

AGREGAÇÃO E DISPERSÃO EM UMA SUSPENSÃO COLOIDAL DE PARTÍCULAS INTERAGINDO HIDRODINAMICAMENTE

Hugo Leonnardo Gomides do Couto

Universidade de Brasília, Departamento de Engenharia Mecânica
Campus Universitário Darcy Ribeiro, 70910-900, Brasília-DF, Brasil
h0051993@aluno.unb.br

Gustavo Coelho Abade

Universidade de Brasília, Departamento de Engenharia Mecânica
Campus Universitário Darcy Ribeiro, 70910-900, Brasília-DF, Brasil
gcabade@unb.br

Francisco Ricardo da Cunha

Universidade de Brasília, Departamento de Engenharia Mecânica
Campus Universitário Darcy Ribeiro, 70910-900, Brasília-DF, Brasil
frcunha@unb.br

***Resumo.** Neste artigo, estuda-se a colisão entre duas partículas interagindo hidrodinamicamente e que exercem entre si uma força de atração de van der Waals quando em estreita proximidade. As partículas imersas em fluido newtoniano sedimentam sob a ação da gravidade, sendo a incidência de uma sobre a outra induzida por diferenças de raio e/ou densidade. Estas colisões podem resultar em coagulação ou quebra de simetria da trajetória relativa das esferas a depender da importância da força atrativa em relação à gravidade. As simulações numéricas são baseadas no cômputo das interações hidrodinâmicas entre as esferas sob a hipótese de baixo número de Reynolds de partícula. É também realizado um estudo do movimento estocástico de uma partícula isolada em suspensão, sob a ação da gravidade e de impulsos brownianos. A equação de movimento é adimensionalizada de tal forma que a dinâmica da partícula seja governada por um único parâmetro adimensional, resultante da combinação dos números de Péclet e Stokes. Funções de autocorrelação de velocidade e coeficientes de difusão são calculados para diferentes condições de forma a avaliar os efeitos da gravidade e da inércia sobre a dinâmica da partícula.*

***Palavras chave:** sedimentação, movimento browniano, simulação numérica, coagulação, dispersão.*

1. Introdução

Neste trabalho será explorado o efeito da força atrativa de van der Waals sobre a colisão de duas partículas em sedimentação. A incidência de uma partícula sobre a outra é induzida por diferenças entre suas respectivas velocidades de sedimentação em razão de diferenças de raio e/ou densidade. Serão analisadas situações nas quais a força atrativa de van der Waals é significativa perante a força gravitacional de tal forma que não apenas quebra de simetria de trajetórias possa ser verificada mas também a coagulação completa das partículas envolvidas. Para os casos em que ocorre a floculação, a quantidade de interesse é a taxa de coagulação em função dos parâmetros que controlam a colisão. Para o caso em que há apenas a quebra de simetria, se está interessado em determinar os coeficientes de dispersão, tanto a auto-dispersão quanto a dispersão por gradiente de concentração. Os cálculos de coeficientes de dispersão, entretanto, serão realizados em trabalhos futuros. A predição de propriedades médias da suspensão com base no estudo de trajetórias relativas de duas partículas é justificada pelo fato de que, em suspensões diluídas, é baixa a probabilidade de uma terceira partícula influenciar o movimento de duas esferas interagentes.

Para o caso da coagulação induzida pela ação da gravidade somente, sem considerar o movimento Browniano, modelos teóricos foram desenvolvidos por Davis, 1984, que considerou a presença das forças atrativas de van der Waals e do deslizamento de Maxwell entre as partículas. Zinchenko and Davis, 1994, por sua vez, calcularam a taxa de colisão de partículas para números de Péclet arbitrários usando a solução completa da equação de Fokker-Planck para a distribuição de pares de partículas na suspensão.

O presente artigo é composto de duas partes. A primeira é dedicada ao estudo do movimento estocástico de uma partícula isolada imersa em fluido newtoniano, a qual está sujeita à ação do campo gravitacional, aos impulsos de origem browniana e ao arrasto viscoso. Uma adimensionalização alternativa da equação de

movimento da partícula é proposta, sendo sua dinâmica governada por um único parâmetro adimensional, gerado pela combinação dos números de Péclet e de Stokes. Na segunda parte, investiga-se a interação hidrodinâmica entre duas partículas em sedimentação na presença de forças atrativas de van der Waals. Nesta etapa, determina-se a eficiência de colisão das partículas em função dos parâmetros do problema. A quebra de simetria das trajetórias é ilustrada em diagramas da distribuição dos pontos finais da trajetória relativa.

2. Estudo do movimento estocástico de uma partícula

Avalia-se nesta seção o movimento de partículas isoladas que são pequenas o suficiente para estar sujeitas a movimentos brownianos. Embora pequenas, as partículas serão consideradas suficientemente grandes em relação às moléculas do fluido solvente a fim de que o problema possa ser descrito pela hidrodinâmica de escoamentos incompressíveis. Nesta análise, a inércia do fluido ambiente é considerada desprezível, tal que seu movimento é governado pelas equações de Stokes.

2.1. Descrição do problema

Considere uma partícula coloidal esférica de raio a , densidade ρ_s e massa $m (= 4\pi a^3 \rho_s / 3)$, isolada e imersa em um fluido Newtoniano incompressível contínuo, com viscosidade μ e densidade ρ . Esta partícula sedimenta sob ação do campo gravitacional $\mathbf{g} = -g\mathbf{e}_3$ e está sujeita a movimento browniano, assim como a forças viscosas e forças inerciais. A Fig. (1) ilustra trajetórias estocásticas típicas do movimento de uma partícula livre de inércia, para diferentes números de Péclet

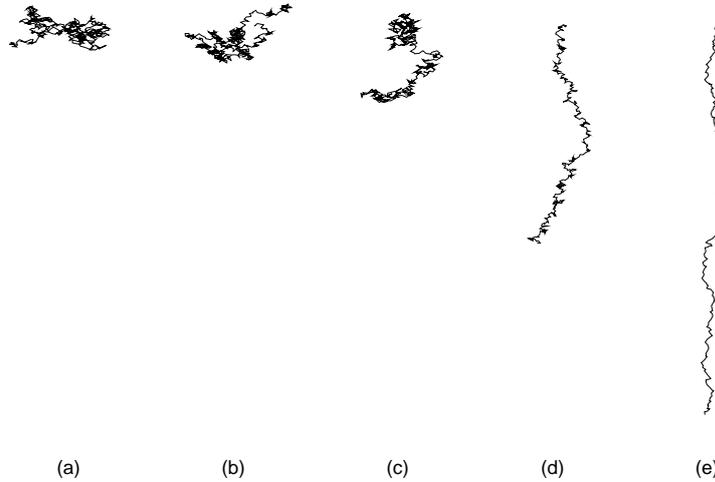


Figura 1: Trajetórias típicas de uma partícula isolada sedimentando sob ação da gravidade e sujeita a movimento Browniano. Resultado obtido a partir das simulações numéricas realizadas neste trabalho para (a) $Pe = 0.01$; (b) $Pe = 0.1$; (c) $Pe = 1$; (d) $Pe = 10$; (e) $Pe = 50$.

2.2. Equações governantes

Uma hipótese fundamental e que permite uma importante simplificação na descrição teórica de suspensões é a de que o número de Reynolds de partícula, $Re = \rho U a / \mu$, é muito pequeno. A escala de velocidade U comumente adotada é a velocidade U_0 de sedimentação de Stokes (Batchelor, 1967) de uma partícula isolada, dada por $U_0 = 2(\rho_s - \rho)a^2 g / 9\mu$. Sob esta hipótese, a inércia do fluido solvente é desprezada, sendo o seu movimento governado pelas equações de Stokes, apresentadas a seguir

$$-\nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{u} = \mathbf{0} \quad \text{e} \quad \nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad (1)$$

em que $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ é o campo euleriano de velocidade do escoamento e p é a pressão modificada que inclui a força gravitacional por unidade de massa.

2.3. Parâmetros físicos

Uma medida da relevância da componente estocástica do movimento da partícula, induzida pelos impulsos brownianos, e da componente determinística devida à gravidade é fornecida pelo número de Péclet, definido

por $Pe = aU/D$, em que D é a difusividade de Stokes-Einstein, $D = kT/6\pi\mu a$. Em termos de escalas de tempo, o número de Péclet é a razão entre o tempo característico de difusão browniana $\tau_b = a^2/D$ e o tempo característico de sedimentação, $\tau_s = a/U$.

A razão entre o tempo de relaxação inercial ou de resposta da partícula $\tau_r = m/6\pi\mu a$ e o tempo característico de sedimentação τ_s define o número de Stokes $St = mU/6\pi\mu a^2$, que será o parâmetro de controle da inércia da partícula.

2.4. Análise da equação de Langevin

A equação de Langevin (Russel et al., 1989) é uma equação de balanço de forças correspondente ao postulado da segunda lei de Newton para uma partícula em uma suspensão, dada por

$$\frac{d^2\mathbf{x}}{dt^2} + \zeta \frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{f}(t), \quad (2)$$

em que $\zeta = 6\pi\mu a/m$ é o inverso do tempo de relaxação da partícula avaliada. Os termos da Eq. (2) representam, respectivamente, as contribuições devido à inércia, o arrasto viscoso e a força browniana. A solução para esta equação diferencial ordinária é dada por (Srinivasen and Vasudevan, 1971)

$$\mathbf{u}(t) = \frac{e^{-\zeta t}}{m} \int_0^t e^{\zeta\alpha} \mathbf{f}(\alpha) d\alpha. \quad (3)$$

Para determinação da difusividade e da correlação de velocidades considera-se o termo de força randômica $\mathbf{f}(t)$ como sendo um ruído branco estacionário. Dessa maneira, tomando-se uma média sobre a Eq. (3), obtém-se

$$\langle \mathbf{u}(t) \rangle = \frac{e^{-\zeta t}}{m} \int_0^t e^{\zeta\alpha} \langle \mathbf{f}(\alpha) \rangle d\alpha. \quad (4)$$

Conseqüentemente, a autocorrelação de velocidades para uma partícula é dada por

$$\langle \mathbf{u}(t)\mathbf{u}(t') \rangle = \frac{e^{-2\zeta t}}{m^2} \int_0^t \int_0^{t'} e^{\zeta\alpha} e^{\zeta\alpha'} \langle \mathbf{f}(\alpha)\mathbf{f}(\alpha') \rangle d\alpha d\alpha'. \quad (5)$$

em que $t-t'$ é um intervalo no qual $\mathbf{f}(t)$ sofre muitas flutuações, mas é curto o suficiente para que $\mathbf{u}(t)$ não varie de forma significativa, o que representa a condição de regime de Stokes quasi-permanente. Usando a condição de ruído branco, obtém-se

$$\mathbf{R}(t-t') = \langle \mathbf{u}(t)\mathbf{u}(t') \rangle = e^{-\zeta(t-t')} \frac{\mathbf{F}}{12m\pi\mu a}, \quad (6)$$

em que \mathbf{F} é a intensidade da força Browniana e $\mathbf{R}(t-t')$ é a função de autocorrelação das velocidades. Note que a autocorrelação depende apenas de $t-t'$, uma característica de processos estacionários. Além disso, sabe-se que a energia cinética da partícula é dividida igualmente entre os três modos de translação da partícula (Batchelor, 1976), partindo do princípio de equipartição de energia. Isso é dado por

$$\frac{m}{2} \langle \mathbf{u}(t)\mathbf{u}(t') \rangle = \frac{kT}{2} \delta. \quad (7)$$

Comparando as equações (6) e (7) para $t-t' = 0$, encontra-se

$$\mathbf{F} = 12\pi\mu a kT \delta. \quad (8)$$

A Eq. (8) relaciona a intensidade da força browniana com a força de fricção que dissipa a energia das flutuações. Ambas se originam da interação entre a partícula e o fluido ambiente, mas diferem substancialmente nas escalas de tempo. Assim sendo, toma-se o traço da Eq. (8), obtendo-se o Teorema da Flutuação-Dissipação (McQuarrie, 1976)

$$\langle \mathbf{f}(t) \cdot \mathbf{f}(t') \rangle = (6\pi\mu a)(6kT)\delta(t-t'), \quad (9)$$

em que o termo $6\pi\mu a$ é responsável pela dissipação de energia do sistema, enquanto o termo $6kT$, associado à agitação térmica do fluido solvente, induz flutuações de velocidade na partícula avaliada.

Além disso, pode-se determinar o vetor de força randômica $\mathbf{f}(t)$ na sua forma dimensional, tal que a Eq. (2) possa ser escrita como

$$\frac{d^2\mathbf{x}}{dt^2} + \zeta \frac{d\mathbf{x}}{dt} = \sqrt{\frac{(6\pi\mu a)(6kT)}{\delta\tau}} \mathbf{r}_n = 6\pi\mu a \sqrt{\frac{6D}{\delta\tau}} \mathbf{r}_n. \quad (10)$$

em que \mathbf{r}_n é o vetor randômico que apresenta uma distribuição uniforme [-1:1] e $\delta\tau$ é um tempo associado ao impulso do movimento Browniano.

Por fim, pode-se obter agora uma expressão para a difusividade D para uma partícula coloidal isolada. A taxa de variação da variância da posição segue da função de autocorrelação de velocidades, dada por

$$\frac{1}{2} \frac{d}{dt} \langle \mathbf{x}(t)\mathbf{x}(t) \rangle = \int_0^t \mathbf{R}(\tau) d\tau. \quad (11)$$

ou seja, o coeficiente de auto-difusão pode ser calculado por

$$\langle \mathbf{x}(t)\mathbf{x}(t) \rangle = 2D\delta\tau. \quad (12)$$

2.5. Equação da trajetória

Fazendo o balanço entre a inércia da partícula e as forças aplicadas, peso líquido, arrasto de Stokes e força browniana, obtém-se a seguinte equação diferencial para a evolução da partícula

$$m \frac{d^2\mathbf{x}}{dt^2} = \frac{4}{3} \pi a^3 (\rho_s - \rho) \mathbf{g} + 6\pi\mu a \frac{d\mathbf{x}}{dt} + 6\pi\mu a \sqrt{\frac{6D}{\delta\tau}} \mathbf{r}_n. \quad (13)$$

Adotando a velocidade terminal de Stokes $U_0 = 2a^2(\rho_s - \rho)g/9\mu$ como escala de velocidade e o tempo de relaxação inercial $\tau_r = m/6\pi\mu a$ como escala de tempo, obtém-se a seguinte equação de movimento adimensionalizada

$$\frac{d^2\mathbf{x}}{dt^2} = \hat{\mathbf{g}} - \frac{d\mathbf{x}}{dt} + \frac{1}{\sqrt{\tilde{P}e}} \frac{\sqrt{6\delta\tau}}{\delta\tau}, \quad (14)$$

em que $\tilde{P}e$ é denominado como número de Péclet inercial. Esse parâmetro é dado pela razão entre o tempo de relaxação da partícula τ_r e um tempo de correlação $\tau_c = D_o/U_s^2$ onde a magnitude da variância das flutuações é da ordem do quadrado da velocidade de sedimentação de Stokes U_o .

Para o caso em que a inércia da partícula é desconsiderada ($St = 0$), adota-se o tempo característico de difusão browniana $\tau_b = a^2/D$ como escala de tempo e o raio da partícula a como escala de comprimento, de modo que a equação de movimento assume a seguinte forma adimensional

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \sqrt{\frac{6}{\delta\tau}} \mathbf{r}_n + Pe \hat{\mathbf{g}}, \quad (15)$$

em que $\hat{\mathbf{g}}$ é a vetor unitário na direção da gravidade adimensional.

A evolução temporal da partícula é calculada por meio da integração numérica das Eqs. (14) e (15), utilizando-se um método do tipo Runge-Kutta de quarta ordem. O erro na integração depende unicamente do passo de tempo δt . Desta forma, para se capturar as escalas de tempo do movimento browniano, é necessário que δt seja uma fração do tempo característico de difusão browniana τ_b . Os passos de tempo adimensionais utilizados para as simulações com e sem inércia, são dados, respectivamente, por $\delta t = 0.1 \min\{10^{-2}, \tilde{P}e\}$ e $\delta t = 0.1 \min\{10^{-2}, Pe\}$, em que foram considerados os tempos característicos de difusão e sedimentação.

3. Estudo envolvendo interações de duas partículas em sedimentação

Considere duas partículas esféricas lisas, de raios a_1 e a_2 e de massas específicas ρ_1 e ρ_2 , imersas em fluido newtoniano de viscosidade μ e densidade ρ , sedimentando sob a ação de um campo gravitacional uniforme $\mathbf{g} = -g\mathbf{e}_3$. A Fig. (2) apresenta um esquema da configuração do par de partículas, ilustrando a nomenclatura utilizada.

A incidência de uma esfera sobre a outra é induzida pela diferença entre as respectivas velocidades de sedimentação em razão das diferenças de raio e/ou densidade. A polidispersidade do par de partículas é caracterizada pela razão de raios λ e pela razão de densidades reduzidas γ , definidas como segue

$$\lambda \equiv \frac{a_2}{a_1} \quad \text{e} \quad \gamma \equiv \frac{\rho_2 - \rho}{\rho_1 - \rho}. \quad (16)$$

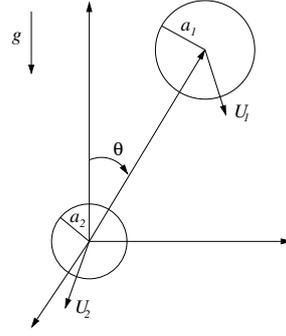


Figura 2: Esquema do sistema de coordenadas utilizado para descrição do movimento relativo de duas partículas esféricas movimentando-se em baixos números de Reynolds.

As posições do centro das esferas 1 e 2 serão denotadas por \mathbf{X} e \mathbf{Y} , respectivamente, sendo $\mathbf{r} \equiv \mathbf{X} - \mathbf{Y}$ o vetor distância relativa. A distância entre centros é denotada por $r = |\mathbf{r}|$, sendo $s \equiv 2r/(a_1 + a_2)$ a distância adimensional. As velocidades de sedimentação das partículas 1 e 2, quando isoladas, são denotadas por $\mathbf{U}_1^{(0)}$ e $\mathbf{U}_2^{(0)}$, respectivamente, sendo que $\mathbf{U}_2^{(0)} = \gamma\lambda^2\mathbf{U}_1^{(0)}$. Define-se por $\mathbf{U}_{12}^{(0)} \equiv \mathbf{U}_2^{(0)} - \mathbf{U}_1^{(0)}$ a velocidade terminal relativa, cujo módulo $U_{12}^{(0)}$ será empregado como escala de velocidade para as adimensionalizações.

Assume-se que as partículas são suficientemente pequenas de forma que o número de Reynolds de partícula $Re_\alpha \equiv \rho U_\alpha^{(0)} a_\alpha / \mu$ ($\alpha = 1, 2$) seja pequeno comparado com a unidade. Sob esta hipótese, é possível desprezar os termos de inércia do fluido ambiente na equação de movimento.

Uma vez especificadas as forças \mathbf{F}_1 e \mathbf{F}_2 atuando sobre as partículas e assumindo que estas estão livres de torque, as velocidades de translação \mathbf{U}_1 e \mathbf{U}_2 são determinadas pela relação de mobilidade (Kim and Karrila, 1991), apresentada a seguir

$$\begin{bmatrix} \mathbf{U}_1 \\ \mathbf{U}_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{b}_{11} & \mathbf{b}_{12} \\ \mathbf{b}_{21} & \mathbf{b}_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{F}_1 \\ \mathbf{F}_2 \end{bmatrix}, \quad (17)$$

em que a matriz quadrada é a *mobilidade global*, a qual contém os tensores de segunda ordem $\mathbf{b}_{\alpha\beta}$ ($\alpha, \beta = 1, 2$), dados por

$$\mathbf{b}_{\alpha\beta} = \frac{\mathbf{C}_{\alpha\beta}}{3\pi\mu(a_\alpha + a_\beta)} \quad \text{e} \quad \mathbf{C}_{\alpha\beta} = \left[A_{\alpha\beta} \frac{\mathbf{r}\mathbf{r}}{r^2} + B_{\alpha\beta} \left(\mathbf{I} - \frac{\mathbf{r}\mathbf{r}}{r^2} \right) \right], \quad (18)$$

com \mathbf{I} denotando o tensor identidade. As funções mobilidade $A_{\alpha\beta}(s, \lambda)$ e $B_{\alpha\beta}(s, \lambda)$, as quais dependem apenas da distância adimensional s entre as partículas e da razão de aspecto λ , encontram-se tabeladas em Jeffrey and Onishi, 1984, e Kim and Karrila, 1991, para interações de curto e longo alcance. Pode ser mostrado que, pelo Teorema da Reciprocidade de Lorentz (Happel and Brenner, 1967), $A_{\alpha\beta} = A_{\beta\alpha}$ e $B_{\alpha\beta} = B_{\beta\alpha}$.

A força \mathbf{F}_α atuando sobre as partículas incluem o peso líquido, que consiste do peso subtraído do empuxo de Arquimedes, a força estocástica de origem browniana e a força atrativa de van der Waals. Desta forma, \mathbf{F}_α é expressa por

$$\mathbf{F}_\alpha = \frac{4}{3}\pi a_\alpha^3 (\rho_\alpha - \rho) \mathbf{g} + 6\pi\mu a_\alpha \sqrt{\frac{6D_\alpha}{\delta\tau}} \mathbf{r}_n + (2\alpha - 3) |\nabla\Phi| \hat{\mathbf{r}}, \quad \alpha = 1, 2, \quad (19)$$

em que D_α é a difusividade ordinária de Stokes-Einstein associada à partícula α , Φ é o potencial associado à força de van der Waals e $\hat{\mathbf{r}} \equiv \mathbf{r}/r$ é o vetor unitário ao longo da direção que une o centro das partículas.

O potencial Φ , em função da separação s entre as partículas e da razão de aspecto λ , foi determinado inicialmente por Hamaker, 1937. Entretanto, o cálculo de Hamaker ignora a retardação eletromagnética de forma que sua expressão para Φ torna-se válida somente para separações menores que o comprimento de onda λ_ℓ de London ($\lambda_\ell \approx 0.1\mu\text{m}$). O efeito da retardação foi considerado por Schenkel and Kitchener, 1960, que propõem as seguintes aproximações

$$\Phi = \begin{cases} -\frac{A}{12\varepsilon(1 + 11.2h/\lambda_l)} \frac{4\lambda}{(1 + \lambda)^2}, & \text{quando } \frac{h}{\lambda_\ell} \leq \pi \\ -\frac{10^{-3}A}{\varepsilon} \left\{ \frac{6.5}{h/\lambda_l} - \frac{0.305}{(h/\lambda_l)^2} + \frac{0.0057}{(h/\lambda_l)^3} \right\} \frac{4\lambda}{(1 + \lambda)^2}, & \text{quando } \frac{h}{\lambda_\ell} > \pi \end{cases} \quad (20)$$

em que A é a constante de Hamaker, a qual depende da constituição das duas partículas e do meio fluido em que estas se encontram. Na Eq. (20), h é o espaçamento interpartícula e ε o espaçamento adimensional, de forma que $\varepsilon = s - 2$.

3.1. Equação da trajetória relativa

Sendo a inércia das partículas desprezada na presente abordagem, a equação do movimento das duas esferas consiste apenas do balanço entre a força hidrodinâmica e a força \mathbf{F}_α aplicada em cada partícula. Desta forma, a evolução do vetor \mathbf{r} , que descreve o movimento relativo das duas esferas, é governada pela seguinte equação diferencial

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{U}_{12} \equiv \mathbf{U}_2 - \mathbf{U}_1. \quad (21)$$

A partir da relação de mobilidade (Eq. 17) e da Eq. (19) para as forças aplicadas, obtém-se uma expressão para a velocidade relativa \mathbf{U}_{12} , a qual é apresentada a seguir em sua forma adimensional

$$\mathbf{U}_{12} = \mathbf{g} \cdot \left\{ \frac{\mathbf{s}\mathbf{s}}{s^2} L(s) + \left(\mathbf{I} - \frac{\mathbf{s}\mathbf{s}}{s^2} \right) M(s) \right\} - \left(\frac{1}{\beta} \nabla \Phi + \frac{\sqrt{6\delta\tau}}{\delta\tau} Pe_{12}^{-1/2} \frac{1}{\sqrt{1+\lambda}} (1 - \sqrt{\lambda}) \mathbf{r}_n \right) \cdot \left\{ \frac{\mathbf{s}\mathbf{s}}{s^2} G(s) + \left(\mathbf{I} - \frac{\mathbf{s}\mathbf{s}}{s^2} \right) H(s) \right\}, \quad (22)$$

em que $L(s)$, $M(s)$, $G(s)$ e $H(s)$ são funções escalares de s . As expressões para estas funções são dadas por

$$L(s) = \frac{\gamma\lambda^2 A_{22} - A_{11}}{\gamma\lambda^2 - 1} + \frac{2(1 - \gamma\lambda^3)A_{12}}{(\gamma\lambda^2 - 1)(1 + \lambda)}, \quad G(s) = \frac{\lambda A_{11} + A_{22}}{(1 + \lambda)} - \frac{4\lambda A_{12}}{(1 + \lambda)^2}, \quad (23)$$

$$M(s) = \frac{\gamma\lambda^2 B_{22} - B_{11}}{\gamma\lambda^2 - 1} + \frac{2(1 - \gamma\lambda^3)B_{12}}{(\gamma\lambda^2 - 1)(1 + \lambda)}, \quad H(s) = \frac{\lambda B_{11} + B_{22}}{(1 + \lambda)} - \frac{4\lambda B_{12}}{(1 + \lambda)^2}. \quad (24)$$

Na Eq. (22), Pe_{12} é o número de Péclet e β é o número de van der Waals. Estes parâmetros são definidos, respectivamente, como

$$Pe_{12} \equiv \frac{1}{2} \frac{a_1 + a_2}{D_{12}^{(0)}} U_{12}^{(0)} \quad \text{e} \quad \beta \equiv \frac{1}{2} \frac{(a_1 + a_2)U_{12}^{(0)}}{AD_{12}^{(0)}/kT}, \quad (25)$$

em que $D_{12}^{(0)} \equiv (kT/6\pi\mu)(1/a_1 + 1/a_2)$ representa a difusividade de Stokes-Einstein relativa. O número de van der Waals representa a contribuição relativa da força atrativa de van der Waals e da gravidade sobre a magnitude da velocidade \mathbf{U}_{12} . A partir da Eq. (25) pode-se obter que $\beta = (6\pi\mu a_1 a_2 U_{12}^{(0)})/A$ que nos permite interpretar o número de van der Waals como a relação entre duas escalas de energia: uma associada ao trabalho das forças viscosas e a outra associada à energia potencial da força atrativa de van der Waals, representada pela constante de Hamaker A .

A trajetória relativa das partículas é determinada pela integração numérica da Eq. (21), empregando-se um algoritmo do tipo Runge-Kutta de quarta ordem. Portanto, o passo de tempo de integração deve ser calibrado, sendo o seu valor determinado com base em dois critérios: um associado ao problema de interpenetração de partículas e outro associado à escala de tempo do movimento browniano.

Em simulações do movimento de pares de partículas em estreita proximidade, o passo de tempo de evolução deve ser pequeno o suficiente para que se evite uma situação de interpenetração das esferas. Nesse sentido, adota-se um passo de tempo igual a uma fração do tempo $h/U_{12}^{(0)}$ necessário para haver contato entre duas partículas aproximando-se a uma velocidade relativa U_{12} . Em termos adimensionais, δt é uma fração do espaçamento adimensional $\varepsilon \equiv s - 2$. Em condições de estreita proximidade, portanto, o passo de tempo é adaptativo, reduzindo-se na medida em que as partículas se aproximam. Entretanto, esta redução não ocorre indefinidamente uma vez que se estabelece um espaçamento mínimo permissível $\bar{\varepsilon}$, o qual caracteriza a coagulação das partículas.

Para que o movimento browniano seja capturado, é necessário que o passo de tempo seja uma fração do tempo característico de difusão browniana. Esta escala de tempo, adimensionalizada pelo tempo de sedimentação é igual ao número de Péclet relativo, Pe_{12} . Considerando estes dois critérios, podemos expressar o passo de tempo na forma $\delta t = 0.1 \min\{10^{-2}, \varepsilon, Pe_{12}\}$.

4. Resultados e discussões

Inicialmente, apresentam-se os resultados obtidos para o movimento de uma partícula isolada, sedimentando sob a ação da gravidade e sujeita a movimento browniano. Em seguida, apresentam-se os resultados para o estudo de agregação e de quebra de reversibilidade gerados pelo movimento relativo de pares de partículas.

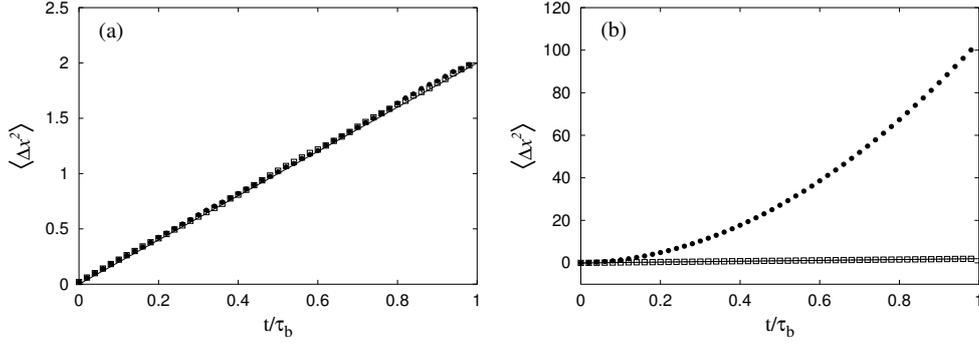


Figura 3: Determinação da variância dos deslocamentos de uma partícula isolada livre de inércia nas direções paralela (●) e perpendicular à gravidade (□). A linha cheia representa a curva teórica prevista pela teoria browniana. Os resultados foram obtidos para (a) $Pe = 0.1$ e (b) $Pe = 10.0$.

4.1. Cálculo do coeficiente de difusão para partículas não-massivas

Da análise de trajetória das partículas, pode-se determinar a variância dos deslocamentos $\langle \Delta x^2 \rangle$ em diferentes direções (x_1, x_2, x_3) como função do tempo. Dessa forma, a figura (3) mostra os resultados para o coeficiente de difusão da partícula avaliado para valores típicos do número de Péclet.

Na Fig. (3.a) encontram-se resultados que estão de acordo com a previsão teórica conhecida da teoria browniana, casos em que $Pe \ll 1$. No entanto, observa-se que, à medida em que Pe se eleva, a difusão na direção da gravidade desvia de seu caráter randômico e assume uma forma ct^n . Assim sendo, determina-se que n para as Fig. (3.a) e (3.b) são, respectivamente 1.037 e 1.845. Dessa forma, no limite $Pe \rightarrow \infty$, $n \rightarrow 2$ conforme já esperado.

4.2. Evolução da velocidade de uma partícula massiva partindo do repouso

Foram obtidas as velocidades médias de uma partícula coloidal massiva em todas as direções como função do tempo. Estes resultados estão mostrados na Figs. (4) para valores típicos de do número de Péclet inercial, \tilde{Pe} .

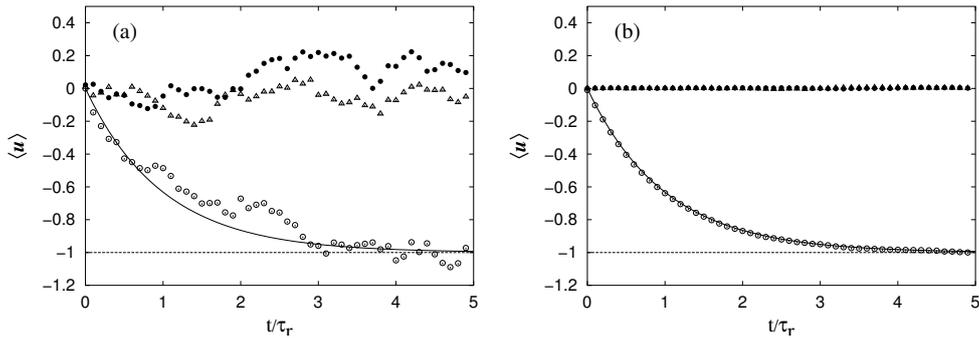


Figura 4: Evolução da velocidade de uma partícula com inércia isolada partindo do repouso nas direções paralelas (○) e perpendiculares, (□) e (●), à direção da gravidade. A linha cheia representa a curva teórica prevista na ausência de movimento browniano. Os resultados foram obtidos para (a) $\tilde{Pe} = 0.01$ e (b) $\tilde{Pe} = 10.0$.

Na Fig. (4) observa-se a influência do número de Péclet inercial sobre o movimento da partícula, \tilde{Pe} . O aumento de \tilde{Pe} faz com que a contribuição determinística associada ao peso líquido torne-se mais efetiva em relação à agitação térmica, caracterizada pelo movimento browniano. Pode-se notar ainda na Fig. (4) que a velocidade assintótica é a mesma que seria observada na ausência de movimento browniano ($\tilde{Pe} \gg 1$). Resolvendo-se a Eq. (14), para o caso em que $\mathbf{r}_n = \mathbf{0}$, encontra-se que $u_i = e^{(-t)} - g_i$. Cabe observar que apenas na direção da gravidade a velocidade, obtida como uma média sobre o número de realizações, não teria valor nulo.

4.3. Função autocorrelação das flutuações de velocidade de uma partícula massiva

A estatística de longo tempo realizada sobre evoluções temporais do processo de sedimentação consiste basicamente na verificação da decorrelação das velocidades das partículas mediante determinação das funções de autocorrelação, a partir das quais serão obtidos tempos de correlação e difusividades brownianas.

As funções de autocorrelação das flutuação de velocidade nas direções paralela $R_2(t)$ e perpendicular à gravidade, $R_1(t)$ e $R_3(t)$ são normalizadas pela variância e apresentadas na Fig. (5).

Observa-se na Fig. (5.a) a tendência de decorrelação das velocidades em virtude do decaimento exponencial das funções de autocorrelação em direção ao valor zero. Esse comportamento típico (decaimento exponencial e^{t/τ_r}) da função de autocorrelação indica o caráter difusivo e randômico do movimento browniano que é o fenômeno dominante para a condição de baixos $\tilde{P}e$.

Na Fig. (5) nota-se que, à medida que os valores de $\tilde{P}e$ aumentam, as flutuações de velocidade da partícula coloidal na direção da gravidade torna-se cada vez mais correlacionada à flutuação na velocidade inicial, tal que no limite $\tilde{P}e \rightarrow \infty$, a parcela determinística domina o problema com uma correlação perfeita, $R(t) = 1$.

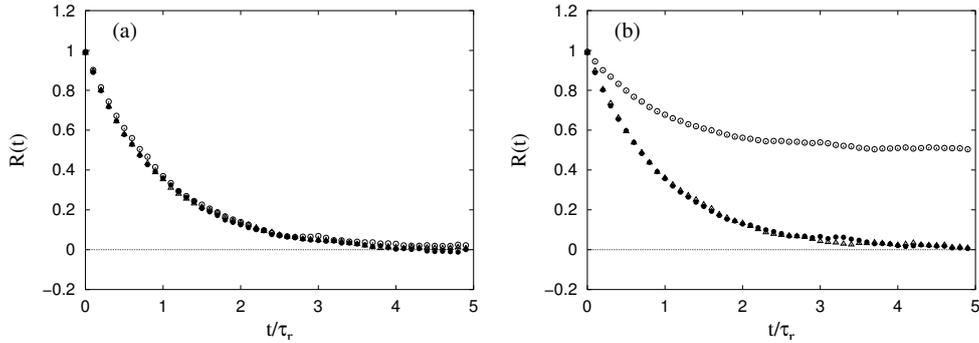


Figura 5: Função autocorrelação de velocidades de uma partícula com inércia nas direções paralela $R_2(t)$ (\circ) e perpendicular à gravidade $R_1(t)$ (\square) e $R_3(t)$ (\bullet). Os resultados foram obtidos para os seguintes casos: (a) $\tilde{P}e = 0.01$, (b) $\tilde{P}e = 1.0$.

4.4. Integral da função de autocorrelação das flutuações da velocidades

Obtida a função autocorrelação $R(\tau)$, determina-se o coeficiente de difusão da partícula pela integração de $R(\tau)$ no tempo. Devido à anisotropia no transporte de quantidade de movimento por flutuações de velocidade das partículas, o coeficiente de difusão assume caráter tensorial. A Fig. (6) apresenta os resultados obtidos para a integral da função de autocorrelação.

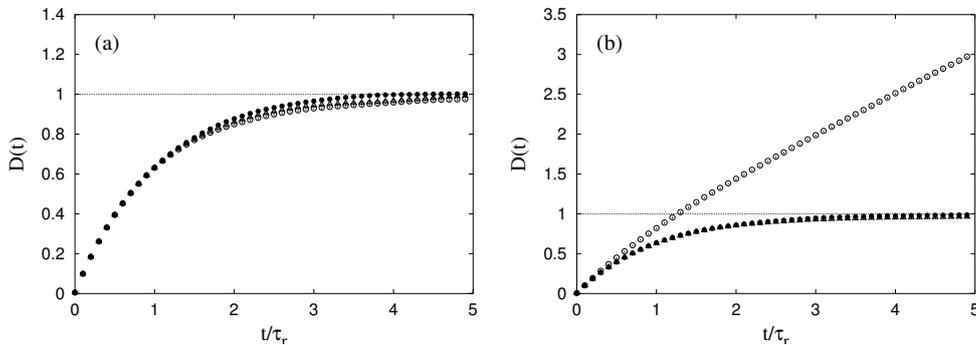


Figura 6: Coeficiente de difusão de uma partícula com inércia nas direções paralela D_2 (\circ) e perpendicular, D_1 (\square) e D_3 (\bullet) à gravidade. Os resultados foram obtidos para os seguintes casos: (a) $\tilde{P}e = 0.001$ e (b) $\tilde{P}e = 1.0$.

A Fig.(6.a) avalia o coeficiente de difusão para partículas em baixos números de $\tilde{P}e$ o que evidencia o fato de que o coeficiente de difusão concorda com o resultado $D = 1$ predito pela teoria browniana. À medida que se elevam os valores de $\tilde{P}e$, observa-se que aparece uma anisotropia entre os coeficientes de difusão na direção paralela à gravidade e na direção perpendicular à gravidade. Tal anisotropia revela que para o regime de altos $\tilde{P}e$, passa a se observar uma difusão anômala, tendo em vista que seu valor não atinge um limite, crescendo

linearmente com o tempo, o que pode ser claramente observado na Fig.(6.b). O presente resultado indica de certa forma que um processo de difusão de partículas ocorrendo na escala hidrodinâmica são geralmente anisotrópicos e não necessariamente apresentam decaimento exponencial para autocorrelação ou coeficiente de auto-difusão.

5. Agregação de partículas

O estudo de agregação de partículas é controlado por cinco parâmetros físicos adimensionais. Dessa forma, torna-se relevante avaliar a influência de cada um desses parâmetros sobre a eficiência de coagulação. A Fig. (7) mostra as trajetórias relativas entre as partículas sob ação da sedimentação diferencial e das forças atrativas de van der Waals. A Fig. (7.a) apresenta a influência da condição inicial y , situada na direção perpendicular à gravidade sobre a agregação das partículas. É possível observar que, à medida que a distância transversal entre as linhas de centro das partículas diminui, a colisão torna-se mais eficiente. Nota-se que existe um valor crítico para y , tal que para valores menores que a distância crítica y_c^* sempre ocorrerá a colisão ou formação de dímeros. Para a situação descrita na Fig. (7.a), o valor crítico obtido é dado por $y_c^* \cong \sqrt{2}$.

Outro parâmetro avaliado é a razão de densidade reduzida, γ . É possível observar que à medida que γ cresce, diminui-se a possibilidade de colisão até o ponto em que as partículas não mais se agregam, $\gamma = 2.0$, o que pode ser visto na Fig. (7.b). Se γ for elevado, a velocidade relativa de sedimentação aumenta, dominando o efeito atrativo associado às forças de van der Waals.

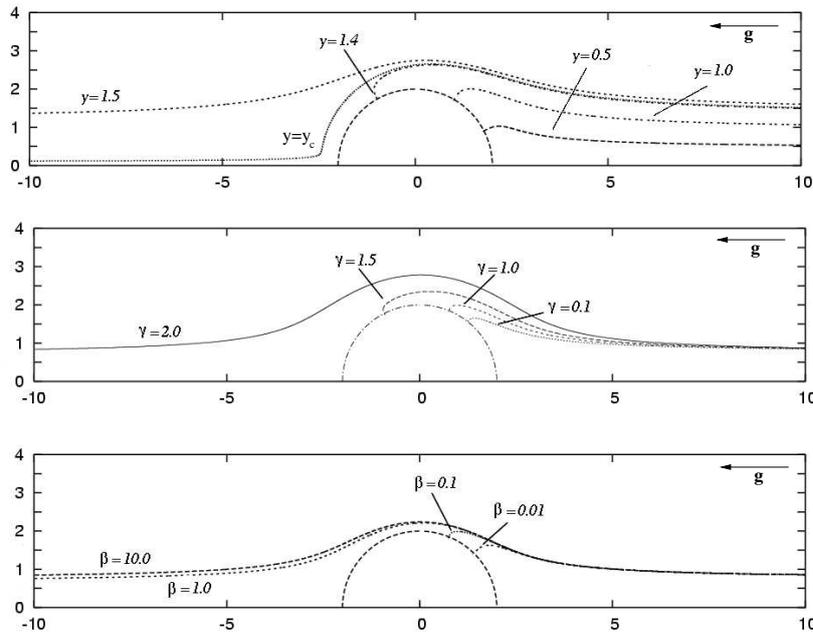


Figura 7: Trajetórias relativas para duas partículas sujeitas à sedimentação, avaliando a influência dos parâmetros físicos no processo de agregação. (a) Influência da posição inicial y para $\lambda = 0.5$, $\gamma = 1.0$ e $\beta = 0.1$; (b) Influência da razão de densidade reduzida γ para $y = 0.8$, $\lambda = 0.5$, $\beta = 0.1$; (c) Influência do número de van der Waals β , para $y = 0.8$, $b = 0.5$ e $\gamma = 1.0$.

Além disso, pode-se avaliar o efeito do número de van der Waals, β , sobre a agregação, através da figura (7.c). Nota-se que para $\beta = 0.01$ e 0.1 ocorre a colisão entre as partículas, pois para estes valores de β as forças coloidais são dominantes perante a ação da gravidade e as interações viscosas do tipo lubrificação. Para $\beta = 1.0$ a partícula passa pela outra sem alterar sua trajetória, seguindo uma trajetória reversível, dado que neste caso a sedimentação é o fenômeno dominante. Para o caso $\beta = 0.1$ aparece um efeito importante; a quebra da reversibilidade no tempo do escoamento de Stokes. Esse fenômeno caracteriza um mecanismo de auto-difusão na suspensão produzido pela migração lateral de partículas devido a quebras de simetria induzidas por forças coloidais. De acordo com a teoria de Cunha and Hinch, 1996, especula-se que a difusividade encontrada seja $D \sim \phi U_{12} \bar{a} f(Pe_{12}, \gamma)$, em que $\bar{a} = (a_1 + a_2)/2$.

5.1. Diagramas de reversibilidade

Existe uma diversidade de fenômenos que provocam a quebra da reversibilidade dos escoamentos de Stokes. Dentre estes, temos: a rugosidade da partícula (Cunha and Hinch, 1996; Ekiel-Jezewska et al., 1999), a defor-

mação das partículas (Lowenberg and Hinch, 1997; Cunha et al., 2002), a inércia das partículas e a presença de forças coloidais no escoamento.

A Fig. (8) apresenta as distribuições das linhas de corrente finais ($X_1^{-\infty}, X_2^{-\infty}$) para a esfera incidente com posições iniciais ($X_1^{+\infty}, X_2^{+\infty}$) tomadas em uma grade regular em $[0, 3] \times [0, 3]$.

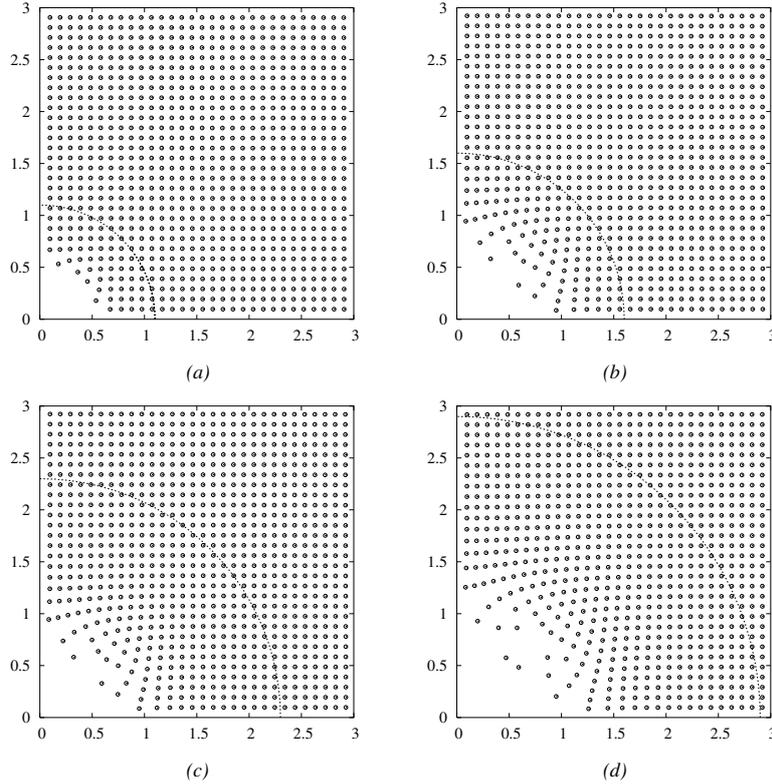


Figura 8: Diagramas de reversibilidade para $\lambda = 0.5$ e $\gamma = 1.0$. Os pontos da malha mostram a posição final das partículas após o encontro das partículas. A linha sólida mostra a fronteira de colisão. Resultados obtidos para: (a) $\beta = 10.0$; (b) $\beta = 1.0$; (c) $\beta = 0.1$; e (d) $\beta = 0.01$.

A heterogeneidade dos pontos próximos à origem na Fig. (8) indica a quebra da reversibilidade do escoamento. Note que, à medida que a distância de separação entre as partículas diminui, a malha tem seus pontos sendo atraídos para a origem do plano, devido à presença das forças atrativas de van der Waals. Além disso uma redução do número de van der Waals β , leva a uma quebra na reversibilidade do escoamento mais intensa e a uma maior probabilidade de formação de agregados e, conseqüentemente se obtêm suspenções mais heterogêneas e irreversíveis com grande regiões de vazios.

As linhas pontilhadas na Fig. (8) sólida mostram a fronteira entre as trajetórias reversíveis e irreversíveis. Essa fronteira é definida como o conjunto de posições limite para as quais a diferença entre as distâncias transversais $\delta y = y_f - y_i \leq 0.01$, em que y_f e y_i são, respectivamente, os valores da posição na direção transversal, nos tempos final e inicial.

6. Conclusões

Neste trabalho, realizaram-se simulações do movimento browniano de uma partícula isolada, nas quais foram avaliados os efeitos da gravidade e da inércia da partícula. O movimento estocástico da partícula foi analisado estatisticamente por meio das funções de autocorrelação de velocidade e coeficientes de difusão em todas as direções. Em situações nas quais o efeito do campo gravitacional é importante, o movimento na direção da gravidade perde seu caráter difusivo, assumindo uma natureza determinística, com velocidades totalmente correlacionadas.

Em uma segunda etapa, simulou-se a interação de duas partículas em sedimentação na presença da força atrativa de van der Waals. Por meio de uma análise da trajetória relativa, verificou-se que a força interpartícula atua no sentido de tornar o movimento irreversível, seja por induzir a coagulação das partículas, seja por quebrar a simetria da trajetória. Foram identificados alguns valores do parâmetro de impacto e do parâmetro β para os quais ocorre floculação. Nas situações em que há apenas quebra de simetria da trajetória (sem ocorrência de

coagulação), o efeito da força atrativa é ilustrado em diagramas da distribuição dos pontos finais da trajetória relativa.

Em trabalhos futuros, determinar-se-ão os coeficientes de difusão (auto-difusão e difusão por gradiente de concentração) com base no deslocamento líquido das partículas associado à quebra de simetria da trajetória em situações nas quais não houve floculação. Pretende-se, desta forma, caracterizar o processo dispersivo associado à migração das partículas na direção transversal à direção da gravidade, que se origina das várias colisões aleatórias irreversíveis em uma suspensão diluída.

7. Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES e ao CNPq pelo suporte financeiro.

8. Referências

- Batchelor, G. K., 1967, “An introduction to fluid dynamics”, Cambridge University Press, Cambridge, England, 615 p.
- Batchelor, G. K., 1976, “Developments in microhydrodynamics”, Ed. W. Koiter, Amsterdam, Netherlands, 33 p.
- Cunha, F. R., Almeida, M. H., and Lowenberg, M., 2002, Direct simulations of emulsion flows, “Journal of the Braz. Soc. Mechanical Sciences”, Vol. 24, pp. 1.
- Cunha, F. R. and Hinch, E. J., 1996, Shear-induced dispersion in dilute suspension of rough spheres, “Journal of Fluid Mechanics”, Vol. 309, pp. 211.
- Davis, R. H., 1984, The rate of coagulation of a dilute polydisperse system of sedimenting spheres, “Journal of Fluid Mechanics”, Vol. 179, pp. 199.
- Ekiel-Jezewska, M. L., Feuillebois, F., Lecoq, N., Masmoudi, K., Anthore, R., Bostel, F., and Wajnryb, E., 1999, Hydrodynamic interactions between two spheres at contact, “Physical Review E”, Vol. 59, pp. 3182.
- Hamaker, H. C., 1937, The London-van der Waals attraction between spherical particles, “Physica”, Vol. 4, pp. 1058.
- Happel, J. and Brenner, H., 1967, “Low Reynolds number hydrodynamics”, Prentice-Hall, 524 p.
- Jeffrey, D. J. and Onishi, Y., 1984, Calculation of the resistance and mobility functions for two unequal rigid spheres in low Reynolds number flow, “Journal of Fluid Mechanics”, Vol. 139, pp. 261.
- Kim, S. and Karrila, S. J., 1991, “Microhydrodynamics - Principles and selected applications”, Butterworth - Heinemann, 507 p.
- Lowenberg, M. and Hinch, E. J., 1997, Collision of two deformable drops in shear flow, “Journal of Fluid Mechanics”, Vol. 338, pp. 299.
- McQuarrie, D. A., 1976, “Statistical Mechanics”, Ed. Harper and Row, New York, USA, 675 p.
- Schenkel, J. H. and Kitchener, J. A., 1960, A test of the Derjaguin-Verwey-Overbeek theory with a colloidal suspension, “Trans. Faraday Society”, Vol. 56, pp. 161.
- Srinivasan, J. K. and Vasudevan, R., 1971, “Introduction to random differential equations and the applications”, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 406 p.
- Zinchenko, A. Z. and Davis, R. H., 1994, Gravity-induced coalescence of drops at arbitrary Péclet numbers, “Journal of Fluid Mechanics”, Vol. 280, pp. 119.

AGGREGATION AND DISPERSION IN A COLLOIDAL SUSPENSION OF HYDRODYNAMICALLY INTERACTING PARTICLES

Hugo Leonnardo Gomides do Couto

Universidade de Brasília, Departamento de Engenharia Mecânica
Campus Universitário Darcy Ribeiro, 70910-900, Brasília-DF, Brasil
h0051993@aluno.unb.br

Gustavo Coelho Abade

Universidade de Brasília, Departamento de Engenharia Mecânica
Campus Universitário Darcy Ribeiro, 70910-900, Brasília-DF, Brasil
gcabade@unb.br

Francisco Ricardo da Cunha

Universidade de Brasília, Departamento de Engenharia Mecânica
Campus Universitário Darcy Ribeiro, 70910-900, Brasília-DF, Brasil
frcunha@unb.br

Abstract. *In this article it is studied the collision between two hydrodynamically interacting particles which exert on each other a van der Waals attractive force when in close proximity. The particles are immersed in a Newtonian fluid and sediment under the action of gravity. The particles are in relative motion since they are of different radius or density. The collisions may result in coagulation or simply break the symmetry of the trajectory, depending on the relative importance of the attractive force and gravity. The numerical simulations are based on the computation of the hydrodynamic interaction among rigid spheres under the assumption that the particles Reynolds number is small. It is also studied the stochastic motion of a unique particle in suspension, under the action of gravity and Brownian forces. The equation of motion is made dimensionless in such a way that the particle dynamics is governed by a unique dimensionless parameter. Velocity auto-correlation functions and diffusion coefficients are computed for different conditions in order to evaluate the effects of gravity and inertia on the particle dynamics.*

Keywords: *sedimentation, Brownian motion, numerical simulation, coagulation, dispersion.*