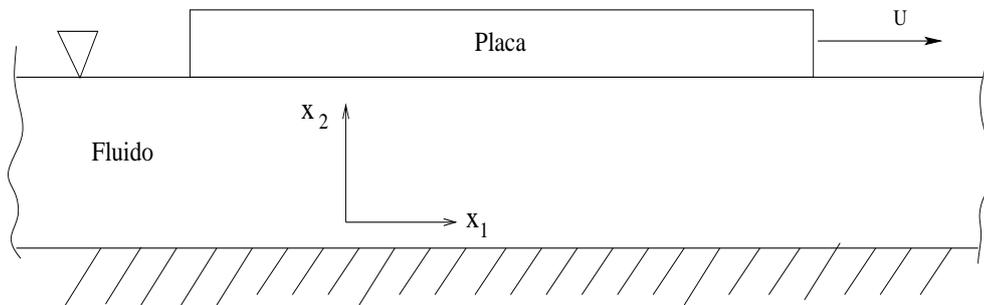


Figura 2.4: Escoamento em cisalhamento simples. Placa movendo-se a uma velocidade U constante.

Pode-se verificar para esses fluidos que a equação constitutiva $\sigma_{21} = \eta\dot{\gamma}$ proposta por Newton já não é mais válida, uma vez que a viscosidade η de um FNN não é uma propriedade constante, mas sim, uma função da taxa de cisalhamento. Portanto, devemos ter agora:

$$\sigma_{21} = \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma} \quad (2.47)$$

em que o funcional η está intimamente ligado ao tipo de microestrutura do fluido em questão. Para a maioria dos FNNs, observa-se que a viscosidade decresce com o aumento da taxa de cisalhamento. Esse comportamento, denominado pseudoplástico (“shear-thinning”), é muito comum em emulsões, em soluções poliméricas e em dis-

persões coloidais.

Há casos, porém, em que a viscosidade aumenta com a elevação da taxa de cisalhamento num fenômeno denominado “shear-thickening”. Isso pode ser observado, por exemplo, em suspensões de altas concentrações, como a areia movediça, e em misturas de água com mel de milho (Munson, 2004). Tais fluidos são classificados como dilatantes.

A figura (5.15) traz o comportamento típico dos fluidos pseudoplásticos e dos dilatantes. Nota-se que, em ambos os casos, para os regimes em que o tempo característico do escoamento ($t^* = \dot{\gamma}^{-1}$) dista, em grandes proporções, do tempo de relaxação do fluido (α), platoes newtonianos são observados. Já para a região em que tais tempos possuem a mesma ordem de magnitude, os efeitos não lineares estão presentes.

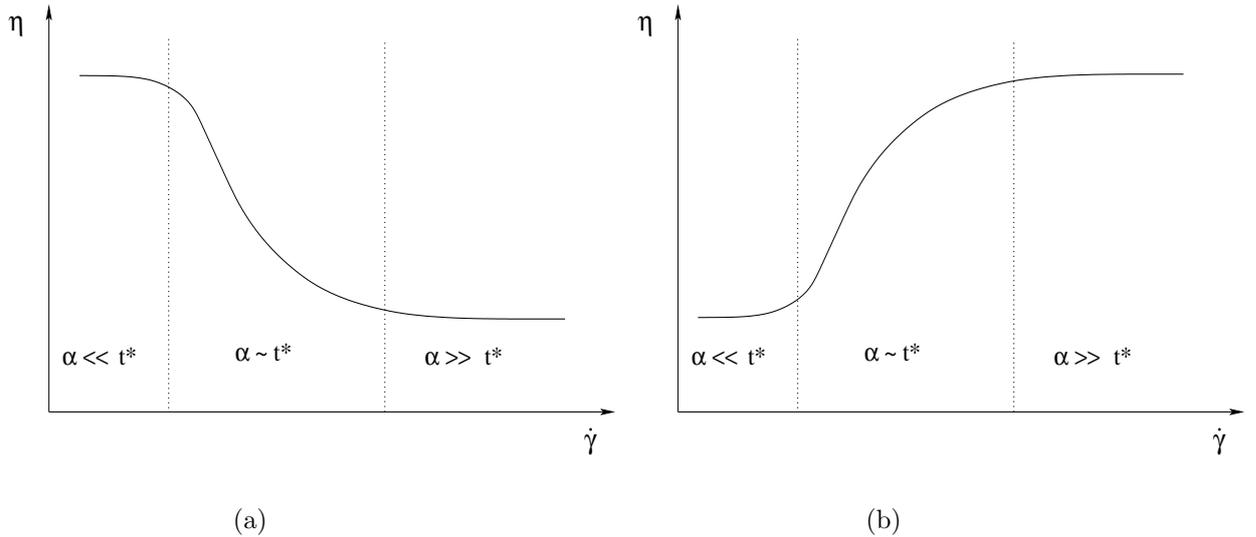


Figura 2.5: Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento (a) Fluidos pseudoplásticos; (b) Fluidos dilatantes

É interessante notar que, a rigor, todos os fluidos poderiam ser classificados como não newtonianos, dependendo do número de Deborah considerado. Para as situações práticas em que $D_e \sim 1$ são factíveis, diversos modelos empíricos foram desenvolvidos com o objetivo de se determinar funcionais η para diferentes classes de fluidos. Um dos modelos mais gerais, desenvolvido por Cross (1965), é dado por:

$$\frac{\eta_0 - \eta}{\eta - \eta_\infty} = (K\dot{\gamma})^m, \quad (2.48)$$

em que K é uma constante com dimensão de tempo, m é um coeficiente adimensional,

η_0 e η_∞ são os valores assintóticos de viscosidade para baixas e altas taxas de cisalhamento, respectivamente.

Para o caso em que $\eta_0 \gg \eta$, tem-se que o modelo de Cross reduz-se, após uma simples redefinição de parâmetros, ao modelo de Sisko (1958):

$$\eta = \eta_\infty + C\dot{\gamma}^{n-1}, \quad (2.49)$$

sendo n o índice da lei de potência e C uma constante com unidade $Pa.s^n$.

Para o caso em que $\eta \gg \eta_\infty$, o modelo de Sisko reduz-se a outro modelo largamente utilizado em aplicações práticas de engenharia, conhecido por “power law”:

$$\eta = C\dot{\gamma}^{n-1}. \quad (2.50)$$

Fugindo da definição usual de fluidos (materiais que escoam continuamente quando sujeitos a qualquer nível de tensão cisalhante), alguns FNNs requerem uma tensão cisalhante crítica para iniciarem seu movimento. O modelo utilizado para descrever tais fluidos (modelo de Bingham) pode ser obtido fazendo-se $n = 0$ na equação (2.49):

$$\eta = \eta_\infty + \frac{C}{\dot{\gamma}}. \quad (2.51)$$

Multiplicando a Eq. (2.51) por $\dot{\gamma}$ e redefinindo $C = \sigma_{21c}$, obtém-se de forma explícita a equação constitutiva para o modelo de Bingham:

$$\sigma_{21} = \sigma_{21c} + \eta_\infty \dot{\gamma}, \quad (2.52)$$

em que σ_{21c} representa a tensão crítica mencionada acima.

É importante ressaltar que, além destes, outros fenômenos podem ser observados em certos FNNs. Um deles é o surgimento de diferenças de tensões normais ($\sigma_{11} - \sigma_{22} \neq 0$) em cisalhamentos simples, devido à anisotropia de suas microestruturas, como ocorre em soluções de polímeros de alto peso molecular.

Outro fator é a tixotropia, que caracteriza uma dependência da viscosidade com o tempo de escoamento, a uma taxa de cisalhamento constante. Nestes casos, o trata-

mento reológico se torna bem mais complexo uma vez que a história de deformação deve ser levada em conta na predição do estado de tensões do fluido (vide Barnes et al).

3 O ELETROMAGNETISMO

A Eletricidade e o Magnetismo desenvolveram-se de forma bastante independente, uma da outra, até 1820, quando Hans Christian Oersted (1777-1851) observou uma conexão entre elas, a saber, o fato de que uma corrente elétrica pode afetar a orientação da agulha imantada de uma bússola (Halliday, 1980). A “nova” ciência do Eletromagnetismo foi desenvolvida por muitos pesquisadores, dentre os quais um dos mais importantes foi Michael Faraday (1791-1867).

No entanto, coube a ninguém menos do que James Clerk Maxwell (1831-1879) formular as leis do Eletromagnetismo da maneira pela qual elas são conhecidas hoje. Uma revisão dessas leis, comumente chamadas de *equações de Maxwell*, é apresentada na seção 3.2. Antes disso, entretanto, na seção 3.1 é feita uma breve descrição sobre importantes propriedades magnéticas da matéria.

A interação entre campos eletromagnéticos e fluidos tem despertado, há poucas décadas, na comunidade científica uma crescente atenção, dada a vasta possibilidade de aplicações nas mais diversas áreas, como por exemplo: na fusão nuclear controlada, na engenharia química de reações, na medicina, na impressão jato-de-tinta silenciosa de alta velocidade etc. O estudo dos vários tipos de interação entre campos eletromagnéticos e o movimento dos fluidos é dividido, de acordo com a origem das forças envolvidas, em três categorias (Rosensweig, 1985): a eletrohidrodinâmica (EHD), a magnetohidrodinâmica (MHD) e a ferrohídrodinâmica (FHD).

Na EHD, as interações são dadas puramente pela presença de cargas elétricas livres no fluido sujeitas a forças originárias de um campo elétrico. Diferentemente, na MHD a interação não é dada por um campo elétrico, mas sim por um campo magnético que exerce uma força do tipo Lorentz no elemento de fluido, dependendo do ângulo formado entre a direção da corrente elétrica que flui através do fluido e a direção desse campo. Já na FHD, não há presença de corrente elétrica no fluido e nem de campo elétrico. Nesse caso as interações tem origem na força de campo que atua sobre os dipolos magnéticos presentes no fluido quando sujeitos a gradientes de campo magnético.

O desenvolvimento da FHD iniciou-se no início da década de 60, motivado inicialmente com o objetivo de se converter calor em trabalho sem a necessidade de elementos mecânicos móveis. De lá para cá, desde quando os fluidos magnéticos estáveis tornaram-se disponíveis no mercado, diversas aplicações desses fluidos foram sendo

descobertas, dentre elas as já citadas na seção 1.2. A FHD trata-se de um ramo extremamente complexo da Reologia, sendo que existem ainda várias divergências entre estudiosos dos assunto.

3.1 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DA MATÉRIA

Em uma dada região do espaço 3-D, é dito que existe um *campo magnético*, ou vetor *indução magnética* \mathbf{B} (cuja unidade de medida no SI é o *tesla*, T), se uma partícula, com carga positiva q , ao passar por um ponto \mathbf{y}_0 dessa região, com velocidade \mathbf{v} , sofre a ação de uma força \mathbf{F} , segundo o produto vetorial:

$$\mathbf{F} = q\mathbf{v} \times \mathbf{B}. \quad (3.1)$$

Essa definição puramente operacional de \mathbf{B} , conhecida por *Lei de Lorentz*, não remete às *causas* do campo magnético. Quanto à sua origem, o campo magnético é quantificado por:

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}), \quad (3.2)$$

em que μ_0 é a constante de permeabilidade ($4\pi \cdot 10^{-7} T \cdot m/A$ no SI), \mathbf{H} é o vetor *intensidade de campo magnético* e \mathbf{M} é o vetor *intensidade de magnetização*, ou simplesmente *magnetização*. Ainda que os vetores \mathbf{H} e \mathbf{M} estejam intimamente relacionados na prática, é possível fazer uma abstração física independente para cada um.

A existência de \mathbf{H} está diretamente ligada ao fenômeno físico conhecido por *Lei de Ampère* (subseção 3.2), segundo o qual sempre surgirá uma *intensidade de campo magnético* em uma região onde exista uma corrente elétrica, i. é., cargas em movimento.

Diferentemente do que ocorre na Eletricidade, onde a estrutura mais simples é uma *carga isolada* q , no Magnetismo ainda não foi encontrado na natureza o monopolo magnético. A estrutura magnética mais elementar que se conhece é o *dipolo magnético*. Isso significa que se dividirmos um ímã vários pedaços menores, veremos que cada fragmento serão novos dipólos magnéticos. Mais ainda, se continuarmos essa decomposição até separar todos os elétrons, prótons e nêutrons constituintes do ímã veremos que mesmo estas partículas elementares ainda são dipolos magnéticos (Halliday, 1980).

O parâmetro que caracteriza um dipolo magnético é conhecido por vetor *momento de dipolo magnético* \mathbf{m} e representa a resistência ao giro \mathbf{L} quando ele está imerso em um campo magnético induzido \mathbf{B} , segundo a relação vetorial da Eq. 3.3.

$$\mathbf{L} = \mathbf{m} \times \mathbf{B}. \quad (3.3)$$

A *magnetização* \mathbf{M} é definida simplesmente como o momento de dipolo magnético por unidade de volume, i. é.:

$$\mathbf{M} = \frac{1}{V} \mathbf{m} \quad (3.4)$$

Fisicamente, ela representa o grau de polarização magnética de uma porção de matéria. No caso de um fluido magnético, por exemplo, \mathbf{M} está diretamente ligado ao alinhamento dos momentos de dipolo das partículas magnéticas que compõem a suspensão com a direção do campo magnético externo aplicado. Quanto maior o número de partículas alinhadas maior será o módulo de \mathbf{M} .

Materiais ditos *paramagnéticos* são aqueles cujas moléculas tem os seus momentos de dipolos magnéticos orientados aleatoriamente (de modo que a magnetização resultante seja nula). Quando sujeitos a um campo magnético externo os momentos dipolo das moléculas tendem a se alinhar com a direção do campo, gerando portanto uma magnetização diferente de zero, mas que decai rapidamente assim que o campo é retirado. Essa propriedade é exibida, por exemplo, em materiais ferrosos, em oxigênio líquido etc (Rosensweig, 1985).

Vale notar que a magnetização dos materiais paramagnéticos está intimamente relacionada com a sua temperatura absoluta, segundo a *Lei de Curie*:

$$M = C \frac{B}{\Theta}, \quad (3.5)$$

em que C é uma constante. Essa relação de proporção inversa prevê resultados que estão em bom acordo com a experiência desde que o valor B/Θ não seja demasiadamente elevado (Halliday, 1980).

Em alguns materiais compostos pelos elementos ferro, ou níquel, ou cobalto, o grau de alinhamento dos momentos de dipolo magnético de suas moléculas, quando submetidos a um campo magnético, é muito mais intenso do que no caso dos materiais

paramagnéticos. Esses materiais, conhecidos por *ferromagnéticos*, ao contrário dos puramente paramagnéticos, tendem a se manterem magnetizados mesmo quando o campo externo é retirado. É interessante observar que o ferromagnetismo desaparece subitamente quando a temperatura desses materiais ultrapassam um valor crítico conhecido por: *temperatura de Curie*, acima do qual a amostra passa a ser simplesmente paramagnética.

O *superparamagnetismo* é o fenômeno que combina propriedades do ferromagnetismo e do paramagnetismo. Os materiais superparamagnéticos, ao mesmo tempo em que apresentam um alto grau de magnetização na presença de uma campo externo relativamente pequeno, desmagnetizam-se rapidamente quando esse campo é retirado. Como a magnetização desses materiais não apresenta histerese e é praticamente instantânea, pode-se quantificá-la, em qualquer instante, segundo a relação:

$$\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H}, \quad (3.6)$$

em que χ_0 é uma propriedade do material conhecida por *suscetibilidade magnética*. Esse fenômeno é encontrado em suspensões coloidais de partículas ferromagnéticas de ordem nanométrica, também conhecidas por *ferrofluidos*.

3.2 EQUAÇÕES DE MAXWELL

No eletromagnetismo clássico, as equações de Maxwell têm o mesmo papel que as equações de Newton na mecânica clássica. Em princípio todos os problemas da eletricidade e do magnetismo podem ser resolvidos a partir de tais equações (Tipler, 1978). Elas relacionam os vetores campo elétrico \mathbf{E} , intensidade de campo magnético \mathbf{H} e indução magnética \mathbf{B} às suas fontes: as cargas elétricas, as correntes, e as variações temporais dos próprios campos. As equações de Maxwell, na forma integral, são:

$$\oint_S \mathbf{E} \cdot \mathbf{e}_n dA = \frac{1}{\epsilon_0} q, \quad (3.7)$$

$$\oint_S \mathbf{B} \cdot \mathbf{e}_n dA = 0, \quad (3.8)$$

$$\oint_C \mathbf{E} \cdot \mathbf{e}_\theta dl = -\frac{d}{dt} \int_{S'} \mathbf{B} \cdot \mathbf{e}_n dA, \quad (3.9)$$

$$\oint_C \mathbf{B} \cdot \mathbf{e}_\theta dl = \mu_0 \epsilon_0 \frac{d}{dt} \int_{S'} \mathbf{E} \cdot \mathbf{e}_n dA + \mu_0 I, \quad (3.10)$$

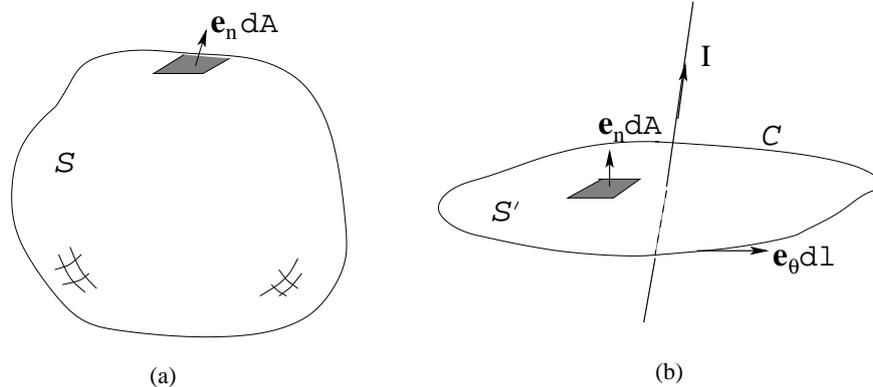


Figura 3.1: (a) Superfície fechada arbitrária. (b) Superfície delimitada pela curva C .

A Eq. 3.7 representa a *Lei de Gauss*. Ela afirma que o fluxo do campo elétrico através de qualquer superfície fechada S (figura 3.1-a) é proporcional à carga total q no interior dessa superfície. Ela descreve como as linhas do campo \mathbf{E} divergem de uma carga positiva e convergem para uma negativa.

A Eq. 3.8, às vezes denominada por *Lei de Gauss do Magnetismo*, afirma que o fluxo do vetor indução magnética é zero através de qualquer superfície fechada S . Esta equação descreve a observação experimental de as linhas de \mathbf{B} não divergirem de, ou convergirem para, qualquer ponto do espaço; ou seja, polos magnéticos isolados não existem.

A Eq. 3.9 é conhecida como *Lei de Faraday*. A variação temporal do fluxo magnético através de qualquer superfície S' (figura 3.1-b), delimitada por uma curva C , faz surgir uma força eletromotriz, denotada pela integral de linha do campo elétrico ao longo de C . Vale notar que nesse caso a curva S' não é necessariamente fechada.

A Eq. 3.10 é a *Lei de Ampere* generalizada apenas para meios onde não existe material magnético. Segundo ela, o valor da integral de linha de \mathbf{B} ao longo de qualquer contorno fechado C é dado em função da variação temporal do fluxo elétrico através da superfície S' delimitada por C e da corrente elétrica I que atravessa essa mesma superfície. Entretanto, quando existe material com propriedades ferromagnéticas nas proximidades de C , cabe uma importante ressalva à Eq. 3.10.

Considere agora que a superfície S' esteja nas proximidades de um material ferromagnético e que a variação temporal de fluxo do campo elétrico através dela seja

nula, mas que ainda exista uma corrente elétrica I que atravessa S' . A Eq. 3.10 não é mais válida, uma vez que a presença do campo magnético induzido por I magnetizará o material e isso afetará o valor final de \mathbf{B} . Agora, para que a Lei de Ampere seja então satisfeita devemos ter um termo adicional que compute a contribuição dessa magnetização:

$$\oint_C \mathbf{B} \cdot \mathbf{e}_\theta dl = \mu_0 I + \oint_C \mathbf{M} \cdot \mathbf{e}_\theta dl,$$

ou, escrevendo de outra maneira,

$$\oint_C \left(\frac{\mathbf{B} - \mu_0 \mathbf{M}}{\mu_0} \right) \cdot \mathbf{e}_\theta dl = I. \quad (3.11)$$

Como a grandeza $(\mathbf{B} - \mu_0 \mathbf{M})/\mu_0$ aparece constantemente em diversos problemas do magnetismo, é dado a ela um nome especial: *intensidade de campo magnético* \mathbf{H} , ou seja:

$$\mathbf{H} = \left(\frac{\mathbf{B} - \mu_0 \mathbf{M}}{\mu_0} \right).$$

Substituindo essa definição de \mathbf{H} na equação 3.11, temos finalmente a Lei de Ampere válida na presença de meios magnéticos:

$$\oint_C \mathbf{H} \cdot \mathbf{e}_\theta dl = I. \quad (3.12)$$

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Para a caracterização reológica (macro) das suspensões magnéticas investigadas na ausência de campo magnético externo, foi utilizado um viscosímetro acoplado a um banho térmico no sentido de manter a temperatura constante das amostras durante cada ensaio. Nos referidos experimentos, a viscosidade aparente do fluido foi avaliada em função do tempo de cisalhamento, da temperatura, da fração volumétrica de partículas magnéticas e da taxa de cisalhamento.

Quanto à caracterização microestrutural das suspensões magneto-reológicas, propôs-se como procedimento realizar o levantamento da distribuição do diâmetro de seus microcompósitos magnéticos. Utilizou-se, para isso, basicamente um sistema de microscopia óptica e um software para o processamento das imagens. A independência das configurações de partículas usadas no tratamento estatístico foi examinada de acordo com os princípios básicos de processos estocásticos, no sentido de se garantir uma boa convergência dos momentos estáticos de primeira e segunda ordem (média e variância).

Antes de se adentrar propriamente na investigação da reologia e da microestrutura dos ferrofluidos, foram efetuadas diversas medições preliminares de viscosidade de fluidos newtonianos (e. g. óleo mineral) no equipamento de viscosimetria usado. Esse procedimento, além de ter propiciado uma boa familiarização com o uso correto do viscosímetro, foi útil para se aferir a acurácia de suas medições. Essa aferição foi possível graças ao reômetro de alta precisão incorporado mais recentemente ao Laboratório de Reologia do Grupo Vortex, que além de ter sido essencial para a calibração do viscosímetro, foi de extrema importância para a análise apurada da reologia dos ferrofluidos estudados, na ausência e na presença de campo magnético.

Para a investigação reológica de ferrofluidos na presença de campo magnético, foi utilizado uma célula magnética específica para o referido reômetro. Nas seções seguintes, serão apresentados, em detalhes, as propriedades das suspensões magnéticas ensaiadas; o aparato experimental e os procedimentos empregados nas análises macroscópicas e microestruturais na ausência de campo magnético; bem como o aparato experimental e os procedimentos adotados na análise da hidrodinâmica dos FFs ensaiados na presença de campo magnético.

4.1 APARATO DA CARACTERIZAÇÃO MACRO

O viscosímetro usado nas medições, modelo Programmable DV-II + Viscometer da marca Brookfield, tem como princípio de funcionamento o “Couette flow”, que consiste em estabelecer um escoamento laminar e unidirecional entre dois cilindros concêntricos, um interno com raio R_1 que gira a uma rotação Ω constante e outro externo de raio R_2 que permanece fixo. O torque resistivo T imposto ao cilindro rotativo pela presença do fluido é medido pelo viscosímetro e a viscosidade η é então computada por meio de uma relação do tipo:

$$T = C\eta\dot{\gamma}, \quad (4.1)$$

em que $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento e C é uma constante que depende da geometria dos cilindros, conforme a teoria apresentada na seção 2.2.1.

Vale notar que a precisão nas medidas de viscosidade é dada fundamentalmente pelo fato de o *gap* $\delta = R_2 - R_1 \ll R_1$, e pelo fato de o cilindro externo estar acoplado a uma cavidade externa dentro da qual circula água com temperatura controlada por um banho térmico, de modo que a temperatura do fluido ensaiado permaneça constante após o sistema atingir o equilíbrio térmico (figura 4.1).



Figura 4.1: Acessórios do viscosímetro Brookfield. Da esquerda para direita: cilindro rotativo, cilindro estacionário e cavidade do sistema térmico.

A programação do experimento, bem como a aquisição dos dados é realizada por meio de um computador conectado ao viscosímetro pela porta COM 2. O software Dvdloader é usado para informar ao processador interno do viscosímetro as condições nas quais os experimentos serão realizados; tais como: a duração do experimento, o intervalo entre as medições e as taxas de cisalhamento desejadas. Uma vez iniciado o

experimento, o software WinGather registra em um arquivo texto de saída a rotação (em rpm), a porcentagem de torque máximo, a viscosidade (em cP), a tensão de cisalhamento na parede do cilindro rotativo (em Pa), a taxa de cisalhamento (em s^{-1}) e o intervalo de tempo entre as tomadas de dados (em s).

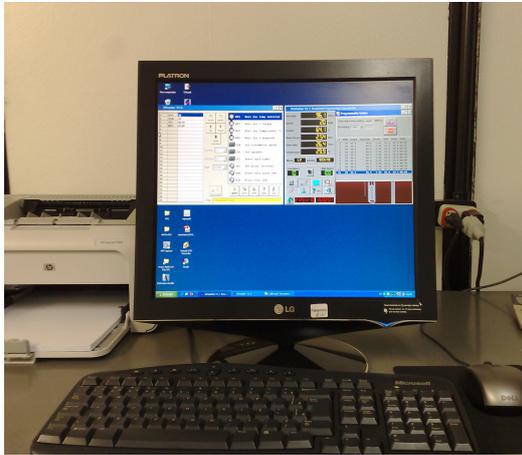
As taxas de cisalhamento empregadas nas medições do fluido teste são escolhidas dentro de uma faixa ótima determinada segundo a recomendação do fabricante, com base no “spindle factor” (SP). O SP , computado por $SP = 30/n$ (sendo n a rotação em rpm do cilindro interno), nada mais é do que o erro instrumental máximo em cP naquela rotação. Esse intervalo de confiança é garantido pela Brookfield desde que o fluido ensaiado apresente uma viscosidade dentro da faixa de $10SP < \eta < 100SP$. Essa programação prévia do experimento além de ser fundamental para se determinar com precisão o desvio padrão da viscosidade medida, é de extrema importância para assegurar que o fluido ensaiado a uma rotação n não ultrapasse o limite de $100SP$, pois essa extrapolação pode acarretar danos ao transdutor de torque do equipamento.

O banho térmico utilizado, modelo CT-2000 da marca Cannon tem como princípio de funcionamento o efeito joule: uma resistência elétrica gera o calor necessário para manter a água aquecida na temperatura desejada. A resolução da temperatura é de $0,001^{\circ}C$. A calibração do equipamento é efetuada manualmente sempre antes de se ajustar a temperatura desejada, a partir de um termômetro de mercúrio calibrado que fica imerso na água do banho. Um sistema de bombeamento do banho, projetado no próprio laboratório, é utilizado para garantir que a temperatura da água que circula na cavidade externa esteja o mais próximo possível da temperatura desejada para a realização do experimento.

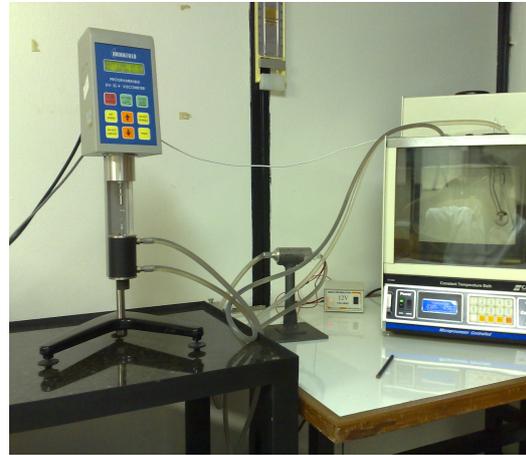
O volume máximo de amostra que pode ser comportado entre o cilindro estacionário (diâmetro interno de 19mm) e o cilindro rotativo (diâmetro de 17,48mm) é de 8 ml. Como a faixa de volume, recomendada pelo fabricante, para a amostra é entre 7 e 8 ml, padronizou-se o volume de 7,5ml para todos os experimentos. Para garantir a repetibilidade dos dados, o processo de zeragem do spindle (realizado sempre que o viscosímetro é ligado) foi cumprido antes de cada medição e o tempo de espera para o equilíbrio térmico entre a amostra e a cavidade externa foi padronizado em 10 minutos.

Devido à vibração gerada pela bomba, o viscosímetro opera separadamente sobre uma bancada rígida que fica apoiada sobre um material absorvedor de vibrações, a base de espuma de alta densidade. O nível do viscosímetro é aferido e ajustado antes de

cada experimento por um nível padrão de bolha acoplado ao próprio equipamento. Na figura 4.2 são apresentados os componentes da bancada experimental do viscosímetro Brookfield.



(a)



(b)

Figura 4.2: Aparato experimental da bancada do Viscosímetro Brookfield (a) Janelas típicas dos softwares DVdloader e WinGather (b) Da esquerda para a direita: viscosímetro Brookfield sobre bancada antivibratória, bomba utilizada para a circulação da água e banho térmico Cannon.

O reômetro utilizado na presente pesquisa, modelo MCR 301 da marca Anton Par, (incorporado ao Laboratório em abril de 2010) apresenta um série de funções para uma precisa caracterização reológica de uma ampla gama de fluidos complexos, variando desde fluidos não newtonianos viscosos sem memória a materiais com propriedades viscoelásticas.

Trata-se de um equipamento extremamente robusto, possibilitando análises para faixas de torque e taxa de cisalhamento bem maiores do que as permissíveis no viscosímetro (200 mNm contra 0,07 mNm). Essa elevada abrangência de sua faixa de operação torna-se possível devido ao aparato de lubrificação a ar comprimido de seu mecanismo de rotação, que torna o atrito entre o mancal e o eixo do motor desprezível. O sistema de compressão a ar, cujo projeto foi realizado pelo Vortex com o apoio do Centro de Manutenção de Equipamentos Científicos da UnB, é composto por um compressor médico-odontológico, modelo MSV 6 e marca Schulz, e por um conjunto de filtros e um desumidificador instalados na linha de ar para que os critérios de pureza e umidade do ar, exigidos pelo reômetro, sejam atendidos.

Vale notar que esse equipamento tem como princípio de funcionamento o cisal-

hamento simples entre um disco rotativo de diâmetro de 50 mm (PP50) e uma placa, conforme a teoria descrita na seção 2.2.2. Uma vez atingido o regime permanente, o torque é medido a partir de um transdutor e a viscosidade é computada pelo software do equipamento seguindo a expressão 4.1, analogamente ao viscosímetro. Toda a programação do experimento é feita por meio da interface Rheoplus. O controle do gap é dado por um sistema automatizado, denominado TrueGapTM, que é comandado também pelo Rheoplus. Cabe mencionar aqui, que diversos testes preliminares foram feitos com fluidos newtonianos para se determinar qual seria o gap mais apropriado para a faixa de rotação adotada. A temperatura das amostras ensaiadas é controlada por meio de um sistema peltier, em conjunto a um banho térmico da marca Lauda, que deixa toda a placa, sobre a qual a lâmina de fluido é exposta, a uma temperatura constante.

Assim como o viscosímetro, o reômetro é apoiado sobre uma bancada rígida de granito dotada de um sistema antivibratório e antes de cada experimento, o seu nível é aferido por um nível de bolha de alta precisão que acompanha o kit do equipamento. Os detalhes da bancada experimental do reômetro pode ser visto na figura 4.3.

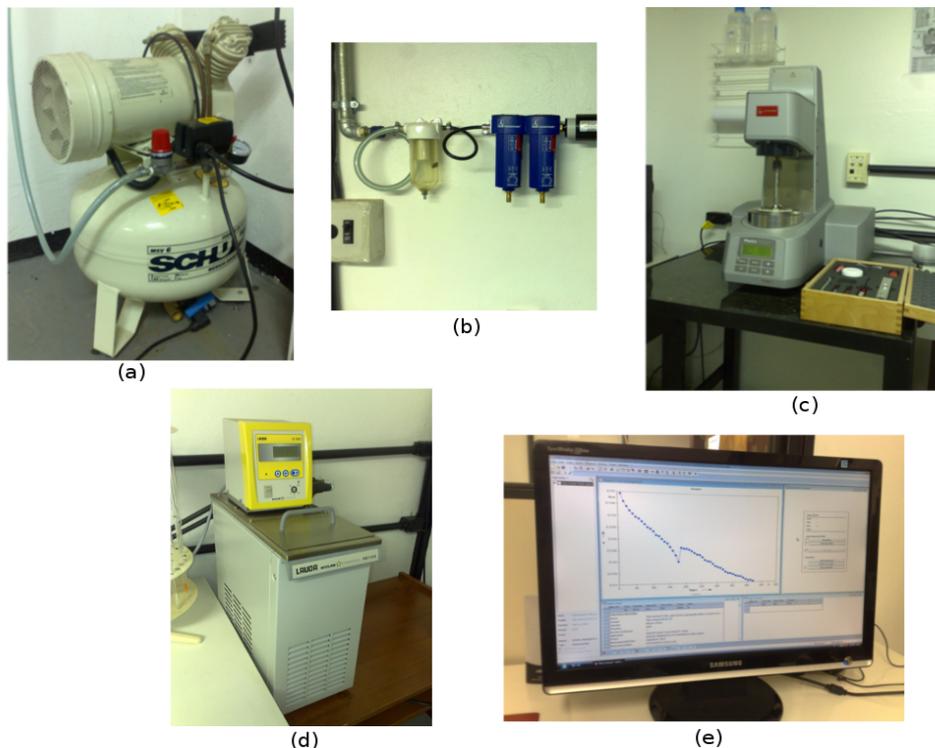
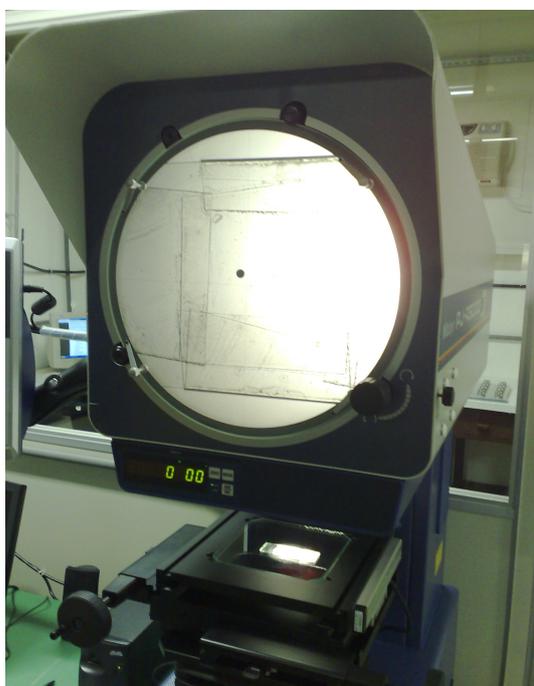


Figura 4.3: Instalações da bancada experimental de Reometria. (a) Compressor ondonológico, (b) Desumidificador e filtros do sistema de ar comprimido (c) Reômetro Anton Paar (d) Banho térmico de referência para o sistema peltier (e) Imagem típica do software RheoPlus

4.2 APARATO DA CARACTERIZAÇÃO MICRO

Para o levantamento da distribuição de probabilidade do tamanho dos microcompósitos magnéticos que compõem as suspensões magneto-reológicas utilizou-se um microscópio óptico, da marca Nikon, com uma associação de lentes para um aumento da ordem de 250 vezes. As imagens amplificadas pelo microscópio foram capturadas por uma câmera digital Samsung modelo SCC-131A e enviadas a um computador para a análise posterior. Por serem os microcompósitos quase perfeitamente esféricos, definiu-se como variável aleatória para a inferência estatística o diâmetro de cada partícula.

A medição do diâmetro das partículas é efetuada com o auxílio do software Gwydion 2.16, em Linux. Esse programa utiliza como transdutor uma relação entre o número de pixels da imagem a ser medida e uma escala previamente ajustada a partir de uma imagem de referência, cujas dimensões são previamente conhecidas por meio de outro sistema de medição. Para se definir a escala de medição do programa corretamente seguiu-se o procedimento descrito a seguir. Preparou-se uma lâmina com uma partícula esférica de referência, coletou-se a sua imagem no microscópio usando a mesma configuração de foco empregado no processamento das imagens das micropartículas magnéticas e determinou-se, posteriormente, o tamanho da partícula de referência por meio de um projetor de perfil Mitutoyo modelo PJ-A3000.



(a)



(b)

Figura 4.4: Aparato da caracterização microestrutural. (a) Projetor de perfil Mitutoyo (laboratório de Metrologia) (b) Microscópio óptico e câmera digital (Vortex)

Para garantir que a população de microcompósitos magnéticos avaliada seja estatisticamente homogênea, garantindo-se assim um sistema ergódico, preparou-se uma suspensão em água com um volume significativamente grande dessas partículas. Essa suspensão foi extensivamente homogenizada por um processo de mistura aleatória e só então as porções foram extraídas para a composição das lâminas. Finalmente, as lâminas são levadas a uma estufa, recentemente adquirida pelo Laboratório de Reologia, para evaporar a água, de modo que as partículas fiquem em contato direto com a superfície da lâmina. A figura 4.4 ilustra o aparato experimental utilizado.

De posse das lâminas preparadas (figura 4.5), dá-se início à coleta das amostras. Na análise estatística, definiu-se como amostra o conjunto de 100 partículas escolhidas aleatoriamente em uma dada imagem capturada. Vale notar que, uma vez calibrada a escala do Gwyddion o processo de medição dos diâmetros das partículas é feito manualmente, o que demanda um tempo considerável e certos cuidados operacionais para garantir uma boa confiabilidade dos dados. Depois de medidos os diâmetros, o programa gera um arquivo texto automaticamente listando os valores medidos para uma dada amostra. A figura 4.5 (d) ilustra a imagem processada de uma amostra típica após a sua medição ter sido concluída.

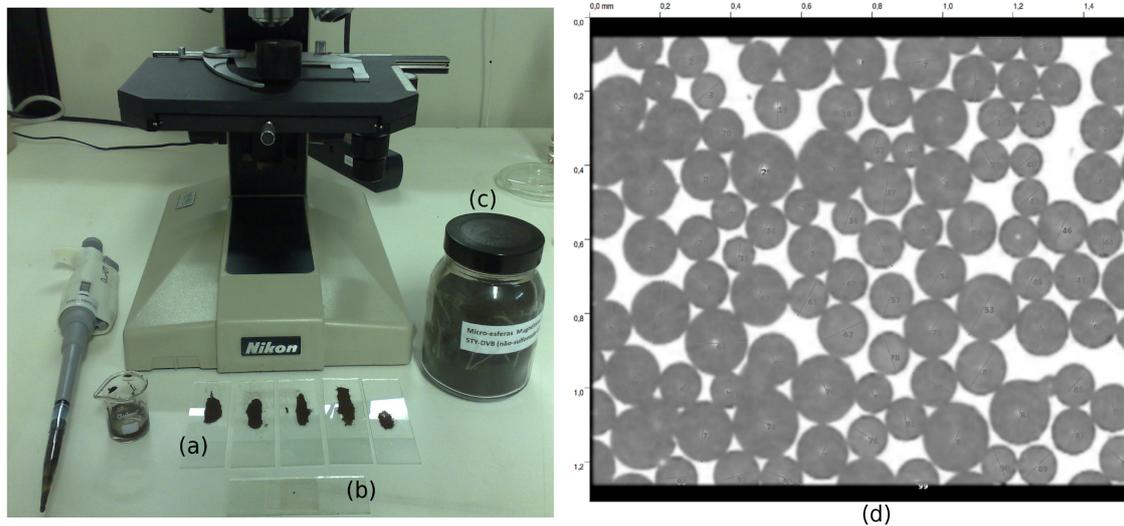


Figura 4.5: (a) Lâminas preparadas para a amostragem de partículas, (b) Lâmina com a partícula de referência (c) frasco contendo os microcompósitos (d) Amostra típica dos microcompósitos magnéticos após a medição

Uma vez que a população de partículas na presente análise foi escolhida de modo a satisfazer a condição da ergodicidade, a inferência estatística da distribuição de probabilidade do diâmetro das partículas dessa população foi feita tomando-se por base a

média das distribuições de probabilidade de todas as amostras analisadas. Para se determinar o número de amostras a ser considerado na análise, propôs-se uma metodologia baseada no Método das Médias Amostrais, (vide Landal & Mollo-Christensen, 1992), que será descrita logo a seguir.

Para uma dada amostra, determina-se a média amostral do diâmetro, d_m , e a sua variância amostral S^2 , definidas respectivamente por:

$$d_m = \frac{1}{100} \sum_{j=1}^{100} d_j \quad (4.2)$$

$$S^2 = \frac{1}{100 - 1} \sum_{j=1}^{100} (d_j - d_m)^2 \quad (4.3)$$

A partir disso avalia-se a saturação da média das médias amostrais, $\langle d_m \rangle$, e da média das variâncias amostrais, $\langle S^2 \rangle$, em função do número de amostras N , em que:

$$\langle d_m \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N d_m \quad (4.4)$$

$$\langle S^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N S^2 \quad (4.5)$$

Então, número ideal de amostras é determinado a partir do valor N tal que a taxa de variação de $\langle d_m \rangle$ e de $\langle S^2 \rangle$ com relação a N não seja mais significativa.

4.3 CÉLULA MAGNÉTICA

Os acessórios que compõem a célula magnética são todos da marca Anton Paar. Como pode ser visto na figura 4.6, eles são instalados sobre o próprio reômetro. Os mais importantes estão listados abaixo:

- O dispositivo magnetoreológico MRD 70/1T, sobre o qual a amostra de fluido é apoiada. Este aparato pode gerar campos induzidos da ordem de 1 tesla. Vale notar que através dele passa o fluido circulante que vem do banho térmico do reômetro para que a temperatura da amostra a ser ensaiada entre em equilíbrio térmico;
- O disco rotativo PP20/MRD/Ti feito de titânio e diâmetro de 20mm, que é acoplado no lugar do PP50;

- A cápsula de blindagem magnética Yoke MRD/1T, através da qual também circula o fluido circulante. O propósito desse acessório é isolar a cavidade onde se encontra a amostra e manter a temperatura da cavidade o mais homogênea possível.
- A fonte PS-MRD, responsável por fornecer a corrente elétrica às bobinas do dispositivo magnetoreológico, cuja capacidade máxima é de 5 A.

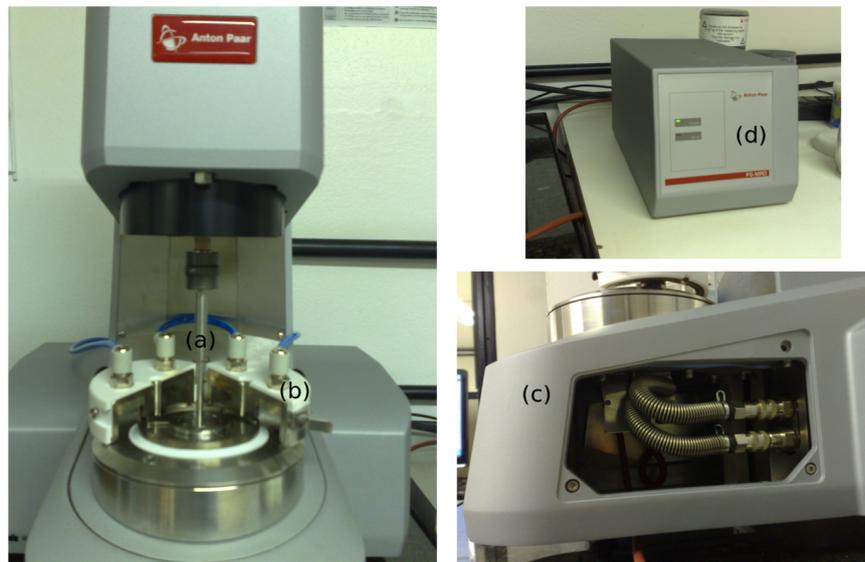


Figura 4.6: Célula magnética instalada no reômetro. (a) Disco rotativo. (b) Cápsula de blindagem desmontada (c) Detalhe do compartimento no qual fica alojado a bobina do aparato magnetoreológico (d) Fonte de corrente elétrica do kit

Os experimentos de magnetoviscosidade também são programados a partir do software *Rheoplus* da mesma forma em que são programados os demais ensaios com o reômetro. Por meio dele, define-se: a faixa de variação da corrente nas bobinas do aparato, a taxa de cisalhamento para a amostra, o tempo total do experimento, o tempo entre as tomadas de dados etc.

Para todos os testes de viscosidade com a célula, foi adotado um *gap* de 0,2mm e uma temperatura de 20°C para o fluido circulante do banho térmico. Esse curto espaço entre o disco rotativo e a placa do aparato magnetoreológico foi escolhido de modo a minimizar o gradiente de campo magnético no volume ocupado pela amostra. Vale frizar que, como o dispositivo magnetoreológico não possui sistema Peltier, foi esperado um tempo mais longo antes de cada experimento para que a amostra entrasse

em equilíbrio térmico com o fluido circulante (10 minutos).

Outro importante procedimento realizado ao término dos ensaios na presença de campo é o de desmagnetização do aparato. No painel de controle do software, ao acionar-se o comando *Demagnetization*, a fonte de corrente fornece, por um certo intervalo de tempo, uma corrente alternada às bobinas com amplitude decrescente, segundo o manual do equipamento. Esse protocolo é de fundamental importância para se evitar vestígios de magnetização no aparato nos testes subsequentes.

4.4 ENSAIOS NA AUSÊNCIA DE CAMPO MAGNÉTICO

Duas classes de suspensões são analisadas nesta etapa: as suspensões de nanopartículas magnéticas e as suspensões magneto-reológicas, sendo ambas constituídas basicamente por partículas com alguma propriedade ferromagnética dispersas em um fluido base newtoniano. Tais partículas foram sintetizadas no Laboratório de Química de Materiais do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás (UFG). Amostras de suspensões de nanopartículas foram fornecidas a uma concentração fixa pela Profa. Dra. Patrícia Pommé Confessori Sartoratto, coordenadora do referido laboratório da UFG e colaboradora com as pesquisas desenvolvidas pelo Grupo Vortex na área de Reologia e hidrodinâmica de fluidos magnéticos.

4.4.1 Suspensões de nanopartículas

Na primeira classe de suspensões magnéticas, estão dois ferrofluidos. Ambos são constituídos de nanopartículas de maguemita ($\gamma - Fe_2O_3$) onde na superfície das mesmas existe uma distribuição de cadeias de ácido oléico que funcionam como agentes tensoativos, responsáveis pelas forças de repulsão interpartículas que inibem a formação de agregados irreversíveis. Por se tratarem de suspensões de partículas de ordem nanométrica, o que torna inviável o uso de microscopia óptica (seria necessário o uso de microscópio eletrônico), os fluidos dessa classe são avaliados basicamente sob o ponto de vista de sua resposta reológica.

No caso do primeiro ferrofluido, denominado por PAB, as nanopartículas apresentam um diâmetro médio de 9,5nm e estão suspensas em uma mistura de óleo parafínico e octadeceno (razão 2:1) a uma fração volumétrica $\phi = 0,0047$. Já no caso do segundo ferrofluido, denotado por PNH, suas nanopartículas têm um diâmetro médio de 4,4nm,

sendo suspensas em óleo naftênico a uma fração volumétrica $\phi = 0,0094$. Ambos os fluidos foram extensivamente homogenizados antes dos testes.

Os primeiros experimentos tiveram como objetivo verificar a relação entre a viscosidade desses fluidos com o tempo de cisalhamento, a uma taxa de cisalhamento constante. Tal procedimento permitiu avaliar a ocorrência de tixotropia nesses materiais, i. e., mudanças de suas estruturas com o tempo; bem como determinar o tempo de corrida ideal para experimentos posteriores. Dada a experiência prévia com tais fluidos (Marcelino, 2008), o tempo de duração desses experimentos iniciais foi definido em 15 minutos, fora o tempo de espera para se atingir o equilíbrio térmico entre a cavidade externa e a amostra. Para o PAB, a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) foi de 46 s^{-1} e a temperatura do banho térmico fixada a 25°C . Para o PNH, operou-se com $\dot{\gamma} = 22,4 \text{ s}^{-1}$ a uma temperatura de 30°C .

Uma segunda metodologia para avaliar a tixotropia foi realizada para PNH. Num mesmo experimento, a uma temperatura fixa de 30°C , partindo-se de uma taxa de cisalhamento moderada, avançou-se para uma taxa mais elevada de e retornou-se novamente para a taxa inicial. Esse método tem como princípio avaliar possíveis mudanças irreversíveis da microestrutura a partir da observação de histerese dos valores medidos.

Com o intuito de se inferir, de forma mais apurada, sobre a resposta da microestrutura dos fluidos a diferentes taxas de cisalhamento, cada um dos ferrofluidos teve a sua viscosidade avaliada para uma ampla faixa de $\dot{\gamma}$. No caso do PAB, os testes foram efetuados a uma temperatura de 30°C dentro de um intervalo de taxa de cisalhamento de $22,4$ a 264 s^{-1} . Para o PNH a temperatura foi também fixada a 30°C , com uma faixa de $\dot{\gamma}$ compreendida entre $6,6$ e 132 s^{-1} .

Pela maior disponibilidade de amostras para o PNH, foi possível avaliar a sua resposta reológica quanto a fração volumétrica de nanopartículas magnéticas. Amostras do fluido concentrado ($\phi = 0,0094$), previamente diluídas a diferentes concentrações segundo o procedimento descrito por Marcelino (2008), foram ensaiadas a uma temperatura fixa de 30°C e taxa de cisalhamento de $105,6 \text{ s}^{-1}$. Em virtude dos resultados bastante intrigantes para esse fluido em particular, fez-se uso do reômetro, excepcionalmente para repetir esse experimento e obter respostas ainda mais precisas. Maiores detalhes dos procedimentos empregados nessa etapa estão descritos na subseção 5.1.4 juntamente com os resultados obtidos.

A avaliação da viscosidade em função da temperatura foi efetuada para o PAB a uma taxa de cisalhamento moderada fixada em $46,2 \text{ s}^{-1}$. Partindo-se da temperatura ambiente de 25°C , as medições foram tomadas para cada incremento de 5°C até a temperatura final de 60°C . Vale frizar que o valor de viscosidade correspondente a cada temperatura só é tomado após a espera de 10 min para o equilíbrio térmico entre o reservatório e a amostra, procedimento este que foi realizado em todos os outros experimentos e não apenas neste, como já foi comentado previamente.

4.4.2 Suspensões magneto-reológicas

Na classe de suspensões magneto-reológicas em questão, diferentemente das suspensões de nanopartículas, os fluidos são constituídos de compósitos magnéticos esféricos de ordem micrométrica (diâmetro médio de $120 \mu\text{m}$) dispersos em óleo mineral. Essas micropartículas são denotadas por compósitos, pois são nada menos do que cápsulas de um material polimérico poroso (estireno-divinilbenzeno) insufladas por nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4). O processo adsorção das partículas magnéticas nessas cápsulas micrométricas é descrito por Rabelo et al(2001). A figura (4.7) traz a imagem das microcápsulas poliméricas antes das partículas magnéticas serem adsorvidas e após.

Por serem passíveis de uma análise microestrutural por microscopia óptica, antes de se dar início ao experimentos com o foco na reologia dessas suspensões, prosseguiu-se com o levantamento da distribuição de probabilidade do tamanho de suas micropartículas, conforme a metodologia descrita na seção 4.2. Uma vez determinado o histograma de frequência para o diâmetro, buscou-se determinar qual distribuição de probabilidade na literatura seria mais adequada para o caso.

Ao contrário das nanopartículas da classe de suspensões anterior que foram fornecidas para a análise já dispersas no fluido base a uma concentração fixa, esses microcompósitos estão disponíveis em um frasco seco (vide figura 4.5-c). Portanto, as suspensões magneto-reológicas foram compostas no próprio Laboratório de Reologia. O procedimento de composição das amostras dessas suspensões é descrito a seguir.

Sendo ϕ a fração volumétrica de micropartículas desejada para uma amostra, tem-se que:

$$\phi = \frac{V_{Tp}}{V}, \quad (4.6)$$

em que V_{Tp} é o volume total de partículas contidas na amostra de volume V . A partir

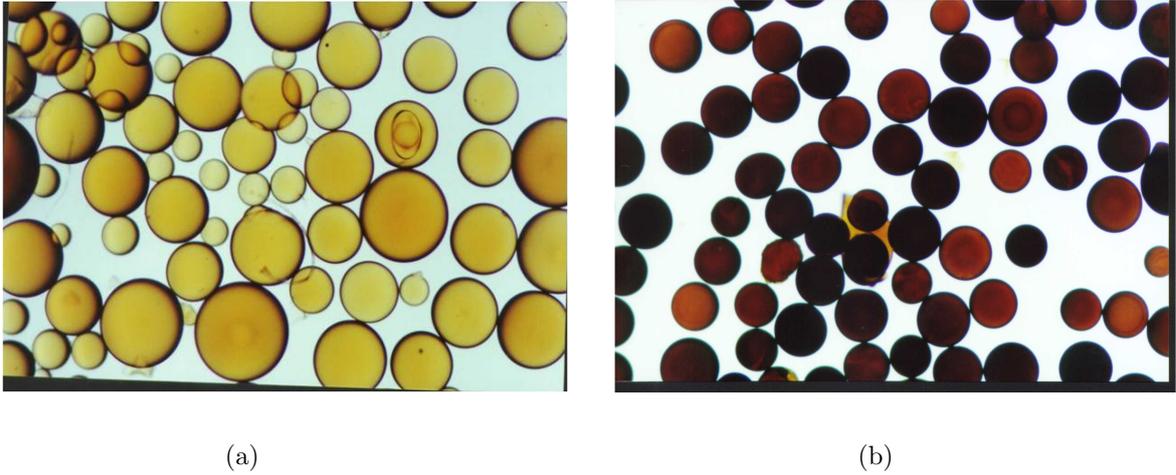


Figura 4.7: Microcompósitos magnéticos em estágios diferentes de preparo (a) Antes do início do processo de adsorção (b) Após algum tempo decorrido do início.

de um volume V_c de uma suspensão concentrada cuja concentração ϕ_c é conhecida, a fração volumétrica ϕ' dessa suspensão concentrada na amostra é definida por:

$$\phi' = \frac{V_c}{V}. \quad (4.7)$$

Pela definição de 4.6, tem-se que:

$$V_{Tp} = \phi_c V_c. \quad (4.8)$$

Substituindo-se V_{Tp} da Eq. (4.8) e ϕ' da Eq. (4.7) em (4.6), tem-se finalmente que a fração volumétrica desejada para uma dada amostra é dada por:

$$\phi = \phi_c \phi'. \quad (4.9)$$

Esse procedimento de se obter as amostras desejadas a partir um suspensão concentrada, ao invés de se optar por compor cada amostra a partir de um V_{Tp} retirado novamente do frasco, foi adotado para garantir que a hipótese da ergodicidade assumida no levantamento da distribuição de diâmetro das micropartículas fosse também satisfeita para cada suspensão ensaiada. Para isso, um volume significamente grande de partículas foi misturado a uma porção de óleo mineral resultando em 100 ml de uma suspensão concentrada de $\phi = 0,05$. Essa suspensão foi usada então para compor as amostras mais diluídas. Vale notar que só após a mesma de ter sido bem homogeneizada, é que as porções de V_c foram pipetadas para realizar as diluições. A pipeta usada é da marca Vetec, com fundo de escala de 5ml e precisão de 0,1ml.

As medições de viscosidade em função do tempo foram efetuadas para uma amostra de $\phi = 0,01$. A taxa de cisalhamento e a temperatura do banho térmico foram mantidas constantes nos respectivos valores de $19,8s^{-1}$ e $27^{\circ}C$, durante todo o tempo do experimento que durou uma hora e quinze minutos.

Para os testes de viscosidade em função da fração volumétrica de partículas, foram ensaiadas suspensões de $\phi = 0,005$ até $\phi = 0,03$. Para cada uma das amostras, a taxa de cisalhamento foi fixada em $26,4 s^{-1}$, sendo a temperatura do sistema térmico mantida constante a $30^{\circ}C$. Vale notar que cada uma das amostras foi extensivamente homogenizada antes de se iniciar as medições. A análise detalhada dos resultados obtidos para ambas as classes de suspensões é realizada no capítulo 5. A figura (4.8) traz as amostras concentradas de ambas as classes de suspensões analisadas.



Figura 4.8: Suspensões magnéticas caracterizadas na ausência de campo magnético. Da esquerda para a direita: PAB, PNH e Suspensão magneto-reológica.

4.5 ENSAIOS COM APARATO MAGNETO-REOLÓGICO

Assim como se procedeu previamente à caracterização reológica na ausência de campo com o equipamento de viscosimetria, diversos testes preliminares foram realizados com o aparato magneto-reológico com o intuito de se familiarizar com seu uso e de desenvolver um procedimento experimental consistente para as análises na presença de campo. Para tanto, utilizou-se um ferrofluido estável industrializado pela Ferrotec, denominado aqui por APG, com uma fração volumétrica de nanopartículas magnéticas da ordem de 1%.

Na etapa de testes preliminares com o APG, foram realizados inicialmente vários ensaios de viscosidade em função do campo magnético, com faixa de corrente I na bobina variando de 0 a 3A; o que resultou em uma faixa de intensidade de campo magnético H entre 0 e 170kA/m. A taxa de cisalhamento foi fixada em $\dot{\gamma} = 100s^{-1}$. Cada experimento teve um tempo de corrida de 10 minutos, sem contar com o tempo necessário para se atingir o regime permanente entre a amostra e o sistema térmico.

Ainda nos testes preliminares com o APG, foram efetivados ensaios de viscosidade em função do tempo de cisalhamento para condições constantes de taxa de cisalhamento e de corrente igual a 1A, 1,6A e 3A. Os resultados para o APG são discutidos na seção 5.3 deste relatório.

Após essa etapa inicial, prosseguiu-se com os ensaios para dois ferrofluidos principais: o FC1 e o FCS1, também sintetizados no Laboratório de Química dos Materiais da UFG. Suas nanopartículas magnéticas são da mesma síntese: maguemita (obtida a partir da oxidação da magnetita) recoberta por ácido oléico para efeito de estabilização e apresentam um diâmetro médio de 7,9nm, determinado a partir do FWHM de raios-X. Segundo Reino, 2011, a fração volumétrica de partículas magnéticas do FC1 é de aproximadamente 1,7% e do FCS1 é de 0,9%. O fluido-base no FC1 é uma mistura de óleo naftênico com octadeceno (9:1) e o fluido-base do FCS1 é uma mistura do fluido-base do FC1 com óleo vegetal (1:1). É importante ressaltar que tais ferrofluidos são uma evolução do PAB e do PNH. Isso justifica o fato de a análise reológica na presença de campo magnético para o PAB e o PNH não ter sido realizada.

Inicialmente, avaliou-se, para a condição crítica de $I = 3A$, a dependência da viscosidade com relação ao tempo de cisalhamento para ambos os FFs ao longo do mesmo intervalo de 10 minutos. Nesses casos a taxa de cisalhamento foi de $\dot{\gamma} = 1000s^{-1}$. Esses testes foram fundamentais para se determinar um tempo ótimo para os experimentos futuros de modo a minimizar os erros nas medições gerados em virtude do aquecimento inevitável da amostra quando submetida a altas intensidades de campo magnético (discussões mais detalhadas na seção 5.4.1).

Uma vez determinado o tempo de corrida ideal de 1min, procedeu-se com os ensaios de viscosidade em função do campo magnético para avaliar o efeito da magnetoviscosidade. Os testes foram realizados à taxa de cisalhamento constante de $\dot{\gamma} = 1000s^{-1}$, com H variando linearmente de 0 a 170kA/m para ambos FFs.

Por fim, a viscosidade foi avaliada ao longo de uma ampla faixa de taxa de cisalhamento, variando-se de 50 a $1000s^{-1}$, tanto na ausência como na presença de um campo magnético da ordem de $1tesla$. Para cada condição (presença ou ausência de campo) o mesmo experimento foi repetido por 3 vezes para cada ferrofluido. A resposta hidrodinâmica do FC1 e do FCS1 é discutida na seção 5.4.3. Na figura 4.9 encontram-se amostras dos ferrofluidos usados nos testes com o aparato magnético.

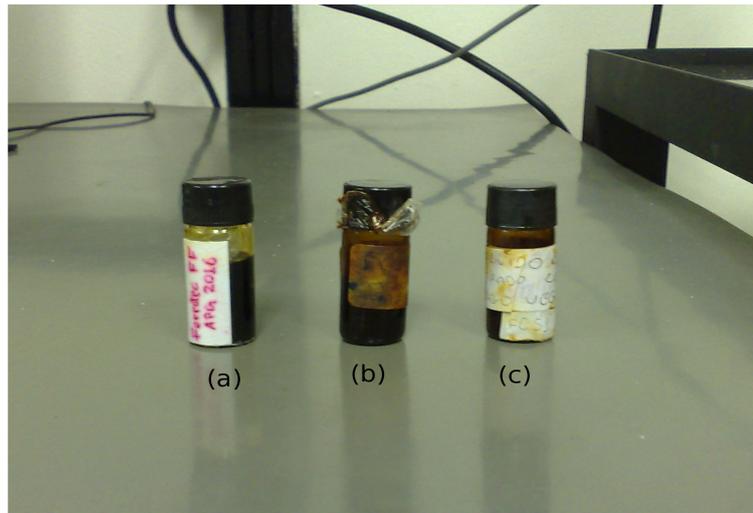


Figura 4.9: Ferrofluidos analisados na presença de campo magnético. APG em (a), FC1 em (b), e FCS1 em (c)

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados em detalhes os resultados obtidos a partir da caracterização reológica na ausência de campo para o PNH, o PAB e a SMR; da investigação microestrutural da SMR e da avaliação reológica na presença de campo para o APG, o FC1 e o FCS1.

5.1 FERROFLUIDOS PNH E PAB

5.1.1 Viscosidade em função do tempo

O comportamento da viscosidade do PAB e do PNH em função do tempo de cisalhamento está representado nas figuras (5.1) e (5.2), respectivamente. A viscosidade do PAB foi adimensionalizada pela viscosidade de água a $25^{\circ}C$ ($0,96cP$) e a do PNH, pela viscosidade do óleo naftênico a $30^{\circ}C$ ($12cP$). O tempo foi adimensionalizado pelo tempo de corrida do experimento.

Como o erro aleatório dos experimentos foi desprezível, as barras de erro foram determinadas apenas em função do erro instrumental, calculado segundo a prescrição da Brookfield (vide seção 4.1). A reta horizontal nos gráficos representa a média das medições para o primeiro minuto de ensaio.

Pôde-se verificar claramente que, para ambos os casos, a viscosidade é invariante com o tempo. Para o PAB a viscosidade aparente encontrada foi de $\eta = 10,5\eta_{H_2O}$. Já para o PNH, obteve-se $\eta = 2,4\eta_b$.

Esse resultado indica que não há mudanças na microestrutura desses ferrofluidos com o tempo. Isso, de certa forma, garante que cada medida de viscosidade realizada para uma taxa de cisalhamento fixa corresponde sempre ao mesmo valor. Após os ensaios, as amostras foram inspecionadas. Nenhum indício de precipitação foi observado durante o ensaio. A partir disso, pode-se inferir que o fluido permaneceu estável durante a escala de tempo do experimento.

Apesar da estabilidade aparente observada, esses testes preliminares não são suficientes para garantir que nesses ferrofluidos não há agregados. Pode ocorrer que o valor

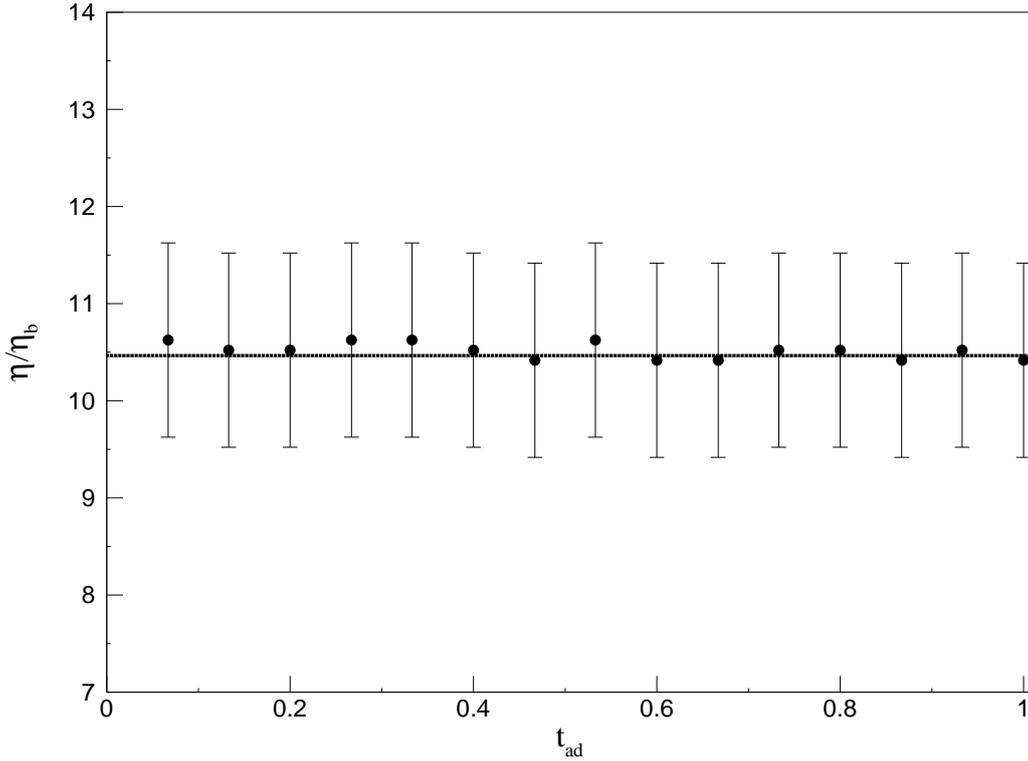


Figura 5.1: Viscosidade em função do tempo para o PAB a uma taxa de cisalhamento constante $\dot{\gamma} = 46s^{-1}$ e temperatura controlada de $25^{\circ}C$

de $\dot{\gamma}$ considerado nestes experimentos ainda seja pequeno o bastante de tal maneira que $\alpha \lll t^*$, i. é., o tempo de relaxação (α) dos agregados seja tão rápido de modo que não seja possível observar uma alteração da microestrutura do ferrofluido na escala de tempo $t^* = 1/\dot{\gamma}$. Torna-se necessário, portanto, uma análise da viscosidade em função da taxa de cisalhamento, com intuito de verificar o comportamento dos ferrofluidos para condições mais severas de tensão de cisalhamento.

5.1.2 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento

Os resultados referentes à segunda metodologia usada para a análise de tixotropia do PNH estão na tabela 5.1. Três amostras a diferentes frações volumétricas foram usadas nesses testes: $\phi_1 = 0,0019$, $\phi_2 = 0,0056$ e $\phi_3 = 0,0094$. Para cada uma das amostras partiu-se de $\dot{\gamma}_1 = 22,4s^{-1}$, avançando-se até $\dot{\gamma}_2 = 105s^{-1}$ e retornando-se, finalmente, a $\dot{\gamma}_3 = 22,4s^{-1}$. Vale notar ainda que todos os valores de viscosidade foram tomados decorridos 15 minutos de cisalhamento. Como pode ser visto, a histerese observada é desprezível, dada a sobreposição quase perfeita dos pontos de partida e de chegada para cada uma das três composições ensaiadas.

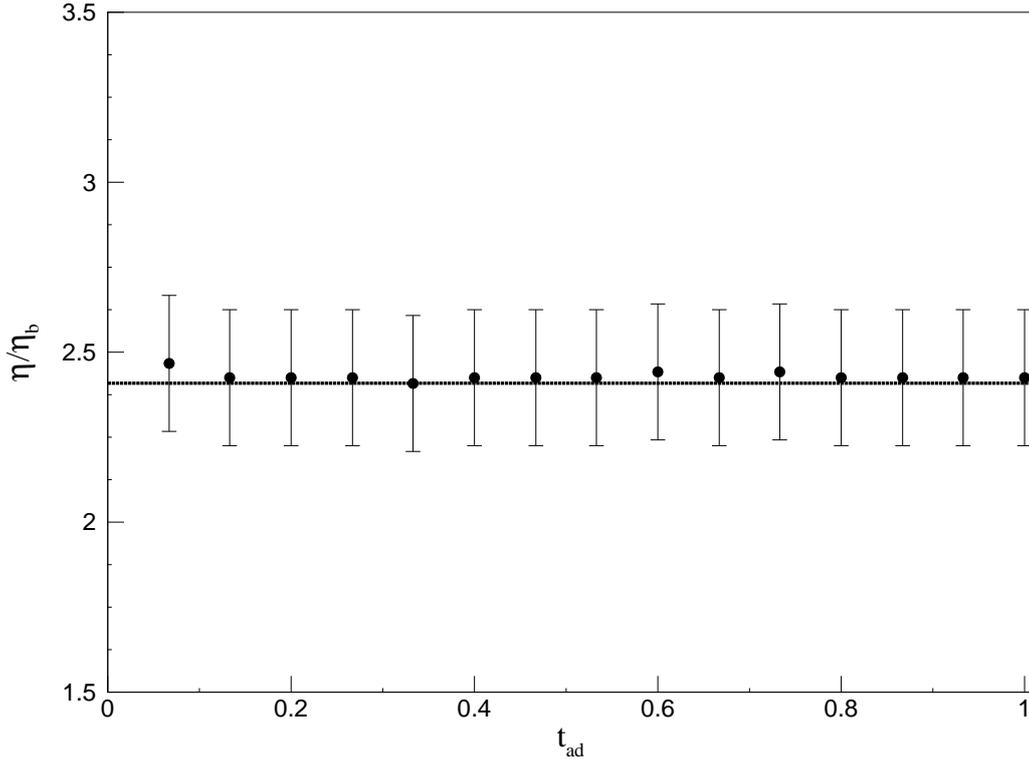


Figura 5.2: Viscosidade em função do tempo para o PNH a uma taxa de cisalhamento constante $\dot{\gamma} = 22,4s^{-1}$ e temperatura controlada de $30^{\circ}C$

Esses resultados além de comprovarem por mais um método a ausência de tixotropia no PNH, já denunciam uma dependência da microestrutura do ferrofluido com relação à taxa de cisalhamento, uma vez que é observado, em todas as amostras, um decréscimo da viscosidade pelo aumento de $\dot{\gamma}$.

A dependência da viscosidade com relação a taxa de cisalhamento foi precisamente verificada para o PNH, a partir dos dados experimentais mostrados na figura (5.3). A curva traçada representa o modelo empírico de Sisko descrito na seção 2.3 do presente texto. Os coeficientes da curva foram determinados pela regressão linear dos 5 primeiros pontos experimentais em um gráfico log-log.

Por se tratar de uma suspensão, argumenta-se aqui que esse comportamento pseudoplástico observado para o PNH, pode ser justificado pela presença de agregados de nanopartículas magnéticas. Conforme a tensão de cisalhamento aumenta, a microestrutura do fluido é alterada pela quebra desses agregados. O resultado “bulk” desse fenômeno é observado pela diminuição da viscosidade.

No caso do PAB, diferentemente do PNH, não se observou uma dependência sig-

Tabela 5.1: Segunda avaliação de tixotropia: valores de viscosidade do PNH, adimensionados pela viscosidade do fluido base, para cada estágio de cisalhamento

	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3
$\dot{\gamma}_1$	$1,29 \pm 0,02$	$1,71 \pm 0,15$	$2,40 \pm 0,15$
$\dot{\gamma}_2$	$1,09 \pm 0,04$	$1,43 \pm 0,03$	$2,06 \pm 0,04$
$\dot{\gamma}_3$	$1,28 \pm 0,02$	$1,73 \pm 0,15$	$2,40 \pm 0,16$

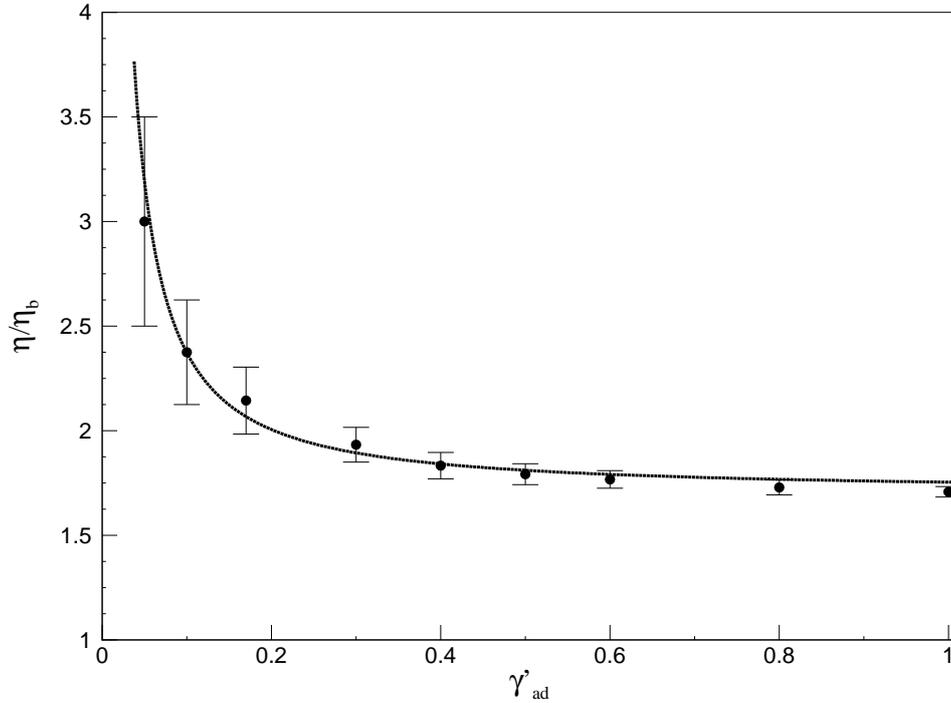


Figura 5.3: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento (adimensionalizada por $\dot{\gamma} = 132s^{-1}$) para o PNH. Resultados obtidos para $\phi = 0,0075$ e $\Theta = 25^\circ C$

nificativa da viscosidade com a taxa de cisalhamento. Como pode ser observado na figura (5.4), a reta horizontal, cujo valor foi determinado pela média dos três últimos dados experimentais, intercepta as barras de erro de todos os pontos do experimento. Esses resultados permitiram classificar o PAB como um fluido newtoniano equivalente, na ausência de campo magnético externo.

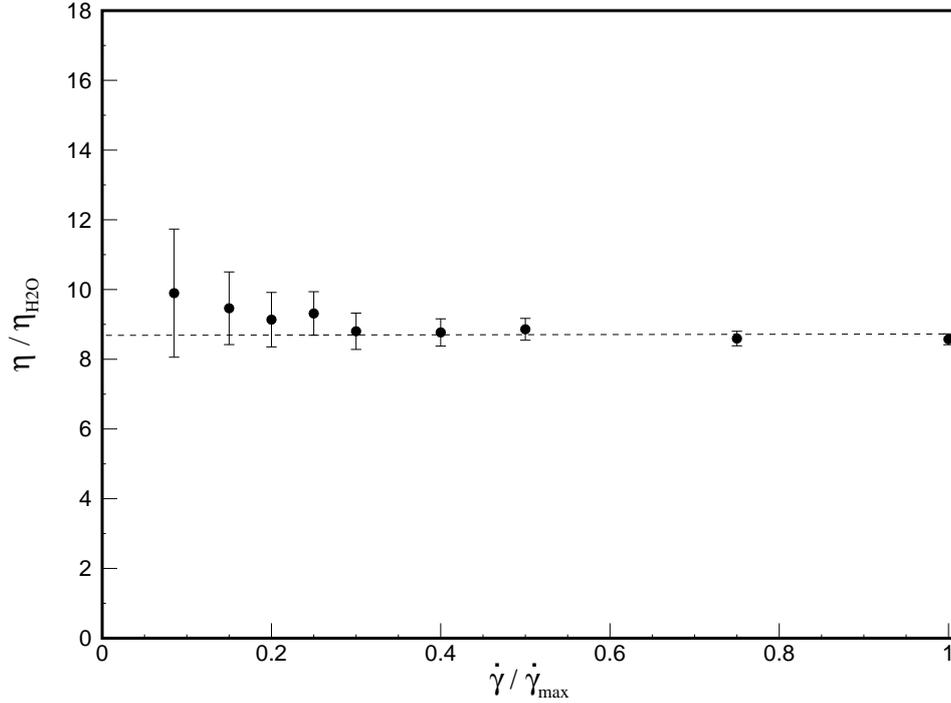


Figura 5.4: Viscosidade em função da taxa de cisalhamento (adimensionalizada por $\dot{\gamma} = 264s^{-1}$) para o PAB. Resultados obtidos para $\phi = 0,0047$ e $\Theta = 30^{\circ}C$.

5.1.3 Viscosidade em função da temperatura

Os resultados plotados na figura (5.5) mostram a variação da viscosidade do PAB, adimensionalizada pela viscosidade da água $\eta_{H_2O} = 0,96cP$, em função da temperatura adimensionalizada por $20^{\circ}C$.

Por se tratar de um fluido newtoniano equivalente, como era de se esperar, a dependência da viscosidade com relação a temperatura foi perfeitamente fitada pelo decaimento exponencial previsto na definição de Arrhenius (vide seção 2.2), obtendo-se a seguinte relação para a curva de ajuste:

$$\frac{\eta}{\eta_{H_2O}} = 2,47e^{1,91/\Theta_{ad}} \quad (5.1)$$

Esse comportamento é justificado a nível molecular: o aumento de temperatura acelera a agitação das moléculas do fluido base, diminuindo a força de atração entre elas. Como a viscosidade é uma propriedade que está diretamente ligada ao grau de coesão intermolecular, a consequência dessa elevação de temperatura no fluido é a diminuição de sua viscosidade.

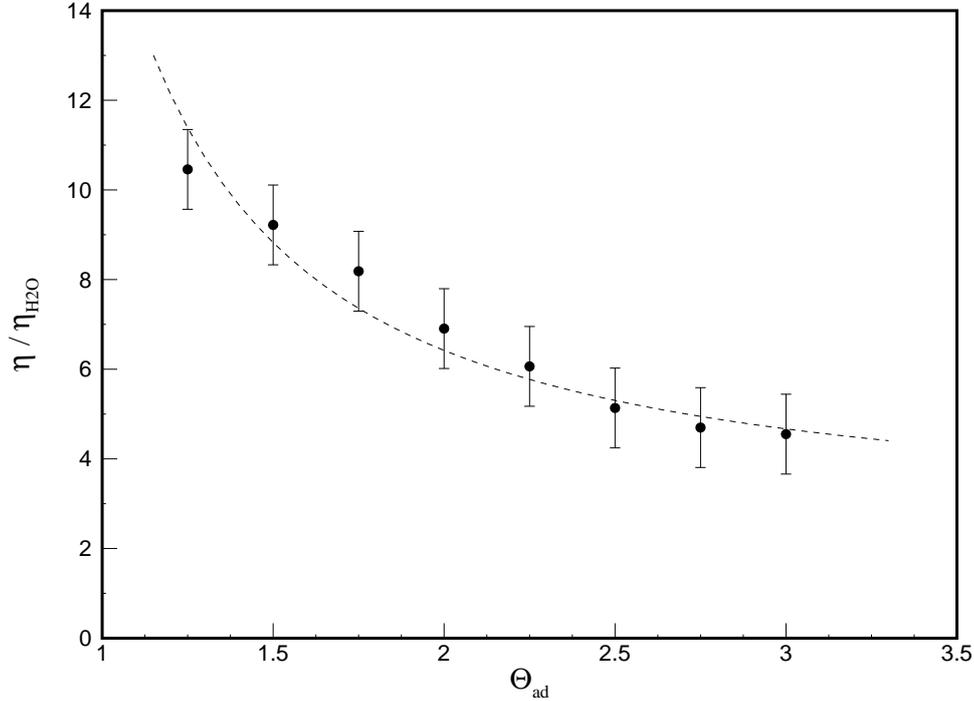


Figura 5.5: Dependência da viscosidade do PAB em função da temperatura segundo o decaimento exponencial de Arrhenius. Resultados para $\phi = 0,0047$ e $\dot{\gamma} = 46, 2s^{-1}$

5.1.4 Viscosidade em função da fração volumétrica

Na figura (5.6) encontram-se os resultados, obtidos por meio do viscosímetro Brookfield, para a variação da viscosidade do PNH em função da fração volumétrica de nanopartículas. Os dados foram adimensionalizados pela viscosidade do óleo naftênico a $30^\circ C$. A reta observada no gráfico é apenas uma referência obtida a partir dos dois primeiros pontos experimentais, para ilustrar a não linearidade dos dados.

Einstein, 1906, mostrou que mesmo para distribuições polidispersas de partículas rígidas não esféricas homogeneamente distribuídas num fluido base newtoniano, é esperado para regimes diluídos (e.g. até $\phi = 0,02$) que o comportamento da viscosidade efetiva da suspensão (η) seja linear em função da fração volumétrica de partículas, isto é, seguindo uma relação compatível com o teoria de Einstein:

$$\frac{\eta}{\eta_b} = 1 + C_1\phi, \quad (5.2)$$

em que η_b é a viscosidade do fluido base e C_1 é uma constante que depende apenas da geometria das partículas dispersas.

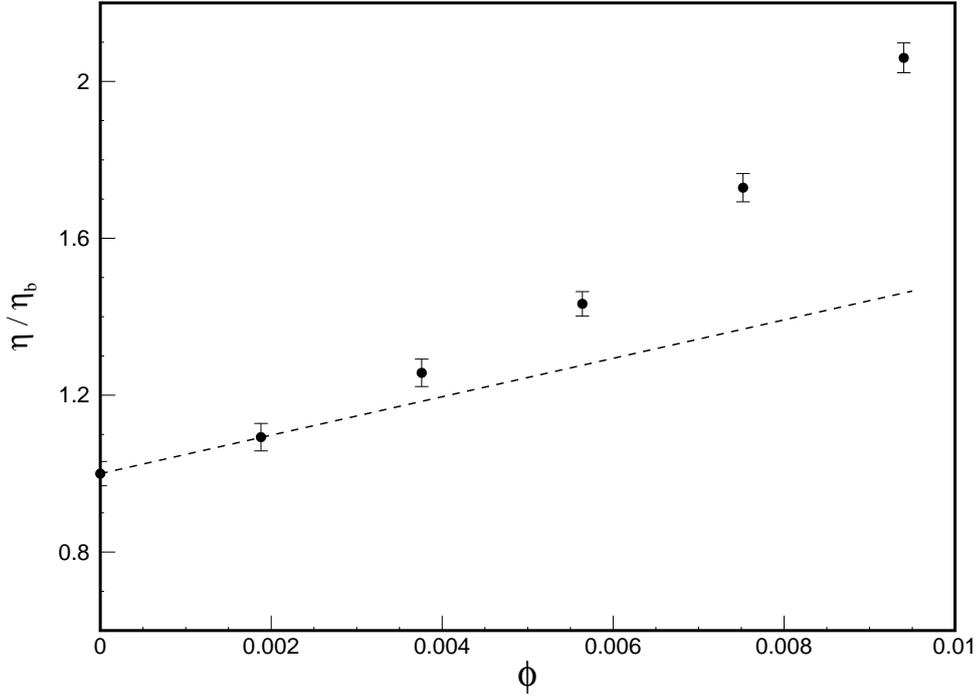


Figura 5.6: Resultados obtidos por meio do viscosímetro Brookfield para a avaliação da viscosidade em função da fração volumétrica de nanopartículas magnéticas para o ferrofluido PNH

No entanto, pela análise dos resultados, percebeu-se que a suspensão PNH, longe de atender a essa prescrição linear, apresentou um comportamento que sugere um crescimento exponencial da viscosidade com a fração volumétrica de partículas, que poderia ser modelado por:

$$\frac{\eta}{\eta_b} = 1 + C_1 \phi e^{C_2 \phi}, \quad (5.3)$$

em que C_2 é uma constante a ser determinada experimentalmente.

Os resultados obtidos para esse ferrofluido a partir do viscosímetro Brookfield, apesar de mostrarem claramente a dependência não linear da viscosidade com a fração volumétrica de partículas, são insuficientes para se determinar com boa precisão o valor da constante C_1 , dado o baixo número de pontos experimentais no regime de Einstein. Além de o volume disponível do PNH ser insuficiente para se compor amostras mais diluídas para a análise nesse viscosímetro, esse equipamento seria insensível às variações de viscosidade devido a diferença de concentração para amostras exageradamente diluídas.

Como o reômetro necessita de um volume bem menor de amostra para o ensaio

(da ordem de 1 ml), foi possível compor mais três amostras diluídas entre as concentrações de $\phi = 0$ e $\phi = 0,0019$, seguindo o mesmo procedimento descrito por Marcelino, 2008. Tais amostras, bem como as demais usadas nos testes com o viscosímetro, foram ensaiadas no reômetro seguindo condições bem próximas ao primeiro experimento: temperatura da placa a $30^\circ C$ e taxa de cisalhamento constante a $100 s^{-1}$. Como já era esperado, obteve-se para o regime de baixas concentrações uma relação linear da viscosidade com a fração volumétrica de particulados. A partir da regressão linear dos dados, obteve-se o valor $C_1 = 67$. Na figura (5.7), encontra-se um zoom do regime de Einstein detectado pelo reômetro para o PNH.

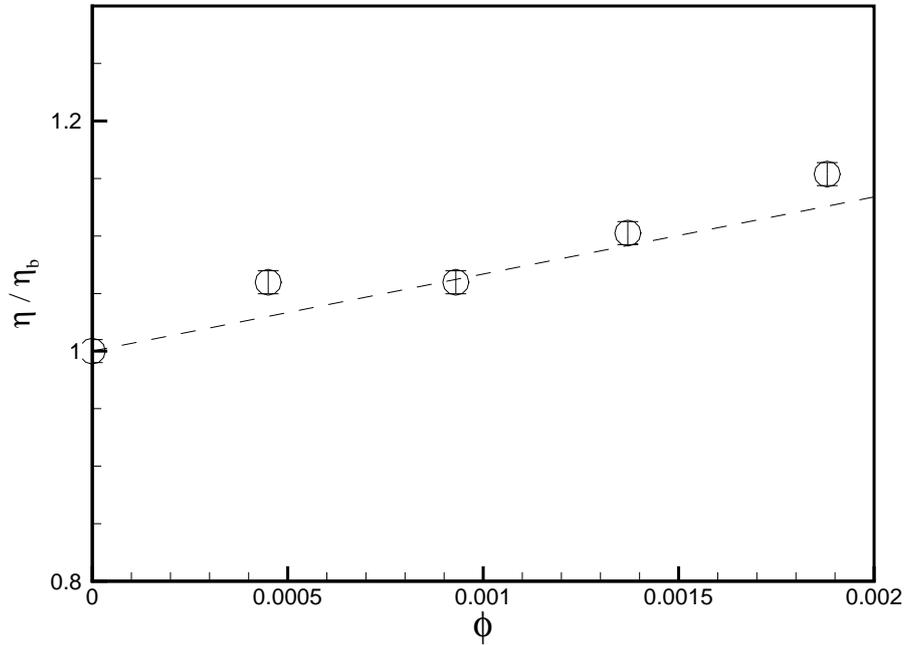


Figura 5.7: Resultados do reômetro para as medições da viscosidade do PNH em função da fração volumétrica de nanopartículas num regime infinitamente diluído: $0 < \phi < 0,2\%$.

Uma vez fixado o valor para a constante C_1 , procurou-se determinar o melhor ajuste para a constante C_2 , obtendo-se o valor de $C_2 = 66$. Essa abordagem, entretanto, apesar de se apresentar como um bom ajuste de curva para os dados experimentais, não traz consigo um significado físico para descrever o fenômeno de agregação das partículas magnéticas. Entretanto, ao se expandir o fator $e^{C_2\phi}$ da equação (5.3) em uma série de Taylor em torno do ponto $\phi = 0$, tem-se que:

$$\frac{\eta}{\eta_b} = 1 + C_1\phi \left(1 + C_2\phi + \frac{C_2^2\phi^2}{2!} + \dots + \frac{C_2^n\phi^j}{j!} \right). \quad (5.4)$$

Denote agora a configuração dos centros de K partículas em uma região V como sendo C_K , em que C_K pode ser interpretado como a forma na qual essas partículas estão distribuídas dentro do volume V . A densidade de probabilidade da configuração das K partículas é representada por: $f(C_K)$. Portanto, pode-se dizer que a probabilidade $P(C_K)$ de seus centros serem localizados simultaneamente em volumes elementares $d\mathbf{r}_1, d\mathbf{r}_2, \dots, d\mathbf{r}_K$ localizados em torno dos pontos $\mathbf{y} + \mathbf{r}_1, \mathbf{y} + \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{y} + \mathbf{r}_K$ é:

$$P(C_K) = f(C_K) \cdot dC_K = f(\mathbf{y} + \mathbf{r}_1, \mathbf{y} + \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{y} + \mathbf{r}_K) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_K \quad (5.5)$$

Assim, quando $K = 1$, a densidade de probabilidade das configurações para essa partícula no volume V é dada por:

$$f(C_1) = f(\mathbf{x} + \mathbf{r}_1) = \frac{K}{V} = n. \quad (5.6)$$

Agora como $\phi = nv_p$, já que v_p é constante, tem-se que: $f(C_1) \sim \phi$. Portanto, a probabilidade absoluta (não condicional) de se encontrar uma partícula com centro localizado em torno do ponto $\mathbf{y} + \mathbf{r}$ pode ser escrita na forma:

$$P(\mathbf{y} + \mathbf{r}) = f(\mathbf{y} + \mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} \sim \phi. \quad (5.7)$$

Os dados experimentais foram ajustados pela expansão de virial em ϕ da equação 5.4, truncando-se em diferentes posições até $j = 3$. É interessante notar que, pelos resultados obtidos (figura 5.8), as curvas de melhor ajuste são aquelas para os casos de $O(\phi^3)$ e $O(\phi^4)$. Este fato pode ser interpretado segundo o raciocínio seguinte.

Imagine, agora, uma região muito diluída em que três partículas (suficientemente próximas) influenciam uma partícula de referência localizada em \mathbf{y} . Dessa forma, agora não temos mais uma função densidade de probabilidade configuracional absoluta para essas três partículas. Ao contrário, devemos considerar a densidade de probabilidade condicional $f(C_3|\mathbf{y})$ de se encontrar três partículas numa determinada região dado que existe uma partícula em \mathbf{y} . Em termos formais:

$$\begin{aligned} f(\mathbf{y} + \mathbf{r}_1, \mathbf{y} + \mathbf{r}_2, \mathbf{y} + \mathbf{r}_3|\mathbf{y}) &= f(\mathbf{y} + \mathbf{r}_1, \mathbf{y} + \mathbf{r}_2, \mathbf{y} + \mathbf{r}_3) \cdot f(\mathbf{y}) \\ &= f(\mathbf{y} + \mathbf{r}_1, \mathbf{y} + \mathbf{r}_2, \mathbf{y} + \mathbf{r}_3) \cdot n. \end{aligned} \quad (5.8)$$

Mas espera-se que numa suspensão diluída:

$$f(\mathbf{y} + \mathbf{r}_1, \mathbf{y} + \mathbf{r}_2, \mathbf{y} + \mathbf{r}_3) \approx f(\mathbf{y} + \mathbf{r}_1)f(\mathbf{y} + \mathbf{r}_2)f(\mathbf{y} + \mathbf{r}_3) = n^3. \quad (5.9)$$

Portanto:

$$f(\mathbf{y} + \mathbf{r}_1, \mathbf{y} + \mathbf{r}_2, \mathbf{y} + \mathbf{r}_3 | \mathbf{y}) \approx n^3 \cdot n \sim \phi^4. \quad (5.10)$$

Vale notar que esse mesmo raciocínio poderia ser aplicado para outras potências de ϕ . A partir da análise proposta acima, especula-se que essa suspensão analisada comporta um número significativo de domínios configuracionais de: partículas isoladas, dímeros, trímeros e nanoagregados de 4 partículas.

Os resultados obtidos da presente análise foram também verificados por avaliação da distribuição de probabilidade do número de agregados de nanopartículas por Birefringência (Morais et al 2010).

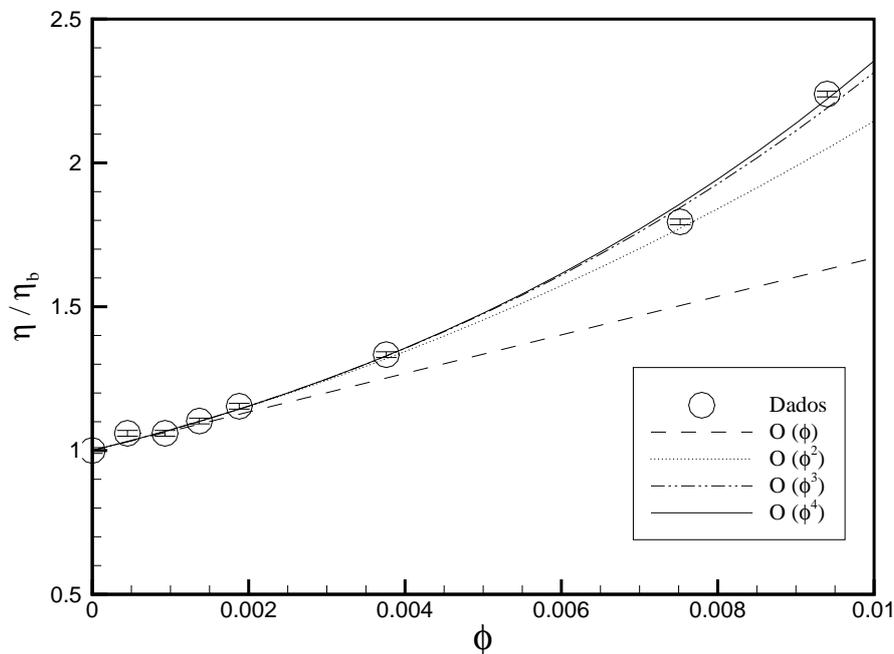


Figura 5.8: Dados obtidos por meio do reômetro para a Viscosidade do PNH em função da fração volumétrica de partículas. Em cinza está representado o regime linear que deveria ser observado pela predição de Einstein. Em cores, as funções assintóticas para diferentes condições de truncamento, de acordo com a teoria proposta no presente trabalho.

5.2 SUSPENSÕES MAGNETO-REOLÓGICAS

5.2.1 Caracterização microestrutural

Os resultados preliminares para a determinação do número mínimo de amostras (N) a ser considerado na distribuição de probabilidade do tamanho dos microcompósitos magnéticos estão representados nas figuras (5.9) e (5.10). As barras de erro representam o desvio padrão da média das médias amostrais, $\langle \bar{d}_i \rangle$, e o desvio padrão da média das variâncias amostrais, $\langle \sigma_i^2 \rangle$.

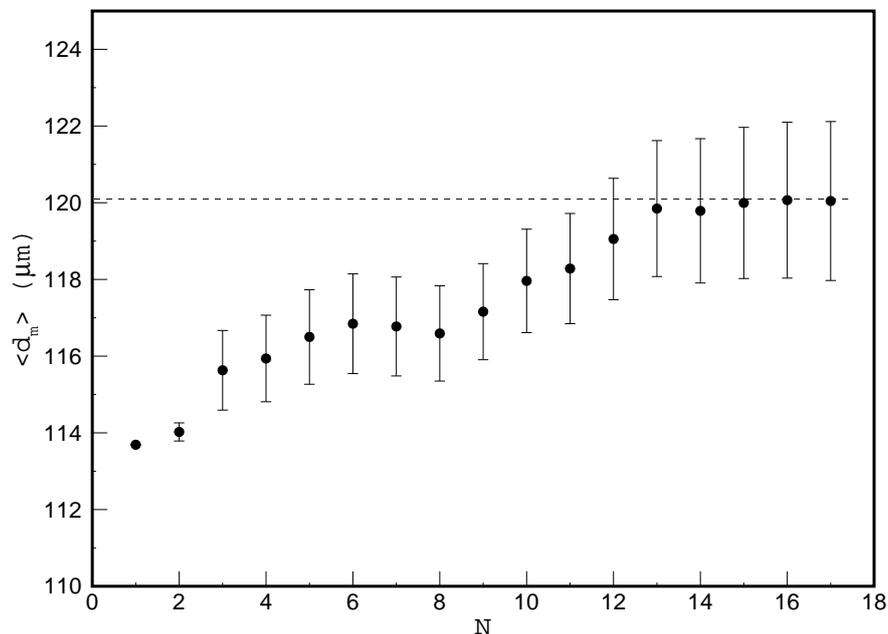


Figura 5.9: Análise de saturação da média das médias amostrais do diâmetro dos microcompósitos em função do número de amostras

Como pode ser observado, a partir de 17 amostras, um princípio de saturação desses parâmetros pode ser constatado. Apesar de tais resultados ainda não permitirem uma determinação ótima para N , o histograma de frequência para o diâmetro da população de partículas foi traçado levando em conta a média dos histogramas de frequência dessas 17 amostras.

Pela figura 5.11 percebe-se que, apesar do considerável erro experimental (relacionado ao número ainda insipiente de amostras consideradas), a distribuição Log-normal padrão (Torquato, 2002) ajusta-se muito bem os dados experimentais.

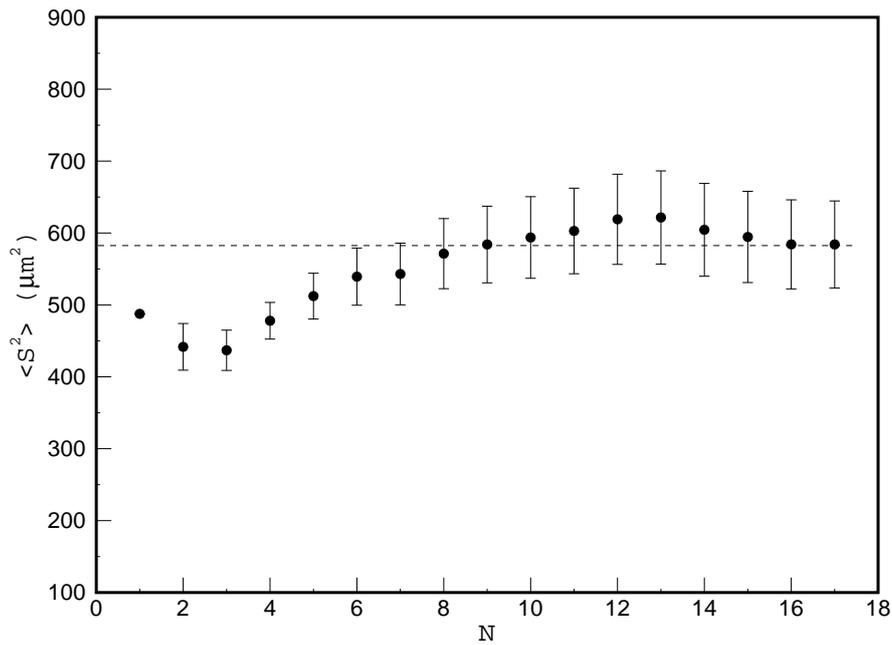


Figura 5.10: Análise de saturação da média das variâncias amostrais do diâmetro dos microcompósitos magnéticos em função do número de amostras

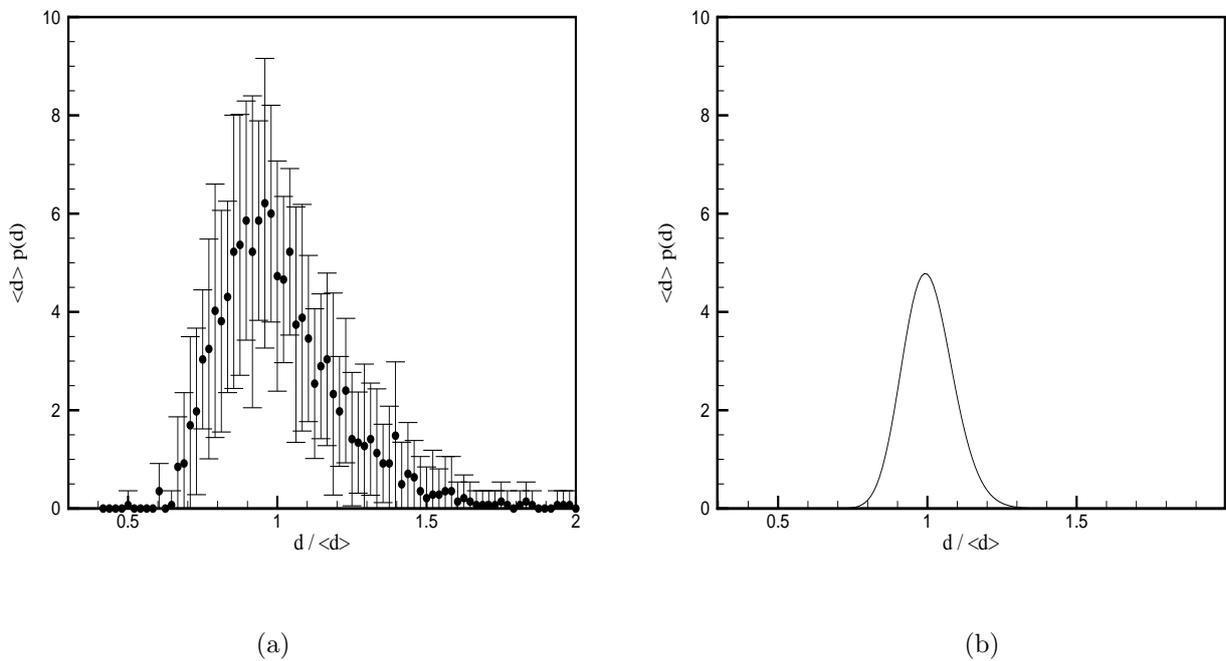


Figura 5.11: Distribuição de probabilidade do diâmetro dos microcompósitos levando em conta 17 amostras. (a) Dados experimentais (b) Distribuição Log-normal padrão

5.2.2 Dependência da viscosidade com o tempo

Diferentemente do que foi observado com as suspensões de nanopartículas, notou-se para as suspensões magneto-reológicas uma variação significativa da viscosidade a

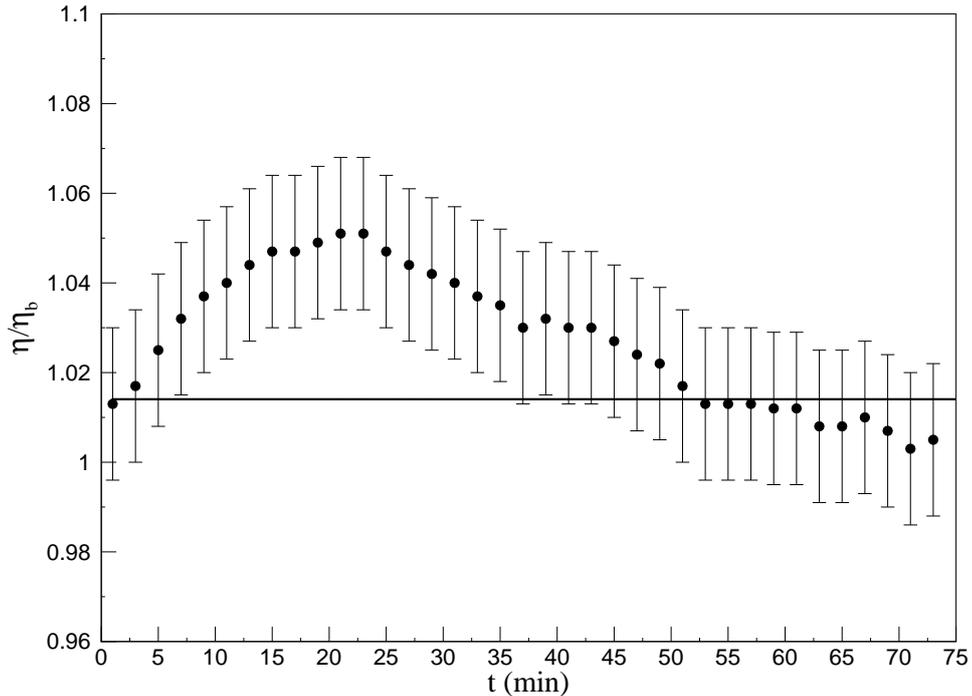


Figura 5.12: Viscosidade da SMR em função do tempo a uma taxa de cisalhamento constante de 19,8 1/s.

partir dos primeiros 10 minutos de experimento, como pode ser observado no gráfico da figura (5.12). A viscosidade aparente foi adimensionalizada pela viscosidade do óleo mineral a 27°C). A reta horizontal representa o valor médio da viscosidade para os primeiros 5 minutos.

Após o experimento a suspensão foi inspecionada, sendo possível verificar o motivo dessa aparente tixotropia: a polidispersividade da densidade dos microcompósitos magnéticos faz com que uma parte dessas partículas sedimentem e outra parte floculem devido à força resultante de empuxo, gerando assim, não mais uma suspensão homogênea, e sim uma mistura trifásica. A figura (5.14) traz a evolução da segregação das partículas ao longo de uma hora.

Apesar do indubitável fenômeno, notou-se, pela observação do zoom desses resultados de viscosidade com o tempo (figura 5.13) e pelo aspecto visual das suspensões (vide figura 5.15), que para os minutos iniciais do experimento, a condição de homogeneidade da suspensão é mantida. Sendo assim, foi possível determinar um critério para o limite superior de tempo igual a 5 minutos para o tempo de corrida dos experimentos futuros.

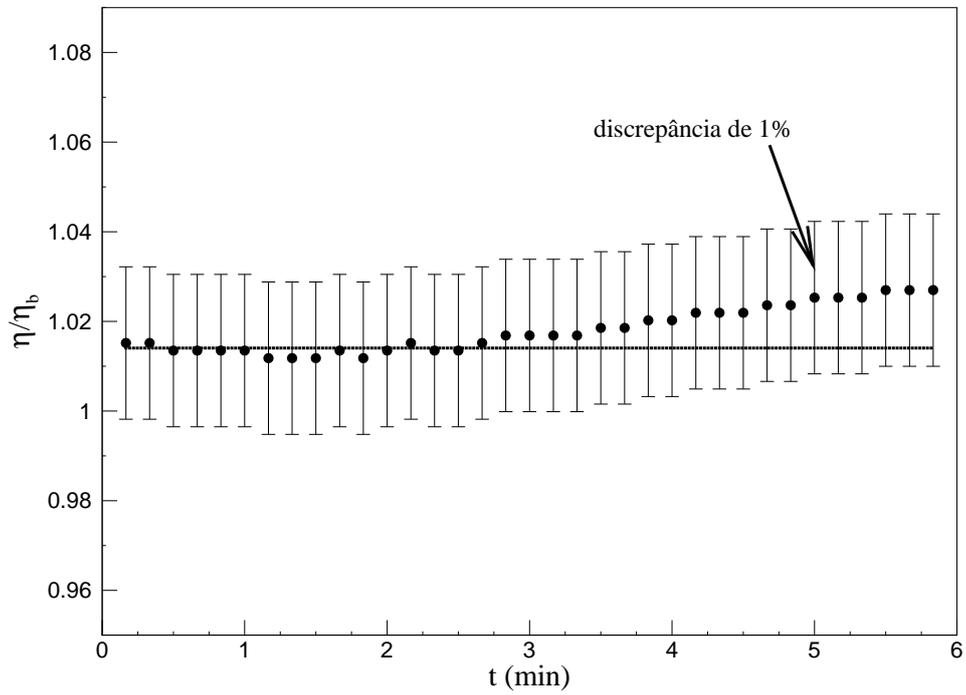


Figura 5.13: Evolução da viscosidade da SMR para os primeiros minutos de ensaio

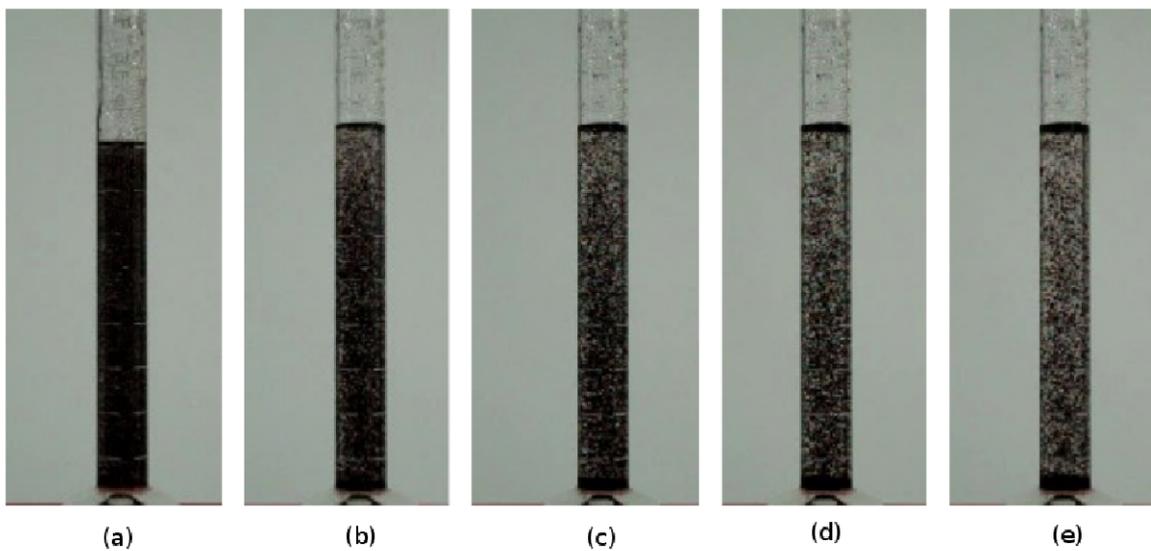


Figura 5.14: Estágio de segregação dos microcompósitos de uma suspensão magneto-reológica de $\phi = 2\%$. (a) poucos segundos após a homogeneização. (b) 15 min (c) 30 min (d) 45 min (e) 60 min

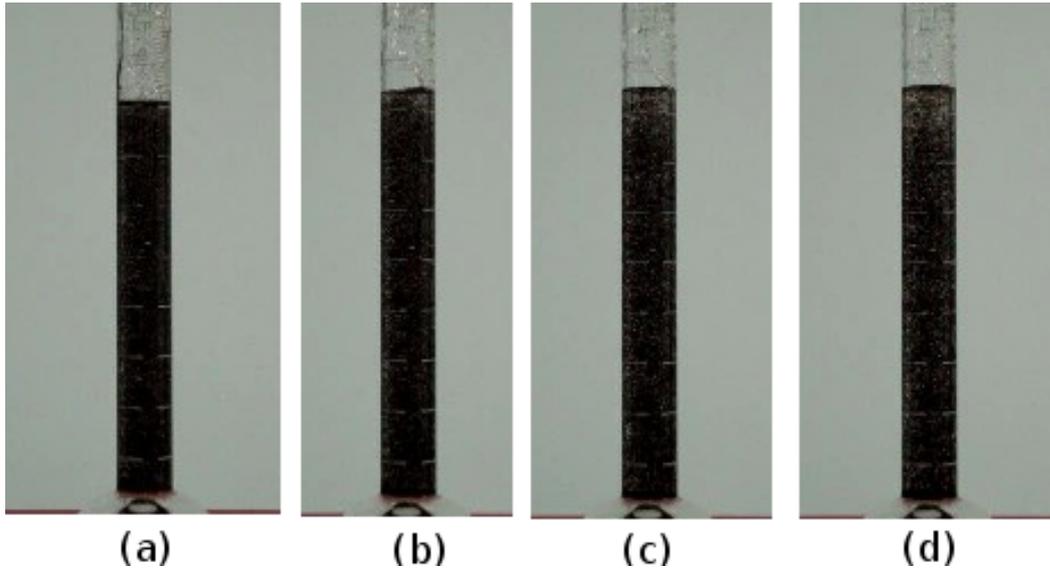


Figura 5.15: Evolução da segregação dos microcompósitos magnéticos após a homogeneização (a) instante 0; (b) 1 minuto; (c) 3 minutos; (d) 5 minutos

5.2.3 Dependência da viscosidade com a fração volumétrica

Pela figura (5.16) pode-se observar que a viscosidade da suspensão magneto-reológica apresentou um comportamento linear com a fração volumétrica de partículas para uma faixa bem maior do que no caso do PNH. Isso se justifica pela ausência de agregados irreversíveis nas amostras observadas.

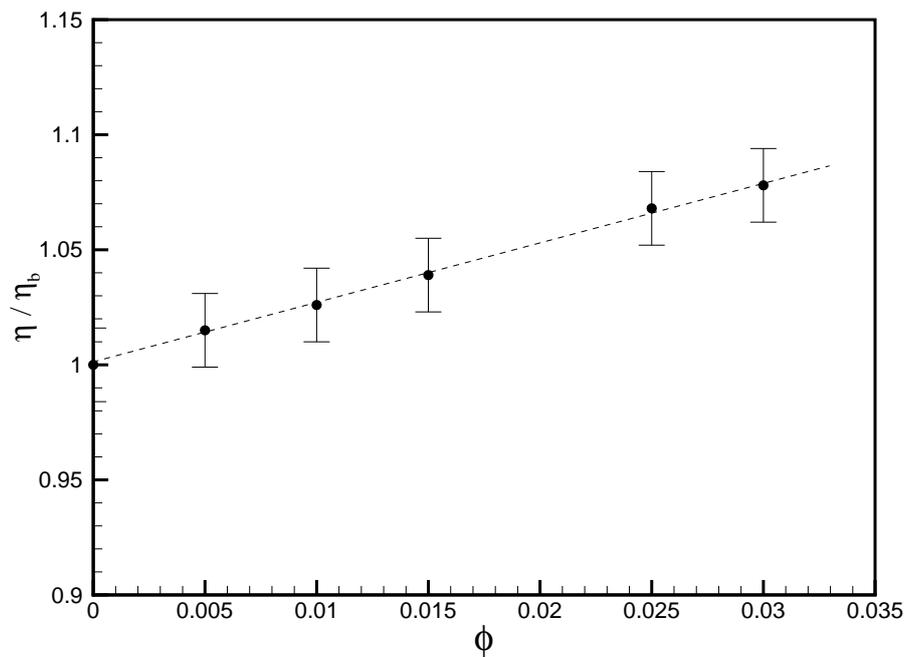


Figura 5.16: Dados de viscosidade da suspensão magneto-reológica, adimensionalizados pela viscosidade do fluido base, em função da fração volumétrica de microcompósitos.

Os dados experimentais permitiram determinar a constante C_1 (vide seção 5.1.4) a partir de uma simples regressão linear, obtendo-se o valor de $C_1 = 2,62$, bem próximo ao valor de 2,5; deduzido analiticamente por Einstein, 1906, para o caso de partículas perfeitamente esféricas. Além do erro experimental, essa diferença pode ser justificada pelo fato de os microcompósitos magnéticos não serem perfeitamente esféricos e não possuírem o mesmo diâmetro.

5.3 FERROFLUIDO APG

5.3.1 Viscosidade em função do campo magnético

A figura 5.17 mostra a dependência da viscosidade do APG, adimensionalizada pela sua viscosidade na ausência de campo ($\eta_0 = 2.620cP$), com o campo magnético aplicado, adimensionalizado pelo valor máximo atingido nos experimentos ($H_{max} = 172kA/m$). O módulo do campo induzido atingiu um valor máximo de $B_{max} = 1tesla$. As barras de erro foram obtidas a partir do desvio padrão dos experimentos realizados.

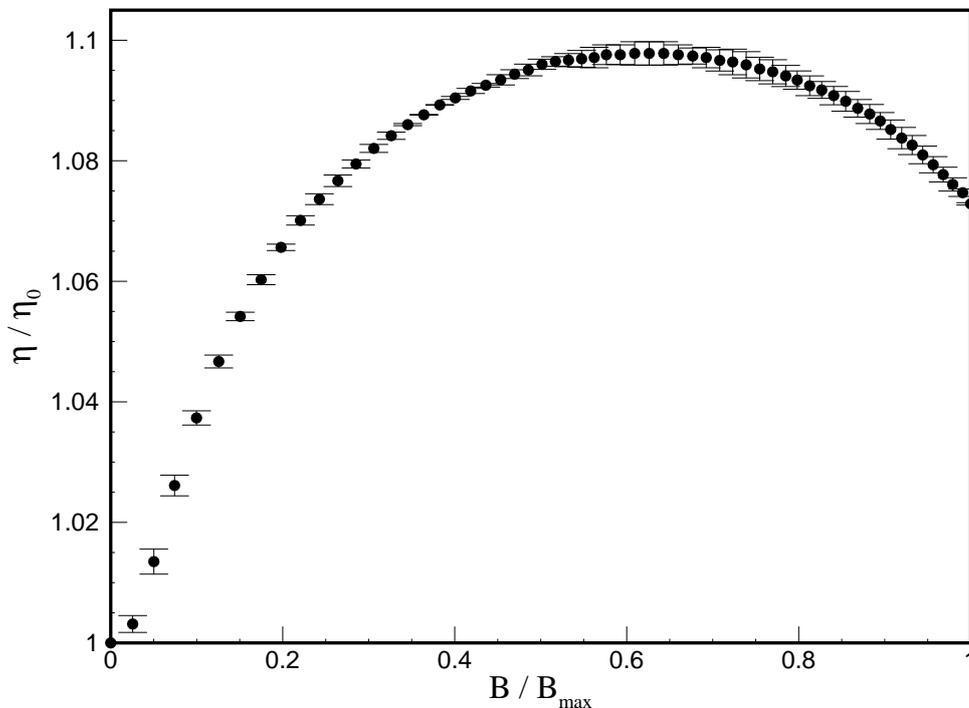


Figura 5.17: Ensaios preliminares da viscosidade em função do campo magnético aplicado ao ferrofluido APG

Como era de se esperar, em virtude da ortogonalidade entre os vetores de campo

magnético aplicado e o de vorticidade do escoamento, a viscosidade cresceu com o aumento de H , atingindo um aumento da ordem de 10%. Esse efeito, conhecido por magnetoviscosidade, está associado à magnetização do ferrofluido. Por serem de natureza superparamagnética, as nanopartículas que compõem o FF tendem a alinharem instantaneamente seus momentos de dipolo com a direção do campo aplicado e a se manterem orientadas nessa posição, em virtude do torque magnético (vide seção 3.1). Essa resistência ao torque das partículas magnéticas representa um gasto adicional de energia que é computado, em termos globais, no aumento da viscosidade do fluido.

No entanto, pode-se observar que a partir de determinada faixa de campo, a viscosidade apresenta um comportamento anômalo. Ao invés de se atingir um platô de saturação (condição de magnetização máxima do FF em que todas as partículas estariam alinhadas na direção de H), observa-se claramente o decaimento da viscosidade.

Por se tratar de um FF estável, a única causa para esse decaimento de viscosidade observado é associada, a princípio, a um possível aquecimento da amostra em virtude do efeito *Joule* oriundo da alta intensidade de corrente que passa na bobina do aparato magneto-reológico com vistas a produzir o campo magnético. O aquecimento da amostra trata-se de um efeito altamente indesejável nesses testes pois muda a magnetização do ferrofluido, que está diretamente associada com sua temperatura (vide Eq. 3.5), e altera a viscosidade do fluido-base (Eq. 2.9). Com intuito de se verificar qual a real influência desse aumento de temperatura nas medições, ensaios de viscosidade em função do tempo foram realizados para diferentes condições de corrente.

5.3.2 Viscosidade em função do tempo

A figura 5.18 mostra os resultados de viscosidade em função do tempo obtidos para três condições de corrente constante. A viscosidade foi adimensionalizada pelo seu valor inicial e o tempo, pelo tempo de corrida de cada experimento (10 minutos). As barras de erro foram omitidas por serem os erros experimentais desprezíveis para estes casos.

A influência do aumento da temperatura nas medições foi verificada: quanto maior a corrente, maior é a taxa de decaimento da viscosidade dos fluidos ensaiados, chegando até a um decréscimo superior a 10% para o caso de um experimento realizado sob corrente constante de $3A$ ao longo de 10 minutos. Vale notar ainda, que foi observado um incremento na temperatura marcada pelo termômetro digital do reômetro ao fi-

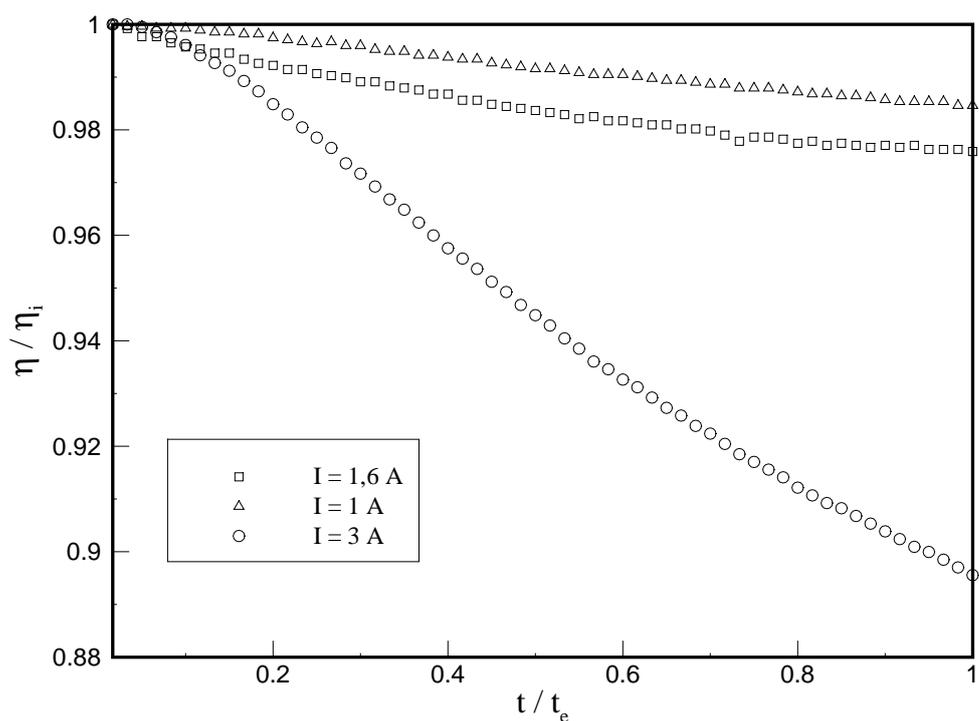


Figura 5.18: Ensaio de viscosidade do APG em função do tempo de cisalhamento para condições distintas de corrente elétrica na bobina do aparato magneto-reológico

nal desses experimentos. Como ambiente do Laboratório de Reologia é climatizado à temperatura constante, esse fato reforça a hipótese inicial do aquecimento gerado pela corrente.

5.4 FERROFLUIDOS FC1 E FCS1

Tendo em vista a limitação operacional do aparato magneto-reológico determinada a partir dos testes preliminares com o APG; antes de se iniciar os ensaios de viscosidade em função do campo e da taxa de cisalhamento para o FC1 e o FCS1, também foram realizados experimentos preliminares de viscosidade em função do tempo para eles. O objetivo foi determinar um tempo ótimo para os experimentos futuros de modo a minimizar os erros causados em função do aquecimento.

5.4.1 Viscosidade em função do tempo

A figura 5.19 mostra os resultados de viscosidade, adimensionalizada por seu valor inicial, em função do tempo, adimensionalizado pelo tempo de corrida do experimento

(10 minutos), para a condição crítica em que a corrente na bobina é de 3A.

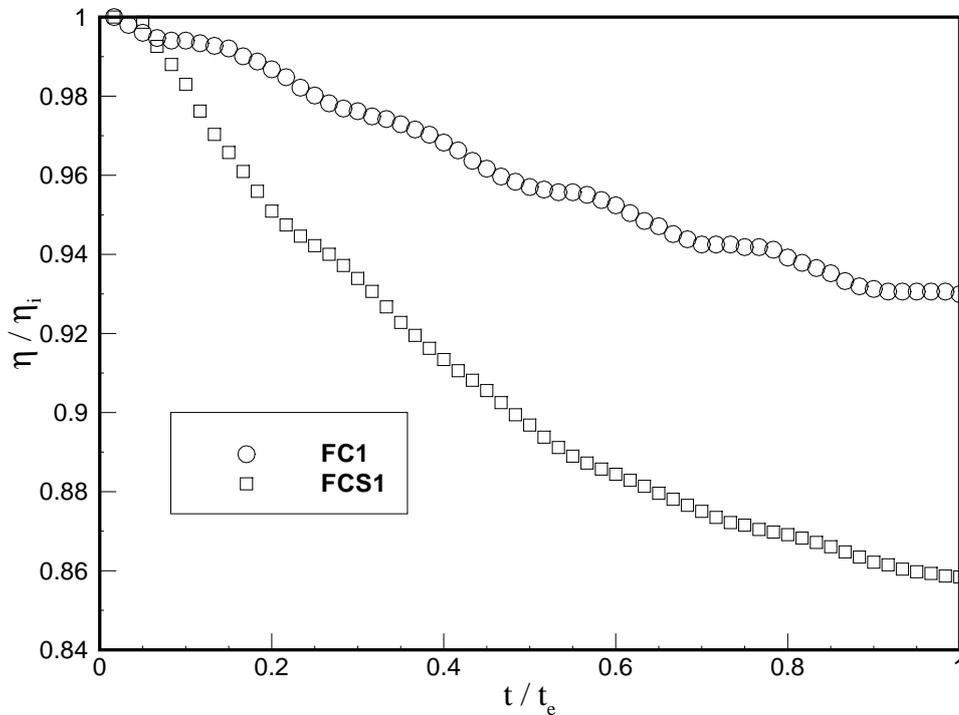


Figura 5.19: Análise do decaimento da viscosidade dos ferrofluidos FC1 e FCS1 com o tempo para uma corrente constante de 3A

Os dados mostram um decaimento significativo da viscosidade ao longo de 10 minutos para ambos os fluidos: 14% para o FCS1 e 7% para o FC1. Nota-se que o efeito do aquecimento é mais intenso no FCS1 já que o seu fluido-base (viscosidade em torno de 50cP) apresenta uma maior coesão molecular do que o fluido-base do FC1 (viscosidade na faixa de 13cP).

Observou-se, entretanto, que no primeiro minuto de experimento o decaimento de viscosidade é da ordem de 1% para ambos os fluidos. Essa baixa influência do aquecimento no primeiro minuto de teste levou a definir o tempo de corrida de 1 minuto para os testes subsequentes.

À primeira vista, o tempo de corrida de 1 minuto para os experimentos fez surgir a seguinte dúvida a respeito de sua validade: será que esse tempo já seria o suficiente para garantir o regime permanente do sistema (reômetro e escoamento) de forma a se obter medições acuradas? Para averiguar essa questão, foram realizados experimentos de viscosidade em função do tempo, para cada ferrofluido, na ausência de corrente

elétrica. Os resultados obtidos (adimensionalizados pela viscosidade inicial de cada FF e pelo tempo de corrida de 5 minutos) são mostrados na Fig. 5.20 e na Fig. 5.21. As retas tracejadas referem-se à média dos dados de viscosidade do último minuto de cada ensaio.

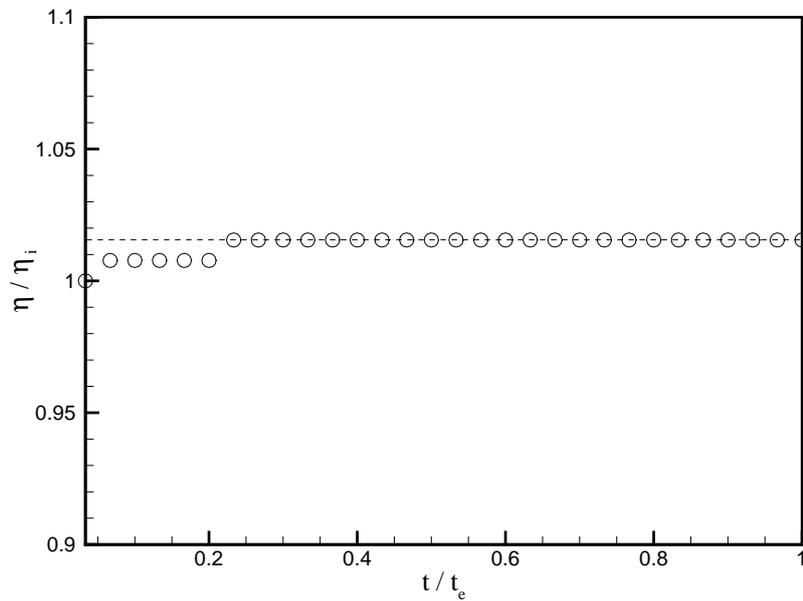


Figura 5.20: Ensaio de viscosidade em função do tempo de cisalhamento para o FC1, na ausência de corrente.

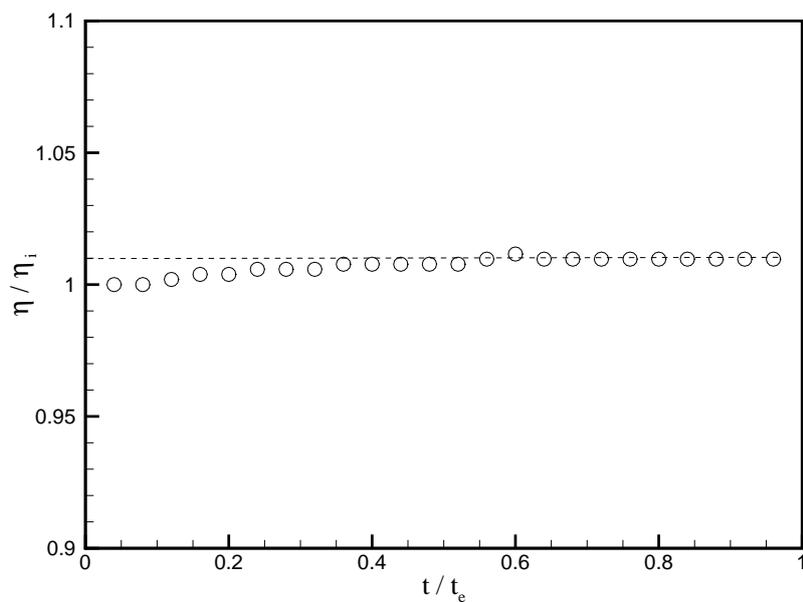


Figura 5.21: Ensaio de viscosidade em função do tempo de cisalhamento para o FCS1, na ausência de corrente.

Pode-se notar que, em ambos os casos, a variação entre a primeira tomada de dados

do equipamento e a média dos dados, registrados quando já decorridos 4 minutos de ensaio, é da ordem de 1%. Dessa forma, verificou-se ser o tempo de corrida de 1 minuto, definido previamente, suficiente para os experimentos posteriores.

5.4.2 Viscosidade em função do campo magnético

O efeito da magnetoviscosidade para os ferrofluidos FC1 e FCS1 pode ser verificado nas figuras 5.22 e 5.23. No eixo da ordenada foi traçado a porcentagem da variação incremental de viscosidade em função do campo H , adimensionalizado pelo valor máximo atingido no experimento: $H_{max} = 170kA/m$.

Como era de se esperar, observou-se um aumento significativo da viscosidade para ambos os casos. No entanto, ao se comparar o efeito magnetoviscoso entre os ferrofluidos, observou-se um comportamento inesperado. O FC1, que possui uma maior fração volumétrica de partículas magnéticas, apresentou uma menor variação percentual de sua viscosidade para a mesma faixa de campo (11,5% contra 14,8% do FCS1).

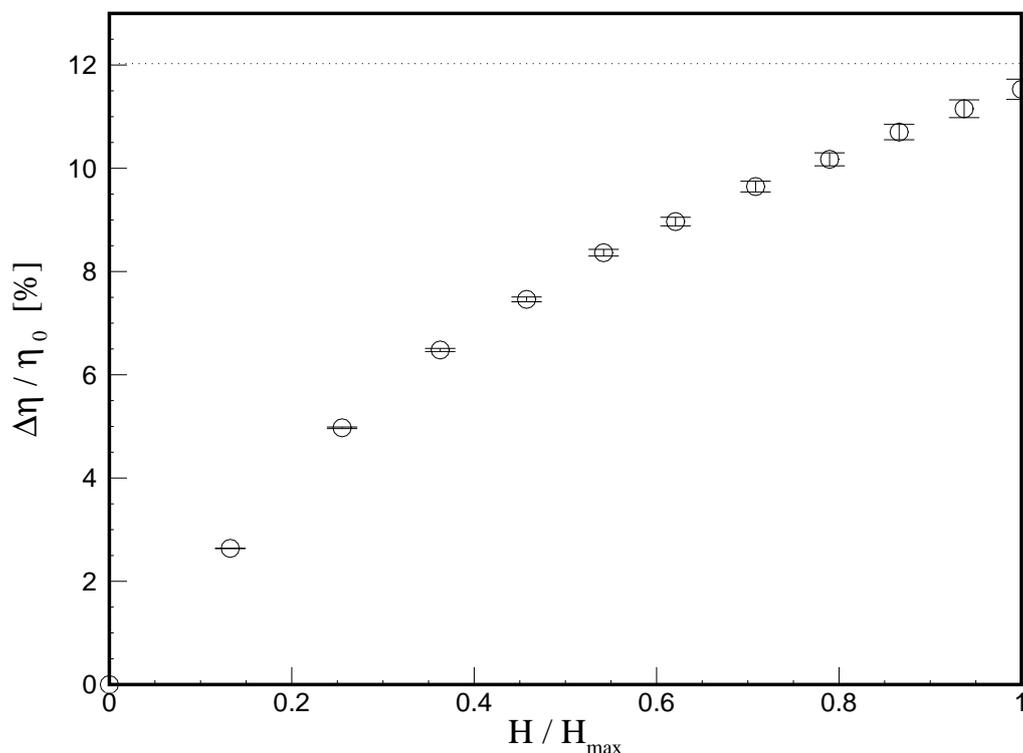


Figura 5.22: Ensaio de viscosidade em função do campo magnético para o ferrofluido FC1.

Esse resultado pode ser explicado à luz da teoria de transição de condensação de fase

segundo Yu Zubarev, 2004. O aumento da intensidade do campo, além de proporcinar o alinhamento dos dipolos, induz a segregação do ferrofluido em duas fases: uma formada pelo fluido-base e outra por aglomerados sólidos de nanopartículas. Dessa forma, o efeito da magnetoviscosidade é amenizado à medida em que tais agregados vão se concentrando na superfície da placa, deixando assim a porção de fluido-base mais livre para escoar entre a placa e o disco rotativo.

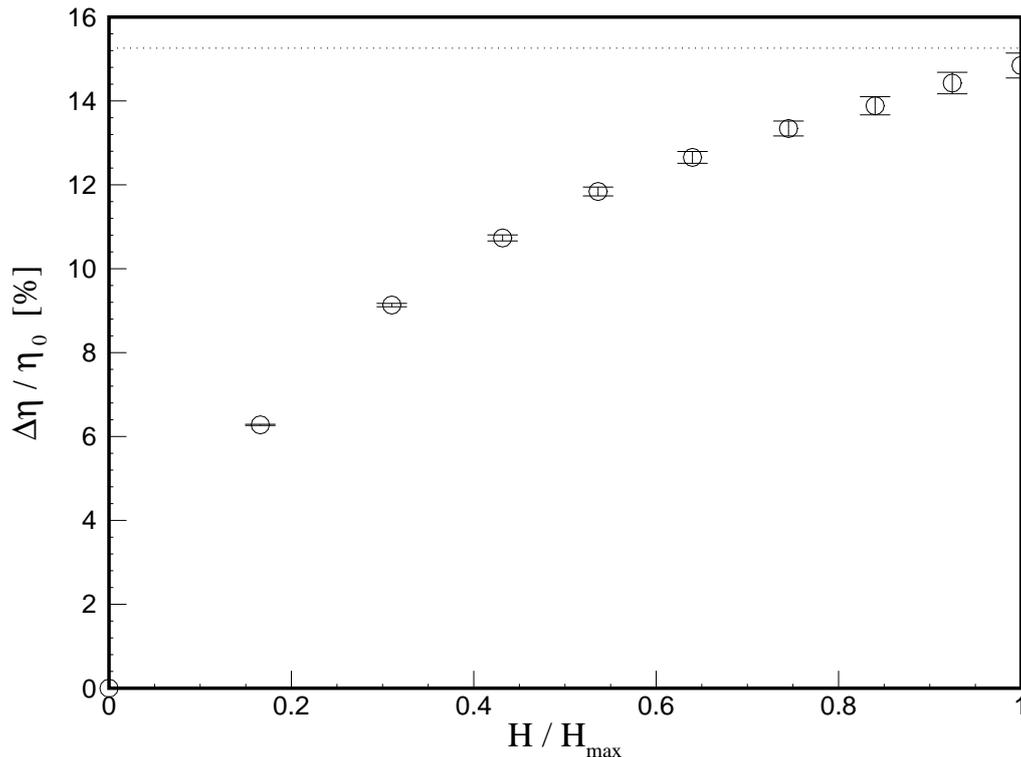


Figura 5.23: Ensaio de viscosidade em função do campo magnético para o ferrofluido FCS1.

Argui-se que o efeito da segregação de fases é mais pronunciado no FC1 já que as partículas magnéticas estão mais próximas umas das outras em virtude da maior fração volumétrica de nanopartículas neste fluido. Pela micrografia dos ferrofluidos FC1 e FCS1 (figura 5.24), realizada a partir de MET no Laboratório de Biologia Molecular da UnB, pode-se verificar que mesmo na ausência de campo magnético, há uma tendência mais pronunciada de formação de agregados no FC1. Já o FCS1 apresenta uma distribuição mais homogênea de partículas.

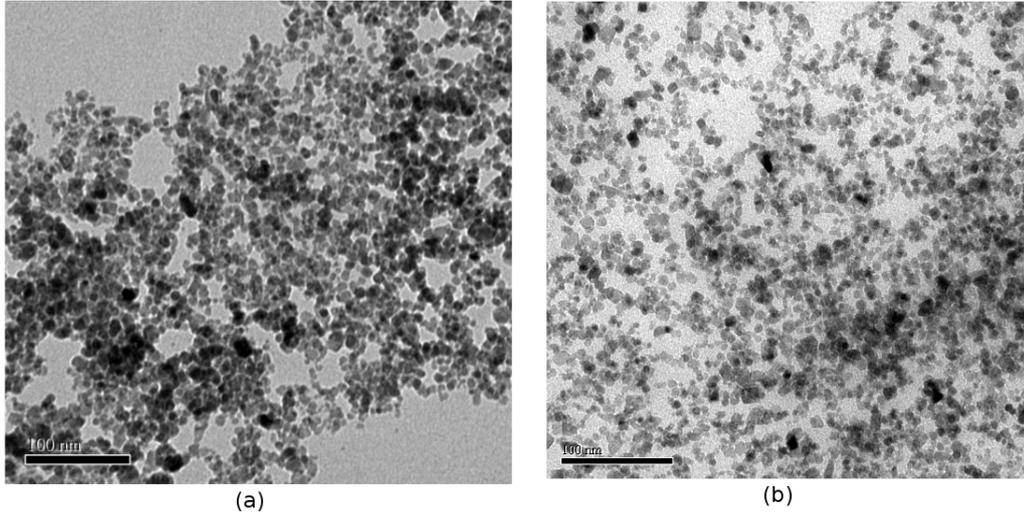


Figura 5.24: Micrografias realizadas via MET para os ferrofluidos FC1, em (a), e FCS1, em (b), na ausência de campo magnético.

5.4.3 Viscosidade em função da taxa de cisalhamento

Nas figuras 5.25 e 5.26 encontram-se os resultados de viscosidade, adimensionalizada pela viscosidade dos respectivos FFs quando $\dot{\gamma} = 50s^{-1}$, em função da taxa de cisalhamento, adimensionalizada pelo máximo valor atingido de $\dot{\gamma} = 1000s^{-1}$, sob a presença de campo magnético induzido constante $B = 0,94tesla$.

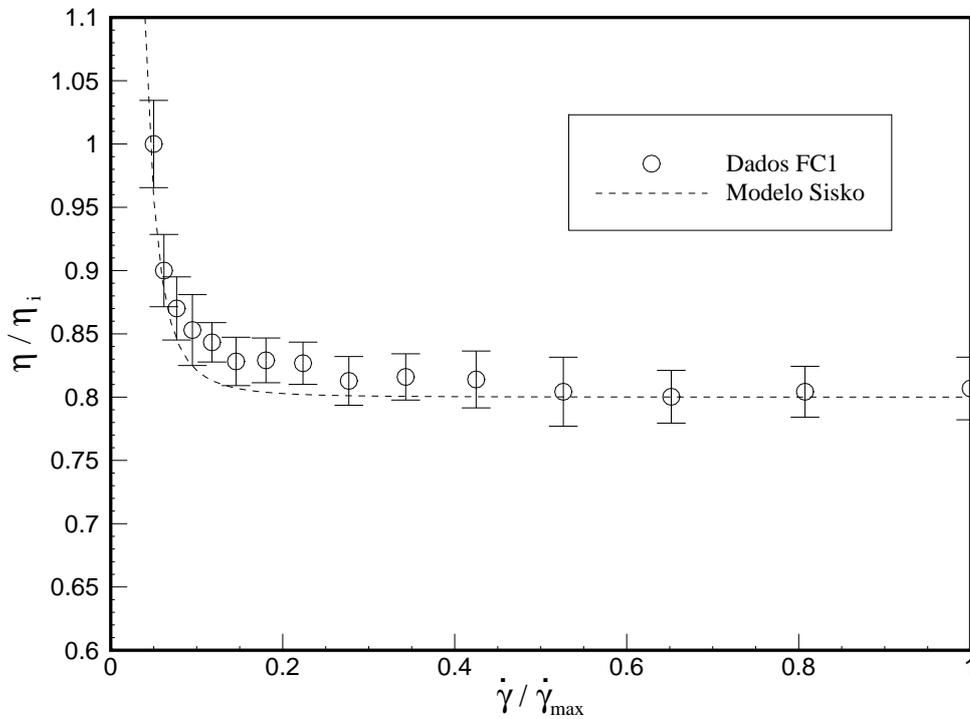


Figura 5.25: Dependência da viscosidade do FC1 com a taxa de cisalhamento na presença de campo magnético.

O comportamento não-newtoniano desses ferrofluidos na presença de campo é evidente na faixa de taxa de cisalhamento considerada. Observa-se um decaimento máximo de viscosidade perto de 20% para o FC1, e de quase 35% para o FCS1. As curvas de ajuste foram obtidas a partir do modelo Sisko e “power law” (seção 2.3). As barras de erro foram determinadas pelo desvio padrão dos 3 experimentos efetuados para cada FF.

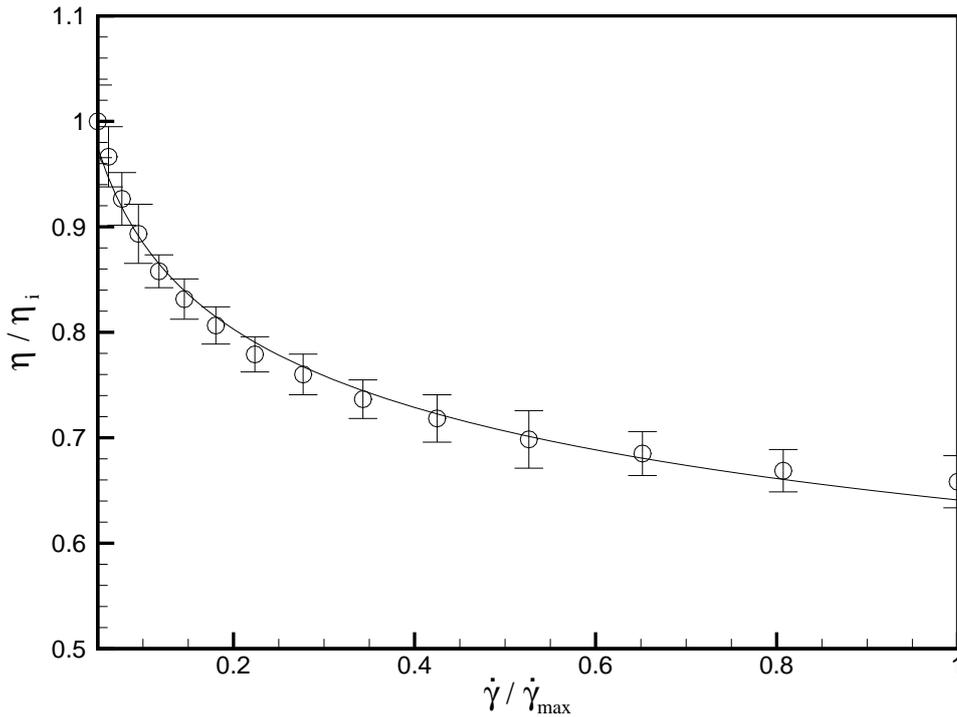


Figura 5.26: Dependência da viscosidade do FCS1 com a taxa de cisalhamento na presença de campo magnético.

A teoria de que ocorre a formação de aglomerados sólidos de partículas magnéticas quando o campo está presente é reforçada por meio desses resultados. Para baixas taxas de cisalhamento, as escalas de t^* e de α dos FFs na presença de campo são da mesma ordem. Dessa forma, os aglomerados são desfeitos pela tensão de cisalhamento à medida em que $\dot{\gamma}$ cresce. O efeito “bulk” desse fenômeno aparece no decréscimo da viscosidade (similarmente ao que foi observado previamente na caracterização do PNH). A partir do instante que o processo de deformação se torna mais intenso, a escala de t^* afasta-se da escala típica de α , o que resulta na diminuição da taxa de variação da viscosidade.

Com o intuito de verificar a estabilidade desses ferrofluidos, após a tomada de testes

de η em função de $\dot{\gamma}$ na presença de campo, as amostras foram desmagnetizadas via RheoPlus, e 3 novos ensaios de η em função de $\dot{\gamma}$ foram realizados para cada FF, agora na ausência de campo magnético. O objetivo desse procedimento é avaliar se houve a formação de agregados irreversíveis nos FFs com as aplicações do campo magnético anteriores, em resumo, se os FF são estáveis na presença de campo.

Os resultados obtidos encontram-se nas figuras 5.27 e 5.28. As retas tracejadas representam o valor médio da viscosidade referente às últimas 5 condições de $\dot{\gamma}$ do experimento. Observa-se para ambos os casos, que a máxima variação percentual da viscosidade é inferior ao erro máximo do experimento. Argui-se que esses resultados evidenciam a estabilidade desses FFs, em virtude do comportamento tipicamente newtoniano que apresentaram.

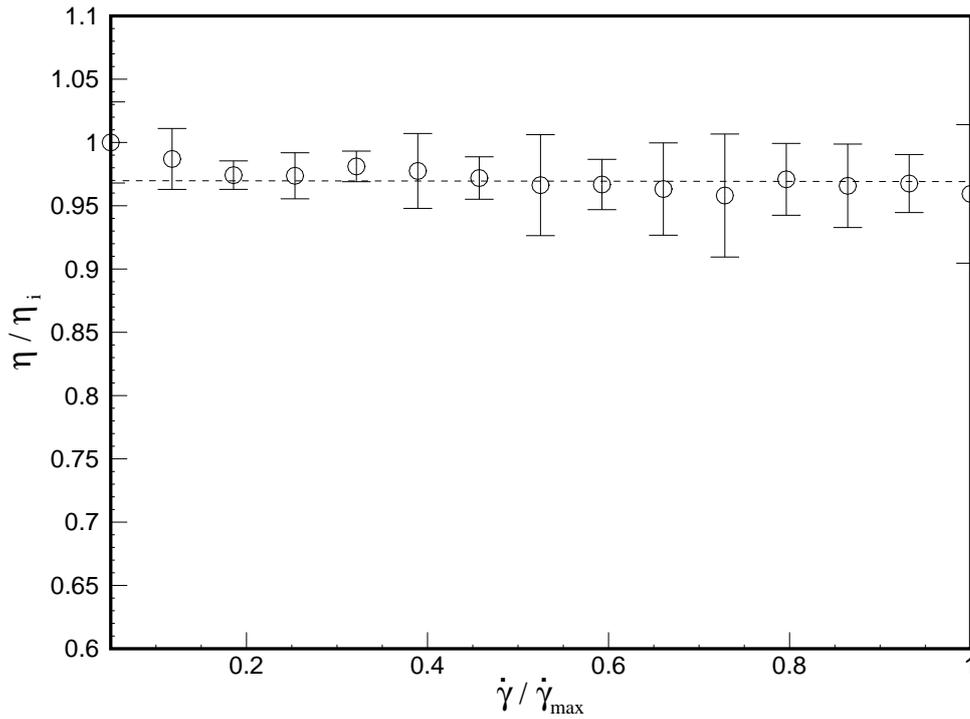


Figura 5.27: Dependência da viscosidade do FC1 com a taxa de cisalhamento na ausência de campo magnético, após a amostra ter sido submetida a altas intensidades de campo.

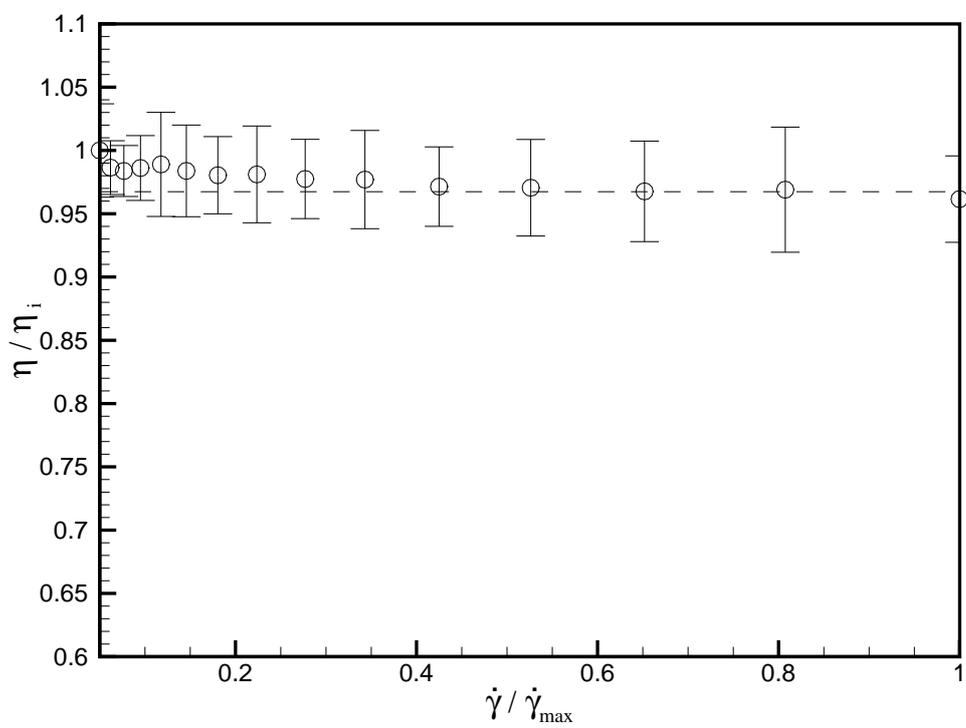


Figura 5.28: Dependência da viscosidade do FCS1 com a taxa de cisalhamento na ausência de campo magnético, após a amostra ter sido submetida a altas intensidades de campo.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

6.1 CONCLUSÕES

Este projeto foi de grande valor para a consolidação de uma formação mais sólida do aluno como engenheiro mecânico, em virtude da vasta interdisciplinaridade de tópicos técnico-científicos envolvidos. O trabalho de cunho experimental desenvolvido pelo aluno no Laboratório de Reologia do Grupo Vortex, além de ter lhe permitido familiarizar-se com o manuseio e calibração de instrumentos de tecnologia de ponta no campo da Reometria, permitiu colocar-lhe em contato direto com pesquisas científicas correntes na área de nanotecnologia.

A partir da metodologia de caracterização reológica proposta neste trabalho, foi possível avaliar a estabilidade de suspensões magnéticas tanto na ausência como na presença de campo magnético. Além disso, pôde-se propor uma teoria capaz de prever sobre a microestrutura de ferrofluidos (a partir de dados reológicos) quando há agregados irreversíveis na suspensão, sem a necessidade de se fazer uso de microscopia eletrônica.

Quanto a caracterização microestrutural da SMR, foi possível constatar a eficácia da metodologia baseada no MMA e determinar de forma satisfatória a função densidade de probabilidade que ajustasse bem os dados experimentais (Lognormal). A partir desse estudo de sua microestrutura, pôde-se levantar as causas para justificar a breve divergência dos resultados das medidas reológicas com a teoria de Einstein para suspensões estatisticamente homogêneas.

6.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Seguem como sugestões para trabalhos futuros:

- Realizar análises mais apuradas da influência da fração volumétrica de partículas magnéticas na reologia de FMs, por meio de Reometria, para diferentes condições de campo magnético aplicado;
- Fazer estudo aprofundado sobre tópicos concernentes à Ferrohidrodinâmica, tais como: modelos de magnetização de FMs, equações constitutivas e equações que governam o seu movimento na presença de campo magnético;
- Desenvolver códigos numéricos, a partir dos modelos da Ferrohidrodinâmica, para prever sobre o comportamento reológico de FMs;
- Validar os referidos códigos por meio de ensaios de Reometria.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Barnes H. A., Hutton J. F., Walters K., “An Introduction to Rheology”, 1. ed - Elsevier Science
- Bhat, M.V. and Patel, R.R., “Analysis of an exponential porous slider bearing lubricated with magnetic fluid”, *J. of Engg. and Technol., S.P. Uni.*, 6, 19-21, 1991.
- Brady J. E., Russell J. W., Holum J. R. (2000), *A Matéria e Suas Transformações*, 3. ed - LTC
- Einstein, A., 1906, “Eine neue Bestimmung der moleküldimensionen”, *Ann. Physik* 19, 289-306
- Couto, H. L. G., Cunha, F. R., Marcelino, N. B., 2007. “A Study on Magnetic Convection in a Narrow Rectangular Cavity”. *Magnetohyd.*, v.43 (2007), p.11-18.
- Cunha, F. R., 2008, “Notas de aula do curso de Mecânica dos Fluidos 2”, Universidade de Brasília, Departamento de Engenharia Mecânica.
- Cunha, F. R., 2010, “Notas de aula do curso de Dinâmica dos Fluidos Não Newtonianos”, Universidade de Brasília, Departamento de Engenharia Mecânica.
- Cunha, F. R., Sobral, Y. D. “Characterization of the Physical Parameters in a Process of Magnetic Separation and Pressure Driven Flows of Magnetic Fluid in a Cylindrical Tube”. *Physica A*, 343,36, 2004.
- Cross, M. M., 1965, “Rheology of non-newtonian fluids: a new flow equation for pseudoplastic systems”, *J. Colloid Sci.*, 20, 417-437.
- Guedes, M.A. H., (2004), “Proposal of a magnetohyperthermia system: preliminary biological tests”, *J. Magn. Mater.*, v.272-276, 2406.
- Halliday, D., Resnick, R., (1980), “Física 3”, Livros Técnicos e Científicos 3. ed.
- Lacava, Z. G. M., (1999), “Toxic effects of ionic fluids in mice”, *J. Magn. Mater.*, v.194, 90.
- Lacava, Z. G. M., Morais P. C. (2004), “PARCERIAS ESTRATÉGICAS”, n. 18.
- Landal, M. T., Mollo-Christensen E., 1992, “Turbulence and Random Process in Fluid Mechanics”, Cambridge University Press.

- Marcelino, N. B., 2008, “Microestrutura e Reologia de Fluidos Complexos”. Relatório Parcial de Mestrado em Ciências Mecânicas, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 72p.
- Markovitz, H., “The emergence of rheology”, *Physics Today* 21, 23-30.
- Morais, P. C., et al (2010). Comunicação Privada, Laboratório de Caracterização de fluidos magnéticos. Instituto de Física - UnB
- Munson, Bruce R., Young, Donald F., Okiishi, Theodore H., “Fundamentos da Mecânica dos Fluidos”. Tradução da quarta edição americana: Euryale de Jesus Zerbini. - São Paulo: Edgard Blucher, 1. ed, 2004
- Pao, Richard H. F., 1967, “Fluid Dynamics”, 1. ed
- Rabelo et al, E. C.D., “Preparation on Magnetic Nanoparticles in Mesoporous Copolymer template”, *Nano let.* (2001) 105.
- Reino, L. A. T., et al (2011). Comunicação Privada, Laboratório de Química dos Materiais. Instituto de Química - UFG
- Rosensweig, R. E., “*Ferrohydrodynamics*”, (New York, Dover 1985)
- Sisko, A. W., 1958, “The flow of lubricating greases”, *Ind. Eng. Chem.* 50, 1789-1792.
- Tartaj, P. et al (2003), “Preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine”, *J.Phys. D: Appl. Phys.*, v. 36, R182
- Tipler, Paul A., “Física, Volume 2”. Traduzido por Horacio Macedo (livre docente da UFRJ). Guanabara Dois, 1978.
- Torquato, S., “*Random Heterogeneous Materials: Microstructure and Macroscopic Properties*”, (Springer 2002)
- Yu Zubarev, A., Yu Iskakova, L., *Physica A* 335 (2004) 325 - 338.