

Projeto de Graduação 2

**Simulação numérica de suspensões  
de esferas rígidas em cisalhamento**

Murilo Angelini Vidigal de Oliveira

Brasília, dezembro de 2013

**Universidade de Brasília**  
Faculdade de Tecnologia  
Departamento de Engenharia Mecânica

Universidade de Brasília  
Faculdade de Tecnologia  
Departamento de Engenharia Mecânica

Projeto de Graduação 2

## Simulação numérica de suspensões de esferas rígidas em cisalhamento

Murilo Angelini Vidigal de Oliveira

*Relatório submetido ao Departamento de Engenharia  
Mecânica como requisito parcial para obtenção  
do grau de Engenheiro Mecânico*

Banca examinadora

Prof. Gustavo Coelho Abade, ENM/UnB

*Orientador*

---

Prof. José Luiz Rodrigues, ENM/UnB

*Examinador*

---

Prof. Rafael Gabler Gontijo, ENM/UnB

*Examinador*

---

## Palavras-chave

Mecânica dos fluidos, Mecânica estatística, Dinâmica de esferas rígidas, Suspensão coloidal, Cisalhamento, Shear-Thinning, Fluidos não-Newtonianos, Fronteiras periódicas.

## Resumo

Este trabalho apresenta um estudo de simulação computacional de reologia de suspensões coloidais. A suspensão é modelada como um sistema de esferas rígidas imersos em um fluido Newtoniano. Toda a simulação acontece na escala mesoscópica, onde as partículas suspensas sofrem movimento Browniano difusivo induzido pela flutuação térmica no fluido envolvente, e a menos das simulações de equilíbrio, são buscadas propriedades da escala macroscópica.

São apresentadas simulações em três diferentes contextos: suspensão em equilíbrio, suspensão sob cisalhamento simples e sob cisalhamento oscilatório e diferentes propriedades reológicas são objeto de estudo em cada um deles.

Na primeira situação, é discutido separadamente o movimento Browniano, de forma a se alcançar um algoritmo para a simulação da evolução temporal da configuração das partículas, baseada nos artigos de Ermak e McCammon [1], e uma medida da difusividade deste sistema, tanto de uma partícula isolada quanto do conjunto de partículas que interagem entre si.

Para a suspensão sob cisalhamento, é levado em conta que quaisquer interações hidrodinâmicas fluidas (que relacionam o movimento das partículas em suspensão) são negligenciadas. Assim, esta pode ser considerada como equivalente a um meio contínuo na escala de comprimento macroscópica com uma viscosidade efetiva relacionando a tensão média à taxa de cisalhamento média. Dado que a presença das partículas aumenta a taxa de dissipação de energia, a viscosidade efetiva difere da viscosidade do fluido de suspensão puro. Além disto, as chamadas diferenças de tensões normais são calculadas e é mostrada a sua natureza não-Newtoniana. Conhecer esta viscosidade efetiva de suspensões e a caracterização do seu comportamento não-Newtoniano é de grande importância para uma gama de aplicações. Neste contexto, condições periódicas são aplicados com a utilização da construção de Lees-Edwards para minimizar os efeitos nas fronteiras das células de trabalho.

A partir das simulações dinâmicas, a microestrutura de não-equilíbrio da suspensão no estado estacionário é caracterizada em termos da chamada função de distribuição radial. Uma vez que a função de distribuição radial é calculada, a viscosidade efetiva é avaliada por expressões derivadas da mecânica estatística. A anisotropia observada da função de distribuição radial proporciona uma explicação microestrutural para a ocorrência de comportamentos não-Newtonianos, como as variações na viscosidade efetiva e os valores não-nulos para as diferenças das tensões normais de suspensões coloidais.

Num terceiro momento, é calculada a mesma viscosidade efetiva da suspensão, mas desta vez para uma suspensão sob cisalhamento oscilatório de baixa amplitude. Para esta simulação, são avaliadas as micro-deformações da estrutura de equilíbrio na forma de correlações temporais das configurações espaciais como potenciais de deformação para oscilações com variadas frequências. Isto permite a obtenção de uma relação entre viscosidade efetiva da suspensão em função da frequência de oscilação, e os resultados para esta viscosidade efetiva são mostrados.

## Abstract

This work presents a computer simulation study of the rheology of colloidal suspensions. The suspension is modeled as a hard spheres system immersed in a Newtonian fluid. All the simulations occurs in a mesoscopic scale, where the suspended particles are subjected to a diffusive Brownian movement induced by the thermal fluctuation of the involent fluid, and unless the equilibrium simulations, properties for an macroscopic scale are seeked.

Three different contexts simulations are presented: suspensions in equilibrium, suspensions under simple shear and under low amplitude oscillatory shear, and different rheological proprieties are seeked for each one of them.

In the first situation, the Brownian movement is discussed separately in a way of reaching an algorithm for the particles configuration time evolutions simulation, based in Ermak and McCammons article [1], and a diffusivity measurement of this system, either for an isolated particle as for the whole system full of interacting particles.

As for the suspension under shear, in our account, fluid mediated hydrodynamic interactions (that couple the dynamics of the suspended particles) are neglected. So, it can be considered as an equivalent for an continuous media in the macroscopic lenght scale with an effective viscosity relating the bulk stress with the average rate of strain. Since the presence of the particles increases the energy dissipation rate, the effective viscosity differs from viscosity of the pure suspending fluid. Besides, the so called normal stress diffences are called and the system non-Newtonian nature is showed. Knowledge of the effective viscosity of suspensions and the characterization of its non-Newtonian behavior is of importance in a host of applications. In such a context, periodic boundary conditions are applied with the use of the Lees-Edwards construction to minimize the effects of the finite simulation cell.

From dynamical simulations, the non-equilibrium microstructure of the suspension in the steady-state was characterized in terms of the so-called radial distribution function. Once the radial distribution function has been computed, the effective viscosity was evaluated by statistical mechanical expressions. The observed anisotropy of the radial distribution function provides a microstructural explanation for the ocurrence of non-Newtonian (shear thinning) behavior of colloidal suspensions.

In a third moment, the same suspensions effective viscosity is calculated, but now for a suspension subjected to an low amplitude oscillatory shear. In this simulations, the equilibrium structure microdeformations are evaluated as taken into account the time correlations for the space configurations as strain potenciales for differents frequencies oscillations. This allows to obtain a relation between the suspension effective viscosity as a function of the oscillation frequency, and the results for this effective viscosity are showed.

## Agradecimentos

Tenho orgulho em dizer que tenho fé em Deus, algo que aprendi com o exemplo de meus pais e pela oportunidade de crescer em um ambiente católico e alegre. Aprendi, e hoje acredito nisso, que devemos agradecer o Criador por tantas graças nas nossas vidas, fruto das obras Dele, e sou particularmente grato por conseguir reconhecer isso diariamente.

É inviável não agradecer primeiramente ao professor orientador Gustavo Coelho Abade, quem eu tive o prazer de conhecer no primeiro semestre de 2011, quando me lecionou duas diferentes matérias no mesmo semestre. Ali meu contato com a mecânica dos fluidos foi aprofundado e muito bondosamente ele aceitou me orientar no meu primeiro projeto de iniciação científica, que deu origem a este trabalho. Sempre com muita paciência, bondade e disponibilidade, ele me orientou por estes quase três anos de trabalho, que hoje finaliza meu curso superior.

Dedico este trabalho e todo o meu curso aos meus pais Auro e Mildes, que nestes 21 anos de formação me proveram sempre com o melhor possível. Sei que todo o conhecimento e capacidade que tenho são frutos do esforço deles desde o início da minha alfabetização. Obrigado por sempre investirem tanto em mim.

Agradeço especialmente ao meu irmão Matheus e à minha irmã Mayla, que são, além de exemplos de profissionais para mim, exemplos de pais de família, juntamente com seus respectivos esposa e esposo, Clara e Fernando. Agradeço por toda amizade e companheirismo que os quatro sempre tiveram para comigo, e por hoje, mesmo com cada um vivendo sua vida de uma maneira tão diferente e nova, continuam sempre presentes, me apoiando, incentivando e ajudando a construir um futuro, tanto como profissional quanto como pessoa.

Obrigado ao grupo Vortex, que nestes anos de estudos sempre me proveu um ambiente agradável e toda a infra-estrutura necessária. Também aos colegas de laboratório Nuno e Adriano, companhias sempre agradáveis.

Um agradecimento especial aos meus colegas que se tornaram amigos e compartilharam estes anos de convívio na universidade comigo: Lucas, Renatha, Bruno, Tiago, Ernane, Vichthor, Rodrigo, Ivan, Geraldo, dentre outros. Cada um de vocês sabe a contribuição que me deu ao longo do curso, e por isso, obrigado.

Obrigado também a tantos outros amigos que sempre estiveram comigo nos momentos de descanso e diversão: Vinicius, Emmanuel, Miguel, Clara, Juliana e tantos outros do Movimento Escalada. Um agradecimento especial ao padre Adailton, que sempre tem um bom ouvido e palavras prontas para me voltar à paz.

Finalmente, um agradecimento muito mais que especial à minha namorada Fernanda. Ela começou a compartilhar meu caminho universitário no fim do quarto semestre, e desde então se tornou uma companheira indispensável para vencer os diferentes desafios que a vida me coloca. Obrigado pela paciência com meus cansaço, minhas ausências e meus desânimos. Obrigado por sempre me injetar uma boa dose de alegria, bom senso e amor.

"E ainda que tivesse o dom de profecia, e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência, e ainda que tivesse toda a fé, de maneira tal que transportasse os montes, e não tivesse amor, nada seria."

1 Coríntios 13:2

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	Fundamentação do trabalho . . . . .	1
1.2	Apresentação do trabalho . . . . .	2
1.3	Modelo teórico de uma suspensão . . . . .	2
1.4	Contextualização dos objetivos . . . . .	2
1.5	Cisalhamento simples . . . . .	4
1.6	Cisalhamento oscilatório . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Movimento Browniano</b>	<b>7</b>
2.1	Difusividade de uma partícula isolada . . . . .	9
2.2	Difusividade em um sistema de partículas . . . . .	9
2.3	Função de distribuição radial isotrópica . . . . .	12
<b>3</b>	<b>Suspensões Brownianas em cisalhamento simples</b>	<b>17</b>
3.1	Condições de contorno em fronteiras periódicas móveis . . . . .	18
3.2	Tensor de tensões do sistema . . . . .	19
3.3	Função de correlação . . . . .	23
3.4	Diferenças de tensões normais . . . . .	28
<b>4</b>	<b>Viscoelasticidade linear</b>	<b>32</b>
4.1	Função de correlação de tensões . . . . .	32
4.2	Resultados . . . . .	33
<b>5</b>	<b>Conclusão</b>	<b>36</b>
<b>A</b>	<b>Dinâmica de esferas rígidas</b>	<b>40</b>
A.1	Definição . . . . .	40
A.2	Validação . . . . .	43
<b>B</b>	<b>Viscosidade</b>	<b>45</b>

# Lista de Figuras

1.1	Sistema interpretado como fluido de viscosidade correspondente. . . . .	2
1.2	Tendência de distorção de uma partícula pelo cisalhamento. . . . .	3
1.3	Relação entre deformação e resposta em diferentes domínios. . . . .	5
2.1	Difusão de uma partícula em movimento Browniano. . . . .	10
2.2	Difusão de sistemas de 256 partículas em suspensão a diferentes concentrações.	11
2.3	Relação entre a difusão de uma esfera ( $D_0t$ ) e a difusão de um sistema de partículas ( $W(t)$ ) para diferentes concentrações. . . . .	11
2.4	Perturbação da função de correlação de que uma terceira esfera limite os possíveis valores de $ \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 $ . . . . .	13
2.5	Função de distribuição isotrópica para um sistema com fração volumétrica de $\phi = 5\%$ . . . . .	14
2.6	Função de distribuição isotrópica para um sistema com fração volumétrica de $\phi = 15\%$ . . . . .	14
2.7	Função de distribuição isotrópica para um sistema com fração volumétrica de $\phi = 25\%$ . . . . .	15
2.8	Função de distribuição isotrópica para um sistema com fração volumétrica de $\phi = 35\%$ . . . . .	15
2.9	Função de distribuição isotrópica para um sistema com fração volumétrica de $\phi = 45\%$ . . . . .	16
3.1	Fronteiras periódicas de sistemas em equilíbrio (esquerda) e sob cisalhamento simples (direita). . . . .	18
3.2	Configuração da suspensão em equilíbrio (a) e quando o cisalhamento é aplicado (b). . . . .	19
3.3	Função de distribuição radial anisotrópica para $Pe = 1$ . . . . .	25
3.4	Função de distribuição radial anisotrópica para $Pe = 10$ . . . . .	26
3.5	Função de distribuição radial anisotrópica para $Pe = 50$ . . . . .	26
3.6	Diferença de tensões normais $N_1 = \Sigma_{xx} - \Sigma_{yy}$ em função de $\mathbf{r}$ para um sistema com $\phi = 45\%$ e $Pe = 10$ . . . . .	29
3.7	Diferença de tensões normais $N_1 = \Sigma_{xx} - \Sigma_{yy}$ em função de $\mathbf{r}$ para um sistema com $\phi = 45\%$ e $Pe = 50$ . . . . .	30

3.8	Diferença de tensões normais $N_2 = \Sigma_y - \Sigma_{zz}$ em função de $\mathbf{r}$ para um sistema com $\phi = 45\%$ e $Pe) = 10$ . . . . .	30
3.9	Diferença de tensões normais $N_2 = \Sigma_y - \Sigma_{zz}$ em função de $\mathbf{r}$ para um sistema com $\phi = 45\%$ e $Pe) = 50$ . . . . .	31
4.1	Correlação temporal da função de relaxação das tensões da suspensão. . . . .	34
4.2	Correlação temporal da função de relaxação das tensões da suspensão com as diferenças entre as curvas em evidência. Notar os intervalos mostrados nos eixos da figura. . . . .	34
4.3	Resposta viscoelástica para diferentes frequências de excitação. As curvas são os valores da resposta em função das funções de correlação interpoladas por $\exp[-(t/\tau)^\beta]$ e os pontos são os valores da resposta em função das funções de correlação numéricas. . . . .	35
A.1	Esquemático do funcionamento da dinâmica de esferas rígidas. . . . .	40
A.2	Histogramas de velocidades adimensionais (a) de entrada e (b) de saída. . . . .	43
A.3	Histogramas de velocidades adimensionais (a) de entrada e (b) de saída. . . . .	44
A.4	Histogramas de velocidades adimensionais (a) de entrada e (b) de saída. . . . .	44
A.5	Histogramas de velocidades adimensionais (a) de entrada e (b) de saída. . . . .	44



# Lista de Tabelas

3.1	Extrapolação dos valores de $g_1(\sigma^+)$ para diferentes valores de Pe e viscosidade efetiva do sistema correspondente. . . . .	27
-----	--	----

# Lista de Símbolos

## Símbolos Latinos

$D_0$	coeficiente de difusão de Stokes-Einstein
$D_S^L$	coeficiente de auto-difusão
$E$	tensor taxa de deformação média
$\mathbf{f}^{\text{ext}}$	densidade de força devido a um campo externo
$\mathbf{F}(t)$	força estocástica atuante em uma partícula
$g(\mathbf{r})$	função de distribuição radial
$k_B$	constante de Boltzmann
$L$	comprimento de aresta do volume imaginário de fronteiras periódicas
$m$	massa de uma partícula
$n$	densidade de partículas $N/V$
$\mathbf{n}$	vetor de componentes estocásticas com média zero e variância unitária
$N$	quantidade de partículas no sistema
$N_1$ e $N_2$	diferenças de tensões normais
$p$	pressão mecânica
$Pe$	número de Peclet
$P_i(\mathbf{r}_j)$	probabilidade da partícula $i$ estar localizada na posição $\mathbf{r}_j$
$\mathbf{P}$	quantidade de movimento total do sistema
$r_m$	raio médio das cascas esféricas
$\mathbf{R}_i$	vetor posição das partículas
$t$	tempo
$\mathbf{T}$	forças de superfície
$\mathbf{U}$	vetor de velocidades
$u_\infty$	velocidade de um escoamento não perturbado
$V$	volume do sistema estudado
$\mathbf{W}(t)$	coeficiente difusional - Deslocamento médio quadrático
$\mathbf{X}$	objeto que agrupa os vetores $\mathbf{R}$
$x, y, z$	coordenadas referência do volume de controle
$\mathbf{Y}$	objeto que agrupa os vetores $\mathbf{U}$

## Símbolos Gregos

$\beta$	coeficiente de atrito
$\Delta$	variação na grandeza adjacente ao símbolo
$\delta(x - x_0)$	função delta de Dirac aplicada no ponto $x_0$
$\epsilon$	meia espessura das cascas esféricas
$\eta_0$	viscosidade de um fluido simples
$\eta_\infty$	viscosidade da suspensão não perturbada
$\dot{\gamma}$	taxa de cisalhamento aplicada ao sistema
$\nabla$	operador gradiente
$\Omega$	volume de uma casca esférica
$\phi$	fração volumétrica ocupada pelas $N$ partículas
$\Phi$	potencial de esferas rígidas
$\Delta\Psi(t)$	função de relaxação das tensões
$\rho$	massa específica de uma partícula
$\sigma$	diâmetro de uma partícula
$\sum'_{i,j}$	somatório sobre as quantidades $i$ e $j$ desde que $i \neq j$
$\Sigma$	tensor de tensões médio
$\tau_\sigma$	escala de tempo de relaxação estrutural
$\tau$	parte desviadora do tensor de tensões médio
$\tau_u$	escala de tempo do termo de inércia
$\tau_{xy}$	tensão de cisalhamento
$\Theta$	função Heaviside
$\omega$	frequência

## Símbolos diversos

$\langle \rangle$	média sobre determinada quantidade
$\dot{\alpha}$	derivada temporal sobre uma variável $\alpha$
$\hat{e}_x, \hat{e}_y, \hat{e}_z$	vetores base canônica
$\text{Im}\{\dots\}$	parte real de um número complexo
$\mathcal{O}(\dots)$	ordem do erro de uma expansão em séries
$\text{Re}\{\dots\}$	parte real de um número complexo
$\zeta_{ab}$	componente $ab$ sobre o tensor $\zeta$

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Fundamentação do trabalho

Neste trabalho é apresentado um estudo de simulações computacionais sobre suspensões coloidais em diferentes regimes. Suspensões coloidais são sistemas de partículas mesoscópicas imersas em um fluido viscoso que, no presente estudo, estão sujeitas a dinâmica Browniana devido às flutuações térmicas do solvente. A escala mesoscópica se refere a uma escala muito grande para a escala microscópica molecular, onde o meio contínuo é evidenciado, porém o sistema ainda não é visto como algo macroscópico ao qual estamos habituados.

Os diferentes regimes simulados compreendem situações sem cisalhamento - em equilíbrio, com cisalhamento simples e com cisalhamento oscilatório de baixa amplitude - em não-equilíbrio. Com isso, o principal objetivo do trabalho é caracterizar o comportamento não-Newtoniano de uma suspensão de esferas rígidas pelas propriedades de suspensões Newtonianas correspondentes, como ilustrado na figura 1.1.

Estes estudos são fortemente fundamentados por Strating [2], que também simulou a dinâmica Browniana de suspensões de esferas rígidas buscando a variação da viscosidade efetiva do sistema. Em adição, são calculadas as diferenças de tensões normais e a viscoelasticidade linear, importantes medidas para se atingir o principal objetivo proposto.

O conhecimento do comportamento da viscosidade destas suspensões e a caracterização de seu comportamento não-Newtoniano é muito importante em uma gama de aplicações. As principais propriedades calculadas serão:

1. O “*shear-thinning*”, fenômeno caracterizado pela diminuição da viscosidade aparente da suspensão ao se aumentar a taxa de cisalhamento aplicada sobre a mesma;
2. O surgimento de diferenças nas tensões normais  $e$ ;
3. A observação do comportamento viscoelástico do sistema sob oscilações de baixa amplitude.

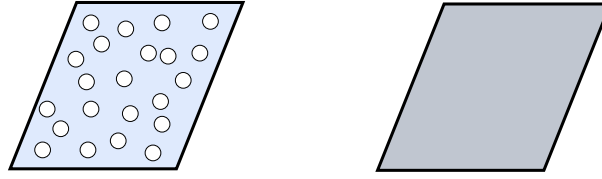


Figura 1.1: Sistema interpretado como fluido de viscosidade correspondente.

## 1.2 Apresentação do trabalho

Para apresentar os resultados obtidos com as simulações desta segunda etapa de projeto de graduação, este documento consiste em três partes: regimes de equilíbrio, no capítulo 2, regimes de não equilíbrio, no capítulo 3 e regimes de microcisalhamento oscilatório, no capítulo 4. Na primeira parte são apresentadas as primeiras simulações do trabalho onde as propriedades difusivas de sistemas sem um escoamento ambiente são calculadas. Na segunda parte é discutida a microestrutura do sistema sob cisalhamento simples, as tensões atuantes nele e como a viscosidade deste sistema é calculada. Na terceira parte é mostrado como o sistema em equilíbrio pode ser visto como uma suspensão submetida a um cisalhamento oscilatório de baixa amplitude e como extrair propriedades importantes deste modelo.

## 1.3 Modelo teórico de uma suspensão

Para fins de análise computacional, a suspensão é modelada como um sistema de  $N$  esferas rígidas idênticas de diâmetro  $\sigma$  imersas em um fluido Newtoniano de viscosidade  $\eta_0$  e densidade  $\rho$  igual à das partículas. A configuração espacial do sistema em um dado instante de tempo é completamente especificada pelo objeto  $X_t = \{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N\}$ , em que  $\mathbf{R}_i$  é o vetor que localiza o centro da esfera  $i$ . O movimento das esferas e do fluido é acoplado por condições de contorno apropriadas na interface fluido-partícula e o conjunto de possíveis posições que cada partícula pode ocupar é influenciado pelas condições de impenetrabilidade das esferas rígidas (ver apêndice A). Interações hidrodinâmicas entre partícula-fluido não serão consideradas, isto é, a partícula sofre influência do fluido somente pelo arrasto hidrodinâmico de Stokes e seu movimento não causa perturbações no próprio fluido de forma a afetar outras partículas.

## 1.4 Contextualização dos objetivos

Quando o sistema é simulado por este modelo, o tensor de tensões médio  $\Sigma$  da suspensão com concentração  $\phi$  pode ser escrito da seguinte forma

$$\Sigma = -p\mathbf{1} + 2\eta(\phi, \dot{\gamma})\mathbf{E}, \quad (1.1)$$

em que  $p$  é a pressão mecânica,  $\mathbf{1}$  é o tensor identidade,  $\eta(\phi, \dot{\gamma})$  é a viscosidade efetiva da suspensão,  $\mathbf{E}$  é o tensor taxa de deformação média e  $\dot{\gamma} = (\mathbf{E} : \mathbf{E})^{1/2}$  a taxa local de cisalhamento.

A viscosidade efetiva  $\eta(\phi, \dot{\gamma})$ , que pode depender de fração volumétrica  $\phi$  do volume de estudo ocupada pelas  $N$  partículas e da taxa de cisalhamento  $\dot{\gamma}$ , é definida como o coeficiente da relação linear entre a parte deviatória do tensor  $\boldsymbol{\Sigma}$  e o tensor taxa de deformação  $\mathbf{E}$ .

Por conveniência, a viscosidade efetiva é escrita como a soma de duas contribuições:

$$\eta(\phi, \dot{\gamma}) = \eta_{\infty}(\phi) + \Delta\eta(\phi, \dot{\gamma}), \quad (1.2)$$

em que  $\eta_{\infty}$  é a viscosidade da suspensão no regime Newtoniano (altas frequências), a qual depende da fração volumétrica  $\phi$  apenas. Fisicamente,  $\eta_{\infty}$  é uma contribuição puramente hidrodinâmica que caracteriza as tensões adicionais devidas à resistência das esferas rígidas à deformação local imposta pelo fluido, como ilustrado na figura 1.2. Nela, a velocidade do fluido ilustrada por ser tanto um escoamento ambiente do solvente quanto uma velocidade relativa da partícula com o fluido.

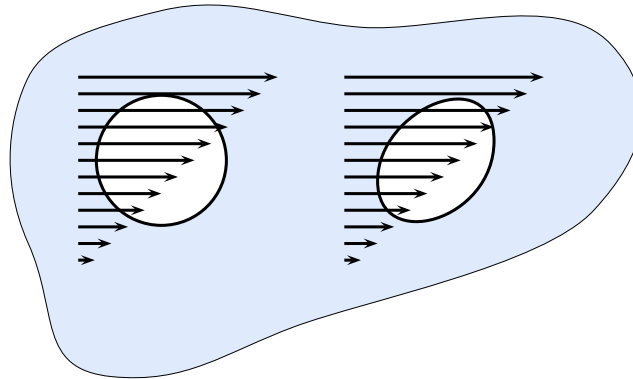


Figura 1.2: Tendência de distorção de uma partícula pelo cisalhamento.

Quando as interações hidrodinâmicas entre as esferas são negligenciadas, a viscosidade  $\eta_{\infty}$  é dada pela expressão obtida por Einstein [3]

$$\eta_{\infty}(\phi) = \eta_0 \left( 1 + \frac{5}{2}\phi \right), \quad (1.3)$$

em que  $\eta_0$  é a viscosidade do fluido base.

O termo  $\Delta\eta(\phi, \dot{\gamma})$  na Eq. (1.2) descreve as tensões devidas às interações diretas entre as partículas suspensas. Este caracteriza o comportamento não-Newtoniano da suspensão, o que se reflete na dependência com relação a  $\dot{\gamma}$ .

O cálculo da contribuição  $\Delta\eta(\phi, \dot{\gamma})$  a partir de simulações numéricas da dinâmica de suspensões será um dos principais objetivos deste trabalho. Para isto, serão consideradas

duas situações de estudo: suspensões submetidas a cisalhamento simples e submetidas a cisalhamento oscilatório de baixa amplitude.

## 1.5 Cisalhamento simples

Primeiramente consideramos uma suspensão sujeita a um escoamento ambiente da forma

$$\mathbf{U}(\mathbf{r}) = \dot{\gamma}y\hat{\mathbf{e}}_x, \quad (1.4)$$

em que  $\mathbf{r}$  é o vetor posição espacial  $\mathbf{r} = (x, y, z)$  e  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento aplicada, origem deste escoamento.

O tensor taxa de deformação  $\mathbf{E}$  tem a forma

$$\mathbf{E} = \begin{bmatrix} 0 & \dot{\gamma}/2 & 0 \\ \dot{\gamma}/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (1.5)$$

E definimos ainda o tensor

$$\mathbf{T} = 2\Delta\eta(\phi, \dot{\gamma})\mathbf{E}, \quad (1.6)$$

o qual representa a contribuição das interações diretas das partículas sobre a parte deviatória do tensor de tensões  $\Sigma$ . Portanto, assumindo que  $\mathbf{T}$  pode ser avaliado diretamente a partir das simulações numéricas, a viscosidade  $\Delta\eta(\phi, \dot{\gamma})$  pode ser determinada fazendo-se

$$\Delta\eta(\phi, \dot{\gamma}) = \frac{T_{xy}}{\dot{\gamma}}, \quad (1.7)$$

em que  $T_{xy}$  é a componente  $xy$  do tensor  $\mathbf{T}$ . Para o cálculo efetivo de  $\Delta\eta(\phi, \dot{\gamma})$ , faz-se necessário desenvolver uma expressão para o tensor  $\mathbf{T}$  em termos de quantidades acessíveis a partir das simulações numéricas.

## 1.6 Cisalhamento oscilatório

Para a situação em que a suspensão é submetida a um cisalhamento oscilatório de baixa amplitude e com frequência  $\omega$ , de forma que o escoamento ambiente seja

$$\mathbf{U}(\mathbf{r}, t) = \dot{\gamma}ye^{i\omega t}\hat{\mathbf{e}}_x, \quad (1.8)$$

o tensor taxa de deformação é dado por

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{i\omega t}, \quad \text{com} \quad \mathbf{E}_0 = \begin{bmatrix} 0 & \dot{\gamma}/2 & 0 \\ \dot{\gamma}/2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (1.9)$$

que varia temporalmente e produz na suspensão uma tensão local média  $\boldsymbol{\tau}(t)$ , também dependente do tempo.

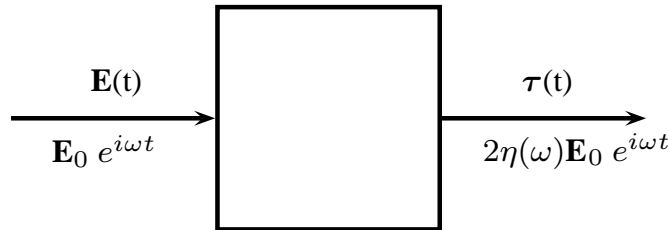


Figura 1.3: Relação entre deformação e resposta em diferentes domínios.

As microdeformações no sistema, oriundas das flutuações Brownianas, são a origem desta tensão  $\boldsymbol{\tau}(t)$ , que representa a parte deviatória do tensor de tensões médio da suspensão.

Para oscilações de pequena amplitude, ou seja, no regime em que

$$\text{Pe} = \frac{\dot{\gamma}\sigma^2}{D_0} \ll 1, \quad (1.10)$$

assumimos que as tensões locais e a taxa de deformação estão relacionadas linearmente. Ou seja, ao forçar o sistema com uma taxa de deformação  $\mathbf{E}_0 e^{i\omega t}$ , ele responderá com uma tensão local

$$\boldsymbol{\tau}(t) = 2\eta(\omega)\mathbf{E}_0 e^{i\omega t}, \quad (1.11)$$

em que o coeficiente de proporcionalidade  $\eta(\omega)$  é uma viscosidade que depende da frequência  $\omega$  de forçamento. A viscosidade  $\eta(\omega)$  será usualmente complexa, ou seja,

$$\eta(\omega) = \eta'(\omega) + i\eta''(\omega), \quad (1.12)$$

em que  $\eta'(\omega)$  e  $\eta''(\omega)$  são funções reais. É importante notar que  $\eta(\omega)$  depende também da fração volumétrica  $\phi$  da suspensão. Entretanto, omitiremos ao longo do texto a dependência explícita com relação a  $\phi$  para simplificar a notação.

Note que, pela Eq. (1.11), a tensão  $\boldsymbol{\tau}(t)$  oscila com a mesma frequência  $\omega$  da excitação. Se a viscosidade  $\eta(\omega)$  for um número real puro ( $\eta'' = 0$ ), a resposta  $\boldsymbol{\tau}(t)$  oscilará em fase com o forçamento  $\mathbf{E}(t)$ , ou seja,  $\boldsymbol{\tau}(t) = 2\eta'(\omega)\mathbf{E}_0 e^{i\omega t}$ . Esta resposta caracteriza um comportamento puramente viscoso.



Por outro lado, se a viscosidade  $\eta(\omega)$  for puramente complexa, com representação polar  $\eta(\omega) = \eta''(\omega)e^{i\pi/2}$ , a resposta  $\tau(t)$  estará fora de fase com o forçamento  $\mathbf{E}(t)$ ,

$$\tau(t) = 2\eta''(\omega)\mathbf{E}_0e^{i(\omega t + \pi/2)}. \quad (1.13)$$

Esta resposta fora de fase caracteriza o comportamento elástico do sistema, que busca sempre retornar para o equilíbrio após cada deformação.

Por conveniência, escrevemos a viscosidade complexa como a soma de duas contribuições:

$$\eta(\omega) = \eta_\infty + \Delta\eta(\omega), \quad (1.14)$$

em que  $\eta_\infty$  é a viscosidade Newtoniana da suspensão, a mesma definida na Eq. (1.2). Conforme mencionado,  $\eta_\infty$  é uma contribuição puramente hidrodinâmica que caracteriza as tensões adicionais devidas à resistência das esferas rígidas à deformação local imposta pelo fluido. Esta componente também descreve a dissipação viscosa da suspensão quando submetida a um cisalhamento oscilatório com alta frequência ( $\omega \rightarrow \infty$ ). No regime de altas frequências, o tempo característico  $1/\omega$  associado ao cisalhamento oscilatório é pequeno quando comparado com o tempo de relaxação estrutural  $\sigma^2/D_0$  devido ao movimento Browniano. Portanto, a configuração das partículas não se alteram significativamente, de forma que as interações diretas entre as esferas rígidas não são ativadas.

O termo  $\Delta\eta(\omega)$  da Eq. (1.14) caracteriza a resposta viscoelástica da suspensão. Esta se deve aos efeitos das interações diretas entre as partículas suspensas que se manifestam para frequências finitas. Neste regime, a relaxação estrutural da suspensão induzida pelo movimento Browniano tem tempo suficiente para promover colisões entre as partículas. O comportamento viscoelástico da suspensão tem origem na competição de dois processos: enquanto o cisalhamento distorce a microestrutura de equilíbrio, o movimento Browniano atua no sentido de restaurá-la.

No capítulo 4 é apresentada uma metodologia para o cálculo da resposta viscoelástica (regime linear) a partir de simulações de equilíbrio do movimento Browniano.

## Capítulo 2

# Movimento Browniano

No modelo de sistema proposto (seção 1.3), as esferas rígidas estão imersas em um solvente que, naturalmente, é composto por moléculas. Cada partícula deste sistema é submetida a inúmeras colisões moleculares resultantes das flutuações térmicas do fluido que a circunda, e por isto possuem um deslocamento característico denominado movimento Browniano. Estas colisões, que ocorrem a uma taxa de  $10^{21}$  colisões por segundo, são tão próximas uma das outras que não se pode falar de cada colisão separadamente, e como cada uma delas altera a trajetória da partícula de maneira singular, é inviável pensar em seguir o percurso da mesma em detalhes [4].

Porém, é possível analisar a configuração espacial de uma partícula sob essas condições em um determinado instante de tempo  $t$ . Para isso, Langevin propôs a seguinte equação [5] para o movimento Browniano de uma partícula que não está sujeita a um campo de força [6]:

$$m \frac{d^2 \mathbf{R}}{dt^2} = -\beta \frac{d\mathbf{R}}{dt} + \mathbf{F}(t), \quad (2.1)$$

em que  $\mathbf{R}$  representa a posição da partícula. Essa equação é um simples balanço de forças da 2ª Lei de Newton, onde no seu lado esquerdo tem-se a massa da partícula multiplicada pela sua aceleração e no lado direito a soma das duas componentes que geram variações em sua posição  $\mathbf{R}$ . A primeira componente é uma parte sistemática que representa o arrasto hidrodinâmico ao qual a partícula está sujeita, proporcional à velocidade da partícula e expressa por  $-\beta(d\mathbf{R}/dt)$ , e a segunda é uma parte estocástica  $\mathbf{F}(t)$ , característica do movimento Browniano.

O termo de atrito  $-\beta(d\mathbf{R}/dt)$  é regido pela lei de Stokes para baixos valores do número de Reynolds, que diz que a força de atrito agindo em uma partícula esférica de diâmetro  $\sigma$  é proporcional à velocidade da partícula por um coeficiente  $3\pi\eta_0\sigma$ , onde  $\eta_0$  é a viscosidade do fluido vizinho à partícula. Portanto:

$$\beta = 3\pi\eta_0\sigma. \quad (2.2)$$

As colisões das partículas mesoscópicas com as moléculas do fluido geram forças

resultantes nas partículas, independentes de suas velocidades  $d\mathbf{R}/dt$ , que variam muito rapidamente quando comparadas às variações de  $d\mathbf{R}/dt$ . Isso significa que existe um intervalo de tempo  $\Delta t$ , onde as variações de  $d\mathbf{R}/dt$  são muito pequenas, enquanto que durante o mesmo intervalo  $\Delta t$ ,  $\mathbf{F}(t)$  pode passar por várias flutuações. Em outras palavras, podemos dizer que existe alguma correlação entre  $\mathbf{R}(t)$  e  $\mathbf{R}(t + \Delta t)$ , enquanto que entre  $\mathbf{F}(t)$  e  $\mathbf{F}(t + \Delta t)$ , não.

A magnitude do termo de inércia na equação (2.1) de Langevin é dada por  $mu/\tau_\sigma$ , onde  $u$  é a velocidade característica e  $\tau_\sigma = \sigma^2/D_0$  é a escala de tempo característica da dinâmica do sistema, com  $D_0$  sendo a difusividade de uma partícula livre. Da mesma forma, a magnitude do termo de atrito é dada por  $\beta u$ . A razão destes dois termos é dada simplesmente por  $\tau_u/\tau_\sigma$ , e portanto, quando, na escala de tempo,  $\tau_\sigma \gg \tau_u$ , o termo de inércia pode ser desprezado. Como, no modelo trabalhado, a evolução configuracional do sistema ocorre em instantes de tempo  $\tau_\sigma$  muito maiores que  $\tau_u$ , os termos de inércia não são importantes e a dinâmica do sistema pode ser escrita em termos das configurações de equilíbrio das partículas.

A evolução temporal da configuração destas partículas nas escalas de tempo em que  $\tau_\sigma \gg \tau_u$  são comumente chamadas de dinâmica Browniana e é regida pela versão amortecida da equação (2.1):

$$\frac{d\mathbf{R}}{dt} = \frac{1}{\beta}\mathbf{F}(t) = \mathbf{n} \quad (2.3)$$

onde a componente estocástica de velocidade,  $\mathbf{n}$ , é uma variável aleatória Gaussiana com média zero e covariância

$$\langle \mathbf{n}(t)\mathbf{n}(t') \rangle = \frac{2k_B T}{\beta} \delta(t - t') \mathbf{I}, \quad (2.4)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura do fluido.

Desta forma, a evolução temporal de uma esfera é regida por

$$\mathbf{R}(t + \Delta t) = \mathbf{R}(t) + \mathbf{n}\sqrt{2D_0\Delta t}, \quad (2.5)$$

e o resultado da adimensionalização desta equação com a escala de comprimento  $\sigma$  e com a escala de tempo  $\tau_\sigma = \sigma^2/D_0$  é:

$$\mathbf{R}(t + \Delta t) = \mathbf{R}(t) + \mathbf{n}\sqrt{2\Delta t}. \quad (2.6)$$

As grandezas são apresentadas sem nenhuma indicação de adimensionalização para simplificar a notação.

Da mesma forma, para um sistema de  $N$  partículas sujeito a esta dinâmica Browniana sem interação hidrodinâmica, a evolução temporal de cada partícula é dada por

$$\mathbf{R}_i(t + \Delta t) = \mathbf{R}_i(t) + \mathbf{n}_i\sqrt{2\Delta t}, \quad i = 1, \dots, N \quad (2.7)$$

em conjunto com a condição de impenetrabilidade das esferas, garantida pela dinâmica de esferas rígidas apresentada no apêndice A.

## 2.1 Difusividade de uma partícula isolada

Uma análise da difusividade de uma partícula isolada imersa no solvente, seguindo o trabalho de Ermak [1], foi feita e os resultados são apresentados a seguir. Usando o resultado da equação de Langevin (2.6), foram realizados vários experimentos para calcular o deslocamento médio quadrático de uma partícula:

$$W(t) = \frac{1}{6} \langle \Delta \mathbf{R}^2(t) \rangle = D_0 t \quad \text{onde} \quad D_0 = \frac{k_B T}{3\pi\eta_0\sigma}. \quad (2.8)$$

Nesta equação,  $D_0$  é o coeficiente de difusão de Stokes-Einstein para uma partícula isolada e é uma relação entre energia térmica e forças de arrasto agindo na partícula. Como esta equação possui fatores estocásticos e necessita da realização de vários experimentos afim de se obter dados satisfatórios da difusão média da partícula, é necessário o cálculo do deslocamento médio quadrático a cada passo de tempo para se obter a evolução do deslocamento da partícula.

O resultado de uma simulação com 10000 experimentos é mostrado a seguir, onde o resultado experimental, em azul, é comparado com uma reta de declividade unitária, em laranja. Ele mostra como uma partícula isolada em um fluido cujo movimento é governado pelo movimento Browniano e como ela se difunde linearmente com o tempo.

## 2.2 Difusividade em um sistema de partículas

Para o sistema com  $N$  partículas proposto pelo modelo inicial, o cálculo do coeficiente difusional  $W(t)$  é realizado de maneira muito similar, seguindo a seguinte relação:

$$W(t) = \frac{1}{6N} \left\langle \sum_{i=1}^N \Delta \mathbf{R}_i^2(t) \right\rangle, \quad (2.9)$$

A seguir, gráficos ilustrando a difusão de sistemas com diferentes frações volumétricas são apresentados. Esses gráficos mostram como a difusão das partículas é influenciada pela presença de outras. A literatura [7, 8] mostra que em intervalos de tempo muito pequenos, menores que a escala de tempo  $\tau_\sigma = \sigma^2/D_0$  de relaxação estrutural, onde a partícula desloca somente o seu próprio comprimento característico, seu deslocamento é proporcional ao coeficiente difusional de Stokes-Einstein. Quando o tempo se torna muito maior que  $\tau_\sigma$  e a partícula já está interagindo com as partículas vizinhas, seu deslocamento

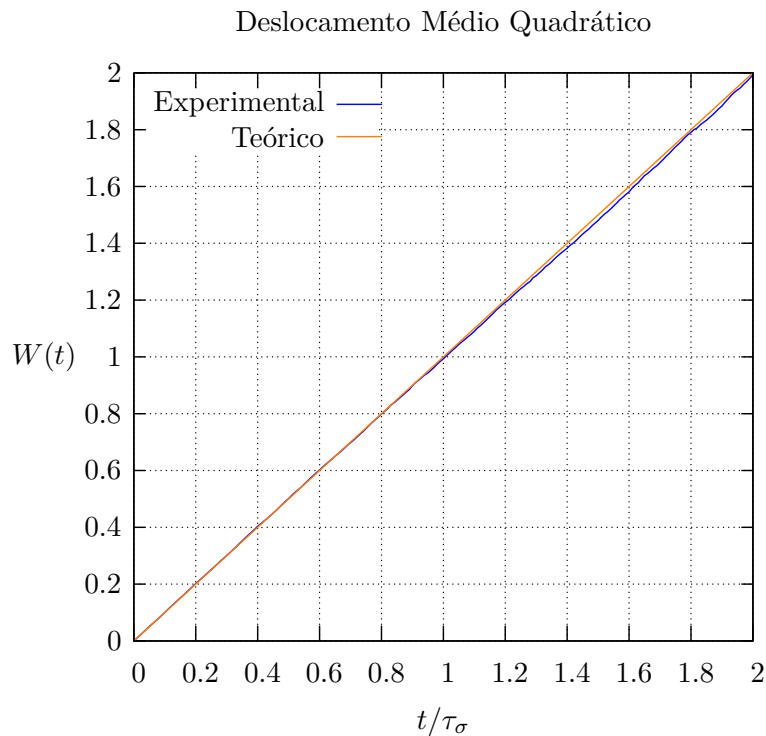


Figura 2.1: Difusão de uma partícula em movimento Browniano.

passa a depender de  $\phi$  por um valor  $D_S(\phi)$ . Ou seja,

$$\begin{aligned}
 t \ll \frac{\sigma^2}{D_0} &\quad \longrightarrow \quad W(t) \sim D_0 t \\
 t \gg \frac{\sigma^2}{D_0} &\quad \longrightarrow \quad W(t) \sim D_S(\phi) t.
 \end{aligned}$$

A figura 2.2 mostra como o aumento da presença de outras partículas altera o desenvolvimento de cada sistema. Percebe-se que, ao aumentar o valor de  $\phi$ , a difusão das mesmas desacelera com a evolução do tempo. Da mesma forma que uma partícula isolada se difunde no meio livremente, um sistema perde essa capacidade difusiva com o aumento de sua densidade de partículas. Esta perda de difusividade é apresentada na figura 2.2.

Já na figura 2.3, é apresentada uma razão entre a difusão de sistemas com diferentes concentrações de  $\phi$  e a difusão de uma partícula isolada. Percebe-se que em intervalos de tempo muito curtos, onde  $t \ll \sigma^2/D_0$ , essa razão é 1, da mesma forma que no gráfico da figura 2.2 todas as curvas têm declividade unitária para intervalos de tempo muito curto. Nägele [7] interpreta a região não-plana das curvas como a dificuldade encontrada pelas partículas de sair de uma suposta “jaula” formada pelas partículas vizinhas. Após um tempo de difusão alto, quando  $t \gg \sigma^2/D_0$ , a partícula já experimentou tantas interações com as partículas vizinhas que essa “jaula” já foi desfeita e a curva tenderá assintoticamente para o valor  $D_S(\phi)/D_0$ , onde  $D_S(\phi)$  é o coeficiente de auto-difusão de longo tempo do

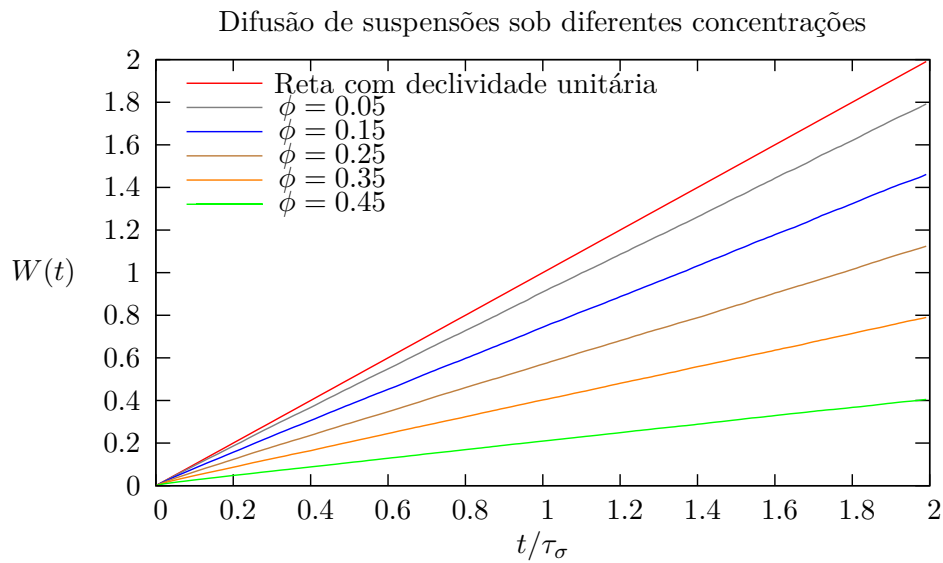


Figura 2.2: Difusão de sistemas de 256 partículas em suspensão a diferentes concentrações.

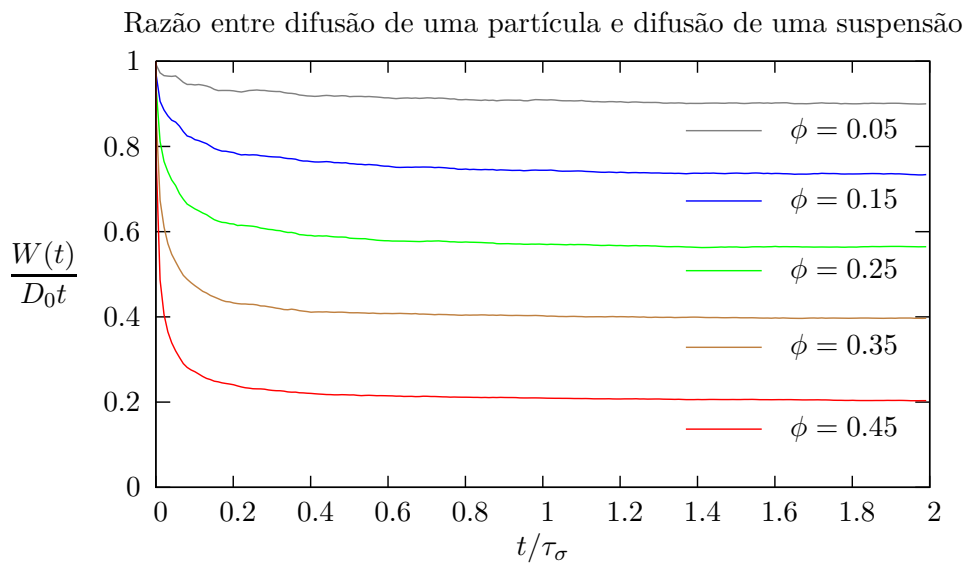


Figura 2.3: Relação entre a difusão de uma esfera ( $D_0t$ ) e a difusão de um sistema de partículas ( $W(t)$ ) para diferentes concentrações.

sistema com concentração  $\phi$ .

Ambas as figuras 2.2 e 2.3 foram obtidas a partir simulações com 256 partículas em equilíbrio e um passo de tempo adimensional  $\Delta t = 0.001$ . Os valores médios do deslocamento médio quadrático foram avaliados com base em 100 realizações independentes.

## 2.3 Função de distribuição radial isotrópica

A microestrutura de uma suspensão é caracterizada pela chamada função de correlação  $g(\mathbf{r})$ . Esta descreve a correlação espacial entre as posições das partículas em uma suspensão. Para ilustrar o significado da função de correlação, consideremos um par de partículas, indexadas por “1” e “2”. Denotamos por  $P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  a densidade de probabilidade conjunta de se encontrar a partícula “1” localizada em  $\mathbf{r}_1$  e a partícula “2” em  $\mathbf{r}_2$ . Se as partículas não interagem entre si, então

$$P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = P_1(\mathbf{r}_1)P_1(\mathbf{r}_2), \quad (2.10)$$

em que  $P_1(\mathbf{r}_1)$  é densidade de probabilidade de que a partícula “1” encontra-se em  $\mathbf{r}_1$ . Definimos  $P_1(\mathbf{r}_2)$  de forma análoga. A equação (2.10) expressa que as posições  $\mathbf{r}_1$  e  $\mathbf{r}_2$  não estão correlacionadas, ou seja, a partícula “1” pode ocupar qualquer posição  $\mathbf{r}_1$  independente da posição  $\mathbf{r}_2$  ocupada pela outra partícula. Este não é o caso, por exemplo, de uma suspensão de esferas rígidas de diâmetro  $\sigma$ . Da condição de impenetrabilidade, temos que

$$P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = 0, \quad \text{se } |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \leq \sigma. \quad (2.11)$$

Caso haja algum tipo de interação entre as partículas, como no caso de esferas rígidas, esta pode ser caracterizada formalmente pela chamada *função de correlação*  $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ :

$$P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv P_1(\mathbf{r}_1)P_1(\mathbf{r}_2)g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2). \quad (2.12)$$

Quando não há correlação entre as partículas,  $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv 1$  [Equação (2.10)]. Então, a função de correlação  $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  para um par de esferas isoladas de diâmetro  $\sigma$  é:

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \begin{cases} 0, & \text{se } |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| \leq \sigma, \\ 1, & \text{se } |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| > \sigma, \end{cases} \quad (2.13)$$

Quando é contabilizada a presença de mais partículas, a probabilidade  $P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$  de cada par é afetada pela presença das outras, de forma que as posições disponíveis para cada uma é perturbada, como ilustrado na figura 2.4.

No entanto, para grandes valores de  $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ , a função de correlação tende à unidade, como mostrado nas figuras 2.5 a 2.9.

Neste trabalho, consideramos que as partículas interagem segundo um potencial de esferas rígidas de diâmetro  $\sigma$ , definido por:

$$\Phi_{ij}(r) = \begin{cases} \infty, & \text{se } r \leq \sigma, \\ 0, & \text{se } r > \sigma. \end{cases} \quad (2.14)$$

Portanto, a interação entre partículas, definida pela equação (2.14), introduz correlações entre as posições de esferas rígidas.

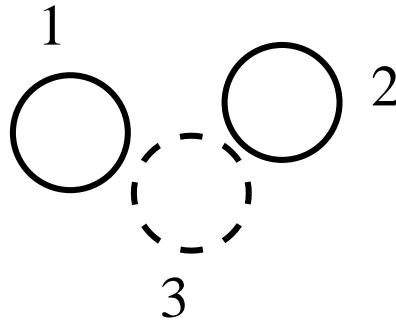


Figura 2.4: Perturbação da função de correlação de que uma terceira esfera limite os possíveis valores de  $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$

Em sistemas homogêneos, a função de correlação é invariante com respeito a um deslocamento arbitrário  $\mathbf{a}$  das partículas, ou seja,

$$g(\mathbf{r}_1 + \mathbf{a}, \mathbf{r}_2 + \mathbf{a}) = g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \quad (2.15)$$

de forma que, fazendo  $\mathbf{a} = -\mathbf{r}_2$ , mostramos que a função de correlação depende apenas do vetor distância relativa entre as partículas:

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g(\mathbf{r}), \quad (2.16)$$

em que  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ .

Para um sistema isotrópico em equilíbrio, a função de correlação depende apenas da distância relativa, ou seja,  $g(\mathbf{r}) = g(r)$ , com  $r = |\mathbf{r}|$ . Já para sistemas anisotrópicos, a forma da função de correlação será discutida detalhadamente na sessão 3.3.

A seguir são apresentadas curvas analíticas e experimentais para a função de correlação de sistemas isotrópicos a diferentes frações volumétricas. Os resultados analíticos foram obtidos pela expressão de Percus-Yevick-Verlet-Weis [9, 10].



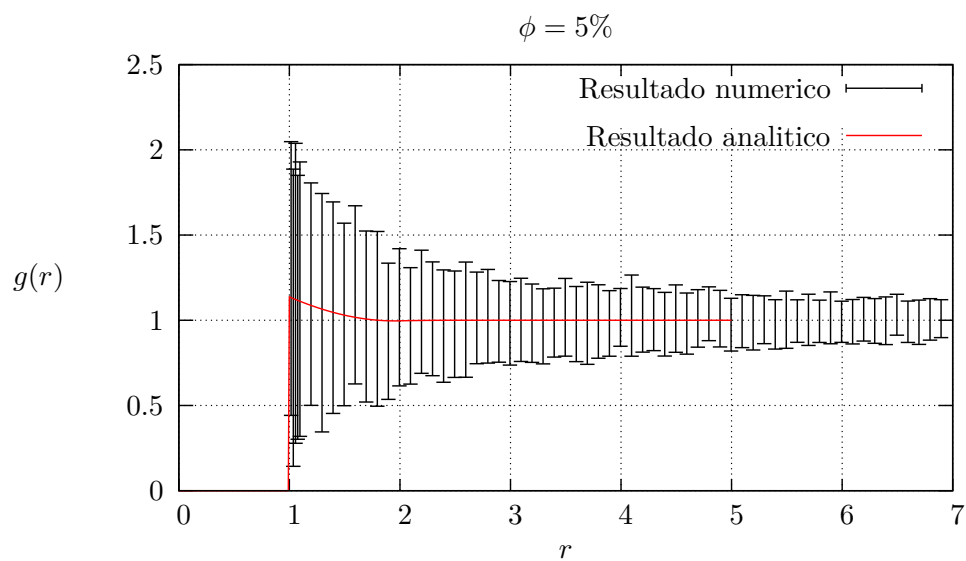


Figura 2.5: Função de distribuição isotrópica para um sistema com fração volumétrica de  $\phi = 5\%$ .

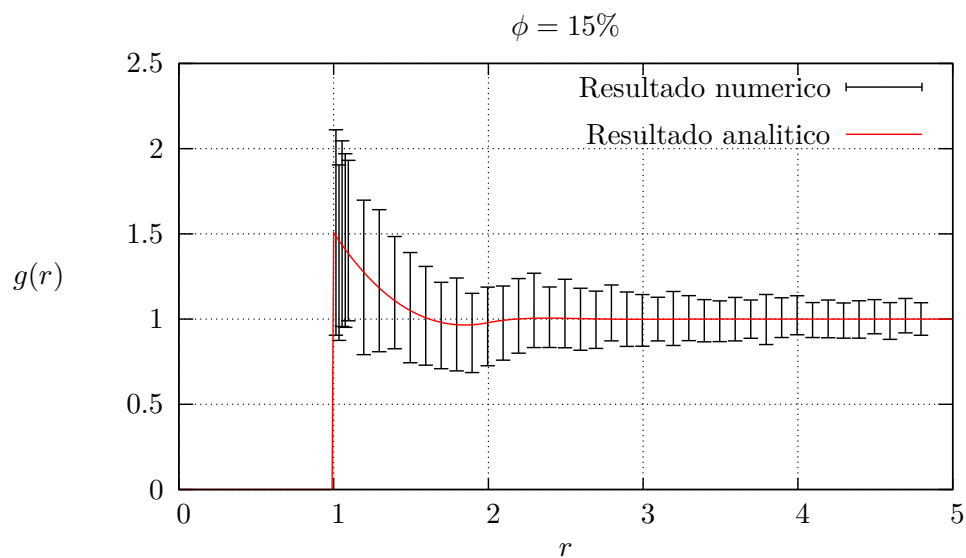


Figura 2.6: Função de distribuição isotrópica para um sistema com fração volumétrica de  $\phi = 15\%$ .

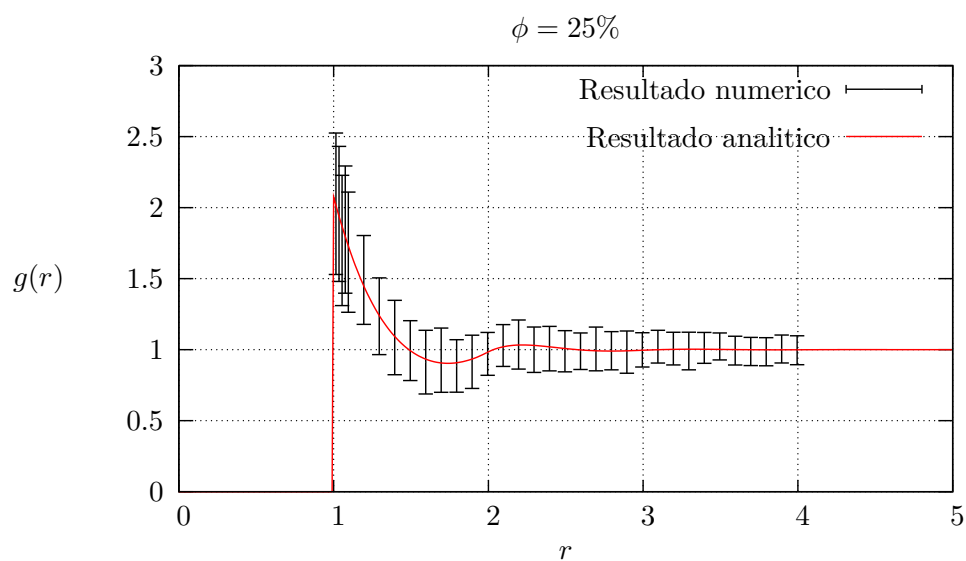


Figura 2.7: Função de distribuição isotrópica para um sistema com fração volumétrica de  $\phi = 25\%$ .

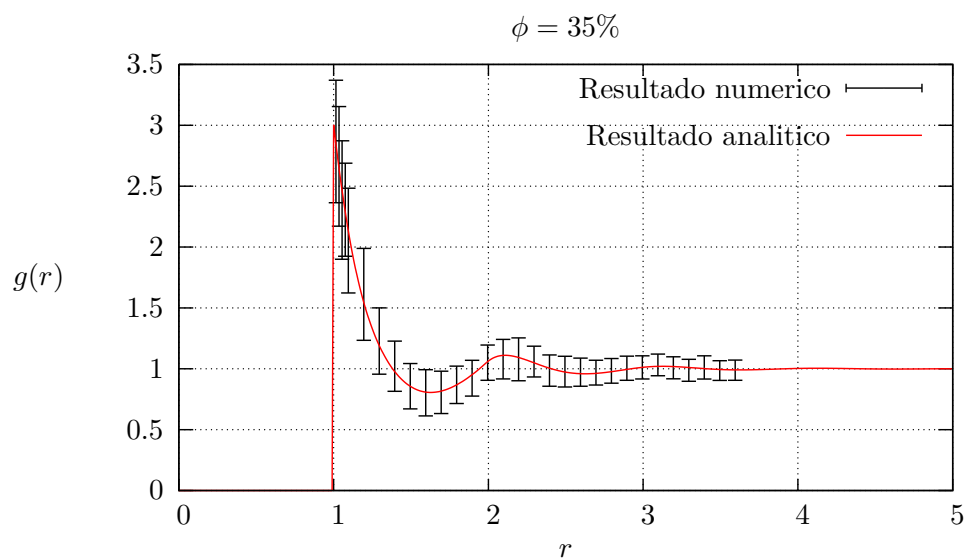


Figura 2.8: Função de distribuição isotrópica para um sistema com fração volumétrica de  $\phi = 35\%$ .

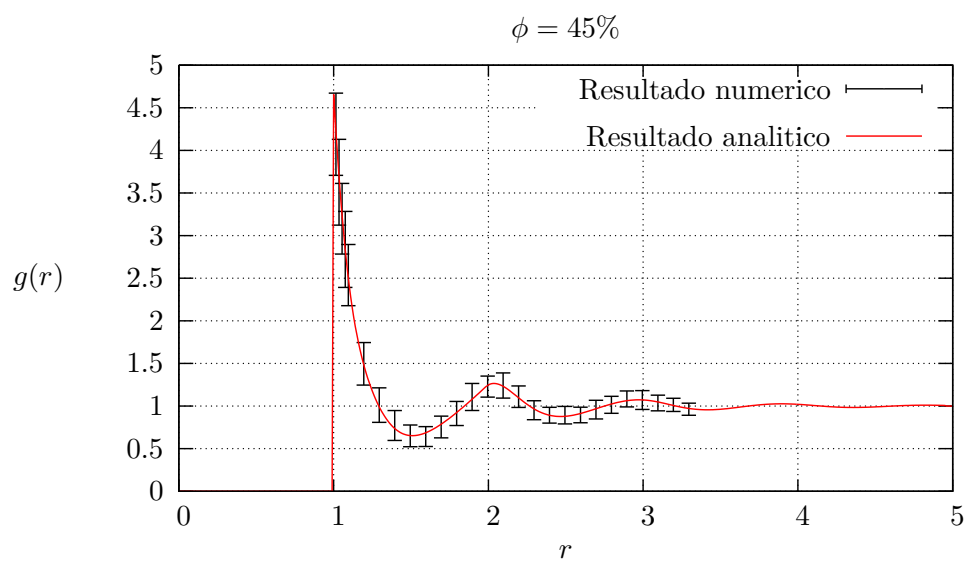


Figura 2.9: Função de distribuição isotrópica para um sistema com fração volumétrica de  $\phi = 45\%$ .

## Capítulo 3

# Suspensões Brownianas em cisalhamento simples

Da mesma forma que o regime de equilíbrio do sistema foi definido para situações de isotropia, quando  $\dot{\gamma} \equiv 0$ , os regimes de não-equilíbrio no presente estudo são aqueles em que o cisalhamento é aplicado sobre o sistema e a isotropia é quebrada pela existência de escoamento ambiente. Para as suspensões Brownianas sujeitas a um escoamento como o apresentado na equação (1.4), a evolução configuracional do sistema é dada pela equação (2.5) adicionada de um termo de velocidade advectiva, referente ao arrasto provocado pelo escoamento na partícula:

$$\mathbf{R}_i(t + \Delta t) = \mathbf{R}_i(t) + \mathbf{n}\sqrt{2D_0\Delta t} + \mathbf{U}_i\Delta t \quad i = 1, \dots, N, \quad (3.1)$$

onde

$$\mathbf{U}_i = \mathbf{U}(\mathbf{R}_i) \quad (3.2)$$

é a velocidade da partícula  $i$ , cuja posição é dada por  $\mathbf{R}_i = (R_i^x, R_i^y, R_i^z)$ , pela advecção do fluido.

Adimensionalizando a equação (3.1) pelo comprimento característico  $\sigma$  e pelo tempo de relaxação estrutural  $\tau_\sigma = \sigma^2/D_0$ , tem-se a sua seguinte forma adimensionalizada

$$\mathbf{R}_i(t + \Delta t) = \mathbf{R}_i(t) + \mathbf{n}\sqrt{2\Delta t} + \text{Pe } R_i^y \Delta t \hat{\mathbf{e}}_x \quad i = 1, \dots, N \quad (3.3)$$

onde Pe é o número de Peclet, uma constante adimensional dada por

$$\text{Pe} = \dot{\gamma} \frac{\sigma^2}{D_0}$$

que representa a intensidade da difusão das partículas no meio, comparativamente ao cisalhamento aplicado ao sistema, sendo que  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento do sistema.

### 3.1 Condições de contorno em fronteiras periódicas móveis

A equação (3.3), em conjunto com a condição de contorno de impenetrabilidade presente na dinâmica de esferas rígidas, detalhada no apêndice A, rege a evolução da suspensão sob cisalhamento. De forma alguma, no entanto, ela restringe as possíveis posições que cada partícula pode ocupar no espaço apenas como aquelas que estariam dentro do domínio do cubo imaginário criado com as condições iniciais do problema.

Para que o modelo não precise de uma quantidade infinita de esferas e se torne viável computacionalmente, supõe-se que o volume de trabalho é “clonado” em todas as direções e as configurações de todos os volumes são idênticas umas às outras. Quando ocorre de a velocidade de alguma partícula levá-la a uma posição fora do cubo considerado, as condições de contorno periódicas a recolocam em uma posição correspondente dentro do cubo, como se houvessem infinitos cubos, lado a lado, com configurações exatamente iguais (Figura 3.1 - esquerda). Esta abordagem é vantajosa no sentido de evitar a modelagem de paredes físicas e situações de interação partícula-parede.

Nas situações de não-equilíbrio, quando existe uma taxa de cisalhamento na direção  $\hat{e}_x$ , a velocidade do fluido varia na direção  $\hat{e}_y$ . Então, quando a partícula atravessa a fronteira, a correção é dada de maneira diferente, pela construção de Lees-Edward [11], dependendo da fronteira atravessada. Basicamente, quando a partícula atravessa uma das duas fronteiras na direção  $\hat{e}_y$ , sua posição e sua velocidade são alteradas, devido à velocidade do fluido ser diferente acima e abaixo do cubo e a periodicidade do sistema ser alterada (Figura 3.1 - direita).

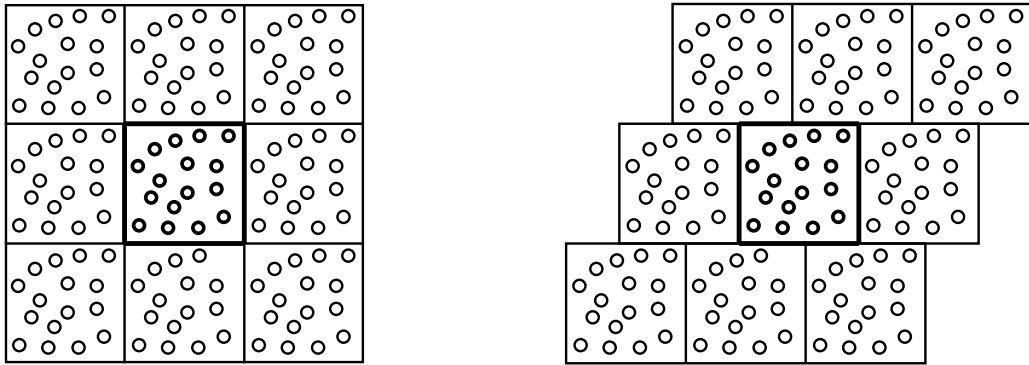


Figura 3.1: Fronteiras periódicas de sistemas em equilíbrio (esquerda) e sob cisalhamento simples (direita).

Pelo modelo proposto (seção 1.3), a posição e a velocidade de cada partícula são definidas pelos objetos  $X_t = \{\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N\}$ , em que  $\mathbf{R}_i$  é o vetor que localiza o centro da esfera  $i$  e  $Y_t = \{\mathbf{U}_1, \dots, \mathbf{U}_N\}$ , em que  $\mathbf{U}_i$  é o vetor velocidade de cada partícula  $i$ , respectivamente. Nas simulações de equilíbrio, a travessia de qualquer partícula pelas fronteiras do cubo, ou seja, quando qualquer componente de  $X_t$  não está dentro do limite  $[0, L) \times [0, L) \times [0, L)$  é corrigida pela soma ou subtração do valor  $L$  de acordo com a

necessidade. Porém, quando o cisalhamento é aplicado e uma das fronteiras verticais são cruzadas, o código precisa corrigir não só a posição  $\mathbf{R}^y$  da partícula, como também sua posição  $\mathbf{R}^x$  e a sua velocidade  $\mathbf{U}^x$ .

Quando uma esfera  $j$  cruza a fronteira inferior e a posição  $\mathbf{R}_j^y$  se torna negativa, além das correções do caso de equilíbrio, subtrai-se o fator  $Pe \cdot L$  de sua velocidade  $\mathbf{U}_x$  e o fator  $Pe \cdot L \cdot \Delta t$  de sua posição  $\mathbf{R}_x$ . Esta correção no vetor  $\mathbf{R}_j$  corresponde ao deslocamento do sistema adjacente de onde outra partícula  $j'$  está entrando no domínio para substituir a que saiu. Por outro lado, quando a fronteira superior é cruzada e a posição  $\mathbf{R}_j^y$  se torna maior que  $L$ , os mesmos fatores que no caso inverso foram subtraídos, são somados.

Uma ilustração comparativa entre sistemas isotrópicos e anisotrópicos é mostrada na figura 3.2, feita a partir de um corte seccional no plano  $\hat{e}_z$  do sistema com  $N = 256$  partículas e concentração  $\phi = 45\%$ . Cada esfera visualizada também foi cortada e seus diferentes diâmetros recorrem das diferentes distâncias de seus centros ao plano do corte. A configuração da figura (a) está em equilíbrio e a isotropia é bem clara, enquanto que a configuração da figura (b) é claramente anisotrópica devido à taxa de cisalhamento  $Pe = 100$  aplicada.

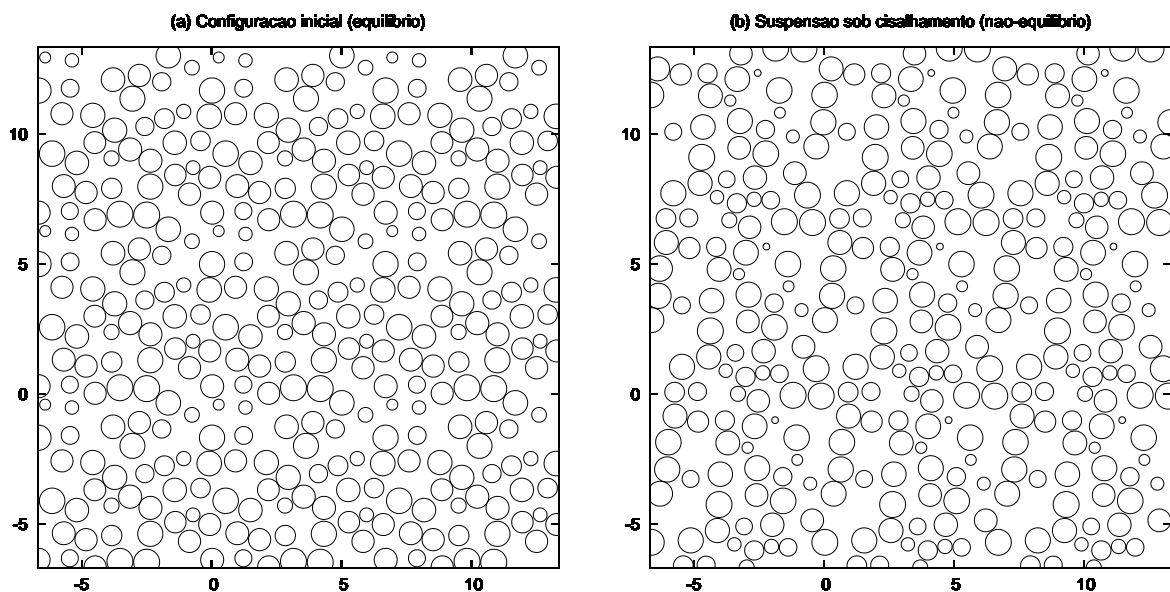


Figura 3.2: Configuração da suspensão em equilíbrio (a) e quando o cisalhamento é aplicado (b).

## 3.2 Tensor de tensões do sistema

Para desenvolver uma expressão microscópica para o tensor  $\mathbf{T}$ , apresentado na Equação (1.6), que representa a contribuição das interações diretas entre as partículas sobre o

tensor de tensões  $\Sigma$ , considere um sistema como o modelado inicialmente na seção 1.3. A interação entre as partículas ocorre diretamente segundo um potencial  $\Phi_{ij}(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|)$ , com  $i, j = 1, \dots, N$ . Considera-se ainda que o sistema está sob a ação de uma força externa conservativa cujo potencial é dado por  $\Phi^{\text{ext}}(\mathbf{r})$ .

Uma expressão para o tensor  $\mathbf{T}$  é obtida a partir da equação do movimento macroscópico do sistema de partículas. Denotemos por  $\mathbf{P}(t)$  a quantidade de movimento total das partículas no interior de  $V$ . Aplicando o princípio da quantidade de movimento, a taxa de variação de  $\mathbf{P}(t)$  (acompanhando-se o movimento de  $V$  tratado como um volume material) é igual ao somatório das forças atuando sobre o sistema,

$$\frac{d\mathbf{P}}{dt} = \int_V \nabla \cdot \mathbf{T} d\mathbf{r} + \int_V \mathbf{f}^{\text{ext}} d\mathbf{r}, \quad (3.4)$$

em que  $\mathbf{T}$  representa as forças de superfície (ou seja, a transferência de momento através da fronteira de  $V$  devida às interações diretas entre as partículas) e  $\mathbf{f}^{\text{ext}}$  denota a densidade de força (força por unidade de volume) devida a um campo externo.

A quantidade de movimento total do sistema  $\mathbf{P}(t)$  é

$$\mathbf{P}(t) = \sum_{i=1}^N \mathbf{P}_i(t), \quad (3.5)$$

em que  $\mathbf{P}_i(t) \equiv m\mathbf{U}_i(t)$  é a quantidade de movimento da partícula  $i$ . A taxa de variação de  $\mathbf{P}(t)$  pode ser escrita na forma

$$\frac{d\mathbf{P}}{dt} = \sum_{i=1}^N \dot{\mathbf{P}}_i = \int_V \sum_{i=1}^N \dot{\mathbf{P}}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) d\mathbf{r}, \quad (3.6)$$

com  $\dot{\mathbf{P}}_i \equiv d\mathbf{P}_i/dt$ , onde foi utilizada a propriedade

$$\int_V \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) d\mathbf{r} = 1, \quad i = 1, \dots, N, \quad (3.7)$$

que define a distribuição delta de Dirac tridimensional.

Das Eqs. (3.4) e (3.6), temos

$$\nabla \cdot \mathbf{T} + \mathbf{f}^{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \dot{\mathbf{P}}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i). \quad (3.8)$$

A taxa de variação temporal da quantidade de movimento  $\dot{\mathbf{P}}_i$  será igual ao somatório das forças atuando sobre a partícula  $i$ ,

$$\dot{\mathbf{P}}_i = -\nabla\Phi(\mathbf{R}_i) - \nabla\Phi^{\text{ext}}(\mathbf{R}_i), \quad (3.9)$$

em que

$$-\nabla\Phi(\mathbf{R}_i) = -\sum'_{i,j} \nabla\Phi_{ij}(R_{ij}), \quad (3.10)$$

sendo  $-\nabla\Phi^{\text{ext}}(\mathbf{R}_i)$  a força sobre  $i$  exercida pelo campo externo,  $\sum'_{i,j}$  um somatório que cobre todos os pares de partículas  $i$  e  $j$ , ou seja,  $i$  e  $j$  vão de 1 a  $N$  a menos das situações em que  $i = j$ , e  $R_{ij} = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$ .

Definindo a densidade de força  $\mathbf{f}^{\text{ext}}(\mathbf{r})$  sobre as partículas devida ao campo externo em termos do potencial  $\Phi^{\text{ext}}(\mathbf{r})$  da forma

$$\mathbf{f}^{\text{ext}}(\mathbf{r}) = -\sum_{i=1}^N \nabla\Phi^{\text{ext}}(\mathbf{R}_i)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i), \quad (3.11)$$

de modo que

$$\int_V \mathbf{f}^{\text{ext}}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = -\sum_{i=1}^N \nabla\Phi^{\text{ext}}(\mathbf{R}_i), \quad (3.12)$$

obtemos, a partir das Eqs. (3.8) e (3.9), a seguinte equação diferencial que define o tensor  $\mathbf{T}$  em termos do potencial de interação  $\Phi$ :

$$\nabla \cdot \mathbf{T} = -\sum_{i=1}^N \nabla\Phi(\mathbf{R}_i)\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i). \quad (3.13)$$

Uma vez que as forças externas não influenciam o tensor  $\mathbf{T}$ , uma solução particular da equação (3.13) para o tensor  $\mathbf{T}$  é dada por Irving e Kirkwood [12]

$$\mathbf{T}(\mathbf{X}) = -\frac{1}{2} \frac{1}{V} \sum'_{i,j} \mathbf{R}_{ij} \mathbf{F}_{ij}, \quad (3.14)$$

em que

$$\mathbf{F}_{ij} = -\nabla\Phi_{ij}(R_{ij}) \quad (3.15)$$

é a força de interação direta entre as partículas  $i$  e  $j$ .

Na Equação (3.14) enfatizamos que o tensor  $\mathbf{T}(\mathbf{X})$  é avaliado para uma dada configuração específica  $\mathbf{X}$  do sistema de partículas. O contribuição não-Newtoniana da viscosidade efetiva será avaliada pela equação (1.7) com base na componente- $xy$  do tensor médio

$$\mathbf{T} = \langle \mathbf{T}(\mathbf{X}) \rangle_{\text{neq}}, \quad (3.16)$$

em que  $\langle \dots \rangle_{\text{neq}}$  indica a média de conjunto (*ensemble average*) avaliada com base em diferentes configurações  $\mathbf{X}$  da suspensão em cisalhamento no regime estacionário (não-



equilíbrio).

Dada a natureza singular do potencial  $\Phi_{ij}(r)$  definido pela equação (2.14), o cálculo numérico do tensor de tensões utilizando as expressões (3.14) e (3.15) leva a dificuldades. Para contornar o problema, usaremos uma expressão alternativa para  $\mathbf{T}$  em termos da chamada função de correlação  $g(\mathbf{r})$ , a qual é obtida diretamente a partir dos dados das configurações das partículas geradas pelas simulações numéricas.

A função de correlação  $g(\mathbf{r})$  é obtida por uma média de conjunto

$$g(\mathbf{r}) = \langle g(\mathbf{r}|\mathbf{X}) \rangle, \quad (3.17)$$

da função

$$g(\mathbf{r}|\mathbf{X}) = \frac{V}{N^2} \sum'_{i,j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{ij}), \quad (3.18)$$

definida para uma dada configuração  $\mathbf{X}$ .

Utilizando a definição da distribuição delta de Dirac, a expressão (3.14) para  $\mathbf{T}$  pode ser reescrita em termos de  $g(\mathbf{r}|\mathbf{X})$  da forma

$$\mathbf{T}(\mathbf{X}) = -\frac{1}{2}n^2 \int \mathbf{F}(\mathbf{r})\mathbf{r}g(\mathbf{r}|\mathbf{X})d\mathbf{r}, \quad (3.19)$$

em que  $n = N/V$  é o número de densidade e

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = -\nabla\Phi_{ij}(\mathbf{r}). \quad (3.20)$$

Pode-se mostrar [13, 2] que, para uma suspensão Browniana de esferas rígidas, temos

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = k_{\text{B}}T\delta(r - \sigma^+)\hat{\mathbf{r}}, \quad (3.21)$$

em que  $\sigma^+$  é o valor de contato para um par de partículas. Como este valor não é alcançável numericamente, ele será calculado por meio de cascas esféricas de espessura  $\epsilon$ , de forma que  $\sigma^+ = \sigma + |\epsilon|$  com  $\epsilon \rightarrow 0$ . Substituindo este resultado na equação (3.19) e tirando a média de conjunto, segue que

$$\mathbf{T} = -\frac{1}{2}k_{\text{B}}Tn^2 \int \frac{\mathbf{r}\mathbf{r}}{r}\delta(r - \sigma^+)g(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (3.22)$$

Efetuada a integração na equação (3.22) sobre a componente radial  $r$  do vetor  $\mathbf{r}$  representado em coordenadas esféricas, obtemos

$$\mathbf{T} = -\frac{1}{2}k_{\text{B}}Tn^2 \int \hat{\mathbf{r}}\hat{\mathbf{r}}g(\sigma^+, \hat{\mathbf{r}})d\hat{\mathbf{r}}, \quad (3.23)$$

em que  $g(\sigma^+, \hat{\mathbf{r}})$  é o chamada *valor de contato* da função de correlação. Na equação (3.23) utilizamos a notação  $\mathbf{r} = (r, \hat{\mathbf{r}})$ , em que  $\hat{\mathbf{r}}$  é um vetor sobre a esfera de raio unitário, o qual descreve as componentes angulares  $(\theta, \varphi)$  da representação de  $\mathbf{r}$  em coordenadas esféricas.

Desta forma,  $d\hat{\mathbf{r}} = \sin\theta d\theta d\varphi$  e  $d\mathbf{r} = r^2 dr d\hat{\mathbf{r}}$ .

Portanto, a viscosidade não-Newtoniana pode ser calculada pela equação (1.7), com  $T_{xy}$  obtido das simulações numéricas utilizando-se a equação (3.23). Explicitamente,

$$\Delta\eta(\phi, \dot{\gamma}) = -\frac{1}{2} \frac{k_B T}{\dot{\gamma}} n^2 I_{xy}(\sigma^+), \quad (3.24)$$

em que

$$I_{xy}(\sigma^+) \equiv \int \hat{x}\hat{y}g(\sigma^+, \hat{\mathbf{r}}) d\hat{\mathbf{r}}. \quad (3.25)$$

Utilizando  $\sigma$  como escala de característica de comprimento,  $\phi = N\pi\sigma^3/6$ , e

$$\text{Pe} = \frac{\dot{\gamma}\sigma^2}{D_0}, \quad \text{com } D_0 = \frac{k_B T}{3\pi\eta_0\sigma}, \quad (3.26)$$

podemos escrever a viscosidade não-Newtoniana em termos das variáveis adimensionais

$$\frac{\Delta\eta(\phi, \text{Pe})}{\eta_0} = -\frac{54}{\pi} \frac{I_{xy}(\sigma^+)}{\text{Pe}} \phi^2. \quad (3.27)$$

Assim, a viscosidade efetiva é calculada adimensionalmente pela equação

$$\frac{\eta(\phi, \text{Pe})}{\eta_0} = 1 + \frac{5}{2}\phi - \frac{54}{\pi} \frac{I_{xy}(\sigma^+)}{\text{Pe}} \phi^2, \quad (3.28)$$

que é a Equação (3.27) adimensional, onde o termo  $\Delta\eta(\phi, \text{Pe})$  é a soma dos termos  $\eta(\phi, \text{Pe})$  e  $\eta_\infty$ , com  $\eta_\infty$  calculado utilizando a expressão de Einstein mostrada na Equação (1.3).

### 3.3 Função de correlação

Espera-se que a microestrutura da suspensão em equilíbrio (cuja distribuição é determinada apenas pelo movimento Browniano) seja diferente da microestrutura de não-equilíbrio de uma suspensão Browniana sob cisalhamento. Esta diferença entre as correlações espaciais para as situações de equilíbrio e não-equilíbrio será caracterizada pela função  $g(\mathbf{r})$ .

Nos limites em que a taxa de cisalhamento é baixa o suficiente, pode ser mostrado [14] que a função de distribuição radial, como função apenas de  $\mathbf{r}$  e  $\phi$ , pode ser escrita como uma expansão em séries regulares de primeira ordem na forma

$$g(\mathbf{r}) = g_0(r) + \frac{xy}{r^2} g_1(r) + \mathcal{O}(Pe^2) \quad (3.29)$$

em que  $g_0(r)$  está relacionado com o sistema em equilíbrio e  $g_1(r)$  com o sistema fora do equilíbrio. Esta equação provém de uma expansão de  $g(\mathbf{r})$  em termos de harmônicos esféricos cujo desenvolvimento é mostrado no apêndice B.

Pelas equações (3.24) e (1.2), obtemos que:

$$\eta = \eta_0 + \frac{5}{2}\phi\eta_0 - \frac{1}{2}\frac{k_B T}{\dot{\gamma}}n^2 \int \frac{xy}{r^2}g(\sigma^+, \hat{\mathbf{r}})d\hat{\mathbf{r}}. \quad (3.30)$$

Para o cálculo numérico de integrais do tipo

$$I(\sigma^+) = \int d\hat{\mathbf{r}}f(\hat{\mathbf{r}})g(\sigma^+, \hat{\mathbf{r}}), \quad (3.31)$$

é necessário obter a média da quantidade  $I(\mathbf{r})$  em uma casca esférica de raio médio  $r_m$  e espessura  $2\epsilon$  com volume  $\Omega(r_m, \epsilon) = \int_{r_m-\epsilon}^{r_m+\epsilon} r^2 dr$ , de forma que

$$\bar{I}(r_m, \epsilon) = \frac{1}{\Omega(r_m, \epsilon)} \int_{r_m-\epsilon}^{r_m+\epsilon} I(r)r^2 dr, \quad (3.32)$$

onde

$$I(\mathbf{r}) = \int f(\hat{\mathbf{r}})g(r, \hat{\mathbf{r}})d\hat{\mathbf{r}}. \quad (3.33)$$

Para determinar o valor de  $g(r, \hat{\mathbf{r}})$ , sabemos que

$$ng(\mathbf{r}|\mathbf{X}) = \frac{1}{N} \sum'_{i,j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{ij}), \quad (3.34)$$

Então

$$\begin{aligned} g(\mathbf{r}|\mathbf{X}) &= \frac{V}{N^2} \sum'_{i,j} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{ij}) \\ &= \frac{V}{N^2} \sum'_{i,j} \frac{1}{r^2} \delta(r - |R_{ij}|) \delta(\hat{\mathbf{r}} - \hat{R}_{ij}). \end{aligned} \quad (3.35)$$

Substituindo a equação 3.35 em 3.33, temos que:

$$\begin{aligned} I(r) &= \frac{V}{N^2} \sum'_{i,j} \frac{1}{r^2} \delta(r - |R_{ij}|) \int f(\hat{\mathbf{r}}) \delta(\hat{\mathbf{r}} - \hat{R}_{ij}) d\hat{\mathbf{r}} \\ &= \frac{V}{N^2} \frac{1}{r^2} \sum'_{i,j} \delta(r - |R_{ij}|) f(\hat{R}_{ij}). \end{aligned} \quad (3.36)$$

Assim, substitui-se a equação (3.36) na equação (3.32) para encontrar

$$\bar{I}(r_m, \epsilon) = \frac{1}{\Omega(r_m, \epsilon)} \frac{V}{N^2} \sum'_{i,j} f(\hat{R}_{ij}) \int_{r_m-\epsilon}^{r_m+\epsilon} \delta(r - R_{ij}) dr, \quad (3.37)$$

onde

$$\int_{r_m-\epsilon}^{r_m+\epsilon} \delta(r - R_{ij}) dr = \Theta(\epsilon - |R_{ij} - R|) \quad (3.38)$$

é a função Heaviside ou função degrau, que vale 1 se  $R_{ij} \in (r_m - \epsilon, r_m + \epsilon]$  e 0 caso contrário.

Portanto,

$$\bar{I}(r_m, \epsilon) = \frac{1}{\Omega(r_m, \epsilon)} \frac{V}{N^2} \sum'_{i,j} \Theta(\epsilon - |R_{ij} - R|) f(\hat{R}_{ij}) \quad (3.39)$$

e finalmente

$$g_1(\mathbf{r}, \epsilon) = \frac{1}{\Omega(r_m, \epsilon)} \frac{V}{N^2} \sum'_{i,j} \Theta(\epsilon - |R_{ij} - R|) (\hat{R}_{ij}^x \hat{R}_{ij}^y). \quad (3.40)$$

Nas figuras 3.3, 3.4 e 3.5 são mostrados os resultados obtidos a partir de simulações para o cálculo da função  $g_1(\mathbf{r})$ , onde a linha vermelha corresponde ao valor numérico da função calculada e em preto estão as barras de erro.

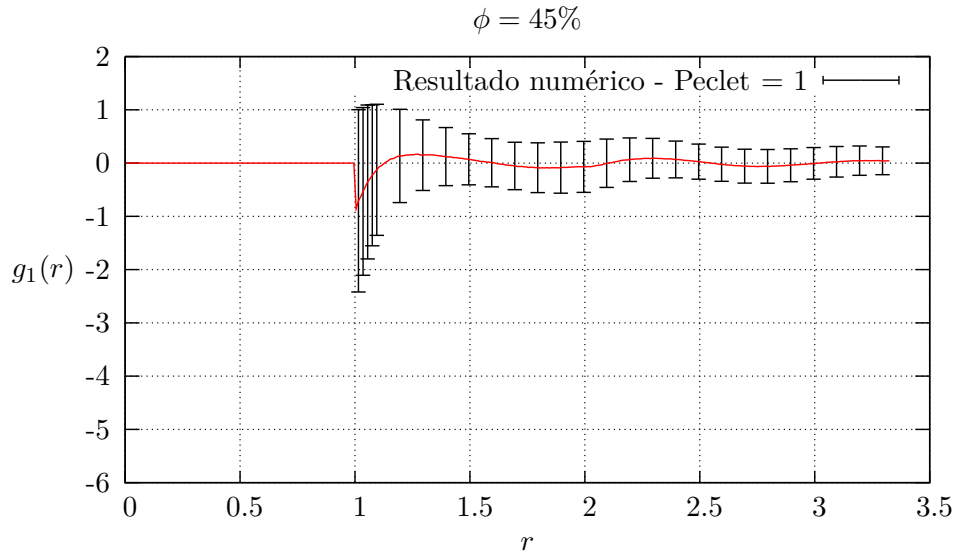
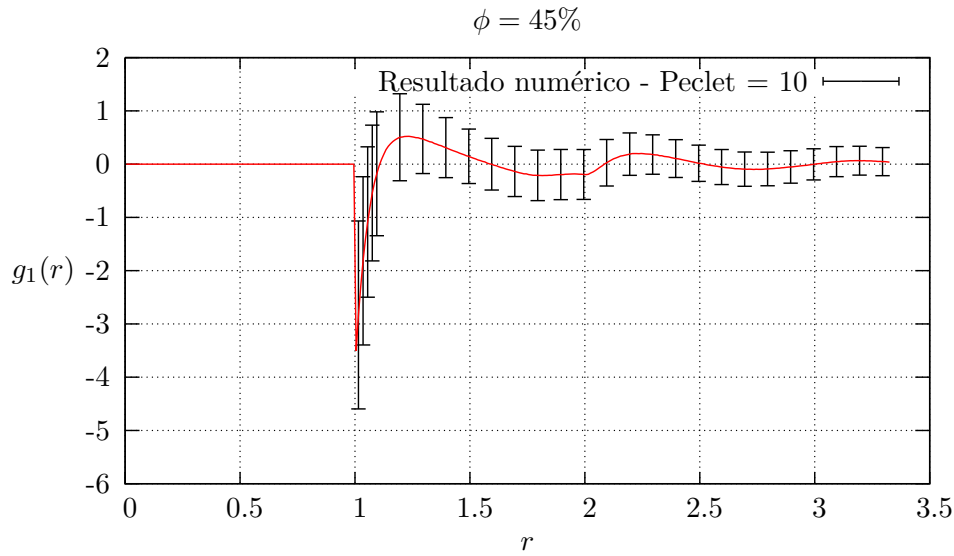
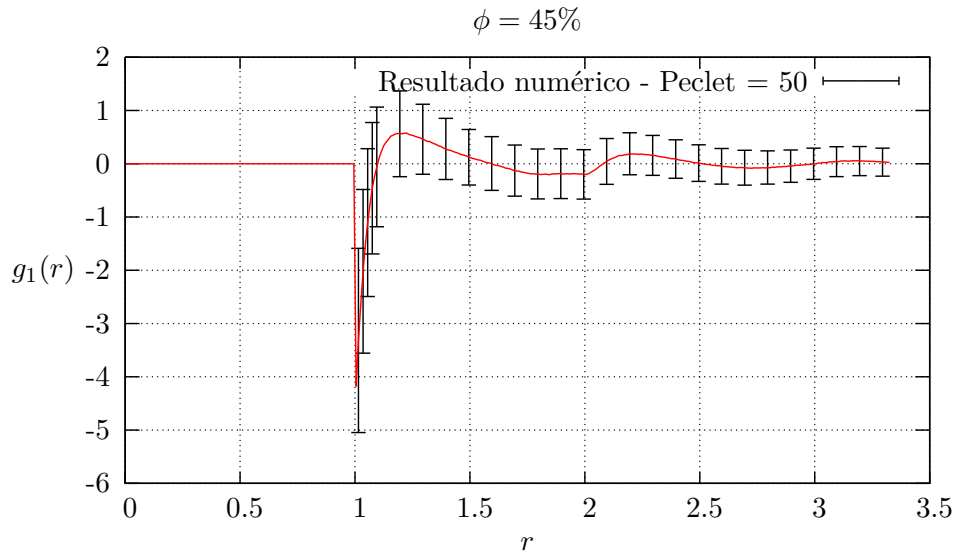


Figura 3.3: Função de distribuição radial anisotrópica para  $Pe = 1$ .

É importante ressaltar que estes resultados obtidos para  $g_1(\mathbf{r})$  seriam iguais a zero se fossem calculados sobre sistemas em equilíbrio e o único motivo para eles não o serem decorre de que a isotropia do sistema é quebrada na presença de um cisalhamento. Assim, como  $g_1(\mathbf{r})$  é calculada em função das componentes  $\hat{R}_{ij}^x$  e  $\hat{R}_{ij}^y$  do vetor distância relativa de cada par de partículas [Equação (3.40)] e o cisalhamento atua na direção  $x$  como função da posição  $y$  do campo de velocidades [Equação (1.4)], obtemos valores diferentes de zero, como os observados.

Como foi discutido na seção 2.3, os resultados mostram que para valores grandes de  $r$  a função de correlação tende a 0. Mas o dado mais importante nestes resultados é obtido pela extrapolação da função para o valor de contato. Uma vez que as cascas esféricas de espessura  $2\epsilon$  não fornecem o valor da função de distribuição radial para  $|\mathbf{r}| = \sigma$  e as

Figura 3.4: Função de distribuição radial anisotrópica para  $Pe = 10$ .Figura 3.5: Função de distribuição radial anisotrópica para  $Pe = 50$ .

curvas apresentadas nas figuras 3.3, 3.4 e 3.5 são discretas com valores de  $2\epsilon = 0.01$ , é necessária a extrapolação da função para encontrar  $g_0(\sigma^+)$  e de  $g_1(\sigma^+)$ . Apenas para fins de registro, esta extrapolação foi realizada utilizando subrotinas implícitas do software *Octave* ao se interpolar a curva numérica obtida por um polinômio de grau  $n$  e obter o valor deste polinômio para o caso em que  $r = 1$ . A viscosidade correspondente do sistema sob cisalhamento, em função de  $\phi$  e de  $Pe$  é calculada pela seguinte equação

$$\frac{\eta(\phi, Pe)}{\eta_0} = 1 + \frac{5}{2}\phi - \frac{18}{5} \frac{g_1(\sigma^+)}{Pe} \phi^2, \quad (3.41)$$

que é a equação (3.30) em sua forma adimensionalizada pelos coeficientes dos harmônicos esféricos (ver Apêndice B).

$Pe$	$g_1(\sigma^+)$	$\frac{\eta(\phi, Pe)}{\eta_0}$
1	-0.9376	2.8085
10	-3.7057	2.3951
50	-4.7284	2.1939

Tabela 3.1: Extrapolação dos valores de  $g_1(\sigma^+)$  para diferentes valores de  $Pe$  e viscosidade efetiva do sistema correspondente.

Os valores da viscosidade para três diferentes regimes simulados encontram-se na tabela 3.1. Fica claro aqui a principal propriedade esperada, o “*shear-thinning*”, ou seja, a diminuição da viscosidade efetiva do sistema como consequência do aumento da taxa de cisalhamento aplicado sobre o mesmo.

### 3.4 Diferenças de tensões normais

Em um fluido Newtoniano simples, uma análise de tensões sobre um volume de controle arbitrário submetido a um escoamento simples da forma

$$u_x = \dot{\gamma}y, \quad u_y = u_z = 0, \quad (3.42)$$

nos mostra que a distribuição de tensões pode ser escrita na forma

$$\begin{aligned} \Sigma_{xy} &= \eta\dot{\gamma}, & \Sigma_{xz} &= \Sigma_{yz} = 0, \\ \Sigma_{xx} - \Sigma_{yy} &= 0, & \Sigma_{yy} - \Sigma_{zz} &= 0. \end{aligned} \quad (3.43)$$

É comum utilizar estas expressões em termos das diferenças de tensões uma vez que elas dependem da definição de uma pressão isotrópica, no caso de líquidos incompressíveis [15]. De outra forma, teríamos que

$$\Sigma_{xx} = \Sigma_{yy} = \Sigma_{zz} = -p. \quad (3.44)$$

Para fluidos não-Newtonianos a distribuição de tensões é mais complicada e assume a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \Sigma_{xy} &= \dot{\gamma} \eta(\dot{\gamma}), & \Sigma_{xz} &= \Sigma_{yz} = 0, \\ \Sigma_{xx} - \Sigma_{yy} &= N_1(\dot{\gamma}), & \Sigma_{yy} - \Sigma_{zz} &= N_2(\dot{\gamma}). \end{aligned} \quad (3.45)$$

Estas variáveis  $\Sigma$ ,  $N_1$  e  $N_2$  são, em alguns contextos, chamadas de funções viscométricas, e  $N_1$  e  $N_2$ , especificamente, refletem as características anisotrópicas do sistema em análise. Como ilustrado na figura 1.2, a presença de partículas não deformáveis no sistema impede o fluxo de momento através de todo o meio e a análise de tensões certamente não resultará em componentes iguais nas direções  $x$ ,  $y$  e  $z$ , o que resulta em  $N_1 \neq 0$  e  $N_2 \neq 0$ .

Estas duas funções viscométricas são fundamentais na avaliação do fluido como Newtoniano ou não e podem ser avaliadas com o auxílio da equação (3.23). Na forma adimensionalizada, temos explicitamente

$$\begin{aligned} \frac{N_1}{\dot{\gamma}\eta_0\phi^2} &= -\frac{54}{\pi} \frac{1}{\text{Pe}} [I_{xx}(\sigma^+) - I_{yy}(\sigma^+)], \\ \frac{N_2}{\dot{\gamma}\eta_0\phi^2} &= -\frac{54}{\pi} \frac{1}{\text{Pe}} [I_{yy}(\sigma^+) - I_{zz}(\sigma^+)], \end{aligned} \quad (3.46)$$

em que

$$I_{xx}(\sigma^+) \equiv \int \hat{x}\hat{x}g(\sigma^+, \hat{\mathbf{r}})d\hat{\mathbf{r}}, \quad (3.47)$$

com  $I_{yy}(\sigma^+)$  e  $I_{zz}(\sigma^+)$  são definidas de forma análoga. Para calculá-las efetivamente

repete-se os passos das equações (3.33) a (3.39) para obter

$$N_1 = -\frac{54}{\pi} \frac{1}{\text{Pe}} \frac{1}{\Omega(r_m, \epsilon)} \frac{V}{N^2} \sum'_{i,j} \Theta(\epsilon - |R_{ij} - R|) (\hat{R}_{ij}^x \hat{R}_{ij}^x - \hat{R}_{ij}^y \hat{R}_{ij}^y) \quad (3.48)$$

e

$$N_2 = -\frac{54}{\pi} \frac{1}{\text{Pe}} \frac{1}{\Omega(r_m, \epsilon)} \frac{V}{N^2} \sum'_{i,j} \Theta(\epsilon - |R_{ij} - R|) (\hat{R}_{ij}^y \hat{R}_{ij}^y - \hat{R}_{ij}^z \hat{R}_{ij}^z). \quad (3.49)$$

Resultados de simulações com frações volumétricas de  $\phi = 45\%$  e diferentes taxas de cisalhamento foram utilizadas para calcular os valores de  $N_1$  e  $N_2$  e mostrar que, no contato, seus valores são diferentes de zero, o que mostra que o sistema não se comporta como um fluido Newtoniano.

Novamente é válida a observação que este mesmo cálculo sobre configurações de equilíbrio resultariam em valores para as diferenças de tensões normais iguais a zero, uma vez que as três componentes  $\hat{R}_{ij}^x$ ,  $\hat{R}_{ij}^y$  e  $\hat{R}_{ij}^z$  do vetor distância relativa seriam utilizados nos cálculos e as médias sobre várias configurações trariam o valor para zero. Mais uma vez, também neste contexto, a extrapolação das funções apresentadas nas figuras 3.6 a 3.9 para o contato é feita pela subrotina do software *Octave*, como mencionado anteriormente no fim da seção 3.3.

Este comportamento não-Newtoniano evidenciado pelo valor de contato diferente de zero nas funções decorre da quebra da simetria do tensor de tensões médio deste sistema. Uma visualização do fluxo de momento sobre a superfície de cada esfera pode ser feito pela figura 1.2, onde fica mais claro o fato de que  $\Sigma_{xx} \neq \Sigma_{yy} \neq \Sigma_{zz}$  e portanto  $N_1 \neq N_2$ .

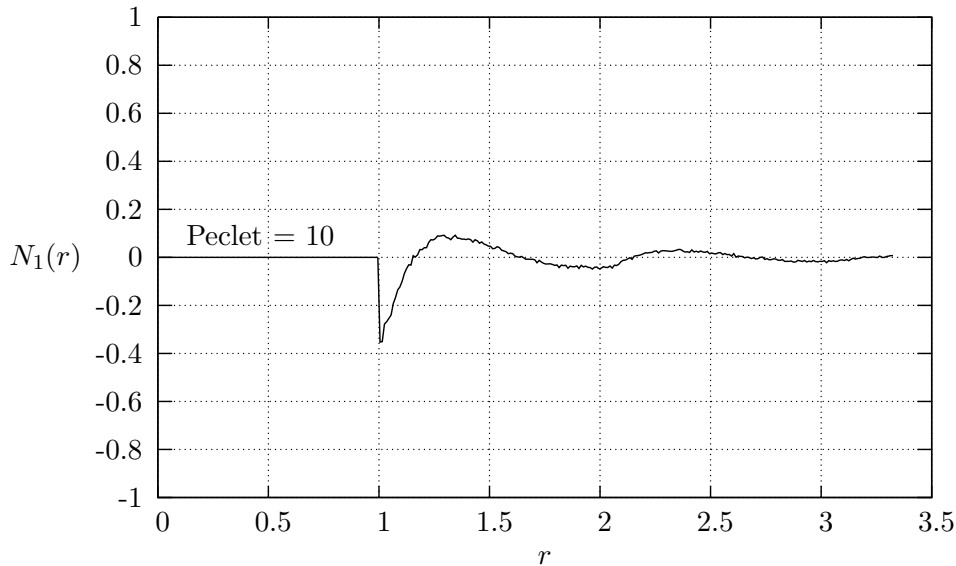


Figura 3.6: Diferença de tensões normais  $N_1 = \Sigma_{xx} - \Sigma_{yy}$  em função de  $r$  para um sistema com  $\phi = 45\%$  e  $\text{Pe} = 10$ .



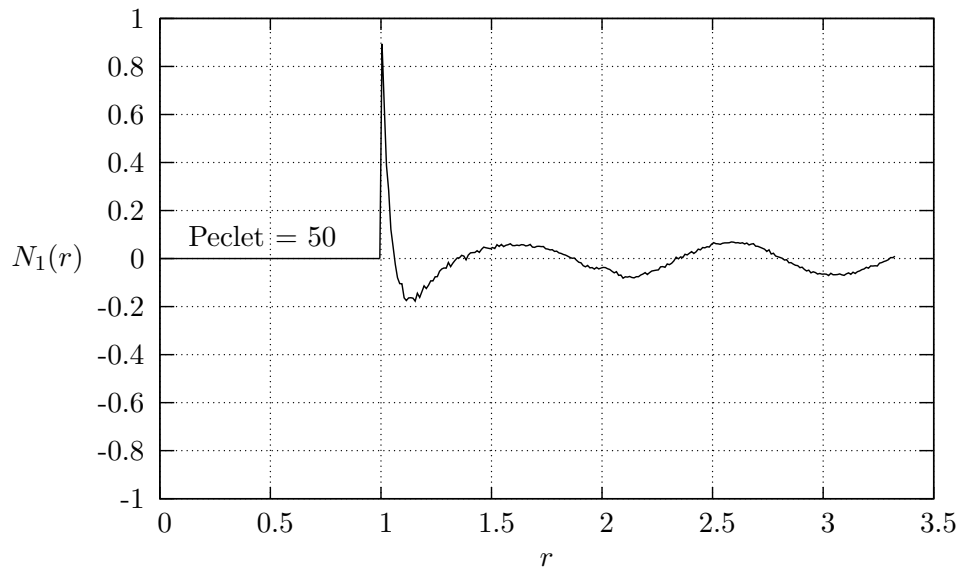


Figura 3.7: Diferença de tensões normais  $N_1 = \Sigma_{xx} - \Sigma_{yy}$  em função de  $r$  para um sistema com  $\phi = 45\%$  e  $Pe = 50$ .

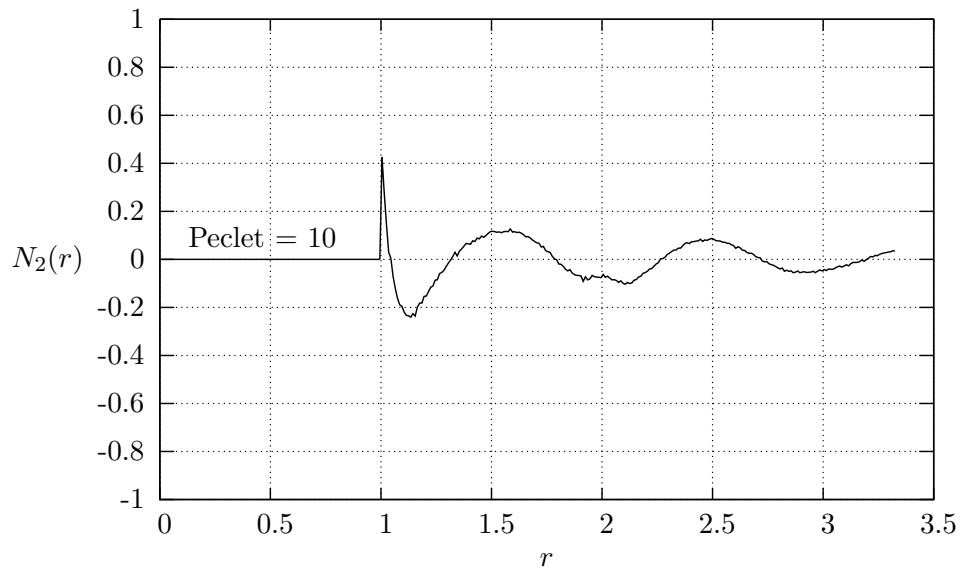


Figura 3.8: Diferença de tensões normais  $N_2 = \Sigma_y - \Sigma_{zz}$  em função de  $r$  para um sistema com  $\phi = 45\%$  e  $Pe = 10$ .

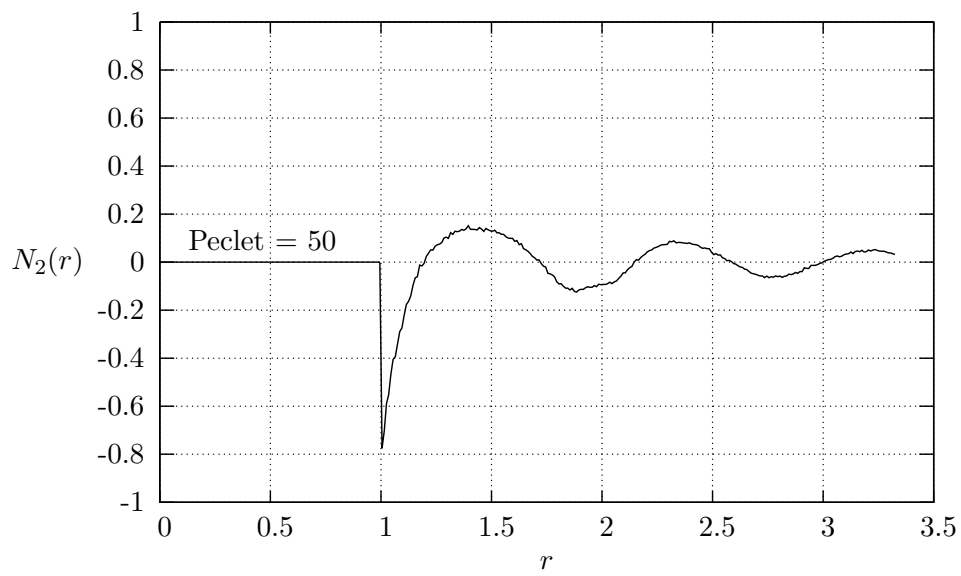


Figura 3.9: Diferença de tensões normais  $N_2 = \Sigma_y - \Sigma_{zz}$  em função de  $r$  para um sistema com  $\phi = 45\%$  e  $Pe = 50$ .

## Capítulo 4

# Viscoelasticidade linear

Neste capítulo é apresentado o conceito de viscoelasticidade e como calcular a variação da viscosidade da suspensão pela resposta à deformação da microestrutura da suspensão quando esta é posta sob oscilação de baixa amplitude.

### 4.1 Função de correlação de tensões

De uma forma geral, considere uma suspensão submetida a uma excitação qualquer  $\mathbf{E}(t)$  e com resposta  $\boldsymbol{\tau}(t)$ . O forçamento e a resposta podem ser escritos em termos de suas respectivas integrais de Fourier,

$$\boldsymbol{\tau}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{\boldsymbol{\tau}}(\omega) e^{i\omega t} d\omega, \quad \mathbf{E}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{\mathbf{E}}(\omega) e^{i\omega t} d\omega. \quad (4.1)$$

Para pequenas amplitudes de oscilação, os modos de Fourier da tensão local e da taxa de deformação estão relacionados linearmente pela viscosidade complexa:

$$\hat{\boldsymbol{\tau}}(\omega) = 2\eta(\omega)\hat{\mathbf{E}}(\omega), \quad (4.2)$$

onde a viscosidade  $\eta(\omega)$  é apresentada na equação (1.14) como a soma de uma componente  $\eta_{\infty}$ , contribuição hidrodinâmica das tensões provenientes da resistência das esferas rígidas à deformação imposta pelo fluido, e de uma componente  $\Delta\eta(\omega)$ , que reflete a resposta viscoelástica da suspensão.

Utilizando o teorema da convolução para integrais de Fourier e o princípio da causalidade (ou seja, a “causa”  $\mathbf{E}(t')$  precede o “efeito”  $\boldsymbol{\tau}(t)$  e portanto  $t' \leq t$ ), temos

$$\boldsymbol{\tau}(t) = 2 \int_{-\infty}^t \Psi(t-t')\mathbf{E}(t')dt', \quad (4.3)$$

com

$$\Psi(t) = \eta_{\infty}\delta(t) + \Delta\Psi(t), \quad (4.4)$$

em que  $\Delta\Psi(t)$  é a função de relaxação das tensões. Esta está relacionada com a resposta viscoelástica  $\Delta\eta(\omega)$  pela transformada de Laplace-Fourier

$$\Delta\eta(\omega) = \int_0^{\infty} \Delta\Psi(t)e^{-i\omega t} dt. \quad (4.5)$$

Para se determinar a resposta viscoelástica da suspensão pela equação (4.5), é necessário um procedimento para se calcular a função de relaxação  $\Delta\Psi(t)$  a partir das simulações numéricas. No regime linear,  $\Psi(t)$  pode ser calculada a partir da função de correlação temporal das tensões [16, 17, 18]

$$\Delta\Psi(t) = \frac{\beta}{V} \langle \hat{T}_{xy}(0)\hat{T}_{xy}(t) \rangle_{\text{eq}}, \quad (4.6)$$

em que  $\hat{T}_{xy}$  é a componente  $xy$  do tensor

$$\hat{\mathbf{T}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \mathbf{R}_{ij} \mathbf{F}_{ij}, \quad (4.7)$$

com  $\mathbf{F}_{ij}$  dado pela equação (3.15).

Na equação (4.6),  $\langle \dots \rangle_{\text{eq}}$  significa que função de correlação é obtida com base em uma média de conjunto sobre configurações de equilíbrio. Ou seja, no regime linear, a função de correlação  $\Delta\Psi(t)$  será avaliada a partir de simulações de movimento Browniano sem cisalhamento (equilíbrio).

O cálculo numérico da função de correlação das tensões utilizando as equações (4.6), (4.7) e (3.15) novamente é dificultado pela natureza singular do potencial de esferas rígidas  $\Phi_{ij}(r)$ , definido pela equação (2.14). Para contornar o problema, escreveremos  $\Phi_{ij}(r)$  como o limite de um potencial contínuo

$$\Phi_{ij}(r) = \lim_{l \rightarrow \infty} k_B T \left( \frac{\sigma}{r} \right)^l. \quad (4.8)$$

Nas simulações, é atribuído um valor suficientemente grande para  $l$ , porém finito. O valor utilizado neste trabalho é de  $l = 36$ , conforme sugestão de [19].

## 4.2 Resultados

Resultados destas correlações normalizadas para diferentes concentrações das partículas no meio são plotados na figura 4.1. Observar como a função normalizada tende a zero muito rapidamente, de maneira geral antes de  $t > 0.3$  ela já flutua próxima a esse valor. Isto mostra como as flutuações Brownianas do sistema fazem com que as configurações espaciais das partículas se descorrelacionem muito rapidamente.

Na figura 4.2, os mesmo valores são mostrados, porém as diferenças são evidenciadas. Um “zoom” foi feito para mostrar as pequenas diferenças nas curvas de cada concentração.

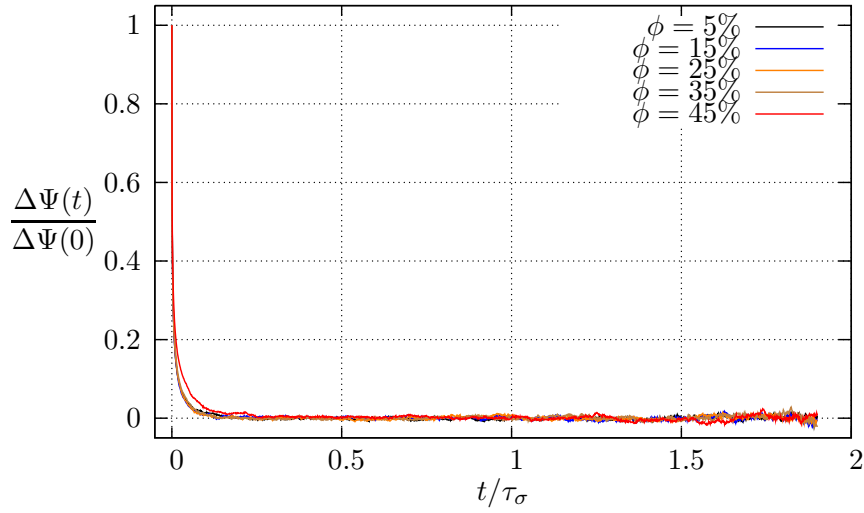


Figura 4.1: Correlação temporal da função de relaxação das tensões da suspensão.

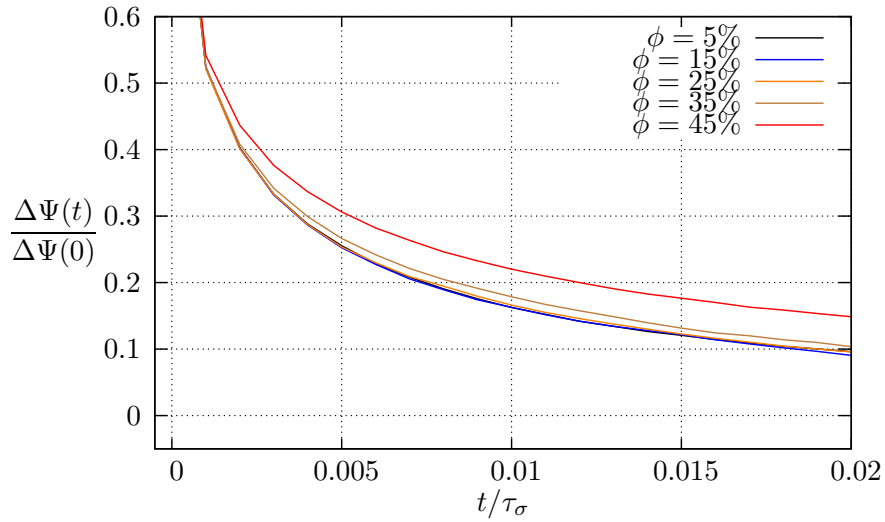


Figura 4.2: Correlação temporal da função de relaxação das tensões da suspensão com as diferenças entre as curvas em evidência. Notar os intervalos mostrados nos eixos da figura.

Para obter a resposta viscoelástica  $\Delta\eta(\omega)$  do sistema segundo a equação (4.5), as partes real e imaginária são avaliadas separadamente, de forma que

$$\text{Re}\{\Delta\eta\} = \int_0^{\infty} \Delta\Psi(t) \cos(\omega t) dt \quad \text{e} \quad \text{Im}\{\Delta\eta\} = \int_0^{\infty} \Delta\Psi(t) \sin(\omega t) dt. \quad (4.9)$$

Definimos as funções

$$R(\omega) = \text{Re} \left\{ \frac{\Delta\eta(\omega)}{\Delta\eta(0)} \right\}, \quad I(\omega) = \text{Im} \left\{ \frac{\Delta\eta(\omega)}{\Delta\eta(0)} \right\}, \quad (4.10)$$

em que

$$\Delta\eta(0) = \int_0^{\infty} \Delta\Psi(t) dt \quad (4.11)$$

corresponde a  $\omega = 0$  (cisalhamento simples, sem oscilação) e portanto,

$$\Delta\eta(0) \equiv \Delta\eta(\phi, \dot{\gamma}), \quad (4.12)$$

é contribuição não-Newtoniana para a viscosidade efetiva de cisalhamento, definida na equação (1.2).

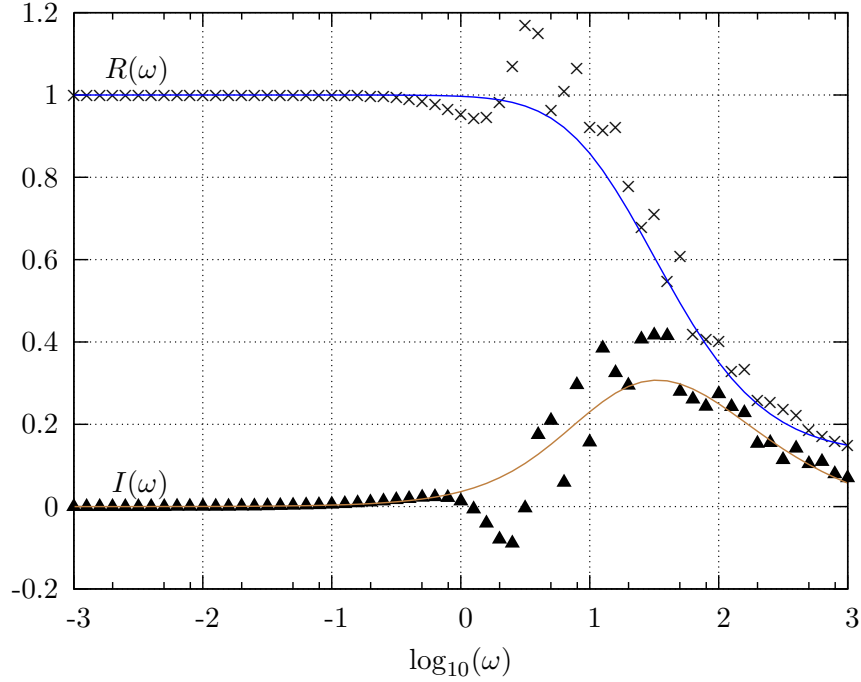


Figura 4.3: Resposta viscoelástica para diferentes frequências de excitação. As curvas são os valores da resposta em função das funções de correlação interpoladas por  $\exp[-(t/\tau)^\beta]$  e os pontos são os valores da resposta em função das funções de correlação numéricas.

Na figura 4.3, a parte real  $R(\omega)$  é relacionada com a dissipação referente à deformação e a parte imaginária  $I(\omega)$  é referente à restauração Browniana da estrutura. Como já mencionado,  $\omega = 0$  corresponde ao sistema sob cisalhamento simples quando  $\Delta\eta(\omega) \equiv \eta(\phi, \dot{\gamma})$ . Pela figura, vemos que quando  $\omega \rightarrow \infty$  ambas as partes real e imaginária tendem a zero, fazendo com que  $\Delta\eta(\omega) \rightarrow 0$  e assim  $\eta(\omega) \rightarrow \eta_\infty$ .

As curvas das partes real e imaginária da resposta viscoelástica para diferentes frequências de excitação não foram plotadas para diferentes concentrações pois a interpolação do resultado numérico da função de correlação das tensões de sistemas com diferentes concentrações resultou em curvas com parâmetros muito próximos, como consequência da proximidade das curvas evidenciada na figura 4.2. Estas curvas demasiadamente próximas resultam em respostas viscoelásticas também muito parecidas e por isso sua visualização não acrescenta em nada ao trabalho.

## Capítulo 5

# Conclusão

Este projeto, constituído nas suas duas etapas, foi dividido na simulação e obtenção de resultados de três tipos de sistemas: de equilíbrio, de não-equilíbrio e oscilatórios de baixa amplitude. Os resultados obtidos, conforme mostrado e discutido, são predominantemente condizentes com o esperado pela teoria e/ou referências bibliográficas e as raras exceções são devidas a erros computacionais ora de truncamento, ora de metodologia numérica.

Num primeiro instante, a suspensão foi simulada em equilíbrio e as principais propriedades calculadas foram os coeficientes difusionais. É perceptível como estes coeficientes variam para diferentes instantes no tempo, como em intervalos de tempo muito curtos eles se aproximam da difusividade de uma partícula isolada no meio e como, após o tempo de relaxação característico da estrutura, a difusividade tende a cair com o aumento da fração volumétrica da suspensão ocupada pelas partículas.

Quando o sistema foi simulado sob a ação de um cisalhamento uniforme, a função de distribuição radial e as diferenças de tensões normais foram calculadas, mostrando o comportamento não-Newtoniano da suspensão com a presença de uma taxa de cisalhamento aplicada ao sistema. A viscosidade efetiva destas suspensões, principal objeto de estudo deste trabalho, foi calculada a partir da solução numérica da função de distribuição radial. É possível pensar em obter uma curva que retrata o comportamento da viscosidade efetiva em função do valor da taxa de cisalhamento, porém o custo computacional de tantas simulações necessárias para se obter tais dados tornou a ideia inviável no âmbito deste trabalho.

As oscilações de baixa amplitude de um sistema em equilíbrio sob a ação da dinâmica Browniana foram objetos de estudo na última etapa. Tais oscilações foram vistas como deformações da estrutura em torno de um equilíbrio do sistema e todos os dados obtidos são resultado da análise de configurações de equilíbrio, apenas. Os resultados obtidos mostram a resposta viscoelástica deste sistema a partir de correlações temporais do fluxo de quantidade de movimento.

Acreditamos que este trabalho possa contribuir com os presentes estudos do grupo

Vortex, que recentemente tem se aprofundado na simulação numérica de suspensões coloidais pelo escopo do trabalho de alunos de pós-graduação e de professores deste grupo. O desenvolvimento apresentado para obtenção de propriedades transporte efetivas podem ser adaptadas pela transformação do potencial  $\Phi_{ij}$  mostrado na equação (3.10) de forma a envolver potenciais magnéticos ou de esferas não rígidas, por exemplo.

Finalmente, apesar de toda dificuldade matemática e física envolvida na realização deste trabalho, ele certamente foi fundamental na formação deste aluno. Independentemente da linha de trabalho seguida na vida profissional deste futuro engenheiro, tanto o conhecimento acerca da metodologia de trabalho de variados profissionais de diferentes áreas e o prazer do convívio com pessoas tão inteligentes e capacitadas, decorrente deste trabalho, o concederam uma visão muito mais ampla da vida no decorrer destes anos. Este projeto o proporcionou, principalmente, importantes aprendizados no âmbito das simulações numéricas além de um convívio ímpar em proximidade com a ciência, que dificilmente a execução de outros trabalhos como projeto de graduação proporcionariam.



# Referências Bibliográficas

- [1] Ermak D L and McCammon J A 1978 *J. Chem. Phys.* **69** 1352
- [2] Strating P 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 10226
- [3] Einstein A 1956 *Investigations on the theory of the Brownian motion* (Dover)
- [4] Chandrasekhar S 1943 *Reviews of Modern Physics* **15** 20–21
- [5] van Kampen N G 1985 *Stochastic Processes in Physics and Chemistry* (North-Holland)
- [6] Dhont J K G 1996 *An introduction to dynamics of colloids* (Elsevier)
- [7] Nägele G 2006 Computational condensed matter physics Tech. rep. Lecture Manuscripts of the 37<sup>th</sup> Spring School of the Institute of Solid State Research
- [8] Nägele G 2004 The physics of colloidal soft matter Tech. rep. Centre of Excellence for Advanced Materials and Structures
- [9] Verlet L and Weis J J 1972 *Phys. Rev. A* **5** 939
- [10] Smith W R, Henderson D J, Leonard P J, Barker J A and Grundke E W 2008 *Mol. Phys.* **106** 3–7
- [11] Allen M P and Tildesley D J 1987 *Computer simulations of liquids* (Clarendon Press)
- [12] Irving J H and Kirkwood J G 1950 *J. Chem. Phys.* **18** 817–829 URL <http://link.aip.org/link/?JCP/18/817/1>
- [13] Cichocki B 1987 *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* **66** 537–540 ISSN 0722-3277 URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF01303903>
- [14] Eringen A C 1980 *Mechanics of Continua* 2nd ed (Krieger, Malabar, FL)
- [15] Barnes H A, Hutton J F and Walters K 1989 *An Introduction to Rheology* 1st ed (Elvesier)
- [16] Zwanzig R 1965 *Ann. Rev. Phys. Chem.* **16** 67–102

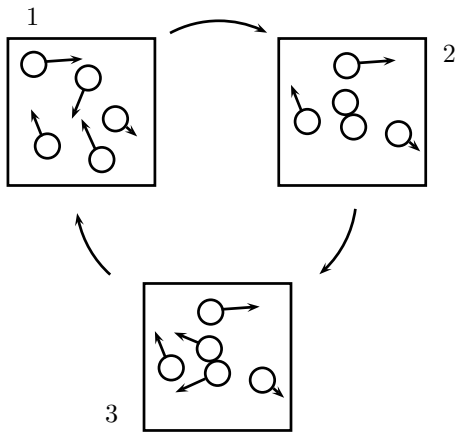
- 
- [17] Zwanzig R 1965 *The Journal of Chemical Physics* **43** 714–720 URL  
<http://link.aip.org/link/?JCP/43/714/1>
- [18] McLennan J A 1960 *Phys. Fluids* **3** 493
- [19] Heyes D M and Mitchell P J 1994 *J. Phys.: Condens. Matter* **6** 6423–6436

# Apêndice A

## Dinâmica de esferas rígidas

### A.1 Definição

A dinâmica de esferas rígidas, assunto muito conhecido e abordado na literatura, consiste na interação das  $N$  partículas, rígidas ou não, de um determinado sistema. Está dinâmica é responsável pela solução das colisões das partículas imersas em um solvente, afim de se garantir a condição de impenetrabilidade das mesmas. Para um rápido entendimento, a figura A.1 é proposta. Ela ilustra de maneira simplificada como as sucessivas interações entre as partículas ocorrem.



**1ª etapa:** Encontrar qual par de partículas  $i - j$  se colidirá primeiro para a atual configuração espacial e de velocidades e calcular qual o tempo até esta colisão.

**2ª etapa:** Movimentar todas as partículas com as suas respectivas velocidades pelo tempo calculado na etapa anterior, a fim de encontrar a nova configuração espacial do sistema.

**3ª etapa:** Resolver a colisão entre as partículas  $i - j$  que estão em contato de forma a se encontrar quais serão as novas velocidades para estas partículas.

Figura A.1: Esquemático do funcionamento da dinâmica de esferas rígidas.

No presente estudo, inicialmente define-se um cubo de fronteiras periódicas e aresta  $L$  calculada a partir dos parâmetros de entrada  $\phi$  e  $N$ , de acordo com a seguinte relação:

$$L = \sqrt[3]{\frac{4\pi N}{3\phi}}. \quad (\text{A.1})$$

A dinâmica de esferas rígidas, assunto muito conhecido e abordado na literatura, consiste na interação das  $N$  partículas, rígidas ou não, de um determinado sistema. Esta dinâmica é responsável pela solução das colisões das partículas imersas em um solvente, afim de se garantir a condição de impenetrabilidade das mesmas. No presente estudo, inicialmente define-se um cubo de fronteiras periódicas e aresta  $L$  calculada a partir dos parâmetros de entrada  $\phi$  e  $N$ , de acordo com a seguinte relação:

$$L = \sqrt[3]{\frac{4\pi N}{3\phi}}. \quad (\text{A.2})$$

A configuração inicial é criada inserindo partículas em posições aleatórias dentro do cubo de arestas já definidas e garantindo a não-sobreposição de nenhuma partícula, isto é, que a distância absoluta entre qualquer par de partículas seja sempre igual ou maior que o diâmetro  $\sigma = 1$  delas.

No contexto das simulações de evolução temporal destes sistemas complexos, velocidades são associadas a cada partícula e é possível calcular qual par de partículas possui o menor tempo de deslocamento até que se colidam e qual é esse tempo até a colisão. Para isto, avalia-se cada par de esferas,  $i$  e  $j$ . Admitindo que a evolução temporal da posição de cada esfera é dada pela seguinte equação

$$\mathbf{r}_{ij}(t + \Delta t) = \mathbf{r}_{ij} + \mathbf{u}_{ij}t_{ij}, \quad (\text{A.3})$$

onde  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ ,  $\mathbf{u}_{ij} = \mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j$  e  $t_{ij}$  é o tempo até a colisão das partículas  $i$  e  $j$ , se estas partículas se colidirem no tempo  $t + \Delta t$ , então a seguinte equação será satisfeita:

$$|\mathbf{r}_{ij}(t + \Delta t)| = |\mathbf{r}_{ij}(t) + \mathbf{u}_{ij}t_{ij}| = 1. \quad (\text{A.4})$$

Então

$$(\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{u}_{ij}t_{ij})^2 = 1^2 \quad (\text{A.5})$$

e

$$|r_{ij}|^2 + 2\mathbf{r}_{ij}\mathbf{u}_{ij}t_{ij} + |u_{ij}|^2t_{ij}^2 - 1 = 0. \quad (\text{A.6})$$

Definindo  $b_{ij} = \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{u}_{ij}$  essa equação é reescrita como

$$u_{ij}^2t_{ij}^2 + 2b_{ij}t_{ij} + r_{ij}^2 - 1 = 0, \quad (\text{A.7})$$

que é uma equação quadrática em  $t_{ij}$ . Se  $b_{ij} > 0$ , então as esferas estão se afastando e não colidirão. Se  $b_{ij} < 0$ , então talvez as partículas ainda colidam, mas para isso, a equação deve ter raízes reais. Então é necessário que

$$(2b_{ij})^2 - 4 \cdot u_{ij} \cdot (r_{ij}^2 - 1) > 0. \quad (\text{A.8})$$

Caso essas duas condições sejam satisfeitas, duas raízes reais são encontradas

$$t_{ij} = \frac{-2b_{ij} \pm \sqrt{(2b_{ij})^2 - 4 \cdot u_{ij} \cdot (r_{ij}^2 - 1)}}{2u_{ij}^2} = \frac{-b_{ij} \pm \sqrt{(b_{ij})^2 - u_{ij} \cdot (r_{ij}^2 - 1)}}{u_{ij}^2}, \quad (\text{A.9})$$

sendo que a menor delas corresponde ao tempo de colisão

$$t_{ij} = \frac{-2b_{ij} - \sqrt{(b_{ij})^2 - u_{ij} \cdot (r_{ij}^2 - 1)}}{u_{ij}^2}. \quad (\text{A.10})$$

Esse cálculo é realizado para os  $\frac{N(N-1)}{2}$  pares e o menor valor encontrado é aplicado na trajetória de todas as partículas até que  $\sigma = 1$ , que corresponde ao momento da colisão. Neste instante, como o momento linear e a energia cinética se conservam e a massa de todas as partículas é a mesma, a mudança nas velocidades das partículas é dada por

$$\delta \mathbf{u}_i = -b_{ij} \mathbf{r}_{ij}. \quad (\text{A.11})$$

Esse novo parâmetro  $\delta \mathbf{u}$  é simplesmente a projeção negativa do vetor relativo  $\mathbf{u}_i - \mathbf{u}_j$  no vetor distância relativa  $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$  das partículas  $i$  e  $j$ . Então

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_i^{depois} &= \mathbf{u}_i^{antes} + \delta \mathbf{u}_i \\ \mathbf{u}_j^{depois} &= \mathbf{u}_j^{antes} - \delta \mathbf{u}_i. \end{aligned} \quad (\text{A.12})$$

Assim, toda a dinâmica entre as esferas rígidas, trabalhada principalmente no projeto de iniciação científica deste aluno, consiste resumidamente em:

1. Criação de uma configuração inicial para o sistema, garantindo que não há superposição de partículas;
2. Associação de velocidades a cada uma delas, onde o modelo destas velocidades será melhor discutida adiante;
3. Cálculo do menor tempo de colisão entre cada par de partículas - equação (A.10);
4. Movimentar todo o sistema pelo tempo calculado anteriormente - equação (A.3);
5. Implementar as equações de colisão para o par em contato - equações (A.12); e
6. Somar o tempo de deslocamento de todo o sistema.

Essa soma mencionada no item (6) se faz necessária enquanto que o loop presente nos itens (3), (4) e (5) precisa ter algum fim. Quando ela se torna suficientemente grande e o tempo de relaxação é atingido, a distribuição de velocidades das partículas, que no início tinha um perfil uniforme, quando visualizado por meio de histogramas, se aproxima de uma distribuição gaussiana de média zero.

Essa mudança, irreversível, se deve ao aumento da entropia do sistema. Este aumento de entropia pode ser observado e constatado ao evoluir um sistema já relaxado com velocidades negativas, o que seria correspondente ao "voltar no tempo". Ao se evoluir o sistema desta forma pelo mesmo intervalo de tempo evoluído anteriormente, será observado que a sua distribuição de velocidades não voltará a ter uma distribuição uniforme, mas continuará gaussiana.

## A.2 Validação

Para entender bem como funciona esta dinâmica de esferas rígidas e elaborar um código numérico consistente e utilizável em diferentes contextos, um sistema sem significado físico foi criado. Nele, velocidades aleatórias com amplitudes que variavam de  $-L$  a  $L$  foram atribuídas às partículas, o sistema foi submetido à dinâmica discutida e após a relaxação ser alcançada as distribuições de velocidades iniciais e finais foram colocadas na forma de histogramas para serem comparadas. Assim, podemos visualizar que a distribuição de velocidades das partículas tende para uma distribuição Maxwelliana, uma curva Gaussiana com média zero e variância unitária.

As figuras A.2, A.3, A.4 e A.5 são obtidas com sistemas de concentrações 1,8%, 5%, 15% e 20%, respectivamente.

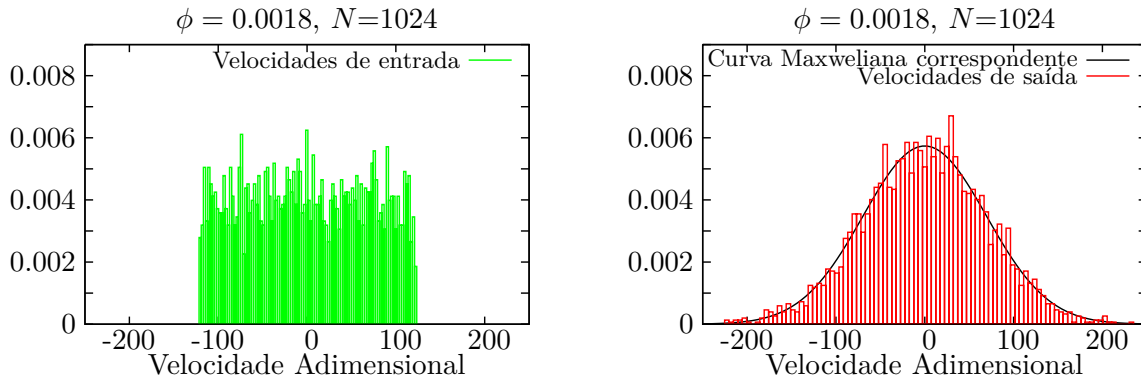


Figura A.2: Histogramas de velocidades adimensionais (a) de entrada e (b) de saída.

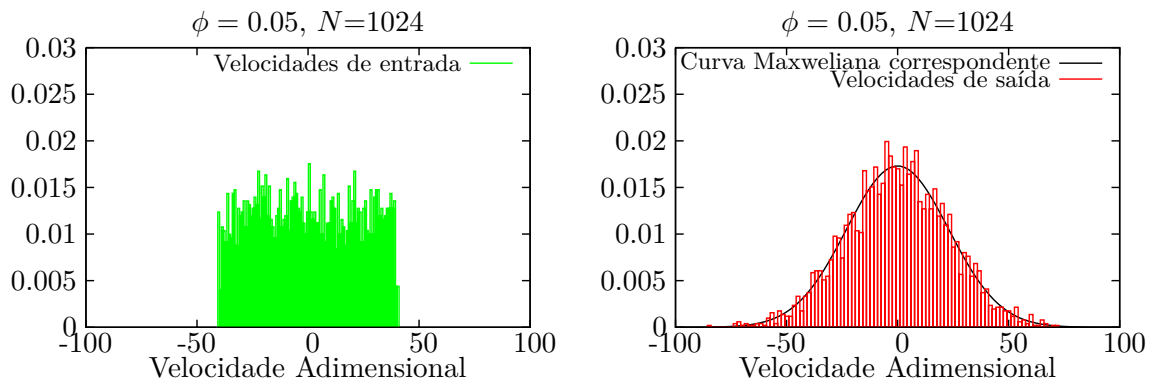


Figura A.3: Histogramas de velocidades adimensionais (a) de entrada e (b) de saída.

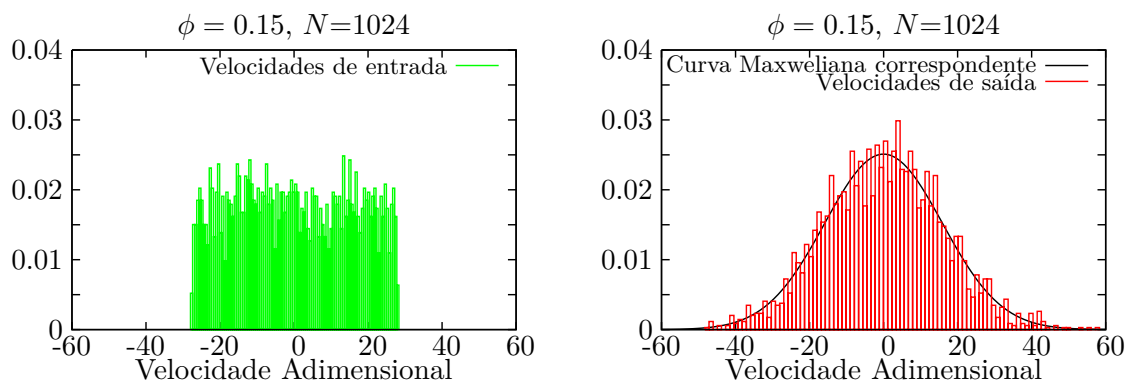


Figura A.4: Histogramas de velocidades adimensionais (a) de entrada e (b) de saída.

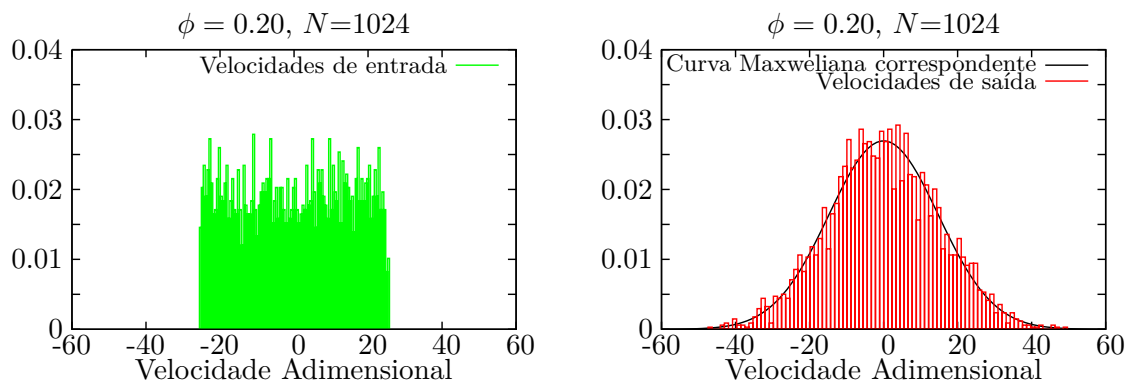


Figura A.5: Histogramas de velocidades adimensionais (a) de entrada e (b) de saída.

## Apêndice B

# Viscosidade

Utilizando a definição da distribuição delta, a integral da função de correlação  $g(\mathbf{r})$  que aparece na expressão (3.30) para viscosidade efetiva pode ser escrita na forma

$$\int \frac{xy}{r} \delta(r - \sigma) g(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sigma^3 \int \hat{x} \hat{y} g(\sigma^+, \hat{\mathbf{r}}) d\hat{\mathbf{r}}, \quad (\text{B.1})$$

em que  $\hat{\mathbf{r}} = \mathbf{r}/r$ ,  $d\hat{\mathbf{r}} = \sin\theta d\theta d\varphi$ , e  $\hat{x}$  e  $\hat{y}$  são, respectivamente, as componentes do vetor  $\hat{\mathbf{r}}$  na direção do escoamento e na direção do gradiente de velocidade. Na equação acima,  $g(\sigma^+, \hat{\mathbf{r}})$  é a função de correlação avaliada no contato, ou seja, em  $r = \sigma + |\epsilon|$  com  $\epsilon \rightarrow 0$ .

A função de correlação anisotrópica  $g(\mathbf{r})$  pode ser expandida em termos dos harmônicos esféricos  $Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$ :

$$g(\mathbf{r}) = g_0(r) + \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^l g_{lm}(r) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}), \quad (\text{B.2})$$

com

$$Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}) \equiv Y_{lm}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_l^m(\cos\theta) e^{im\varphi}, \quad (\text{B.3})$$

em que  $P_l^m(\cos\theta)$  são os polinômios associados de Legendre.

As funções  $Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$  são ortogonais na superfície de uma esfera de raio unitário, ou seja,

$$\int Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{r}}) Y_{l'm'}(\hat{\mathbf{r}}) d\hat{\mathbf{r}} = \delta_{ll'} \delta_{mm'}, \quad (\text{B.4})$$

de forma que os coeficientes da expansão (B.2) são dados por

$$g_{lm}(r) = \int Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{r}}) g(\mathbf{r}) d\hat{\mathbf{r}}. \quad (\text{B.5})$$



É fácil mostrar que

$$\frac{xy}{r^2} = \cos \varphi \sin \varphi \sin^2 \theta = \frac{1}{i} \sqrt{\frac{2\pi}{15}} (Y_{2,-2}^*(\hat{\mathbf{r}}) - Y_{22}^*(\hat{\mathbf{r}})), \quad (\text{B.6})$$

de forma que, utilizando (B.5) e (B.4), temos

$$\int \hat{x} \hat{y} g(\sigma^+, \hat{\mathbf{r}}) d\hat{\mathbf{r}} = \frac{1}{i} \sqrt{\frac{2\pi}{15}} [g_{2,-2}(\sigma^+) - g_{2,2}(\sigma^+)]. \quad (\text{B.7})$$

O resultado acima mostra que a contribuição de não-equilíbrio para a viscosidade efetiva da suspensão é dada pelos valores de contato ( $r = \sigma^+$ ) dos coeficientes  $g_{2,-2}$  e  $g_{2,2}$  da expansão (B.2) da função de correlação.

Definindo

$$g_1(r) = \frac{1}{i} \sqrt{\frac{15}{8\pi}} [g_{2,-2}(r) - g_{2,2}(r)], \quad (\text{B.8})$$

e utilizando as relações

$$\phi = \frac{\pi}{6} \sigma^3 n \quad \text{e} \quad \text{Pe} = \frac{3\pi \dot{\gamma} \eta_0 \sigma^3}{4k_B T}, \quad (\text{B.9})$$

é fácil mostrar que

$$\frac{\Delta \eta}{\eta_0} = -\frac{18}{5} \frac{1}{\text{Pe}} g_1(\sigma^+) \phi^2. \quad (\text{B.10})$$

Incluindo o resultado de Einstein para a viscosidade de alta frequência,

$$\frac{\eta_\infty}{\eta_0} = 1 + \frac{5}{2} \phi, \quad (\text{B.11})$$

obtemos finalmente

$$\frac{\eta(\phi, \text{Pe})}{\eta_0} = 1 + \frac{5}{2} \phi - \frac{18}{5} \frac{1}{\text{Pe}} g_1(\sigma^+) \phi^2. \quad (\text{B.12})$$