

TESE DE DOUTORADO

**MICROESTRUTURA E MAGNETO-REOLOGIA DE  
FERROFLUIDOS EM CISALHAMENTO:  
TEORIA E SIMULAÇÃO**

**Adriano Possebon Rosa**

**Brasília, Julho de 2018**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
FACULDADE DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

**MICROESTRUTURA E MAGNETO-REOLOGIA DE  
FERROFLUIDOS EM CISALHAMENTO:  
TEORIA E SIMULAÇÃO**

**Adriano Possebon Rosa**

TESE SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE  
ENGENHARIA MECÂNICA DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA  
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS  
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM  
CIÊNCIAS MECÂNICAS

Banca Examinadora

Prof. Francisco R. Cunha, ENM/UnB

*Orientador*

Prof. Rafael G. Gontijo, Unicamp/UnB

*Examinador Interno*

Prof. Paulo César de Moraes, IF/UnB

*Examinador Externo*

Prof. Paulo R. de Souza Mendes, PUC/RJ

*Examinador Externo*

Prof. Yuri D. Sobral, MAT/UnB

*Suplente*

## FICHA CATALOGRÁFICA

ROSA, ADRIANO POSSEBON

Microestrutura e Magneto-Reologia de Ferrofluidos em Cisalhamento:  
Teoria e Simulação.

[Distrito Federal] 2018.

197p., 210 mm x 297 mm (ENM/FT/UnB, Doutor, Ciências Mecânicas, 2018).

Tese de Doutorado - Universidade de Brasília.

Faculdade de Tecnologia.

Departamento de Engenharia Mecânica.

- |                   |                       |
|-------------------|-----------------------|
| 1. Ferrofluidos   | 2. Reologia           |
| 3. Microestrutura | 4. Simulação Numérica |
| I. ENM/FT/UnB     | II. ENM-DT 50/2018    |

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ROSA, A. P. (2018). Microestrutura e Magneto-reologia de Ferrofluidos em Cisalhamento: Teoria e Simulação. Tese de Doutorado em Ciências Mecânicas, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 197p.

## CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Adriano Possebon Rosa.

TÍTULO DA TESE DE DOUTORADO: Microestrutura e Magneto-reologia de Ferrofluidos em Cisalhamento: Teoria e Simulação.

GRAU / ANO: Doutor / 2018

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta tese de doutorado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta tese de doutorado pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor.

---

Adriano Possebon Rosa

SQS 410, Bloco F, Apto 103. Asa Sul.

70276060 Brasília - DF - Brasil.

## **Dedicatória**

*Dedico esta tese à minha vó Sylvia, professora e dona de uma personalidade única, que muito me ensinou sobre literatura, palavras cruzadas e sobre a vida.*

*Adriano Possebon Rosa*

# AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer, primeiramente, aos meus pais, Marcia e José Rosa, por tudo: por estarem sempre ao meu lado, por terem dedicado tanto esforço à minha educação e por terem me passado valores que levo sempre comigo. Vocês acreditaram em mim. Sempre. Obrigado.

Agradeço aos meus familiares. Em especial, às minhas avós Sylvia e Excelsa, e à minha irmã Laryssa. Agradeço à tia Marta, ao Alexandre, à Laíze e à Geovana.

Fração importante de minha gratidão é direcionada à minha amiga, companheira e parceira, Lorena Aires, meu amor. Obrigado por estar sempre ao meu lado, e por ser tão madura. Você me ensinou o que é paz. Você é minha âncora, e minha vela. Não poderia deixar de incluir a Pretinha, nossa cachorra, nesses agradecimentos.

Agradeço aos amigos que nem lembro mais quando conheci: Chico, Danilo, Fábio, José Arnaldo, Moraes, Nélião, Oliver e Ronaldo. Agradeço à dona Cristina por ser sempre tão receptiva e boa de papo.

Agradeço aos amigos do Vortex: Álvaro, Camila, Filipe, Gesse, Igor e Yuri.

Agradeço ao colega e amigo Bráulio. Obrigado, em particular, por ter me emprestado um computador para as minhas simulações.

Agradeço aos colegas e amigos da secretaria do Departamento de Engenharia Mecânica: Bruno, Fabiano, Fernanda, Gláucia, João Paulo e Osiel. Agradeço também ao Júlio. Vocês colocam esse departamento para funcionar.

Agradeço ao professor e amigo Yuri Dumaresq Sobral pelas enormes contribuições feitas a este trabalho e pelas discussões frequentes sobre ciência e não ciência. Tive o prazer de ter feito duas disciplinas com o professor Yuri e pude presenciar o encontro de excelente didática, conhecimento e humildade em um só mestre, resultando nas melhores aulas que já assisti.

Meus sinceros agradecimentos aos professores Paulo César de Moraes, Paulo Roberto de Souza Mendes e Rafael Gabler Gontijo por todos os comentários feitos na defesa que enriqueceram enormemente a qualidade dessa tese. Agradeço ao professor Paulo César de Moraes por ter iniciado, no Brasil, o estudo de Fluidos Magnéticos e por ter apresentado esse tema ao Professor Francisco Ricardo Cunha há 20 anos. Agradeço aos professores An-

dris Bakuzis e Taygoara Oliveira pelas recomendações e sugestões feitas no meu exame de qualificação.

Meu doutorado teve um período de um ano, o ano de 2015, em que eu estive na Universidade da Califórnia, em Santa Bárbara. Tive a felicidade de conhecer, nesse intervalo, o Taygoara, a Isabel, o Yan e a Ana Letícia. Quando voltei para Brasília, tivemos a sorte, Lorena e eu, de continuarmos essa amizade. Mais ainda, hoje eles são nosso apoio e suporte, nossa família de Brasília. Sou verdadeiramente grato a todos eles. Obrigado Isabel por todos os conselhos e por sempre se preocupar comigo. Obrigado, professor Taygoara, por todos os ensinamentos e por ser, para mim, um exemplo de profissional e de pessoa.

Nesse período sanduíche do meu doutorado estive sob a orientação do professor Hector Ceniceros. É difícil colocar em palavras o quanto sou grato a tudo que o Hector fez por mim naquele período, e continua fazendo. Foi um ano muito produtivo profissionalmente, para mim. Lá na Califa, com a ajuda do Hector, eu consegui resolver vários problemas, e mais importante do que isso, consegui criar vários outros, que ainda estão sendo abordados. Agradeço ao Hector por todo o apoio logístico, por todas as orientações, pela monitoria, por todas as conversas, por todas as caronas, por todos os passeios, por todas as vinícolas, por todos os almoços. Agradeço também à Rosana, sua esposa, pela amizade e apoio.

No ano de 2009 (com margem de erro de um ano para mais ou para menos) eu cursei a disciplina Mecânica dos Fluidos II do curso de Engenharia Mecânica da Universidade de Brasília. Fiquei bastante impressionado com duas coisas na época. A primeira foi a beleza da matemática envolvida na já exuberante física característica do movimento de materiais no estado líquido. A segunda foi a energia e a empolgação exibidas pelo professor da disciplina ao ministrar o conteúdo. Comecei então a me interessar por essa área da Engenharia Mecânica e iniciei um projeto de iniciação científica com este professor. Hoje, 8 anos mais tarde, termino meu doutorado sob a orientação do mesmo professor. Gostaria, assim, de registrar meus sinceros agradecimentos ao professor Francisco Ricardo Cunha por todo o ensinamento transmitido a mim e pela dedicação imensurável ao trabalho e à pesquisa científica.

Agradeço à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), vinculada ao Ministério da Educação, e ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), vinculado ao Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações, pelo apoio financeiro concedido, sem o qual não seria possível desenvolver o trabalho apresentado nesta tese.

Por fim, agradeço à Universidade de Brasília, por ter me proporcionado ensino público de qualidade. Aqui me graduei como Engenheiro Mecânico. Aqui me tornei mestre em

Ciências Mecânicas. Aqui desenvolvo meu doutorado em Ciências Mecânicas. Aqui, assim espero, retribuirei à sociedade todo o investimento feito no meu desenvolvimento pessoal e profissional.

*Âncora, vela*

*Qual me leva?*

*Qual me prende?*

*Mapas e bússola*

*Sorte e acaso*

*Quem sabe do que depende?*

Mapas do Acaso - Engenheiros do Hawaii

*Computadores são inúteis. Eles só podem nos dar respostas.*

Pablo Picasso

*Não há atalhos para uma vida virtuosa, seja ela individual ou social. Para construir uma vida virtuosa, precisamos erigir a inteligência, o autocontrole e a solidariedade. Trata-se de uma questão quantitativa, uma questão de progresso gradual, de formação inicial, de experimentos educacionais. Somente a impaciência inspira acreditar na possibilidade de um progresso repentino.*

Bertrand Russell



# RESUMO

## Microestrutura e Magneto-Reologia de Ferrofluidos em Cisalhamento: Teoria e Simulação

**Autor:** Adriano Possebon Rosa

**Orientador:** Prof. Francisco Ricardo Cunha

**Coorientador:** Prof. Hector Daniel Ceniceros

**Programa de Pós-graduação em Ciências Mecânicas**

**Brasília, Julho de 2018**

Neste trabalho é investigado o comportamento reológico de um ferrofluido em cisalhamento simples com um campo magnético uniforme transversal aplicado. São analisados os comportamentos da magnetização, da viscosidade e das diferenças de tensões normais em diferentes condições de campo magnético, de taxa de cisalhamento, de interação dipolar e de grau de polidispersidade. O estudo é feito por meio de simulação computacional direta de partículas usando Dinâmica Browniana. São incluídos os efeitos do movimento browniano, da camada de surfactante e da atração de van der Waals. As interações dipolares são computadas usando o método das Somas de Ewald, com um domínio de simulação periódico.

Os resultados mostram que o aumento da viscosidade com o campo magnético aplicado é fortemente influenciado pela polidispersidade do ferrofluido e pela presença de interações dipolares. Por meio da análise do domínio de simulação, é possível observar a formação de estruturas em baixas taxas de cisalhamento, em especial para os ferrofluidos polidispersos. Os resultados mostram também uma diminuição da viscosidade do ferrofluido em função da taxa de cisalhamento, com comportamento diferente em duas regiões distintas. As diferenças de tensões normais existem mesmo sem interações dipolares, tendo origem nas colisões entre as partículas e na anisotropia inicial causada pelo cisalhamento. As interações dipolares intensificam as diferenças de tensões normais e deixam o comportamento dessas mais complexo, quebrando a monotonicidade em função da taxa de cisalhamento.

Neste trabalho também são estudados modelos teóricos de magnetização em equilíbrio e fora de equilíbrio. É apresentada uma solução numérica para a equação de Smoluchowski para a função densidade de probabilidade de orientação de uma partícula magnética isolada. Com isso é possível verificar o comportamento de modelos teóricos comumente utilizados na literatura.

**Palavras-chave:** Ferrofluido, Simulação, Dinâmica Browniana, Reologia, Viscosidade, Polidispersidade.

# ABSTRACT

## Microstructure and Rheology of Ferrofluids in Simple Shear Flow: Theory and Simulation

**Author:** Adriano Possebon Rosa

**Advisor:** Prof. Francisco Ricardo Cunha

**Co-advisor:** Prof. Hector Daniel Ceniceros

**Graduate Program in Mechanical Sciences**

**Brasília, July 2018**

In this work we investigate the rheological behavior of ferrofluids in a simple shear flow under the influence of an uniform applied magnetic field. Magnetization, viscosity and normal stress differences are studied in different conditions of applied magnetic field, shear rate, dipolar interaction magnitude and polydispersity. The investigation is made by direct numerical simulation of the particles using the Brownian Dynamics method. In addition, the effects of Brownian motion, surfactant layer steric repulsion and van der Waals attraction are included. The dipolar interactions are computed by Ewald summation technique and a periodic simulation box is used.

The results show that the increase in viscosity with the magnetic field intensity is strongly dependent on ferrofluid polydispersity and dipolar interactions strength. By looking into the box configurations, it is possible to find structures of particles in the low shear rate regime, specially for the polydisperse cases. The results show also that a shear-thinning behavior is present, with two distinct regions. The normal stress differences are observed even in the absence of dipolar interactions, as a consequence of particle collisions and the anisotropy induced by the imposed shear. The dipolar interactions increase these normal stress differences and make their behavior non-monotonic as a function of shear rate.

In this work, we also study theoretical models of equilibrium and non-equilibrium magnetization. A numerical solution of the Smoluchowski equation for the probability density function of an isolated magnetic particle orientation is performed. This solution is used in order to verify the behavior of magnetization models commonly used in the literature.

**Keywords:** Ferrofluid, Numerical Simulation, Brownian Dynamics, Rheology, Viscosity, Polydispersity.

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1	FERROFLUIDOS .....	1
1.2	APLICAÇÕES E MATERIAIS.....	3
1.3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
1.3.1	MODELOS CONTÍNUOS.....	6
1.3.2	EXPERIMENTOS EM REOLOGIA DE FERROFLUIDOS .....	8
1.3.3	SIMULAÇÃO DE PARTÍCULAS.....	11
1.3.4	VORTEX .....	16
1.4	OBJETIVOS E ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO.....	18
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>21</b>
2.1	ELETROMAGNETISMO .....	21
2.1.1	ENERGIA, FORÇA E TORQUE EM UM DIPOLO .....	23
2.2	MAGNETIZAÇÃO .....	24
2.2.1	MECANISMOS E TEMPOS DE RELAXAÇÃO MAGNÉTICA .....	26
2.3	MECÂNICA DOS FLUIDOS .....	27
2.3.1	ESCOAMENTO DE COUETTE ENTRE PLACAS PLANAS .....	30
2.4	EQUAÇÕES DE LANGEVIN .....	31
2.4.1	FORÇA E TORQUE VISCOSOS.....	32
2.4.2	FORÇA E TORQUE DIPOLARES.....	33
2.4.3	FORÇA E TORQUE BROWNIANOS .....	34
2.4.4	FORÇA COLOIDAL DE VAN DER WAALS .....	35
2.4.5	FORÇA DE REPULSÃO: CAMADA DE SURFACTANTE.....	35
<b>3</b>	<b>MODELOS TEÓRICOS DE MAGNETIZAÇÃO.....</b>	<b>40</b>
3.1	EQUAÇÕES PARA A MAGNETIZAÇÃO EM EQUILÍBRIO .....	40
3.1.1	SEM INTERAÇÃO DIPOLAR.....	40
3.1.2	COM INTERAÇÃO DIPOLAR .....	42

3.2	EQUAÇÕES PARA A MAGNETIZAÇÃO FORA DO EQUILÍBRIO	46
3.2.1	SEM INTERAÇÃO DIPOLAR.....	46
3.2.2	COMPARAÇÕES.....	51
3.2.3	COM INTERAÇÃO DIPOLAR.....	59
<b>4</b>	<b>IMPLEMENTAÇÃO NUMÉRICA.....</b>	<b>60</b>
4.1	GERAÇÃO DA CONDIÇÃO INICIAL.....	60
4.1.1	ATRIBUIÇÃO DOS DIÂMETROS MAGNÉTICOS.....	60
4.1.2	EXEMPLOS DE DISTRIBUIÇÕES DE DIÂMETROS MAGNÉTICOS.....	64
4.1.3	POSIÇÃO INICIAL DAS PARTÍCULAS.....	66
4.1.4	ORIENTAÇÃO INICIAL DAS PARTÍCULAS.....	67
4.2	MONTE CARLO.....	69
4.2.1	PERIODICIDADE DO DOMÍNIO E A QUESTÃO DO LONGO ALCANCE.....	71
4.2.2	SOMAS DE EWALD.....	73
4.3	CÁLCULO DA ENERGIA NAS SIMULAÇÕES.....	75
4.4	DINÂMICA BROWNIANA.....	76
4.4.1	FORÇAS E TORQUES ADIMENSIONAIS.....	79
4.4.2	ALGORITMO DE INTEGRAÇÃO NO TEMPO.....	81
4.4.3	DESLOCAMENTO DO DOMÍNIO.....	83
4.4.4	MAGNETIZAÇÃO, VISCOSIDADE ROTACIONAL E TENSOR DE TENSÕES.....	83
4.5	TESTES.....	85
4.5.1	DETALHES DAS SIMULAÇÕES E PARÂMETROS ADIMENSIONAIS.....	85
4.5.2	MOVIMENTO BROWNIANO.....	87
4.5.3	PARÂMETROS DAS SOMAS DE EWALD.....	92
4.5.4	FORÇA DE VAN DER WAALS E CAMADA DE SURFACTANTE.....	97
4.5.5	CONVERGÊNCIA COM O NÚMERO DE PARTÍCULAS.....	99
<b>5</b>	<b>MAGNETIZAÇÃO DE EQUILÍBRIO PARA FERROFLUIDOS POLIDISPERSOS.....</b>	<b>103</b>
5.1	EVOLUÇÃO DA MAGNETIZAÇÃO E DA ENERGIA.....	104
5.2	EFEITO DA POLIDISPERSIDADE E DA INTERAÇÃO DIPOLAR NA MAGNETIZAÇÃO DE EQUILÍBRIO.....	109
5.2.1	VALIDAÇÃO DA DINÂMICA BROWNIANA EM EQUILÍBRIO.....	113
5.3	CONCLUSÕES DO CAPÍTULO.....	113
<b>6</b>	<b>ESTRUTURA E REOLOGIA DE FERROFLUIDOS NA PRESENÇA DE CISALHAMENTO.....</b>	<b>116</b>

6.1	SIMULAÇÕES NA AUSÊNCIA DE INTERAÇÃO DIPOLAR .....	119
6.1.1	PROPRIEDADES EM FUNÇÃO DO PARÂMETRO $\alpha$ .....	119
6.1.2	PROPRIEDADES EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE PÉCLET .....	129
6.2	SIMULAÇÕES COM INTERAÇÃO DIPOLAR .....	138
6.2.1	PROPRIEDADES EM FUNÇÃO DO PARÂMETRO $\alpha$ .....	138
6.2.2	PROPRIEDADES EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE PÉCLET .....	144
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS FINAIS .....</b>	<b>155</b>
7.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	157
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>159</b>
	<b>ANEXOS .....</b>	<b>172</b>
<b>I</b>	<b>TENSOR DE TENSÕES.....</b>	<b>173</b>
<b>II</b>	<b>SOLUÇÃO NUMÉRICA DA EQUAÇÃO DE SMOLUCHOWSKI. 181</b>	
II.1	DETALHES DA OBTENÇÃO DAS FUNÇÕES $A[\Psi_l^m]$ E $P[\Psi_l^m]$ .....	184
<b>III</b>	<b>SOMAS DE EWALD .....</b>	<b>190</b>

# LISTA DE FIGURAS

1.1	Esquema de um grupo de partículas magnéticas com suas respectivas camadas de surfactantes, que evitam a formação de agregados e a precipitação da suspensão. Adaptado de Odenbach (2004). .....	2
1.2	Formação de instabilidades interfaciais caracterizadas pelo surgimento de picos e vales na superfície livre de um ferrofluido (KODAMA, Acesso em 26 de setembro de 2016). .....	3
2.1	Esquema mostrando a partícula $i$ , com diâmetro magnético $d_{m,i}$ , espessura de camada de surfactante $\delta_l$ e diâmetro hidrodinâmico $d_i = d_{m,i} + 2\delta_l$ .....	25
2.2	Tempos de relaxação de Néel, browniano e efetivo, de acordo com as equações (2.26) e (2.27), respectivamente. Foram usados para fazer as curvas $\tau_o = 10^{-9} s$ , $\eta_o = 0,1 Pa.s$ , $\delta_l = 2 nm$ e $T = 300 K$ , sendo analisados dois casos: $K_s = 10 kJ/m^3$ e $K_s = 100 kJ/m^3$ .....	28
2.3	Esquema de cisalhamento simples $\mathbf{v}^F = \dot{\gamma}x_2\hat{\mathbf{e}}_1$ com campo magnético $\mathbf{H} = H\hat{\mathbf{e}}_2$ aplicado. A magnetização $\mathbf{M} = M_1\hat{\mathbf{e}}_1 + M_2\hat{\mathbf{e}}_2$ representa a média da orientação dos momentos de dipolo das partículas magnéticas do ferrofluido. .	31
2.4	Comparação entre as energias atuando na interação entre duas partículas de magnetita de diâmetro magnético $d_m = 10 nm$ e com uma camada de surfactante de $\delta_l = 2 nm$ . .....	37
2.5	Comparação entre as forças atuando na interação entre duas partículas de magnetita de diâmetro magnético $d_m = 10 nm$ e com uma camada de surfactante de $\delta_l = 2 nm$ . .....	37
2.6	Detalhe da energia para mostrar o lento decaimento da interação dipolar. Os parâmetros são os mesmos da figura (2.4). .....	38
2.7	Energias de interação entre duas partículas, neste caso com $\delta_l = 0,5 nm$ . ....	39
3.1	Comparação entre os modelos teóricos de magnetização. Neste caso, o ferrofluido é monodisperso com $\phi_m = 0,05$ e $\lambda = 4$ . .....	44

3.2	Comparação entre os modelos teóricos de magnetização. Neste caso, o ferrofluido é monodisperso com $\phi_m = 0,05$ e $\lambda = 4$ .	45
3.3	Comparação entre os modelos teóricos de magnetização. Neste caso, o ferrofluido é monodisperso com $\phi_m = 0,05$ e $\lambda = 1$ .	45
3.4	Componente na direção 2 da orientação média de uma partícula $i$ em função do tempo para diferentes tamanhos de camada de surfactante e diferentes $\alpha$ usando a equação de Smoluchowski. Neste caso, $Pe = 0$ .	53
3.5	Componente na direção 2 da orientação média de uma partícula $i$ em função do tempo para $\alpha = 5$ e $Pe = 0$ , com $\tilde{\delta}_l = 0,2$ .	54
3.6	Componente na direção 2 da orientação média de uma partícula $i$ em função do tempo para $\alpha = 5$ e $Pe = 5$ , com $\tilde{\delta}_l = 0$ .	54
3.7	Componente na direção 2 da orientação média de uma partícula $i$ em função do tempo para $\alpha = 5$ e $Pe = 5$ , com $\tilde{\delta}_l = 0,2$ .	55
3.8	Componente na direção 1 da orientação média de uma partícula $i$ em função do tempo para $\alpha = 5$ e $Pe = 5$ , com $\tilde{\delta}_l = 0$ .	56
3.9	Componente na direção 1 da orientação média de uma partícula $i$ em função do tempo para $\alpha = 5$ e $Pe = 5$ , com $\tilde{\delta}_l = 0,2$ .	56
3.10	Componente na direção 2 da orientação média de uma partícula $i$ em função do tempo para $\alpha = 5$ e $Pe = 15$ , com $\tilde{\delta}_l = 0,2$ .	57
3.11	Componente na direção 1 da orientação média de uma partícula $i$ em função do tempo para $\alpha = 5$ e $Pe = 15$ , com $\tilde{\delta}_l = 0,2$ .	57
3.12	Componente 2 da orientação média da partícula em função de $Pe$ para $\alpha = 5$ e $\tilde{\delta}_l = 0,2$ .	58
3.13	Componente 1 da orientação média da partícula em função de $Pe$ para $\alpha = 5$ e $\tilde{\delta}_l = 0,2$ .	58
4.1	Distribuição 1. Parâmetros: $N = 512$ , $\phi_m = 0,03$ e $\tilde{s} = 0,1$ .	64
4.2	Distribuição 2. Parâmetros: $N = 512$ , $\phi_m = 0,03$ e $\tilde{s} = 0,2$ .	65
4.3	Distribuição 3. Parâmetros: $N = 512$ , $\phi_m = 0,03$ e $\tilde{s} = 0,3$ .	65
4.4	Comparação entre as distribuições teóricas log-normal (linha cheia) e gama (linha tracejada) com média unitária e desvio-padrão $\tilde{s} = 0,3$ .	66
4.5	Esquema de duas partículas $i$ e $j$ . A partícula $i$ possui diâmetro hidrodinâmico $\tilde{d}_i = \tilde{d}_{m,i} + 2\tilde{\delta}_l$ , em que $\tilde{d}_{m,i}$ é o diâmetro da parte magnética e $\tilde{\delta}_l$ é o tamanho da camada de surfactante. O vetor $\tilde{\mathbf{r}}_{ij} = \tilde{\mathbf{r}}_i - \tilde{\mathbf{r}}_j$ conecta duas partículas $i$ e $j$ . A distância mínima possível entre as partículas nas simulações é $(\tilde{d}_{m,i} + \tilde{d}_{m,j})/2$ . A orientação da partícula $i$ é dada pelo vetor $\hat{\mathbf{u}}_i$ e a orientação da partícula $j$ é dada pelo vetor $\hat{\mathbf{u}}_j$ .	67



4.6	Esquema do domínio de simulação para a condição inicial de um FF com $N = 512$ , $\phi_m = 0,03$ , $\tilde{\delta}_l = 0,2$ e $\tilde{s} = 0,3$ . Os diâmetros representados são os hidrodinâmicos e os vetores de orientação não são unitários apenas por motivos de visualização.....	68
4.7	Visão lateral da suspensão mostrada na figura (4.6). A seção mostrada corresponde a $8 \leq \tilde{z} \leq 12$ . .....	69
4.8	Esquema representativo do método da mínima imagem, mostrando o domínio principal e suas réplicas. ....	72
4.9	Esquema representativo do método da mínima imagem com o movimento dos domínios superiores e inferiores, de acordo com o esquema de Lees e Edwards (1972). ....	83
4.10	Componentes do vetor magnetização em função do tempo para $\alpha = 5$ , $\lambda = 0$ e $Pe = 3$ . Foi usado o método da Dinâmica Browniana. Nesse caso $\phi_m = 0,03$ e $\tilde{s} = 0,3$ , com $\tilde{\delta}_l = 0,2$ . O campo magnético é ligado em $\tilde{t} = 0$ e o cisalhamento começa em $\tilde{t} = 10$ . ....	86
4.11	Distribuição normal ou gaussiana (linha cheia) e distribuição gerada numericamente usando a equação (4.97). ....	88
4.12	Vetores de orientação na esfera unitária resultantes da simulação de uma partícula browniana. Na esquerda: $\alpha = 0$ e $Pe = 0$ . Na direita: $\alpha = 5$ e $Pe = 0$ . Também $\Delta\tilde{t} = 10^{-3}$ e foram simulados 3000 passos de tempo em cada caso. ....	89
4.13	Vetores de orientação na esfera unitária resultantes da simulação de uma partícula browniana. Aqui $\alpha = 5$ e $Pe = 20$ . Também $\Delta\tilde{t} = 10^{-3}$ e foram simulados 3000 passos de tempo. Aqui: $\tilde{d}_{m,i} = 1$ e $\tilde{\delta}_l = 0$ . ....	89
4.14	Posição de uma partícula isolada em movimento browniano. Aqui $\alpha = 0$ e $Pe = 0$ . Também $\Delta\tilde{t} = 10^{-3}$ e foram simulados $10^3$ passos de tempo. O domínio cúbico tem 37,41 diâmetros de lado, o que corresponde a uma fração volumétrica de $\phi = 10^{-5}$ . ....	90
4.15	Componentes $x_1$ e $x_2$ da posição de uma partícula isolada em movimento browniano e em cisalhamento simples. O cisalhamento está na direção $x$ . Aqui $\alpha = 0$ e $Pe = 5$ . Também $\Delta\tilde{t} = 10^{-3}$ e foram simulados $10^3$ passos de tempo. O domínio cúbico tem 37,41 diâmetros de lado, o que corresponde a uma fração volumétrica de $\phi = 10^{-5}$ . ....	91

4.16	Componentes $x_2$ e $x_3$ da posição de uma partícula isolada em movimento browniano e em cisalhamento simples. O cisalhamento está na direção $x$ . Aqui $\alpha = 0$ e $Pe = 5$ . Também $\Delta\tilde{t} = 10^{-3}$ e foram simulados $10^3$ passos de tempo. O domínio cúbico tem 37, 41 diâmetros de lado, o que corresponde a uma fração volumétrica de $\phi = 10^{-5}$ .....	91
4.17	Deslocamento médio quadrático (DMQ) para uma partícula com $\tilde{d}_{m,i} = 1$ e $\tilde{\delta}_l = 0$ obtido a partir da média de 1 simulação (superior esquerdo), 10 simulações (superior direito), 100 simulações (inferior esquerdo) e 1000 simulações (inferior direito). Aqui $\alpha = 0$ e $Pe = 0$ . Também $\Delta\tilde{t} = 10^{-3}$ e foram simulados $10^4$ passos de tempo. A linha tracejada representa a previsão teórica dada pela equação (4.100). .....	93
4.18	Deslocamento médio quadrático rotacional (DMQR) para uma partícula com $\tilde{d}_{m,i} = 1$ e $\tilde{\delta}_l = 0$ obtido a partir da média de 1 simulação (superior esquerdo), 10 simulações (superior direito), 100 simulações (inferior esquerdo) e 1000 simulações (inferior direito). Aqui $\alpha = 0$ e $Pe = 0$ . Também $\Delta\tilde{t} = 10^{-3}$ e foram simulados $10^4$ passos de tempo. A linha tracejada representa a previsão teórica (4.102) e a linha traço-ponto é o limite dessa previsão para baixos tempos (4.103). .....	94
4.19	Efeito da camada de surfactante na difusão browniana de uma partícula isolada com diâmetro magnético $\tilde{d}_{m,i} = 1$ . Na esquerda é mostrada a difusão translacional e na direita a difusão rotacional. As linhas tracejadas representam o resultado teórico previsto pelas equações (4.100) e (4.102), enquanto as linhas cheias mostram o resultado da média de 1000 simulações. São mostrados dois casos: $\tilde{\delta}_l = 0$ e $\tilde{\delta}_l = 0, 2$ .....	95
4.20	Convergência do valor da energia dipolar calculada usando soma direta (quadrados) pela equação (4.104) em função do parâmetro $n_{cut}$ e o tempo computacional em segundos gasto para realizar a soma (círculos) também em função de $n_{cut}$ . .....	96
4.21	Convergência da energia dipolar usando somas de Ewald em função de $\tilde{\xi}$ para diferentes valores de truncamento da série representados por $k_{cut}$ .....	97
4.22	Custo computacional do método de somas de Ewald em função de $k_{cut}$ . Aqui foi usado $\tilde{\xi}\tilde{L} = 8$ , mas esse valor não tem influência sobre o custo computacional. A linha pontilhada é uma exponencial que ajusta os dados. ....	98
4.23	Energia total da simulação para $\tilde{\delta}_l = 0, 2$ . .....	99
4.24	Energia total da simulação para $\tilde{\delta}_l = 0, 05$ . .....	99
4.25	Formação de estruturas no final da simulação com $\tilde{\delta}_l = 0, 05$ . .....	100

4.26	Teste de convergência em função do inverso número de partículas $N$ usado em cada simulação. As propriedades analisadas são: $M_2$ (gráfico superior esquerdo), $M_3$ (superior direito), $\eta_{rot}$ (inferior esquerdo) e $\Gamma_{11}^{P,conf}$ (inferior direito). Os parâmetros nas simulações são: $\alpha = 5$ , $\lambda = 0$ , $Pe = 6$ , $\phi_m = 0,03$ , $\tilde{s} = 0$ e $\tilde{\delta}_l = 0,2$ . As barras de erro representam as flutuações no tempo de simulação. Os valores de $N$ utilizados são: 16, 32, 64, 128, 256, 512 e 1024. As linhas tracejadas representam o valor encontrado para $N = 1024$ . ..	101
4.27	Tempo real de simulação usando um computador pessoal para 10 passos de tempo adimensionais $\Delta\tilde{t}$ usando Dinâmica Browniana, em função do número de partículas $N$ , para $\lambda = 0$ e $\lambda = 4$ . As linhas representam as equações $t = 1,4 \times 10^{-5} N^{1,8}$ para $\lambda = 0$ e $t = 6 \times 10^{-3} N^{1,3}$ para $\lambda = 4$ . Os parâmetros nas simulações são: $\alpha = 5$ , $\lambda = 0$ , $Pe = 6$ , $\phi_m = 0,03$ , $\tilde{s} = 0$ e $\tilde{\delta}_l = 0,2$ . .....	102
5.1	Magnetização em função do número de iterações usando o método Monte Carlo para $\alpha = 1$ e $\lambda = 0$ . A componente da magnetização nas direções 1, 2 e 3 estão representadas pelas linhas azul, preta e vermelha, respectivamente. Nesse caso: $N = 512$ , $\phi_m = 0,03$ , $\tilde{\delta}_l = 0,2$ e $\tilde{s} = 0,3$ . .....	104
5.2	Energia em função do número de iterações usando Monte Carlo para $\alpha = 1$ e $\lambda = 0$ . A energia de interação dipolar é zero. A energia total é apresentada pela linha vermelha. Nesse caso: $N = 512$ , $\phi_m = 0,03$ , $\tilde{\delta}_l = 0,2$ e $\tilde{s} = 0,3$ . .....	105
5.3	Energias de van der Waals e de repulsão em função do número de iterações usando Monte Carlo para $\alpha = 5$ e $\lambda = 0$ . Nesse caso: $N = 512$ , $\phi_m = 0,03$ , $\tilde{\delta}_l = 0,2$ e $\tilde{s} = 0,3$ . .....	106
5.4	Magnetização em função do número de iterações usando o método de Monte Carlo para $\alpha = 1$ e $\lambda = 4$ . A componente da magnetização nas direções 1, 2 e 3 estão representadas pelas linhas azul, preta e vermelha, respectivamente. O encarte mostra o detalhe para o começo da simulação. Nesse caso: $N = 512$ , $\phi_m = 0,03$ , $\tilde{\delta}_l = 0,2$ e $\tilde{s} = 0,3$ . .....	106
5.5	Microestrutura do domínio de simulação do para $8 \leq \tilde{x}_3 \leq 10$ no início das iterações. Aqui $\alpha = 3$ , $\lambda = 4$ , $N = 512$ , $\phi_m = 0,03$ , $\tilde{s} = 0,3$ e $\tilde{\delta}_l = 0,2$ . .....	107
5.6	Microestrutura do domínio de partículas para $8 \leq \tilde{x}_3 \leq 10$ no final da simulação. Aqui $\alpha = 3$ , $\lambda = 4$ , $N = 512$ , $\phi_m = 0,03$ , $\tilde{s} = 0,3$ e $\tilde{\delta}_l = 0,2$ . .....	107
5.7	Energia em função do número de iterações usando Monte Carlo para $\alpha = 1$ e $\lambda = 4$ . Nesse caso: $N = 512$ , $\phi_m = 0,03$ , $\tilde{\delta}_l = 0,2$ e $\tilde{s} = 0,3$ . .....	108
5.8	Energias de van der Waals e de repulsão em função do número de iterações usando Monte Carlo para $\alpha = 1$ e $\lambda = 4$ . Nesse caso: $N = 512$ , $\phi_m = 0,03$ , $\tilde{\delta}_l = 0,2$ e $\tilde{s} = 0,3$ . .....	109

5.9	Magnetização de equilíbrio em função de $\alpha$ com $\lambda = 0$ para diferentes graus de polidispersidade do FF: $\tilde{s} = 0$ (círculos), $\tilde{s} = 0,1$ (quadrados), $\tilde{s} = 0,2$ (triângulos) e $\tilde{s} = 0,3$ (diamantes). Nesse caso: $N = 512$ , $\phi_m = 0,03$ e $\tilde{\delta}_l = 0,2$ . As linhas representam o modelo de magnetização teórico de Langevin polidisperso para cada caso. O encarte mostra o detalhe para $0,5 \leq \alpha \leq 3,5$ .....	110
5.10	Magnetização de equilíbrio em função de $\alpha$ com $\lambda = 2$ para diferentes graus de polidispersidade do FF: $\tilde{s} = 0$ (círculos), $\tilde{s} = 0,1$ (quadrados), $\tilde{s} = 0,2$ (triângulos) e $\tilde{s} = 0,3$ (diamantes). Nesse caso: $N = 512$ , $\phi_m = 0,03$ e $\tilde{\delta}_l = 0,2$ . As linhas representam o modelo de magnetização teórico de Ivanov e Kuznetsova polidisperso para cada caso. ....	111
5.11	Magnetização de equilíbrio em função de $\alpha$ com $\lambda = 4$ para diferentes graus de polidispersidade do FF: $\tilde{s} = 0$ (círculos), $\tilde{s} = 0,1$ (quadrados), $\tilde{s} = 0,2$ (triângulos) e $\tilde{s} = 0,3$ (diamantes). Nesse caso: $N = 512$ , $\phi_m = 0,03$ e $\tilde{\delta}_l = 0,2$ . As linhas representam o modelo de magnetização teórico de Ivanov e Kuznetsova polidisperso para cada caso. ....	111
5.12	Magnetização em função do desvio padrão da distribuição de partículas usando o método de Monte Carlo para $\alpha = 1$ e $\lambda = 0$ (círculos), $\lambda = 2$ (quadrados) e $\lambda = 4$ (triângulos). Nesse caso: $N = 512$ , $\phi_m = 0,03$ e $\tilde{\delta}_l = 0,2$ .	112
5.13	Microestrutura do domínio de partículas para $13 \leq \tilde{x}_3 \leq 15$ no final da simulação, usando o método de Monte Carlo. Aqui $\alpha = 3$ , $\lambda = 4$ , $N = 512$ , $\phi_m = 0,03$ , $\tilde{s} = 0$ e $\tilde{\delta}_l = 0,2$ . ....	112
5.14	Magnetização de equilíbrio em função de $\alpha$ usando simulações de Dinâmica Browniana e o método de Monte Carlo. Neste caso $\phi_m = 0,03$ , $\tilde{\delta}_l = 0,2$ e $\lambda = 0$ . Monte Carlo: círculos são para $\tilde{s} = 0$ e quadrados são para $\tilde{s} = 0,3$ . Dinâmica Browniana: diamantes são para $\tilde{s} = 0$ e triângulos são para $\tilde{s} = 0,3$ . As linhas representam o modelo de Langevin. ....	114
5.15	Magnetização de equilíbrio em função de $\alpha$ usando simulações de Dinâmica Browniana. Neste caso $\phi_m = 0,03$ , $\tilde{s} = 0,3$ e $\tilde{\delta}_l = 0,2$ . O parâmetro de interação dipolar é $\lambda = 0$ (círculos) e $\lambda = 4$ (quadrados). As linhas representam o modelo de Ivanov e Kuznetsova para cada caso. ....	114
5.16	Microestrutura do domínio de partículas para $4 \leq \tilde{x}_3 \leq 6$ usando simulações de Dinâmica Browniana. Aqui $\alpha = 4$ , $\lambda = 4$ , $N = 512$ , $\phi_m = 0,03$ , $\tilde{s} = 0,3$ e $\tilde{\delta}_l = 0,2$ .....	115

6.1	Componentes do vetor magnetização em função do tempo para $\alpha = 5$ , $\lambda = 0$ e $Pe = 3$ . O FF possui $\phi_m = 0,03$ e $\tilde{s} = 0,3$ , com $\tilde{\delta}_l = 0,2$ . As linhas cheias são resultados das simulações e as linhas pontilhadas representam a magnetização calculada pelo modelo MRSh. O campo magnético é ligado em $\tilde{t} = 0$ e o cisalhamento permanente começa em $\tilde{t} = 10$ .....	117
6.2	Viscosidade rotacional em função do tempo para diferentes números de Péclet. Em $\tilde{t} = 0$ , o campo magnético é ligado e em $\tilde{t} = 10$ o cisalhamento é ligado. Nesse caso $\alpha = 5$ e $\lambda = 0$ e o FF possui $\phi_m = 0,03$ e $\tilde{s} = 0,3$ . ....	118
6.3	Componentes do tensor de tensões configuracional em função do tempo. Em $\tilde{t} = 0$ o campo magnético é ligado e em $\tilde{t} = 10$ o cisalhamento é ligado. Nesse caso $\alpha = 5$ , $Pe = 3$ e $\lambda = 0$ e o FF possui $\phi_m = 0,03$ e $\tilde{s} = 0,3$ . ....	118
6.4	Componente $M_1/M_s$ da magnetização em função de $\alpha$ para $\phi_m = 0,03$ . Os FFs possuem $\tilde{s} = 0$ (círculos) e $\tilde{s} = 0,3$ (quadrados). A taxa de cisalhamento adimensional é $Pe = 3$ (símbolos vazios) e $Pe = 30$ (símbolos cheios). As linhas cheias representam o modelo MRSh para cada caso.....	119
6.5	Componente $M_2/M_s$ da magnetização em função de $\alpha$ para $\phi_m = 0,03$ . Os FFs possuem $\tilde{s} = 0$ (círculos) e $\tilde{s} = 0,3$ (quadrados). A taxa de cisalhamento é $Pe = 3$ (símbolos vazios) e $Pe = 30$ (símbolos cheios). As linhas cheias representam o modelo MRSh para cada caso. ....	120
6.6	Viscosidade rotacional $\eta_{rot}/\eta_o$ em função de $\alpha$ para $\lambda = 0$ e $\phi_m = 0,03$ . Os FFs possuem $\tilde{s} = 0$ (círculos) e $\tilde{s} = 0,3$ (quadrados). A taxa de cisalhamento é $Pe = 3$ (símbolos vazios) e $Pe = 30$ (símbolos cheios). As linhas cheias representam o modelo MRSh para cada caso. ....	121
6.7	Componente $\tilde{\Gamma}_{12}^{P,conf}$ do tensor de tensões de partícula em função de $\alpha$ para $\lambda = 0$ e $\phi_m = 0,03$ . Os FFs possuem $\tilde{s} = 0$ (círculos) e $\tilde{s} = 0,3$ (quadrados). A taxa de cisalhamento é $Pe = 3$ (símbolos vazios) e $Pe = 30$ (símbolos cheios). ....	121
6.8	Viscosidade configuracional $\eta_{conf}/\eta_o$ em função de $\alpha$ para $\lambda = 0$ e $\phi_m = 0,03$ . Os FFs possuem $\tilde{s} = 0$ (círculos) e $\tilde{s} = 0,3$ (quadrados). A taxa de cisalhamento é $Pe = 3$ (símbolos vazios) e $Pe = 30$ (símbolos cheios). ....	122
6.9	Componentes $\tilde{\Gamma}_{12}^{P,rot}$ e $\tilde{\Gamma}_{21}^{P,rot}$ do tensor de tensões de partícula rotacional em função de $\alpha$ para $\lambda = 0$ e $\phi_m = 0,03$ . Os FFs possuem $\tilde{s} = 0$ (círculos) e $\tilde{s} = 0,3$ (quadrados). A taxa de cisalhamento é $Pe = 3$ (símbolos vazios) e $Pe = 30$ (símbolos cheios). ....	123

6.10	Componentes $\tilde{\Gamma}_{12}^P$ e $\tilde{\Gamma}_{21}^P$ do tensor de tensões de partícula em função de $\alpha$ para $\lambda = 0$ e $\phi_m = 0,03$ . Os FFs possuem $\tilde{s} = 0$ (círculos) e $\tilde{s} = 0,3$ (quadrados). A taxa de cisalhamento é $Pe = 3$ (símbolos vazios) e $Pe = 30$ (símbolos cheios). .....	123
6.11	Viscosidade $\eta/\eta_o$ em função de $\alpha$ para $\lambda = 0$ e $\phi_m = 0,03$ . Os FFs possuem $\tilde{s} = 0$ (círculos) e $\tilde{s} = 0,3$ (quadrados). A taxa de cisalhamento é $Pe = 3$ (símbolos vazios) e $Pe = 30$ (símbolos cheios). .....	124
6.12	Componente $\tilde{\Gamma}_{11}^P$ do tensor de tensões de partícula em função de $\alpha$ para $\lambda = 0$ e $\phi_m = 0,03$ . Os FFs possuem $\tilde{s} = 0$ (círculos) e $\tilde{s} = 0,3$ (quadrados). A taxa de cisalhamento é $Pe = 3$ (símbolos vazios) e $Pe = 30$ (símbolos cheios). .....	125
6.13	Componentes $\tilde{\Gamma}_{11}^P$ (círculos), $\tilde{\Gamma}_{22}^P$ (quadrados) e $\tilde{\Gamma}_{33}^P$ (triângulos) do tensor de tensões de partícula em função de $\alpha$ para $\lambda = 0$ , $\phi_m = 0,03$ , $\tilde{s} = 0,3$ e $Pe = 30$ . .....	125
6.14	Diferenças de tensões normais $N_1 = \tilde{\Gamma}_{11}^{P,conf} - \tilde{\Gamma}_{22}^{P,conf}$ e $N_2 = \tilde{\Gamma}_{22}^{P,conf} - \tilde{\Gamma}_{33}^{P,conf}$ em função de $\alpha$ para $\lambda = 0$ e $\phi_m = 0,03$ . Os FFs possuem $\tilde{s} = 0$ (círculos) e $\tilde{s} = 0,3$ (quadrados). A taxa de cisalhamento é $Pe = 3$ (símbolos vazios) e $Pe = 30$ (símbolos cheios). .....	126
6.15	Representação esquemática da colisão entre duas partículas causada pelo gradiente de velocidade originado do cisalhamento imposto. A diferença de velocidade $v^F$ imposta pelo cisalhamento é exagerada na figura para facilitar a visualização. ....	126
6.16	Viscosidade rotacional $\eta_{rot}/\eta_o$ em função de $\alpha$ para $\lambda = 0$ e $\phi_m = 0,07$ . Os FFs possuem $\tilde{s} = 0$ (círculos) e $\tilde{s} = 0,3$ (quadrados). A taxa de cisalhamento é $Pe = 3$ (símbolos vazios) e $Pe = 30$ (símbolos cheios). As linhas cheias representam o modelo MRSh para cada caso. ....	127
6.17	Viscosidade configuracional $\eta_{conf}/\eta_o$ em função de $\alpha$ para $\lambda = 0$ e $\phi_m = 0,07$ . Os FFs possuem $\tilde{s} = 0$ (círculos) e $\tilde{s} = 0,3$ (quadrados). A taxa de cisalhamento é $Pe = 3$ (símbolos vazios) e $Pe = 30$ (símbolos cheios). As linhas cheias representam o modelo MRSh para cada caso. ....	128
6.18	Viscosidade $\eta/\eta_o$ em função de $\alpha$ para $\lambda = 0$ e $\phi_m = 0,07$ . Os FFs possuem $\tilde{s} = 0$ (círculos) e $\tilde{s} = 0,3$ (quadrados). A taxa de cisalhamento é $Pe = 3$ (símbolos vazios) e $Pe = 30$ (símbolos cheios). .....	128
6.19	Diferenças de tensões normais $N_1 = \tilde{\Gamma}_{11}^{P,conf} - \tilde{\Gamma}_{22}^{P,conf}$ e $N_2 = \tilde{\Gamma}_{22}^{P,conf} - \tilde{\Gamma}_{33}^{P,conf}$ em função de $\alpha$ para $\lambda = 0$ e $\phi_m = 0,07$ . Os FFs possuem $\tilde{s} = 0$ (círculos) e $\tilde{s} = 0,3$ (quadrados). A taxa de cisalhamento é $Pe = 3$ (símbolos vazios) e $Pe = 30$ (símbolos cheios). .....	129

6.20	Componentes do vetor magnetização $M_1/M_s$ , $M_2/M_s$ e $M_3/M_s$ em função de $Pe$ para $\alpha = 5$ , $\lambda = 0$ e $\phi_m = 0,03$ . A polidispersidade é $\tilde{s} = 0$ (círculos) e $\tilde{s} = 0,3$ (quadrados). As linhas representam a magnetização calculada pelo modelo MRSh.....	130
6.21	Viscosidade rotacional adimensional em função de $Pe$ para $\alpha = 5$ e $\lambda = 0$ . A polidispersidade é $\tilde{s} = 0$ (círculos) e $\tilde{s} = 0,3$ (quadrados), e as frações volumétricas de material magnético encontram-se indicadas no gráfico. As linhas representam a viscosidade rotacional calculada pelo modelo MRSh.....	131
6.22	Componente $\tilde{\Gamma}_{12}^{\mathcal{P},conf}$ da parte configuracional do tensor de tensões de partícula em função de $Pe$ para $\alpha = 5$ e $\lambda = 0$ . As frações volumétricas de material magnético estão indicadas na figura. Os círculos representam $\tilde{s} = 0$ e os quadrados $\tilde{s} = 0,3$ . .....	132
6.23	Viscosidade configuracional adimensional $\eta_{conf}/\eta_o$ em função do número de Péclet para $\alpha = 5$ e $\lambda = 0$ . As frações volumétricas de material magnético são $\phi_m = 0,03$ e para $\phi_m = 0,07$ . A polidispersidade é $\tilde{s} = 0$ (círculos) e $\tilde{s} = 0,3$ (quadrados). As linhas representam ajustes do tipo $aPe^b$ , com os pares $(a;b)$ dados, partindo da curva inferior para a superior, por: $(0,0125; -0,18)$ ; $(0,016; -0,18)$ ; $(0,078; -0,17)$ ; $(0,11; -0,19)$ .....	132
6.24	Viscosidade $\eta/\eta_o$ em função de $Pe$ para $\alpha = 5$ e $\lambda = 0$ . Os FFs examinados possuem $\phi_m = 0,03$ e $\phi_m = 0,07$ . Os círculos indicam uma suspensão monodispersa e os quadrados representam uma suspensão polidispersa com $\tilde{s} = 0,3$ . A reta indicada é dada pela relação $aPe^b$ , com $a = 4,1$ e $b = -1,55$ .	133
6.25	Componentes $\tilde{\Gamma}_{12}^{\mathcal{P}}$ e $\tilde{\Gamma}_{21}^{\mathcal{P}}$ do tensor de tensões de partícula em função de $Pe$ para $\alpha = 5$ e $\lambda = 0$ . O FF possui $\phi_m = 0,03$ . Os círculos representam $\tilde{s} = 0$ e os quadrados $\tilde{s} = 0,3$ . .....	133
6.26	Componentes $\tilde{\Gamma}_{12}^{\mathcal{P}}$ e $\tilde{\Gamma}_{21}^{\mathcal{P}}$ do tensor de tensões de partícula em função de $Pe$ para $\alpha = 5$ e $\lambda = 0$ . O FF possui $\phi_m = 0,07$ . Os círculos representam $\tilde{s} = 0$ e os quadrados $\tilde{s} = 0,3$ . .....	134
6.27	Componente $\tilde{\Gamma}_{11}^{\mathcal{P}}$ do tensor de tensões de partícula em função de $Pe$ para $\alpha = 5$ e $\lambda = 0$ . Duas frações volumétricas são estudadas: $\phi_m = 0,03$ e $\phi_m = 0,07$ . Os círculos representam um FF monodisperso e $\tilde{s} = 0,3$ para os quadrados. ....	135
6.28	Componentes $\tilde{\Gamma}_{11}^{\mathcal{P}}$ (círculos), $\tilde{\Gamma}_{22}^{\mathcal{P}}$ (quadrados) e $\tilde{\Gamma}_{33}^{\mathcal{P}}$ (triângulos) do tensor de tensões de partícula em função de $Pe$ para $\alpha = 5$ e $\lambda = 0$ . Aqui: $\phi_m = 0,07$ e $\tilde{s} = 0,3$ . .....	135

- 6.29 Diferenças de tensões normais  $N_1 = \tilde{\Gamma}_{11}^{\mathcal{P}} - \tilde{\Gamma}_{22}^{\mathcal{P}}$  e  $N_2 = \tilde{\Gamma}_{22}^{\mathcal{P}} - \tilde{\Gamma}_{33}^{\mathcal{P}}$  em função de  $Pe$ . Nesse caso  $\alpha = 5$  e  $\lambda = 0$ . A fração volumétrica é  $\phi_m = 0,03$  e  $\tilde{s} = 0$  para círculos e  $\tilde{s} = 0,3$  para quadrados. .... 136
- 6.30 Diferenças de tensões normais  $N_1 = \tilde{\Gamma}_{11}^{\mathcal{P}} - \tilde{\Gamma}_{22}^{\mathcal{P}}$  e  $N_2 = \tilde{\Gamma}_{22}^{\mathcal{P}} - \tilde{\Gamma}_{33}^{\mathcal{P}}$  em função de  $Pe$ . Nesse caso  $\alpha = 5$  e  $\lambda = 0$ . A fração volumétrica é  $\phi_m = 0,07$  e  $\tilde{s} = 0$  para círculos e  $\tilde{s} = 0,3$  para quadrados. .... 136
- 6.31 Razão entre  $N_1$  e  $N_2$  em função de  $Pe$ . Nesse caso  $\alpha = 5$  e  $\lambda = 0$ . A fração volumétrica é  $\phi_m = 0,03$  e  $\tilde{s} = 0$  para círculos e  $\tilde{s} = 0,3$  para quadrados. .... 137
- 6.32 Razão entre  $N_1$  e  $N_2$  em função de  $Pe$ . Nesse caso  $\alpha = 5$  e  $\lambda = 0$ . A fração volumétrica é  $\phi_m = 0,07$  e  $\tilde{s} = 0$  para círculos e  $\tilde{s} = 0,3$  para quadrados. .... 137
- 6.33 Viscosidade rotacional  $\eta_{rot}$  em função de  $\alpha$  para  $\lambda = 4$ .  $\phi_m = 0,03$  para o gráfico da esquerda e  $\phi_m = 0,07$  para o gráfico da direita. Os FFs possuem  $\tilde{s} = 0$  (círculos) e  $\tilde{s} = 0,3$  (quadrados). A taxa de cisalhamento é  $Pe = 3$  (símbolos vazios) e  $Pe = 30$  (símbolos cheios). Para  $\alpha = 0$ ,  $\eta_{rot} = 0$ . A linha contínua é o modelo de MRSh para  $\tilde{s} = 0$  e a linha tracejada para  $\tilde{s} = 0,3$ . ... 139
- 6.34 Microestruturas no domínio de simulação para  $\lambda = 4$ ,  $\phi_m = 0,03$  e  $Pe = 3$ . Cada imagem corresponde a um dado valor de  $\alpha$  e  $\tilde{s}$ . Imagem (a):  $\alpha = 0$  e  $\tilde{s} = 0$ ; (b):  $\alpha = 12$  e  $\tilde{s} = 0$ ; (c):  $\alpha = 0$  e  $\tilde{s} = 0,3$ ; (d):  $\alpha = 12$  e  $\tilde{s} = 0,3$ . As figuras mostram o diâmetro hidrodinâmico de cada partícula. O vetor orientação não é unitário apenas por motivos de visualização. .... 140
- 6.35 Microestruturas no domínio da simulação antes de iniciar o cisalhamento, para  $\tilde{t} = 9$ . Ambas as figuras são para  $\lambda = 4$ ,  $\phi_m = 0,03$  e  $\tilde{s} = 0,3$ . Na imagem (a):  $\alpha = 0$ ; (b):  $\alpha = 12$ . .... 141
- 6.36 Viscosidade configuracional  $\eta_{conf}$  em função de  $\alpha$  para  $\lambda = 4$ .  $\phi_m = 0,03$  para o gráfico da esquerda e  $\phi_m = 0,07$  para o gráfico da direita. Os FFs possuem  $\tilde{s} = 0$  (círculos) e  $\tilde{s} = 0,3$  (quadrados). A taxa de cisalhamento é  $Pe = 3$  (símbolos vazios) e  $Pe = 30$  (símbolos cheios). .... 142
- 6.37 Viscosidade  $\eta = \eta_{rot} + \eta_{conf}$  em função de  $\alpha$  para  $\lambda = 4$ .  $\phi_m = 0,03$  para o gráfico da esquerda e  $\phi_m = 0,07$  para o gráfico da direita. Os FFs possuem  $\tilde{s} = 0$  (círculos) e  $\tilde{s} = 0,3$  (quadrados). A taxa de cisalhamento é  $Pe = 3$  (símbolos vazios) e  $Pe = 30$  (símbolos cheios). As linhas ligando os pontos têm como função facilitar a visualização apenas. .... 142



6.38	$N_1$ em função de $\alpha$ para $\lambda = 4$ . $\phi_m = 0,03$ para o gráfico da esquerda e $\phi_m = 0,07$ para o gráfico da direita. Os FFs possuem $\tilde{s} = 0$ (círculos) e $\tilde{s} = 0,3$ (quadrados). A taxa de cisalhamento é $Pe = 3$ (símbolos vazios) e $Pe = 30$ (símbolos cheios). As linhas ligando os pontos têm como função facilitar a visualização apenas. ....	143
6.39	$N_2$ em função de $\alpha$ para $\lambda = 4$ . $\phi_m = 0,03$ para o gráfico da esquerda e $\phi_m = 0,07$ para o gráfico da direita. Os FFs possuem $\tilde{s} = 0$ (círculos) e $\tilde{s} = 0,3$ (quadrados). A taxa de cisalhamento é $Pe = 3$ (símbolos vazios) e $Pe = 30$ (símbolos cheios). As linhas ligando os pontos têm como função facilitar a visualização apenas. ....	144
6.40	Componente $M_1$ do vetor magnetização em função de $Pe$ para $\alpha = 5$ , $\phi_m = 0,03$ e $\lambda = 4$ . Os círculos representam o FF monodisperso com $\tilde{s} = 0$ e os quadrados o FF polidisperso com $\tilde{s} = 0,3$ . A linha contínua é o modelo de MRSh para $\tilde{s} = 0$ e a linha tracejada para $\tilde{s} = 0,3$ . ....	145
6.41	Componente $M_2$ do vetor magnetização em função de $Pe$ para $\alpha = 5$ , $\phi_m = 0,03$ e $\lambda = 4$ . Os círculos representam o FF monodisperso com $\tilde{s} = 0$ e os quadrados o FF polidisperso com $\tilde{s} = 0,3$ . A linha contínua é o modelo de MRSh para $\tilde{s} = 0$ e a linha tracejada para $\tilde{s} = 0,3$ . ....	146
6.42	Viscosidade rotacional $\eta_{rot}$ em função de $Pe$ para $\alpha = 5$ e $\lambda = 4$ . Os círculos representam o FF monodisperso com $\tilde{s} = 0$ e os quadrados o FF polidisperso com $\tilde{s} = 0,3$ . A linha contínua é o modelo de MRSh para $\tilde{s} = 0$ e a linha tracejada para $\tilde{s} = 0,3$ . Os símbolos vazios representam o FF com $\phi_m = 0,03$ e os símbolos cheios $\phi_m = 0,07$ . ....	146
6.43	Imagens de microestruturas da suspensão magnética monodispersa no domínio de simulação para $\alpha = 5$ e $\lambda = 4$ . Imagem (a): $Pe = 0$ e $\phi_m = 0,03$ ; (b): $Pe = 3$ e $\phi_m = 0,03$ ; (c): $Pe = 0$ e $\phi_m = 0,07$ ; (d): $Pe = 3$ e $\phi_m = 0,07$ . ....	147
6.44	Microestruturas do domínio de simulação para $\alpha = 5$ , $\lambda = 4$ , $\phi_m = 0,03$ e $\tilde{s} = 0,3$ . Cada imagem corresponde a um dado valor de $Pe$ . (a): $Pe = 0$ ; (b): $Pe = 3$ ; (c): $Pe = 12$ ; (d): $Pe = 30$ . ....	148
6.45	Imagens do domínio de simulação para $\alpha = 5$ , $\lambda = 4$ , $\phi_m = 0,07$ e $\tilde{s} = 0,3$ . Cada imagem corresponde a um dado valor de $Pe$ . (a): $Pe = 0$ ; (b): $Pe = 3$ ; (c): $Pe = 12$ ; (d): $Pe = 30$ . ....	150
6.46	Viscosidade configuracional $\eta_{conf}$ em função de $Pe$ para $\alpha = 5$ e $\lambda = 4$ . Os círculos representam o FF monodisperso com $\tilde{s} = 0$ e os quadrados o FF polidisperso com $\tilde{s} = 0,3$ . Os símbolos vazios representam o FF com $\phi_m = 0,03$ e os símbolos cheios $\phi_m = 0,07$ . ....	151

6.47	Viscosidade configuracional $\eta_{conf}$ em função de $Pe$ para $\alpha = 5$ e $\lambda = 4$ , em escala logarítmica. Os círculos representam o FF monodisperso com $\tilde{s} = 0$ e os quadrados o FF polidisperso com $\tilde{s} = 0, 3$ . Os símbolos vazios representam o FF com $\phi_m = 0, 03$ e os símbolos cheios $\phi_m = 0, 07$ . .....	151
6.48	Viscosidade $\eta = \eta_{rot} + \eta_{conf}$ em função de $Pe$ para $\alpha = 5$ e $\lambda = 4$ . Os círculos representam o FF monodisperso com $\tilde{s} = 0$ e os quadrados o FF polidisperso com $\tilde{s} = 0, 3$ . Os símbolos vazios representam o FF com $\phi_m = 0, 03$ e os símbolos cheios $\phi_m = 0, 07$ . .....	152
6.49	Viscosidade $\eta = \eta_{rot} + \eta_{conf}$ em função de $Pe$ para $\alpha = 5$ e $\lambda = 4$ , com escalas logarítmicas. Os círculos representam o FF monodisperso com $\tilde{s} = 0$ e os quadrados o FF polidisperso com $\tilde{s} = 0, 3$ . Os símbolos vazios representam o FF com $\phi_m = 0, 03$ e os símbolos cheios $\phi_m = 0, 07$ . A curva 1 é $\eta/\eta_o = 0, 4Pe^{-0,6}$ e a curva 2 é $\eta/\eta_o = 3, 3Pe^{-1,45}$ . .....	152
6.50	$N_1$ (símbolos vazios) e $N_2$ (símbolos cheios) em função de $Pe$ para $\alpha = 5$ e $\lambda = 4$ . O gráfico da esquerda representa os FFs com $\phi_m = 0, 03$ , e o da direita $\phi_m = 0, 07$ . Os círculos representam o FF monodisperso com $\tilde{s} = 0$ e os quadrados o FF polidisperso com $\tilde{s} = 0, 3$ . As linhas ligando os pontos têm como função facilitar a visualização apenas. ....	153
6.51	$N_1/N_2$ em função de $Pe$ para $\alpha = 5$ e $\lambda = 4$ . O gráfico da esquerda representa os FFs com $\phi_m = 0, 03$ , e o da direita $\phi_m = 0, 07$ . Os círculos representam o FF monodisperso com $\tilde{s} = 0$ e os quadrados o FF polidisperso com $\tilde{s} = 0, 3$ . As linhas ligando os pontos têm como função facilitar a visualização apenas. .	154
III.1	Distribuição de cargas no método das somas de Ewald. às cargas pontuais originais são adicionadas duas distribuições gaussianas. ....	191

# LISTA DE TABELAS

4.1	Comparação entre os momentos dos diâmetros magnéticos das distribuições teóricas originais $\langle d_m^k \rangle$ e os momentos gerados $\langle d_m^k \rangle_g$ . Detalhes sobre as distribuições estão no texto. ....	65
6.1	Frações volumétricas e polidispersidade dos FFs examinados. ....	117

# LISTA DE SÍMBOLOS

## Símbolos Latinos

$\mathbf{B}$	Vetor indução magnética
$d_i$	Diâmetro hidrodinâmico da partícula $i$
$d_{m,i}$	Diâmetro magnético da partícula $i$
$\langle d_m \rangle$	Diâmetro magnético médio das partículas do ferrofluido $i$
$D_{o,i}^t$	Coefficiente de difusão translacional da partícula $i$
$D_{o,i}^r$	Coefficiente de difusão rotacional da partícula $i$
$\mathbf{E}$	Vetor campo elétrico
$\mathbf{f}$	Vetor força de campo por unidade de volume
$\mathbf{F}_i$	Vetor força total agindo na partícula $i$
$\mathbf{F}_{ij}$	Vetor força agindo na partícula $i$ devido à partícula $j$
$\mathbf{H}$	Vetor campo magnético
$H$	Intensidade do campo magnético
$\hat{\mathbf{H}}$	Vetor unitário na direção do campo magnético
$\mathbf{I}$	Tensor identidade
$J_i$	Momento de inércia da partícula $i$
$k$	Constante de Boltzmann
$\mathbf{k}$	Vetor de <i>lattice</i> do espaço recíproco
$\mathbf{m}_i$	Vetor momento de dipolo associado à partícula $i$
$\mathbf{M}$	Vetor magnetização
$M_L$	Magnetização de Langevin
$M_s$	Magnetização de saturação
$M_d$	Magnetização do sólido
$\mathcal{M}_i$	Massa da partícula $i$
$\mathbf{n}$	Vetor de <i>lattice</i> do espaço real
$N$	Número de partículas

$N_1$	Primeira diferença de tensões normais
$N_2$	Segunda diferença de tensões normais
$p$	Pressão hidrodinâmica
$p_m$	Pressão magnética
$\mathbf{r}_i$	Vetor posição do centro da partícula $i$
$\mathbf{r}_{ij}$	Vetor posição da partícula $i$ com relação à partícula $j$
$s$	Desvio padrão da distribuição de diâmetros magnéticos
$t$	Tempo
$T$	Temperatura
$\mathbf{T}$	Vetor torque magnético
$\hat{\mathbf{u}}_i$	Vetor unitário de direção do momento magnético $i$
$U$	Energia potencial total
$U_i$	Energia potencial total da partícula $i$
$U_{ij}$	Energia potencial da interação entre as partículas $i$ e $j$
$v_{p,i}$	Volume magnético da partícula $i$
$v_{h,i}$	Volume hidrodinâmico da partícula $i$

## Símbolos Gregos

$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
$\Gamma_{pq}$	Tensor de tensões médio do fluido (componente $pq$ )
$\Gamma_{pq}^{\mathcal{P}}$	Tensor de tensões de partícula
$\Gamma_{pq}^{\mathcal{P},conf}$	Parte configuracional do tensor de tensões de partícula
$\Gamma_{pq}^{\mathcal{P},rot}$	Parte rotacional do tensor de tensões de partícula
$\epsilon_0$	Constante de permissividade do vácuo
$\eta_0$	Viscosidade do fluido base
$\eta_{conf}$	Viscosidade configuracional
$\eta_{rot}$	Viscosidade rotacional
$\eta$	Soma das viscosidades rotacional e configuracional
$\mu_0$	Permeabilidade magnética do vácuo
$\xi$	Parâmetro de convergência nas somas de Ewald
$\xi_l$	Concentração superficial de moléculas na camada de surfactante
$\rho$	Massa específica do fluido base
$\rho_p$	Massa específica das partículas
$\rho_l$	Massa específica da camada de surfactante
$\tau_B$	Tempo de relaxação browniano
$\tau_{br}$	Tempo de relaxação browniano rotacional
$\tau_{eff}$	Tempo de relaxação efetivo
$\tau_N$	Tempo de relaxação magnética de Néel
$\phi$	Fração volumétrica hidrodinâmica de partículas
$\phi_m$	Fração volumétrica de material magnético
$\omega$	Vetor velocidade angular
$\Omega$	Vetor vorticidade

## Parâmetros Adimensionais

$\alpha$	Campo magnético
$\lambda$	Intensidade da interação partícula-partícula
$Pe$	Número de Péclet (Taxa de Cisalhamento)
$St$	Número de Stokes
$St_r$	Número de Stokes Rotacional

## Símbolos Matemáticos

$\nabla$	Operador gradiente
$\nabla \cdot$	Operador divergente
$\nabla \times$	Operador rotacional
$\nabla^2$	Operador laplaciano
$\partial/\partial t$	Derivada temporal
$D/Dt$	Derivada material
$\int$	Integral

## Siglas

DMQ	Deslocamento Médio Quadrático
DMQR	Deslocamento Médio Quadrático Rotacional
FF	Ferrofluido
MVE	Efeito magnetoviscoso

## Subscritos

$i$	Referente à partícula $i$
$j$	Referente à partícula $j$
$p$	Referente à direção $p$
$q$	Referente à direção $q$

## Sobrescritos

br	Referente ao movimento browniano
d	Referente à interação dipolar
k	Referente à parte inversa no somatório das forças dipolares
H	Referente à interação do campo magnético externo
r	Referente à parte real no somatório das forças dipolares
rep	Referente à interação repulsiva da camada de surfactante
self	Referente à parte da energia de interação da partícula com ela mesma
surf	Referente à parte de superfície no somatório das forças dipolares
vdW	Referente à interação de van de Waals



# Capítulo 1

## INTRODUÇÃO

### 1.1 FERROFLUIDOS

Ferrofluidos (FFs) são suspensões coloidais de partículas magnéticas dispersas em um líquido base newtoniano. As partículas têm diâmetro em torno de  $10\text{ nm}$  e são encobertas por uma camada de surfactante de cerca de  $2\text{ nm}$ , conforme mostra o esquema na figura (1.1). Cada partícula possui um domínio magnético único, podendo ser interpretado como um pequeno ímã. O movimento browniano e o efeito do surfactante tornam os FFs estáveis, evitando a formação de agregados de partículas devido à ação de forças de van der Waals e de atração dipolar. O principal atrativo dos FFs é a possibilidade de controle externo não destrutivo e reversível. Um campo magnético pode alterar a viscosidade do fluido, movimentá-lo e modificar suas propriedades termofísicas. FFs podem ser encontrados em diversas aplicações na indústria e na medicina.

Os primeiros trabalhos a mencionar a síntese e a caracterização de uma suspensão de partículas magnéticas datam de 1938 (ELMORE, 1938a; ELMORE, 1938b). No entanto, os fluidos não eram estáveis e não atraíram muito a atenção de pesquisadores. Na década de 1960, a atenção de diversos pesquisadores voltou-se novamente para esses materiais. Em 1965, foi registrada a primeira patente sobre a preparação de um FF por Papell (1965), pesquisador da NASA. Nessa mesma época, os primeiros estudos teóricos e experimentais sobre FFs foram realizados por Resler e Rosensweig (1964) e por Neuringer e Rosensweig (1964), que formularam as equações contínuas da ferrohodinâmica. Shliomis (SHLIOMIS, 1967; SHLIOMIS, 1972) incluiu o efeito do momento angular interno e apresentou as primeiras equações evolutivas da magnetização. Também na década de 1960, os experimentos pioneiros realizados por McTague (1969) mostraram um aumento da viscosidade de FFs, causado por um campo magnético externo. Esse incremento da viscosidade, denomi-

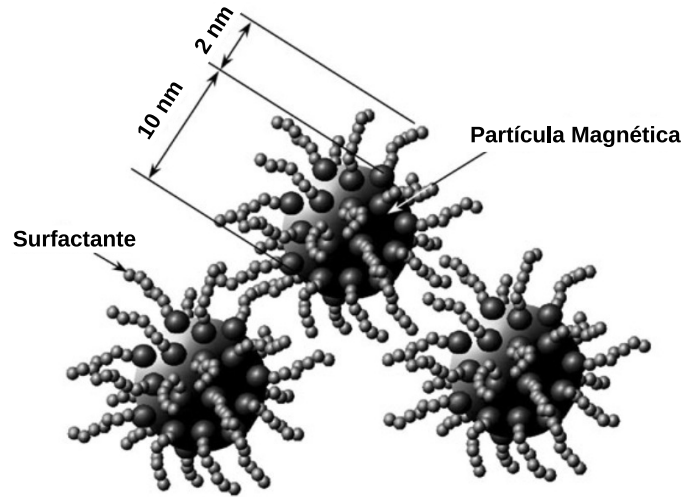


Figura 1.1: Esquema de um grupo de partículas magnéticas com suas respectivas camadas de surfactantes, que evitam a formação de agregados e a precipitação da suspensão. Adaptado de Odenbach (2004).

nado efeito magnetoviscoso, é causado tendo em vista que o campo magnético não permite que as partículas girem livremente com a velocidade angular do escoamento imposto, além de induzir, em suspensões mais concentradas, à formação de agregados de partículas. Esses trabalhos formam a base de estudo dos FFs e ainda hoje influenciam na evolução da pesquisa nessa área.

Ferrofluidos podem apresentar comportamentos bem particulares. Um exemplo é a formação de instabilidades interfaciais caracterizadas pela distribuição de picos e vales na superfície livre do FF, quando sob a ação de um campo magnético estático, como mostra a figura (1.2). Essas formas podem ser explicadas a partir da minimização da energia total do sistema e são conhecidas como instabilidades de Rosensweig ou de campo normal. Outro exemplo é o efeito de viscosidade negativa. Prevista teoricamente por Shliomis e Morozov (1994) e confirmada experimentalmente pouco tempo depois (BACRI et al., 1995; ROSENSWEIG, 1996; ZEUNER; RICHTER; REHBERG, 1998), a viscosidade negativa consiste em uma diminuição da viscosidade efetiva do FF, nesse caso particular em um escoamento de Poiseuille, sob a ação de um campo magnético externo alternado. A energia do campo magnético é parcialmente transferida para as partículas na forma de energia cinética de rotação, resultando em uma diminuição na perda de carga do escoamento.

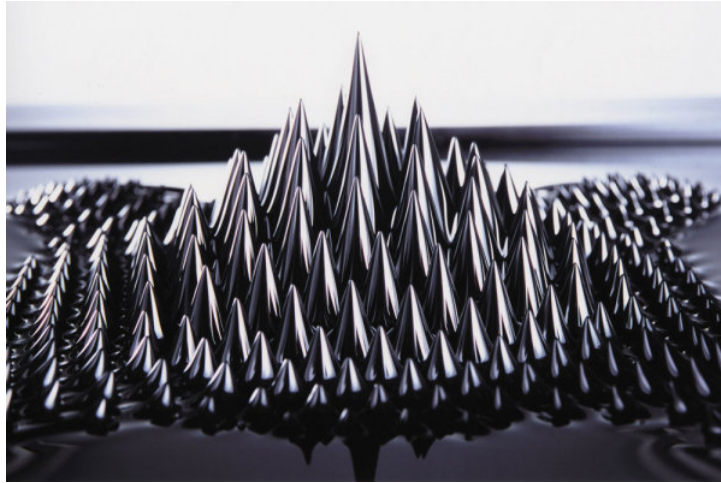


Figura 1.2: Formação de instabilidades interfaciais caracterizadas pelo surgimento de picos e vales na superfície livre de um ferrofluido (KODAMA, Acesso em 26 de setembro de 2016).

## 1.2 APLICAÇÕES E MATERIAIS

Ferrofluidos estáveis foram desenvolvidos comercialmente a partir de 1970 e desde então vêm sendo utilizados em diversas aplicações técnicas, industriais e medicinais (RAJ; MOSKOWITZ, 1990; BERKOVSKY; BASHTOVOY, 1996; TORRES-DÍAZ; RINALDI, 2014).

O uso comercial mais difundido de um FF atualmente é como amortecedor e dissipador de calor em alto-falantes. O controle do amortecimento usando um FF permite que maiores potências sejam fornecidas aos alto-falantes e que sons mais nítidos, em frequências mais precisas, sejam produzidos. Esse controle depende do conhecimento prévio do comportamento da viscosidade do FF. Os fatores que influenciam esse comportamento são a intensidade do campo magnético aplicado, o movimento realizado, o tamanho das partículas, as interações dipolares e os possíveis agregados formados entre as mesmas. Ferrofluidos também são largamente utilizados como lubrificantes e na vedação dinâmica de discos rígidos de computadores e outros componentes eletrônicos (SCHERER; NETO, 2005).

Na área biomédica, FFs compatíveis podem conduzir fármacos no interior do corpo para um alvo determinado com o controle de um campo magnético externo. Isso possibilita que uma dosagem menor do medicamento seja utilizada, o que resulta em efeitos colaterais menos intensos (LÜBBE; ALEXIOU; BERGEMANN, 2001; ALEXIOU et al., 2002; GANGULY et al., 2005). Rusetski e Ruuge (1990) apresentam um estudo teórico da possibilidade de usar um FF para tratar trombose por meio do deslocamento guiado de fármacos. Uma outra proposta de aplicação é no tratamento de descolamento de retina (MEFFORD et al., 2007). Nesse caso, uma gota de FF é inserida no humor vítreo do olho. Um ímã permanente é então posicionado próximo ao local do deslocamento, do lado de fora da conjuntiva. A

gota é guiada por esse ímã até a região problemática, de maneira a preencher o vazio e estancar o vazamento de líquido.

Também na área biomédica, FFs são usados no tratamento de câncer por hipertermia. Um FF é conduzido até o local de um tumor e um campo magnético oscilatório é aplicado. A energia do campo é transmitida para as partículas magnéticas, devido à rotação de seus momentos de dipolo, que passam a dissipar calor e a aumentar a temperatura local, com o objetivo de mantê-la entre  $42^{\circ}C$  e  $47^{\circ}C$ . Esse aumento de temperatura, quando mantido por certo intervalo de tempo, leva as células cancerígenas à morte, tendo em vista que as mesmas são mais sensíveis à variação de temperatura que as células saudáveis. Essa forma de tratamento é conhecida como magnetohipertermia e pode ser executada em conjunto com métodos tradicionais, como a quimioterapia, levando a uma aceleração no processo de cura (THIESEN; JORDAN, 2008; HILGER, 2013). O campo magnético oscilatório, no entanto, gera correntes secundárias que aquecem outras regiões do corpo, podendo levar à danificação de tecidos saudáveis. Assim, as frequências utilizadas variam entre  $100\text{ kHz}$  e  $150\text{ kHz}$  e a intensidade do campo pode chegar a  $30\text{ kA/m}$  (DEATSCH; EVANS, 2014). Outro problema está relacionado com a toxicidade das partículas magnéticas, que podem levar a inflamações no corpo do paciente (LACAVA et al., 1999; GUEDES et al., 2005). Com essas restrições, é necessário otimizar os materiais envolvidos e a forma de aplicação do campo para aumentar a eficiência do tratamento. Para isso é essencial entender, por exemplo, como o aquecimento é afetado pelo tamanho e forma das partículas magnéticas (ROSENSWEIG, 2002; NEMATI et al., 2017), pelo grau de polidispersidade dessas partículas (MUNOZ-MENENDEZ et al., 2015) e pela fração volumétrica de partículas no FF (BRANQUINHO et al., 2013; OBAIDAT; ISSA; HAIK, 2015). Devido às interações dipolares, há possível formação de agregados em FFs mais concentrados cuja influência final no aquecimento gerado pelo FF ainda não é consenso na literatura.

Uma outra ideia de aplicação em desenvolvimento é a de utilização de FFs para acelerar o processo de separação água-óleo em derramamentos em lagos e oceanos, por exemplo (CUNHA, 2012). Cunha e Sobral (2004) fizeram uma análise de escala usando um modelo simples de uma gota de FF em água sujeita ao campo magnético gerado por um ímã. Com a velocidade da gota, o volume deslocado e o valor do campo utilizado, foi possível prever uma redução de mais de 90% da área inicial de uma mancha de óleo em poucos dias.

Ferrofluidos são formados por três componentes: partículas magnéticas, líquido base e surfactante. A maioria dos FFs é produzida com partículas de magnetita ( $Fe_3O_4$ ) e maghemita ( $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ ). Outros materiais também utilizados incluem o Cobalto, o Níquel e suas ferritas,  $CoFe_2O_4$  e  $NiFe_2O_4$  (MORAIS et al., 2001).

Os líquidos base mais comuns são água e óleo mineral. O primeiro é mais utilizado em aplicações médicas, por ser biocompatível. O segundo é mais encontrado em aplicações técnicas e industriais, por possuir maior viscosidade e dar maior estabilidade. Também são utilizados como líquidos base o éster, o querosene e o metanol.

As partículas do FF se atraem devido às forças de van der Waals e também devido às forças dipolares. Para diminuir a tendência natural de formação de agregados e sedimentação, o que resultaria numa separação de fase, a superfície de cada partícula é recoberta com uma camada de surfactante. Os surfactantes, geralmente ácidos orgânicos como o oleico, o láurico e o mirístico, são formados por moléculas com uma cabeça polar e uma cauda apolar. As moléculas do surfactante são adsorvidas pelas partículas, com a parte polar fixando-se na superfície e a cauda voltando-se para o líquido base. A cauda possui comprimento entre 1 e 2  $nm$  e funciona como um amortecedor elástico: quando as partículas se aproximam é gerada uma força de repulsão estérica que impede a formação de agregados permanentes devido à força de van der Waals (ROSENSWEIG, 1985). Regmi et al. (2009) estudaram o efeito de diferentes surfactantes no comportamento de um FF. Foi observada pouca influência nas propriedades estáticas, como a magnetização de equilíbrio, mas uma alteração significativa em propriedades dinâmicas, como o aumento de temperatura por um campo magnético oscilatório (magnetohipertermia). Os mesmos autores sugerem que esse efeito é causado pelo tamanho do surfactante.

Os principais métodos de preparação de FFs incluem redução de tamanho de partícula e co-precipitação (ROSENSWEIG, 1985; BLUMS; CEBERS; MAIOROV, 1997). Variações no processo de preparação e nas formas de execução de cada etapa envolvida levam a FFs com diferentes tamanhos de partículas e diferentes graus de polidispersidade. Como controlar esses processos e fabricar FFs estáveis é objeto de pesquisa em desenvolvimento (GUO; BIAN; YANG, 2015; AMIRABADIZADEH et al., 2017; STEIN et al., 2018).

### 1.3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Por possuírem diversas aplicações consolidadas e em desenvolvimento e também por apresentarem comportamento tão particular, FFs são o objeto de estudo de muitos grupos de pesquisa. Isto se traduz em diversos trabalhos publicados em diferentes áreas, como química, física, matemática, biomedicina e engenharia. Nesta seção é feita a apresentação de alguns artigos que formam a base desta tese e foram utilizados em algum momento durante a sua elaboração, com foco em trabalhos que investigam o comportamento da magnetização e da reologia de FFs. Apenas por motivo de organização, esta seção está dividida em qua-

tro subseções, sendo as três primeiras referentes a cada uma das modalidades de pesquisa básica: modelagem analítica, simulação numérica e experimentação. Na última subseção, são apresentados alguns trabalhos na área desenvolvidos pelo Vortex, grupo de pesquisa do qual faz parte o autor desta tese.

Na literatura científica denomina-se como suspensão magnética toda suspensão de partículas magnéticas, independente do tamanho das partículas e da estabilidade do fluido. Basicamente, o termo suspensões magnéticas engloba os ferrofluidos, fluidos magnetoreológicos e outras suspensões de partículas magnéticas em um fluido base. Fluidos magnetoreológicos são suspensões de partículas micrométricas não brownianas com frações volumétricas de até 50 % (VICENTE; KLINGENBERG; HIDALGO-ALVAREZ, 2011), podendo ser estáveis ou não. Como neste trabalho são estudadas apenas suspensões magnéticas coloidais brownianas estáveis, é usada sempre a denominação ferrofluido (FF) ao longo de toda a tese, no sentido de evitar qualquer tipo de confusão ou interpretação ambígua quanto às características do fluido. Na literatura da área, ainda, a expressão “fluido magnético” é comumente utilizada como sinônimo de ferrofluido.

### 1.3.1 Modelos Contínuos

A magnetização é uma média do alinhamento dos dipolos magnéticos das partículas e é uma importante propriedade macroscópica do FF. A magnetização depende da microestrutura e pode influenciar outras propriedades, como a viscosidade. Assim, para caracterizar um FF é necessário entender como a magnetização se comporta com o campo magnético aplicado.

O primeiro modelo analítico de magnetização de equilíbrio não considerava a interação dipolar entre partículas (LANGEVIN, 1905). Nesta aproximação, cada partícula é estudada isoladamente, não sendo somada a influência das vizinhas. Esse modelo prevê muito bem a magnetização para FFs diluídos.

No entanto, vários trabalhos experimentais mostraram que a magnetização é fortemente influenciada pelas interações entre as partículas (PSHENICHNIKOV, 1995; PSHENICHNIKOV; MEKHONOSHIN; LEBEDEV, 1996; RASA, 2000; HUANG et al., 2006). Nesses experimentos, nota-se um aumento substancial da magnetização com o aumento do campo magnético e sua saturação para altos campos aplicados, quando praticamente todos os dipolos estão alinhados com a direção do campo. Os resultados experimentais mostraram que as interações dipolares entre as partículas favorecem o aumento da magnetização para campos magnéticos baixos e moderados. Por outro lado, em campos magnéticos altos, as

interações campo-partícula dominam as interações dipolares, e não há influência significativa das interações magnéticas partícula-partícula. Nesta situação, o FF se encontra com uma magnetização próxima à sua magnetização de saturação.

Ivanov e Kuznetsova (2001) determinaram expressões analíticas para a magnetização em equilíbrio de um FF usando a função distribuição radial. Os resultados mostraram que há um aumento da magnetização quando as partículas interagem, concordando bem com os resultados obtidos experimentalmente em diversas faixas de campo magnético e fração volumétrica de partículas. Outros modelos encontrados na literatura são o modelo de campo efetivo de Weiss (WEISS, 1907; TSEBERS, 1982) e o modelo de campo efetivo modificado (PSHENICHNIKOV; MEKHONOSHIN; LEBEDEV, 1996). Pshenichnikov e Mekhonoshin (2000) e Ivanov et al. (2007) apresentam uma discussão sobre os modelos de magnetização existentes. Quando as interações dipolares são intensas, há formação de longas cadeias e outras estruturas microscópicas, tornando o FF anisotrópico e não linear, dificultando a obtenção de soluções analíticas. Recentemente, Solovyova et al. (2017) propuseram uma extensão do modelo de Ivanov e Kuznetsova (2001) aplicável a FFs polidispersos e com forte interação dipolar entre as partículas. Comparações com simulações numéricas mostraram boa concordância.

Na condição de não equilíbrio, ou seja, quando há escoamento ou movimento do FF, devem ser acrescentadas as equações hidrodinâmicas do movimento à análise. As equações fundamentais para o estudo dos FFs como um meio contínuo são as equações da Mecânica dos Fluidos e do Eletromagnetismo, além de uma equação evolutiva para a magnetização. Essa última constitui um acoplamento entre a hidrodinâmica e magnetismo, já que o escoamento afeta a magnetização e a magnetização, por sua vez, interfere na hidrodinâmica do FF. O modelo da equação da magnetização é importante para estudar o comportamento de FFs em diferentes situações, como no escoamento em um tubo (PAPADOPOULOS; VAFEAS; HATZIKONSTANTINO, 2012), na movimentação em uma cavidade (SINGH; DAS; DAS, 2016) ou na troca de calor em uma cavidade ventilada (SELIMEFENDIGIL; ÖZTOP, 2014).

O primeiro modelo de equação de evolução para a magnetização foi proposto por Shliomis (1972). Este modelo, sem interação dipolar, contém o efeito da vorticidade do fluido, do torque magnético e da relaxação da partícula. Contudo, mostrou-se válido apenas para baixas taxas de cisalhamento, em que o tempo característico de relaxação da partícula é bem menor que um tempo característico do próprio escoamento.

Uma equação proposta em seguida por Martsenyuk, Raikher e Shliomis (1974), baseada na equação de Fokker-Planck, apresentou melhores resultados. Neste modelo, a magnetiza-

ção é considerada em equilíbrio em todo instante com um campo magnético efetivo, diferente do campo magnético aplicado. Outros exemplos de equação de evolução da magnetização sem interação dipolar incluem os modelos de Shen e Doi (1990), de Felderhof (2000) e de Muller e Liu (2001). Esses modelos foram comparados entre si e com simulações discretas de partículas (SHLIOMIS, 2002; RINALDI et al., 2005; SOTO-AQUINO; RINALDI, 2009), mostrando que o modelo de Martsenyuk, Raikher e Shliomis (1974) apresenta bons resultados em todas as faixas de cisalhamento investigadas e é o mais recomendado. No entanto, muitos autores utilizam o modelo de Shliomis (1972) por ser mais simples e não levar a erros significativos em baixas taxas de cisalhamento. Grandes discussões se estabelecem quando o assunto é a escolha de um modelo para magnetização de FFs fora de equilíbrio (SHLIOMIS, 2001a; FELDERHOF, 2001; SHLIOMIS, 2003; MULLER; LIU, 2003).

Quando, em não equilíbrio, são considerados os efeitos não lineares causados pelas interações dipolares, a análise se torna ainda mais mais complexa. As interações dipolares tendem a formar estruturas alinhadas com o campo magnético ao mesmo tempo em que o cisalhamento e interações hidrodinâmicas tentam quebrar essas estruturas e homogeneizar a distribuição espacial de partículas. Atualmente, existem dois modelos mais conhecidos: um válido para interações dipolares fracas (ILG; HESS, 2003) e outro válido para interações fortes em que são formadas cadeias rígidas (ZUBAREV; ISKAKOVA, 2000). Para casos gerais ainda não existe um modelo que consiga prever bem o comportamento do FF, sendo uma área com intensa pesquisa atualmente (ILG; ODENBACH, 2009; SREEKUMARI; ILG, 2015).

### 1.3.2 Experimentos em Reologia de Ferrofluidos

A investigação experimental do comportamento reológico de FFs começou com o trabalho de McTague (1969), que mediu a viscosidade de um FF de cobalto usando um viscosímetro capilar. Os resultados mostraram um aumento significativo da viscosidade com a intensidade do campo magnético. Além disso, esse aumento mostrou-se dependente da direção do campo magnético, sendo maior com o campo aplicado perpendicularmente ao escoamento do que quando o campo é aplicado na direção paralela. O aumento, segundo os autores, está relacionado com o torque magnético exercido na partícula, que dificulta sua rotação com a vorticidade do escoamento e aumenta o atrito entre camadas adjacentes do líquido base. A comparação com os resultados analíticos de Hall e Busenberg (1969) mostrou boa concordância para altos campos magnéticos, enquanto o modelo proposto mais tarde por Shliomis (1972) conseguiu recuperar os resultados experimentais de McTague (1969) em toda a faixa de campos magnéticos estudada.



Esse possível controle da viscosidade com a aplicação do campo magnético é um dos principais atrativos do FF. O aumento da viscosidade foi estudado depois por diversos outros pesquisadores em diferentes condições de escoamento e de campo magnético aplicado. Kamiyama, Koike e Oyama (1983) investigaram o comportamento de dois FFs, um com água e outro com querosene como líquidos base, em um capilar. Com um campo magnético transversal, os autores determinaram o comportamento do fator de atrito em função do número de Reynolds. Foi observado um aumento no fator de atrito com o campo magnético em regime laminar, mas nenhuma influência significativa do campo magnético foi observada em regime turbulento. Notou-se, em regime laminar, um aumento do fator de atrito muito acima do previsto teoricamente pelos modelos sem interação entre as partículas. Os autores sugerem que isso pode ser causado pela formação de agregados de partículas, efeito ainda mais evidente no FF cujo líquido base é a água.

O efeito das diferentes direções de campo magnético aplicado na viscosidade de um FF de magnetita em óleo mineral foi explorado depois também por Grants et al. (1990) usando um escoamento entre placas paralelas. Foi observado um comportamento newtoniano sem campo magnético na faixa de taxa de cisalhamento entre 100 e  $1500 s^{-1}$ . O aumento da viscosidade foi maior com o campo aplicado na direção perpendicular à velocidade e ao vetor vorticidade, concordando com McTague (1969). O menor aumento deu-se com o campo magnético orientado na direção da vorticidade. Nesse caso, inclusive, os autores encontraram uma diminuição na viscosidade para uma determinada faixa de campo magnético, semelhante à encontrada por Ilg, Kröger e Hess (2005a) na simulação direta de partículas. Também usando um viscosímetro de placas paralelas, Linke e Odenbach determinaram o efeito da formação de agregados na viscosidade para dois FFs diferentes: um de cobalto em querosene (LINKE; ODENBACH, 2015a) e outro de magnetita em éster sintético, denominado APG513A e fabricado pela FerroTec (LINKE; ODENBACH, 2015b). Foi observado que a formação de agregados leva a um aumento da viscosidade do FF. Isso pode ser observado em regimes de baixas taxas de cisalhamento. Em taxas de cisalhamento maiores esse efeito não é tão expressivo, mostrando uma quebra das estruturas do FF. Os autores concluem dizendo que são necessários mais experimentos e simulações de partículas para melhorar o entendimento de como mudanças microestruturais afetam a reologia do FF.

Essa influência do tamanho das partículas e da formação de agregados na estrutura foi investigada mais a fundo por Odenbach e Raj (2000). Nesse artigo, seis amostras de um FF de magnetita em óleo mineral, com diâmetros médios variando entre 8,3 e 10,1  $nm$ , foram colocadas em um reômetro de cone placa com um campo magnético paralelo ao eixo de rotação. Os resultados mostram um efeito magnetoviscoso muito maior para o FF com o maior diâmetro médio, especialmente em baixas taxas de cisalhamento, mostrando maior

formação de estruturas no escoamento. A partir dos dados obtidos, os autores concluem que as partículas menores do FF não contribuem diretamente para o efeito magnetoviscoso observado, mas possuem um efeito importante ao aumentar a magnetização do FF e amplificar as interações magnéticas entre as partículas maiores.

Entender o comportamento da viscosidade do FF continua sendo uma questão que ocupa diversos pesquisadores (ANDHARIYA et al., 2008; POP; ODENBACH, 2008; GHASEMI et al., 2009; GHASEMI; MIRHABIBI; EDRISSI, 2011; LÓPEZ-LÓPEZ et al., 2012; LAHERISHETH; PAREKH; UPADHYAY, 2018), devido aos desafios em compreender a dinâmica dos agregados e também em virtude das diversas aplicações que exigem um conhecimento mais criterioso da resposta reológica dos FFs.

Outro efeito reológico interessante em FFs é o surgimento de uma diferença de tensões normais. Odenbach, Rylewicz e Rath (1999) repetiram o experimento da haste girando em um reservatório estático de fluido para tentar detectar o efeito de Weissenberg (WEISSENBURG, 1947). Quando a haste gira em um fluido newtoniano, a força centrífuga empurra o fluido para fora e uma depressão forma-se próximo à haste. Em um fluido com propriedades viscoelásticas, no entanto, surge uma tensão normal maior ao longo das linhas de corrente e faz com que o fluido seja estrangulado e tenda a subir na haste (BIRD; ARMSTRONG; HASSAGER, 1987). Odenbach, Rylewicz e Rath (1999) verificaram que é possível controlar, com um campo magnético, o quanto a superfície livre do FF vai subir na haste giratória. Sem campo magnético, o FF se comporta como um fluido newtoniano e, próximo à haste, a superfície livre abaixa seu nível com relação à situação em que a haste não está girando. Com o aumento do campo magnético observa-se uma tendência da superfície livre próxima à haste de subir e, em um dos casos, a passar a altura da superfície livre em repouso. Os autores mostraram, assim, ser possível controlar a superfície livre de um FF com um campo magnético externo aplicado. Foi identificado ainda o campo magnético crítico que, com a haste girando, deixa a superfície livre praticamente horizontal: neste caso os efeitos da força centrífuga são balanceados exatamente pelos efeitos viscoelásticos induzidos pelo campo magnético. A diferença de tensões normais que aparece é causada pela formação de cadeias de partículas no FF, segundo os autores. Apenas como observação curiosa, esses experimentos realizados por Odenbach, Rylewicz e Rath (1999) foram feitos em um voo parabólico (da Agência Espacial Europeia) com pequenos efeitos gravitacionais, que possibilitaram uma melhor visualização dos efeitos das diferenças de tensões normais.

Santiago-Quinones, Raj e Rinaldi (2013) investigaram o comportamento viscoelástico de dois FFs em cisalhamento oscilatório: um estável com pouca formação de agregados (denominado pelos autores de FF-A) e outro mais propenso a ter formação de estruturas de

partículas (FF-B). Imagens de microscópio mostraram que, na presença de um campo de  $20\text{ mT}$ , havia grandes cadeias no FF-B orientadas na direção do campo, com tamanho da ordem de  $100\ \mu\text{m}$ . No FF-A nenhum agregado foi observado com o microscópio, mesmo com o campo aplicado. Em cisalhamento permanente, ambos os FFs apresentaram viscosidade constante com a taxa de cisalhamento sem campo magnético. Na presença de campo, por outro lado, tanto o FF-A quanto o FF-B apresentaram uma diminuição na viscosidade em função da taxa de cisalhamento (isto é, efeito pseudoplástico devido à quebra de estruturas de agregados ou cadeias). Os experimentos em cisalhamento oscilatório não constataram nenhuma resposta elástica para o FF-A, que apresentou módulo viscoso constante com o campo magnético. Para o FF-B foi observado que os módulos elástico e viscoso possuem valores comparáveis. Além disso, uma transição elástica foi observada para uma frequência de oscilação maior que  $10\ \text{rad/s}$ , o que significa que nestes casos a resposta elástica do FF domina a resposta viscosa. Recentemente, Noorjahan et al. (2018) chegaram a conclusões semelhantes estudando FFs com diferentes frações volumétricas de material magnético em cisalhamento oscilatório. O FF mais concentrado apresentou comportamento elástico em campos magnéticos mais intensos. Como ressaltado por Santiago-Quinones, Raj e Rinaldi (2013), há poucos estudos que lidam com o comportamento viscoelástico e com as diferenças de tensões normais de FFs, não tendo sido ainda caracterizado o comportamento desse material em diferentes condições de campo magnético e escoamento impostos.

### 1.3.3 Simulação de Partículas

Além da abordagem contínua, os FFs também podem ser estudados teoricamente a partir de um ponto de vista discreto, em que as partículas são simuladas diretamente. Estas simulações numéricas de FFs constituem uma fonte importante para o entendimento do comportamento desses fluidos complexos, pois fornecem informações que são de difícil obtenção através de experimentos ou desenvolvimentos analíticos. Entre essas informações estão o surgimento e a quebra de cadeias de partículas, a interação entre essas cadeias, a influência da camada de surfactante e o aparecimento de uma diferença de tensões normais, por exemplo. Monte Carlo, Dinâmica Molecular, Dinâmica de Stokes e Dinâmica Browniana constituem algumas das metodologias empregadas para simular FFs diretamente. O método de Monte Carlo é usado somente para situações em equilíbrio, e consiste em uma evolução no espaço de configurações buscando minimizar a energia total do sistema. Os outros métodos usam a equação de Langevin e a integram no tempo para evoluir o sistema para uma configuração estável em regime permanente.

O comportamento dos FFs em equilíbrio, ou seja, quando não há movimento do fluido

com um todo, é bastante influenciado pelas interações dipolares e pela fração volumétrica das partículas. Entender como os diversos parâmetros envolvidos influenciam na formação de agregados e na magnetização é de fundamental importância para caracterizar fisicamente o FF.

Uma dificuldade na simulação direta de partículas magnéticas surge no cálculo das interações dipolares. Como essas interações são de longo alcance, o somatório da energia potencial total não converge facilmente, fazendo-se necessário aplicar técnicas específicas para que essa convergência seja obtida. Leeuw, Perram e Smith (LEEUEW; PERRAM; SMITH, 1980a; LEEUEW; PERRAM; SMITH, 1980b; LEEUEW; PERRAM; SMITH, 1983) e Adams (1984) apresentaram soluções para esse problema, através da periodização do domínio de simulação e do uso de artifícios como somas de Ewald e campo de reação. Recentemente, Rosa, Abade e Cunha (2017) mostraram que a simulação direta, sem o uso desses artifícios, pode levar a valores da magnetização de um FF com discrepâncias significativas que aumentam com a fração volumétrica das partículas e intensidade de interações dipolares.

Usando dinâmica molecular, Wang, Holm e Muller (2002) estudaram a magnetização de FFs monodispersos em equilíbrio com frações volumétricas de partículas de até 23%. Os mesmos autores mostraram como a susceptibilidade inicial (isto é, variação da magnetização com o campo magnético em baixas intensidades de campo) se comporta em função da fração volumétrica e da intensidade das interações dipolares. Foi mostrado que a formação de agregados com 4 ou mais partículas depende fortemente da fração volumétrica e que o campo magnético ajuda na formação de agregados, levando à formação de cadeias com mais de 8 partículas para FFs mais concentrados. Comparando um FF com um ferro-sólido (isto é, suspensão com partículas magnéticas fixas no espaço), os autores mostraram ainda que a magnetização do primeiro é significativamente maior, evidenciando a importância da formação de agregados no cálculo das propriedades macroscópicas de um FF.

Kruse, Spanoudaki e Pelster (2003) investigaram, com o método de Monte Carlo, o efeito da polidispersidade na formação de cadeias e estruturas em FFs. Os autores mostram que há formação de agregados mesmo sem a aplicação de um campo magnético. No entanto, o campo leva à formação de cadeias maiores e mais estáveis. O tamanho da camada de surfactante nas simulações é proporcional ao diâmetro da partícula. Nessa condição, observou-se que mesmo as partículas menores formavam e participavam dos agregados. Estudos de formação de estruturas também foram realizadas por Kristof e Szalai (2003). Os autores usaram Monte Carlo para estudar três FFs, sendo um monodisperso e os outros dois com diferentes graus de polidispersidade. Foi mostrado que a magnetização é maior, em campos magnéticos baixos e moderados, nos FFs polidispersos.

Usando simulação de Monte Carlo e considerando FFs polidispersos, com distribuição log-normal de diâmetros, Castro et al. (2005) mostraram como a quantidade de monômeros, dímeros e agregados maiores varia em um FF em equilíbrio em função da fração volumétrica de partículas. Na análise, mostrou-se que para partículas de magnetita com diâmetro modal de  $8,9\text{ nm}$ , não há magnetização espontânea. Além disso, praticamente todas as partículas fazem parte de agregados quando o FF possui fração volumétrica de 10 % ou maior. Nas simulações foram considerados os efeitos das forças de van der Waals e foi incluído explicitamente o efeito de repulsão estérica da camada de surfactante. O efeito direto da intensidade dessas duas interações foi investigado por Castro et al. (2008). Tanto o efeito da constante de Hamaker (que aparece na força de van der Waals) quanto a constante usada na modelagem da força de repulsão da camada de surfactante influenciam substancialmente na distância média entre as superfícies das partículas para diferentes frações volumétricas, segundo os autores.

Ainda considerando FFs em equilíbrio, Ivanov et al. (2007) compararam modelos analíticos de magnetização com simulações numéricas usando Monte Carlo e resultados experimentais, obtendo ótima concordância. Os FFs estudados teoricamente são polidispersos. Foi mostrado que uma distribuição de diâmetros, mesmo com pequenas diferenças no primeiro e segundo momentos, levam a magnetizações distintas se as diferenças em momentos superiores forem apreciáveis.

Deixando a condição de equilíbrio, Ilg, Kröger e Hess (2005b) estudam o comportamento de um FF monodisperso em cisalhamento simples usando Dinâmica Molecular. Neste trabalho é determinada a viscosidade rotacional, causada pelo torque magnético, e a viscosidade configuracional, associada às forças entre os pares de partículas. Os autores mostram um aumento da viscosidade rotacional com o campo magnético. O aumento é próximo daquele proposto por Martsenyuk, Raikher e Shliomis (1974) quando a intensidade de interação dipolar é pequena. Para frações volumétricas maiores, os autores mostram que há uma grande influência das interações dipolares na viscosidade. Neste trabalho também é investigado o comportamento das diferenças de tensões normais em função do campo magnético aplicado. Os autores mostram que a primeira diferença é positiva e a segunda é negativa, com ambas aumentando em módulo com o aumento do campo magnético. É mostrada também como a primeira diferença de tensões normais varia com a fração volumétrica de partículas.

Em um outro artigo, Ilg, Kröger e Hess (2005a) investigam o efeito anisotrópico da viscosidade do FF. Em um escoamento de Couette entre placas paralelas, o campo magnético é aplicado em três direções diferentes: na direção da velocidade, na direção do gradiente de velocidade e na direção da vorticidade. Com isso pode-se encontrar os três coeficientes

de Miesowicz (MIESOWICZ, 1946). Os resultados mostram que o aumento mais expressivo de viscosidade ocorre para o caso com o campo magnético orientado na direção do escoamento, com o aumento da viscosidade sendo um pouco menor quando o campo está orientado na direção do gradiente de velocidade. Para o campo magnético orientado na direção da vorticidade foi observada uma pequena diminuição da viscosidade em uma faixa de baixa intensidade de campo.

Esse efeito anisotrópico foi investigado também por Sreekumari e Ilg (2015) para um FF monodisperso. Os autores investigaram diferentes combinações de campo magnético aplicado, taxa de cisalhamento e intensidade de interação dipolar de partículas. Em cada situação foi analisado o valor da viscosidade configuracional comparado com a viscosidade rotacional. Notou-se que a viscosidade configuracional é significativa apenas para intensidades de interação dipolar médias e grandes. Comparações com resultados experimentais feitas no final do artigo, para um FF com fração volumétrica de partículas de 0,21%, mostraram-se satisfatórias, prevendo bem o aumento de viscosidade (configuracional mais rotacional) com o campo magnético aplicado.

Algumas investigações consideram o limite em que o campo magnético externo é intenso, dominando o efeito do movimento Browniano e favorecendo a formação de agregados. Kamiyama e Satoh (1988) investigaram analiticamente o comportamento de FFs com formação de cadeias rígidas de partículas em cisalhamento simples. Usando uma equação para a função densidade de probabilidade de orientação das cadeias, eles mostraram como a viscosidade aparente do ferrofluido varia com a taxa de cisalhamento e com a intensidade das interações dipolares. Fazendo uso de simulação direta de partículas, Satoh, Chantrell e Coverdale (1999) compararam resultados para a formação de agregados de partículas magnéticas em equilíbrio usando 3 diferentes metodologias de simulação: Monte Carlo (SATO et al., 1996), Dinâmica Stokesiana (SATO et al., 1998) e Dinâmica Browniana. As imagens das simulações mostraram que há formação de muitos agregados na estrutura da suspensão. Os agregados encontrados em equilíbrio, usando Dinâmica Stokesiana, não são condizentes com a realidade, segundo os autores. Assim, os mesmos autores recomendam o uso da Dinâmica Browniana. No entanto, os valores da viscosidade em função da taxa de cisalhamento deram resultados semelhantes para a Dinâmica Browniana e para a Dinâmica Stokesiana.

Recentemente, ainda no limite de campos magnéticos intensos, Dubina e Wedgewood (2016) usaram Dinâmica Browniana para determinar a viscosidade de ferrofluidos em cisalhamento simples. Eles resolveram o campo magnético de maneira a obedecer estritamente as equações de Maxwell. Foi considerado, pelos autores, um domínio periódico em duas

direções e com paredes delimitando-o na terceira direção. Além disso, os autores consideraram uma distância máxima além da qual tanto interações hidrodinâmicas quanto dipolares são desprezados. Os valores de viscosidade obtidos mostraram-se um pouco menores que aqueles calculados por Satoh, Chantrell e Coverdale (1999), especialmente em casos de cisalhamento fraco.

A reologia de um FF em cisalhamento oscilatório, também no regime de campos magnéticos intensos, é investigada por Satoh, Chantrell e Coverdale (2000). Os autores utilizam Dinâmica Stokesiana, com interações hidrodinâmicas entre as partículas. Os resultados mostram a formação de grandes cadeias de partículas que se inclinam de acordo com o cisalhamento e uma resposta tipicamente viscoelástica do FF. Observa-se o comportamento das viscosidades em fase e fora de fase e das diferenças de tensão normal em várias condições de campo magnético, taxa de cisalhamento e frequência de oscilação.

Também em cisalhamento oscilatório, Soto-Aquino, Rosso e Rinaldi (2011) investigaram o comportamento de um FF no regime diluído (sem interação dipolar entre as partículas). Foi utilizada uma abordagem contínua, com a equação evolutiva da magnetização proposta por Martsenyuk, Raikher e Shliomis (1974) e também uma abordagem discreta, com a Dinâmica Browniana Rotacional. Com essa metodologia é simulada apenas a orientação de uma partícula isolada, já que as interações entre os pares são ignoradas. Boa concordância, tanto qualitativa quanto quantitativa, é encontrada na comparação entre o modelo contínuo e os resultados obtidos por simulação direta. Os gráficos mostram uma transição elástica em altas frequências mesmo sem interação dipolar. O mecanismo responsável pelo comportamento elástico nesse caso é o torque magnético restaurador, que surge quando a partícula magnética está em outra orientação que não a do campo magnético aplicado. Soto-Aquino e Rinaldi (2011) usam também Dinâmica Browniana Rotacional para investigar o comportamento transiente da viscosidade rotacional em dois casos. No primeiro, o FF encontra-se em cisalhamento permanente e o campo é ligado repentinamente. No segundo, o FF está em equilíbrio, com um campo magnético aplicado, e um cisalhamento é subitamente imposto. Os resultados mostram que a convergência da viscosidade em função do tempo depende da intensidade do campo magnético e da taxa de cisalhamento aplicada, podendo esta ser monotônica ou oscilatória, flutuando em torno da média até convergir.

Mais recentemente, os efeitos das interações dipolares na resposta viscoelástica de um FF foram investigados por Rosa e Cunha (2017). Foi usada Dinâmica Browniana com partículas monodispersas sendo sujeitas a um cisalhamento oscilatório e a um campo magnético fixo e homogêneo. Os autores mostraram a formação de cadeias estáveis na direção do campo para altas frequências de cisalhamento, com a amplitude da taxa de cisalhamento

constante. Isso ocorre por que a deformação nesse caso é pequena, não levando a uma quebra total das cadeias. Nos gráficos das viscosidades em fase e fora de fase em função da frequência de oscilação, é possível ver que as interações dipolares antecipam a transição de comportamento viscoso para elástico do FF. Isso, segundo os autores, pode ser explicado pela microestrutura. Uma comparação com o modelo viscoelástico linear de Maxwell mostrou uma dependência quadrática do tempo de relaxação do FF com o parâmetro de intensidade de interação dipolar.

### 1.3.4 Vortex

O grupo Vortex <sup>1</sup> estuda a dinâmica (com foco na micro-hidrodinâmica e reologia) de fluidos complexos em diferentes situações práticas e também o comportamento de estruturas dispersas nesses fluidos. Busca-se entender, por exemplo, a mecânica da sedimentação de partículas (ABADE; CUNHA, 2007; CUNHA; COUTO, 2008), o movimento de bolhas (CUNHA; SOUSA; MORAIS, 2002; ALBERNAZ; CUNHA, 2013; MALVAR; GONTIJO; CUNHA, 2016), o comportamento de emulsões água-óleo (CUNHA; LOEWENBERG, 2003; OLIVEIRA; CUNHA, 2015) e a estabilidade de leitos fluidizados (SOBRAL; CUNHA, 2003; CUNHA; SOBRAL; GONTIJO, 2013). Outras áreas de pesquisa do grupo incluem a dinâmica de partículas magnéticas dispersas em um fluido base e a reologia de FFs. Alguns dos trabalhos desenvolvidos nessas duas linhas, que estão mais diretamente conectadas à presente tese, são apresentados nos próximos parágrafos.

Usando simulação direta de duas partículas em trajetória de colisão, Cunha e Couto (2011) analisaram a taxa de agregação para o caso de uma suspensão magnética diluída, em sedimentação. Cunha, Gontijo e Sobral (2013) aprofundaram a discussão e mostraram a quebra de simetria causada pelas interações magnéticas entre duas partículas sedimentando com diferentes velocidades. As assimetrias causadas pelas forças e torques magnéticos levam a interessantes diagramas de reversibilidade. Recentemente, Gontijo e Cunha (2017) estudaram, também por simulações diretas, a sedimentação de muitas partículas magnéticas na presença de interações dipolares e hidrodinâmicas. Os autores analisaram a magnetização, a velocidade média de sedimentação e a formação de agregados. Também foi estudada a evolução temporal da sedimentação de um agregado de partículas inicialmente esférico.

O escoamento de um FF em um tubo capilar, sob a ação de um campo magnético que varia linearmente ao longo do tubo, foi estudado por Rosa e Cunha (2013) e Rosa, Gontijo e Cunha (2016). Usando um método numérico de Runge-Kutta acoplado a um método de

---

<sup>1</sup>Grupo de Mecânica dos Fluidos de Escoamentos Complexos do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade de Brasília. Ao grupo vincula-se o Laboratório de Micro-hidrodinâmica e Reologia.



Newton-Raphson, foi mostrado como o perfil de velocidade, a viscosidade do fluido e a taxa de atrito do escoamento variam quando há um campo magnético aplicado. Mostrou-se, inclusive, a possibilidade de redução de arrasto do escoamento dependendo do sentido de aplicação do campo magnético com relação ao gradiente de pressão. A solução numérica foi comparada com uma solução analítica obtida perturbando-se a equação do movimento, obtendo-se bons resultados no limite de validade do método de perturbação. Esse trabalho foi baseado nos estudos anteriores usando volumes finitos de Ramos et al. (2005) e na abordagem usando métodos de perturbação de Cunha e Sobral (CUNHA; SOBRAL, 2004; CUNHA; SOBRAL, 2005).

Utilizando um reômetro comercial de placas paralelas com uma célula magnética acoplada, investigou-se experimentalmente o comportamento de uma suspensão magnética de nano partículas de magnetita (CUNHA; ROSA; DIAS, 2016). Por formar grandes agregados e não ser estável, essa suspensão não é classificada como um ferrofluido, porém apresenta comportamento qualitativo bem semelhante. Observou-se a anisotropia que ocorre na estrutura quando um campo magnético é aplicado, e o efeito que essa anisotropia, juntamente com a formação de agregados, tem na viscosidade e no comportamento reológico do fluido. Os resultados mostraram que mesmo para suspensões diluídas, com frações volumétricas menores que 1%, a aplicação de um campo leva a aumentos drásticos (mais de 5 vezes) da viscosidade em baixas taxas de cisalhamento.

Durante o ano de 2015, o autor desta tese esteve no Departamento de Matemática da Universidade da Califórnia em Santa Bárbara (UCSB), para um período sanduíche do doutorado, sob orientação do professor Hector Ceniceros, que é também coorientador desta tese. Como um dos principais resultados dessa colaboração foi desenvolvido um trabalho vinculado à presente tese sobre a configuração orientacional de dipolos estáticos em agregados poligonais e lineares (ROSA; CUNHA; CENICEROS, 2017). Primeiramente, foi demonstrado que as orientações que resultam em uma minimização da energia em um agregado poligonal estático sem campo magnético correspondem aos ângulos tangenciais do polígono. Em seguida, foram analisadas as orientações resultantes quando um campo magnético é aplicado utilizando-se o método numérico de Monte Carlo. Mostrou-se que há uma transição abrupta, com o aumento do campo magnético, em que todas as partículas se orientam quase instantaneamente. Os resultados apresentaram ainda mínimos locais de configurações para o caso sem campo magnético.

## 1.4 OBJETIVOS E ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Os artigos apresentados e discutidos na seção anterior mostram que ainda não há um entendimento completo da resposta dinâmica e reológica de um FF polidisperso e com diferentes composições de materiais magnéticos. O presente trabalho dedica-se a tentar melhorar esse entendimento.

O objetivo é caracterizar, por meio de investigações teóricas, o comportamento de FFs em cisalhamento permanente. Mais especificamente, almeja-se entender o efeito do grau de polidispersidade e da intensidade da interação dipolar em propriedades estruturais e reológicas do FF, como magnetização, viscosidade e diferenças de tensões normais. A pesquisa é desenvolvida por meio do estudo de modelos teóricos e por simulação direta das partículas magnéticas usando os métodos de Monte Carlo e Dinâmica Browniana. Os objetivos específicos são listados a seguir:

1. Estudar modelos analíticos de magnetização para entender o efeito do campo magnético, da polidispersidade e da camada de surfactante. Resolver numericamente a equação de Smoluchowski para a orientação de uma partícula magnética em cisalhamento. Comparar esse resultado com os modelos de magnetização, a fim de identificar modelos com resultados coerentes em amplas faixas de taxas de cisalhamento;
2. Em simulação de partículas, implementar um algoritmo geral para criação da condição inicial de partículas com distribuição específica de diâmetros magnéticos, tamanho de camada de surfactante, número de partículas e fração volumétrica de material magnético;
3. Estudar o comportamento de FFs em equilíbrio usando Monte Carlo e Dinâmica Browniana. Investigar o efeito do grau de polidispersidade da suspensão na magnetização. Analisar a formação de agregados nesses casos;
4. Examinar o comportamento de um FF em cisalhamento permanente. Estudar e caracterizar o tensor de tensões que descreve o comportamento reológico desse material complexo. Observar o efeito do campo magnético aplicado e das interações dipolares na viscosidade e nas tensões normais. Investigar o efeito da fração volumétrica de material magnético e o efeito da fração volumétrica hidrodinâmica na reologia do FF. Entender o comportamento do FF em função da taxa de cisalhamento. Investigar a presença e como se comportam estruturas de partículas em diferentes condições de taxa de cisalhamento e campo magnético aplicado.

Com os objetivos acima definidos, a divisão desta tese se dá da seguinte maneira.

No capítulo 2 são apresentados os fundamentos teóricos necessários para estudar um FF. Primeiramente são apresentadas as equações de Maxwell do Eletromagnetismo. Em seguida define-se a magnetização com seus diferentes mecanismos de relaxação. A equação constitutiva do tensor de tensões do fluido é desenvolvida na seção de Mecânica dos Fluidos, com os detalhes no anexo (I). O escoamento de Couette entre placas paralelas com um campo homogêneo transversal, utilizado nesta tese, também é apresentado na seção de Mecânica dos Fluidos. Na última seção deste capítulo, são apresentadas as equações de Langevin para os movimentos translacional e rotacional de uma partícula sujeita ao movimento browniano. No final desta seção, é feita uma análise das energias associadas ao movimento de uma partícula magnética, com a inclusão da energia das interações de van der Waals e de repulsão estérica causada pela camada de surfactante.

No capítulo 3 são estudados modelos contínuos de magnetização. São investigados modelos com e sem interação dipolar, em equilíbrio e sob cisalhamento. A equação de Smoluchowski rotacional é resolvida numericamente por meio da expansão em esféricos harmônicos (anexo II) e sua solução é comparada então com modelos contínuos de magnetização fora do equilíbrio. Por meio desses modelos é possível entender um pouco melhor como o campo magnético, o efeito do movimento browniano e a vorticidade influenciam no comportamento do FF.

No capítulo 4 são explicados os detalhes das simulações diretas de partículas utilizadas nesta tese. Primeiramente mostra-se como são geradas as condições iniciais, com diferentes diâmetros de partículas, frações volumétricas e distribuições de tamanhos. Depois são dados os detalhes das simulações de Monte Carlo e da Dinâmica Browniana. No final são realizados testes com os dois métodos para garantir que ambos funcionam corretamente e levam a resultados coerentes.

Antes de estudar o FF em cisalhamento, o FF é estudado em equilíbrio. Os resultados são mostrados no capítulo 5. Usando Monte Carlo, é analisada a influência do campo magnético na magnetização para diferentes graus de polidispersidade e intensidades de interação dipolar. Os resultados são comparados com modelos analíticos de magnetização, com boa concordância. O capítulo é finalizado com a comparação com os resultados obtidos em equilíbrio com Dinâmica Browniana, com a intenção de validar esta metodologia.

O capítulo 6 apresenta os principais resultados desta tese: magnetização, viscosidade e diferença de tensões normais para diferentes FFs, em cisalhamento permanente, usando Dinâmica Browniana. Primeiro as propriedades são analisadas em função do campo magnético aplicado, atentando para um possível controle externo do FF. Depois, um campo magnético

é escolhido e o comportamento do FF é analisado em função da taxa de cisalhamento do escoamento. São investigados diferentes frações volumétricas, graus de polidispersidade e intensidade de interações dipolares.

O capítulo 7 finaliza a tese com os comentários finais, as conclusões e as propostas de trabalhos futuros com o intuito de continuar a pesquisa aqui desenvolvida.

# Capítulo 2

## FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo são apresentados os conceitos teóricos necessários para o estudo de um ferrofluido: equações de Maxwell do Eletromagnetismo, equações da Mecânica dos Fluidos e equações de Langevin para a translação e rotação de uma partícula.

### 2.1 ELETROMAGNETISMO

A teoria do Eletromagnetismo clássico baseia-se nas quatro equações de Maxwell e na equação da força eletromagnética (JACKSON, 1998; GRIFFITHS, 1999). A primeira das equações de Maxwell é conhecida como lei de Gauss, sendo escrita como:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\epsilon_o} . \quad (2.1)$$

Essa equação relaciona o campo elétrico  $\mathbf{E}$  com  $\rho$ , que é a densidade de carga elétrica total. A constante  $\epsilon_o = 8,85 \times 10^{-12} C^2 N^{-1} m^{-2}$  é a permissividade no vácuo. Aqui, e no restante desta tese,  $\nabla = \frac{\partial}{\partial x_p} \hat{\mathbf{e}}_p$  é o operador nabla, com  $\hat{\mathbf{e}}_p$  indicando o vetor unitário na direção de  $x_p$ , com  $p = 1, 2, 3$ . A segunda equação é a lei de Faraday da indução magnética:

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} . \quad (2.2)$$

Essa equação trata da interação entre a indução magnética  $\mathbf{B}$  e o campo elétrico. A terceira equação, a lei de Gauss para o magnetismo, é dada por:

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 . \quad (2.3)$$

A interpretação física dessa equação é que não existem fontes pontuais de campo magnético, ou seja, não existem cargas magnéticas (ou monopolos magnéticos). A quarta equação de Maxwell, conhecida como lei de Ampère com a correção de Maxwell, é dada por

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_o \mathbf{J} + \mu_o \epsilon_o \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} , \quad (2.4)$$

em que  $\mathbf{J}$  é a densidade de corrente e  $\mu_o = 4\pi \times 10^{-7} \text{ NA}^{-2}$  é a permeabilidade no vácuo. Por fim, a equação da força sobre uma partícula com carga elétrica  $q$  e velocidade  $\mathbf{v}$  em um campo elétrico  $\mathbf{E}$  e uma indução magnética  $\mathbf{B}$  é dada por:

$$\mathbf{F} = q (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) . \quad (2.5)$$

No limite da aproximação magnetostática, em que campos e correntes elétricas são considerados permanentes, a equação (2.4) pode ser reescrita como:

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_o \mathbf{J} . \quad (2.6)$$

A densidade de corrente total  $\mathbf{J}$  é a soma da densidade de corrente livre  $\mathbf{J}_f$  (corrente em fios elétricos ou em materiais condutores de modo geral, por exemplo) e da densidade de corrente ligada <sup>1</sup>  $\mathbf{J}_b$ . Essa última está relacionada ao vetor magnetização  $\mathbf{M}$  por:

$$\mathbf{J}_b = \nabla \times \mathbf{M} . \quad (2.7)$$

O vetor magnetização é uma média das orientações dos momentos de dipolo do material, discutido em detalhes na seção (2.2). Substituindo a equação (2.7) em (2.6) resulta:

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_o \mathbf{J}_f + \mu_o \nabla \times \mathbf{M} . \quad (2.8)$$

Ou:

$$\nabla \times \left( \frac{1}{\mu_o} \mathbf{B} - \mathbf{M} \right) = \mathbf{J}_f . \quad (2.9)$$

A quantidade entre parênteses é denominada campo magnético, e usualmente representada pela letra  $\mathbf{H}$ . Assim:

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_o} \mathbf{B} - \mathbf{M} \quad \text{e} \quad \mathbf{J}_f = \nabla \times \mathbf{H} . \quad (2.10)$$

---

<sup>1</sup> *Bound current*, em inglês.

A indução magnética pode ser escrita, então, como a soma de duas contribuições

$$\mathbf{B} = \mu_o (\mathbf{M} + \mathbf{H}) , \quad (2.11)$$

sendo uma do efeito de correntes livres e outra vindo da magnetização do meio material.

Assumindo-se, no limite magnetostático, que o fluido base do FF não conduz eletricidade, obtém-se:

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{0} . \quad (2.12)$$

As equações (2.3), (2.11) e (2.12) são usualmente empregadas na abordagem contínua no estudo de FFs.

Geralmente, em laboratório, é usada uma corrente elétrica para gerar um campo magnético e, a partir deste, estudar as propriedades dos materiais magnetizáveis. O campo  $\mathbf{H}$ , por estar diretamente relacionado com a corrente elétrica, equação (2.10), é comumente utilizado como grandeza independente, ou de entrada, no estudo de fenômenos relacionados à magnetização. Essa abordagem é utilizada nesta tese.

### 2.1.1 Energia, Força e Torque em um Dipolo

Seja um dipolo magnético  $\mathbf{m}_i = m_i \hat{\mathbf{u}}_i$ , em que  $m_i$  é a intensidade do dipolo e  $\hat{\mathbf{u}}_i$  sua direção. A energia de interação entre esse dipolo e um campo externo aplicado  $\mathbf{H}$  é a energia ou potencial de interação de Zeeman (GRIFFITHS, 1999),

$$U_i^H = -\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{B} = -\mu_o \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{H} = -\mu_o m_i (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \mathbf{H}) . \quad (2.13)$$

Disso resultam uma força e um torque agindo sobre o dipolo dados, respectivamente, por

$$\mathbf{F}_i^H = -\frac{\partial U_i^H}{\partial \mathbf{r}_i} = \mu_o \mathbf{m}_i \cdot \nabla \mathbf{H} \quad (2.14)$$

e

$$\mathbf{T}_i^H = -\hat{\mathbf{u}}_i \times \nabla_{\hat{\mathbf{u}}_i} U_i^H = \mu_o \mathbf{m}_i \times \mathbf{H} . \quad (2.15)$$

Aqui,  $\nabla_{\hat{\mathbf{u}}_i} = \partial/\partial \hat{\mathbf{u}}_i$  é a derivada na direção do vetor  $\hat{\mathbf{u}}_i$ .

Considere agora a interação entre dois dipolos  $\mathbf{m}_i$  e  $\mathbf{m}_j$ . O campo  $\mathbf{B}_j$  gerado pelo dipolo  $j$  atuando no ponto em que se encontra o dipolo  $i$  é dado por (GRIFFITHS, 1999):

$$\mathbf{B}_j = \frac{\mu_o}{4\pi r_{ij}^3} [3(\mathbf{m}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}) \hat{\mathbf{r}}_{ij} - \mathbf{m}_j] , \quad (2.16)$$

em que  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j = r_{ij}\hat{\mathbf{r}}_{ij}$  é o vetor que conecta os dipolos  $i$  e  $j$ , sendo  $\mathbf{r}_i$  o vetor posição do dipolo  $i$  e  $\mathbf{r}_j$  o vetor posição do dipolo  $j$ . A energia de interação dipolar entre dois dipolos  $\mathbf{m}_i$  e  $\mathbf{m}_j$  é dada, então, por:

$$U_{ij}^d = -\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{B}_j = \frac{\mu_0 m_i m_j}{4\pi r_{ij}^3} [\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j - 3(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})(\hat{\mathbf{u}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})] . \quad (2.17)$$

A força agindo na partícula  $i$  devido interação dipolar com a partícula  $j$  é obtida a partir da relação

$$\mathbf{F}_{ij} = -\frac{\partial U_{ij}^d}{\partial \mathbf{r}_{ij}} = -\nabla_{\mathbf{r}_{ij}} U_{ij}^d , \quad (2.18)$$

resultando em

$$\mathbf{F}_{ij}^d = \frac{3\mu_0 m_i m_j}{4\pi r_{ij}^4} \left[ (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j) \hat{\mathbf{r}}_{ij} + (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}) \hat{\mathbf{u}}_j + (\hat{\mathbf{u}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}) \hat{\mathbf{u}}_i - 5(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})(\hat{\mathbf{u}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}) \hat{\mathbf{r}}_{ij} \right] . \quad (2.19)$$

Em adição, o torque  $\mathbf{T}_{ij}$  sobre a partícula  $i$  causado pela interação dipolar com a partícula  $j$  é calculado como:

$$\mathbf{T}_{ij} = -\hat{\mathbf{u}}_i \times \nabla_{\hat{\mathbf{u}}_i} U_{ij}^d , \quad (2.20)$$

Portanto,

$$\mathbf{T}_{ij}^d = -\frac{\mu_0 m_i m_j}{4\pi r_{ij}^3} [\hat{\mathbf{u}}_i \times \hat{\mathbf{u}}_j - 3(\hat{\mathbf{u}}_i \times \hat{\mathbf{r}}_{ij})(\hat{\mathbf{u}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})] . \quad (2.21)$$

## 2.2 MAGNETIZAÇÃO

Um ferrofluido é formado por  $N$  partículas magnéticas suspensas em um líquido newtoniano, com viscosidade  $\eta_0$ . Uma determinada partícula  $i$  tem seu centro localizado na posição  $\mathbf{r}_i$ , possui diâmetro magnético  $d_{m,i}$  e tem um único momento de dipolo associado

$$\mathbf{m}_i = m_i \hat{\mathbf{u}}_i = \frac{\pi d_{m,i}^3}{6} M_d \hat{\mathbf{u}}_i . \quad (2.22)$$

As partículas são sintetizadas a partir do mesmo material magnético sólido, que possui magnetização  $M_d$ . Alguns valores típicos de  $M_d$  são:  $4,14 \times 10^5 A/m$  para a maghemita,  $4,46 \times 10^5 A/m$  para a magnetita,  $4,25 \times 10^5 A/m$  para a ferrita de cobalto e  $14,62 \times 10^5 A/m$  para o cobalto (ROSENSWEIG, 2002; LINKE; ODENBACH, 2015b). A fração volumétrica



## Partícula $i$

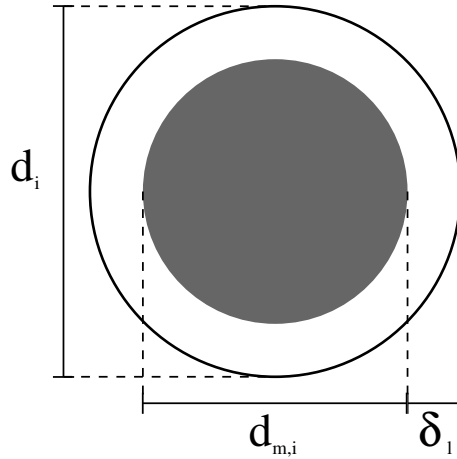


Figura 2.1: Esquema mostrando a partícula  $i$ , com diâmetro magnético  $d_{m,i}$ , espessura de camada de surfactante  $\delta_l$  e diâmetro hidrodinâmico  $d_i = d_{m,i} + 2\delta_l$ .

de material magnético,  $\phi_m$ , é dada por

$$\phi_m = \frac{\pi}{6V} \sum_{i=1}^N d_{m,i}^3, \quad (2.23)$$

em que  $V$  é o volume total da amostra de FF. As partículas possuem ainda uma camada de surfactante, que inibe a formação de grandes agregados e mantém o FF estável para as aplicações. A camada de surfactante é modelada nesta tese como sendo uma casca esférica não magnética de espessura  $\delta_l$ , como mostra o esquema da figura (2.1). A camada de surfactante aumenta, assim, a área de contato da partícula com o fluido base, tendo consequências na resposta hidrodinâmica. Define-se o diâmetro hidrodinâmico da partícula  $i$  como sendo  $d_i = d_{m,i} + 2\delta_l$ . E a fração volumétrica hidrodinâmica de partículas é dada por:

$$\phi = \frac{\pi}{6V} \sum_{i=1}^N d_i^3. \quad (2.24)$$

As partículas relacionam-se com as vizinhas por interação dipolar, interação de van der Waals e uma interação de repulsão estérica causada pela camada de surfactante. Sobre esse fluido é aplicado um campo magnético uniforme  $\mathbf{H} = H \hat{\mathbf{H}}$ , sendo  $H$  a intensidade e  $\hat{\mathbf{H}}$  um vetor unitário no sentido do campo. Assim o momento de dipolo de uma partícula também interage com o campo externo aplicado. As partículas estão, ainda, sujeitas ao movimento browniano translacional e rotacional, em consequência das colisões randômicas das moléculas do fluido base com cada partícula, e ao efeito do cisalhamento do escoamento de Couette entre placas planas.

Uma importante propriedade do FF é a magnetização  $\mathbf{M}$ , definida como a média volumétrica das orientações dos momentos de dipolo das partículas:

$$\mathbf{M} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \mathbf{m}_i = \frac{\pi M_d}{6V} \sum_{i=1}^N d_{m,i}^3 \hat{\mathbf{u}}_i . \quad (2.25)$$

Essa propriedade quantifica o grau de polarização do sistema. Na ausência de campo magnético os dipolos se orientam aleatoriamente por ação da agitação térmica browniana das partículas e  $\mathbf{M} = \mathbf{0}$ , resultando num comportamento paramagnético ao FF. Quando um campo magnético é aplicado, as partículas tendem a se orientar na direção do campo magnético. Quando todas as partículas se orientam na mesma direção, a magnetização atinge seu valor máximo  $M_s = \phi_m M_d$ , denominada magnetização de saturação.

### 2.2.1 Mecanismos e Tempos de Relaxação Magnética

Cada partícula magnética é monodomínio, ou seja, cada uma possui um momento magnético permanente proporcional ao volume de material sólido, como dado pela equação (2.22). Esse momento  $\mathbf{m}_i$  pode estar livre no interior da partícula  $i$  ou fixo a esta, existindo um mecanismo para a relaxação responsável por cada situação (ROSENSWEIG, 1985).

No primeiro caso, o vetor de momento de dipolo magnético gira no interior da partícula devido às flutuações térmicas. O momento tem sua orientação oscilando entre os eixos de fácil magnetização da estrutura cristalina da partícula. Assim, a partícula pode estar em repouso e o momento de dipolo girando em seu interior. Esse mecanismo está associado ao tempo de relaxação de Néel,  $\tau_N$  (NÉEL, 1949).

No segundo mecanismo, o momento de dipolo está fixo à partícula, fazendo com que a mesma também gire quando o vetor momento de dipolo gira. Este mecanismo é caracterizado pelo tempo de relaxação rotacional browniano  $\tau_{br}$  da partícula.

Os tempos de relaxação são dados, respectivamente, por (RINALDI et al., 2005) <sup>2</sup>

$$\tau_N = \tau_o \exp\left(\frac{K_s v_p}{kT}\right) \quad e \quad \tau_{br} = \frac{3\eta_o v_h}{kT} , \quad (2.26)$$

em que  $\tau_o$  é um tempo característico associado às mudanças de direção do dipolo, tendo valor aproximado de  $10^{-9}$ s,  $K_s$  é a constante anisotrópica do material,  $v_p = \pi d_{m,i}^3/6$  é o volume

<sup>2</sup>O tempo de relaxação associado à rotação livre do momento de dipolo foi posteriormente modificado por Brown (1963) como:  $\tau_N = \frac{\tau_o}{2} \left(\pi \frac{kT}{K_s v_p}\right)^{1/2} \exp\left(\frac{K_s v_p}{kT}\right)$ . No entanto, esses dois modelos levam a resultados similares nos casos estudados nesta tese e por isso optou-se por usar o tempo proposto por Néel.

magnético e  $v_h = \pi d_i^3/6$  é o volume hidrodinâmico da partícula. Quando  $\tau_N \ll \tau_{br}$ , o vetor momento de dipolo gira livremente e os momentos de dipolo das partículas se alinham com o campo em uma escala de tempo muito menor que a escala característica de escoamentos típicos. É feita a aproximação nesses casos de que a magnetização não é afetada pela vorticidade do escoamento externo, caracterizando um ferrofluido superparamagnético. Já quando  $\tau_{br} \ll \tau_N$ , o vetor momento de dipolo está fixo com relação à partícula. Neste caso, o momento magnético gira com a partícula. Assim, quando um campo magnético é aplicado, a magnetização pode estar desalinhada, devido à ação do escoamento que gira a partícula e, conseqüentemente, o seu momento de dipolo. Quando  $\tau_N \approx \tau_{br}$  o tempo de relaxação efetivo  $\tau_{eff}$  do momento de dipolo é dado por:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \frac{1}{\tau_{br}} + \frac{1}{\tau_N} . \quad (2.27)$$

A constante anisotrópica  $K_s$  varia de um material para outro. Seu valor é de aproximadamente  $4,6 \text{ kJ/m}^3$  para a maghemita, varia entre  $10 \text{ kJ/m}^3$  e  $41 \text{ kJ/m}^3$  para a magnetita, e está em torno de  $180 \text{ kJ/m}^3$  e  $200 \text{ kJ/m}^3$  para a ferrita de cobalto (ROSENSWEIG, 2002; DEATSCH; EVANS, 2014). A dependência dos tempos de relaxação com o diâmetro da partícula é mostrada na figura (2.2), considerando uma camada de surfactante com espessura  $\delta_l = 2 \text{ nm}$ . É considerado um FF que está a uma temperatura de  $300 \text{ K}$  e cujo líquido base possui viscosidade  $\eta_o = 0,1 \text{ Pa.s}$ . Nota-se, na figura, que a transição entre os mecanismos de relaxação depende fortemente da constante  $K_s$ . Para materiais como a maghemita e a magnetita, essa transição ocorre para partículas com diâmetro em torno de  $20 \text{ nm}$ . Já para partículas de ferrita de cobalto essa transição ocorre para diâmetros em torno de  $9 \text{ nm}$ .

Neste trabalho é considerada apenas a condição em que o vetor momento de dipolo está fixo à partícula ( $\tau_{br} < \tau_N$  ou  $\tau_{eff} \approx \tau_{br}$ ). Essa é uma aproximação importante, já que FFs são sempre polidispersos e isso pode fazer com que observe-se a existência dos dois tipos de relaxação simultaneamente na suspensão (MALDONADO-CAMARGO et al., 2016).

## 2.3 MECÂNICA DOS FLUIDOS

Na abordagem contínua do estudo de FFs, são usadas as equações da Dinâmica de Fluidos (ferrohidrodinâmica), as equações do Eletromagnetismo (magnetostática) e uma equação auxiliar para a evolução da magnetização, que permite o fechamento do problema. As equações do Eletromagnetismo são apresentadas na seção (2.1), e no capítulo (3) são discutidos vários modelos de magnetização. Nesta seção são abordadas as equações da Mecânica dos

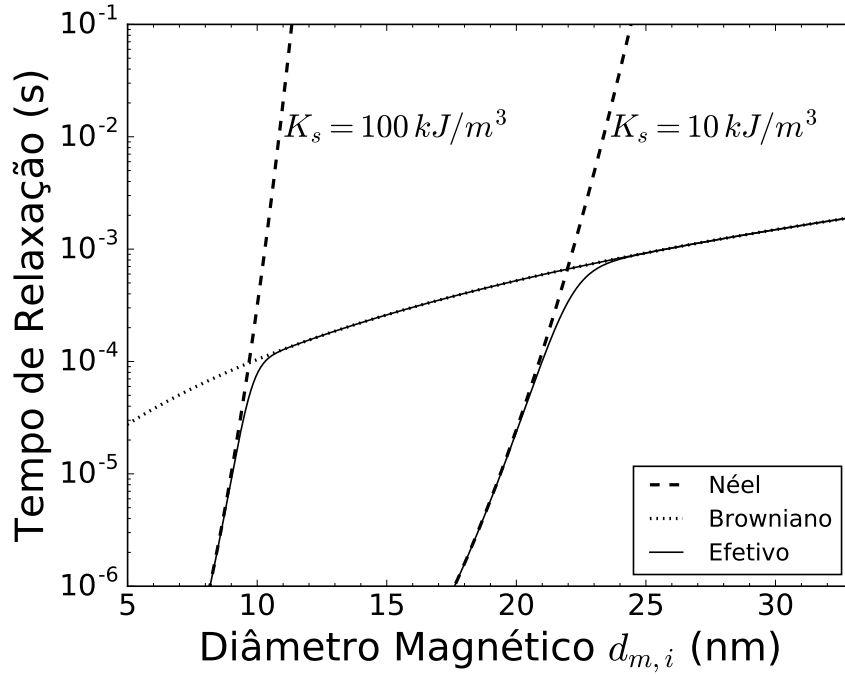


Figura 2.2: Tempos de relaxação de Néel, browniano e efetivo, de acordo com as equações (2.26) e (2.27), respectivamente. Foram usados para fazer as curvas  $\tau_o = 10^{-9} s$ ,  $\eta_o = 0,1 Pa.s$ ,  $\delta_l = 2 nm$  e  $T = 300 K$ , sendo analisados dois casos:  $K_s = 10 kJ/m^3$  e  $K_s = 100 kJ/m^3$ .

Fluidos.

As equações da Mecânica dos Fluidos necessárias para o trabalho desenvolvido nesta tese são as equações de conservação da massa e de balanço de forças (i.e., equação de Cauchy). Desconsiderando efeitos de compressibilidade, a equação de conservação da massa se reduz a  $\nabla \cdot \mathbf{v} = \partial v_p / \partial x_p = 0$ , em que  $\mathbf{v} = v_p \hat{\mathbf{e}}_p$  é o vetor campo de velocidade euleriano do fluido. A equação geral do balanço de forças para um elemento de fluido contínuo em movimento é dada por (BATCHELOR, 1967)

$$\rho \frac{Dv_p}{Dt} = f_p + \frac{\partial \Gamma_{qp}}{\partial x_q}, \quad (2.28)$$

em que  $\rho$  é a massa específica do ferrofluido,

$$\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + v_r \frac{\partial}{\partial x_r} \quad (2.29)$$

é o operador derivada material ou lagrangiana,  $f_p$  representa a força total de campo de longo alcance por unidade de volume e  $\Gamma_{pq}$  é o tensor de tensões médio do fluido. A componente  $\Gamma_{pq}$  do tensor representa a força específica na direção  $\hat{\mathbf{e}}_q$  aplicada no plano perpendicular à direção  $\hat{\mathbf{e}}_p$ .

O tensor de tensões, desenvolvido em detalhes no anexo (I), é dado por

$$\mathbf{\Gamma} = -p\mathbf{I} + 2\eta_o\mathbf{D} + \mathbf{\Gamma}^{\mathcal{P}} , \quad (2.30)$$

em que

$$\begin{aligned} \Gamma_{pq}^{\mathcal{P}} = & \frac{\mu_o}{V} \sum_{i=1}^N m_{i,r} H_r \delta_{pq} + \frac{1}{2V} \int_{S_p} [x_p \sigma_{rq} + x_q \sigma_{rp}] n_r dS \\ & + \Gamma_{pq}^{\mathcal{P},conf} + \Gamma_{pq}^{\mathcal{P},rot} \end{aligned} \quad (2.31)$$

é a contribuição das partículas, denominado tensor de tensões de partícula, com a parte configuracional

$$\Gamma_{pq}^{\mathcal{P},conf} = -\frac{1}{2V} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} [r_{ij,p} F_{ij,q} + F_{ij,p} r_{ij,q}] \quad (2.32)$$

sendo devido às forças de interação entre as partículas e a parte rotacional

$$\Gamma_{pq}^{\mathcal{P},rot} = -\frac{1}{2} \mu_o (M_p H_q - H_p M_q) \quad (2.33)$$

com origem no torque externo causado pelo campo magnético. O principal objetivo nesta tese é estudar as componentes desses dois tensores,  $\Gamma_{pq}^{\mathcal{P},conf}$  e  $\Gamma_{pq}^{\mathcal{P},rot}$ , por meio da simulação de partículas. A partir dessas componentes são determinadas as propriedades reológicas do FF, como viscosidade e tensões normais.

Para o caso diluído, em que as interações entre as partículas podem ser desprezadas, o tensor de tensões se reduz a:

$$\mathbf{\Gamma} = \left[ -p + \frac{\mu_o}{V} \sum_{i=1}^N (\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{H}) \right] \mathbf{I} + 2\eta\mathbf{D} + \frac{1}{2} \mu_o (\mathbf{H}\mathbf{M} - \mathbf{M}\mathbf{H}) . \quad (2.34)$$

Aqui,  $\eta = \eta_o(1 + 2,5\phi)$  é a viscosidade da suspensão diluída com o efeito de Einstein. A substituição desse tensor  $\mathbf{\Gamma}$ , dado pela equação (2.34), na equação de Cauchy (2.28) leva a

$$\rho \frac{D\mathbf{v}}{Dt} = -\nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{v} + \mu_o (\mathbf{M} \cdot \nabla) \mathbf{H} + \frac{1}{2} \mu_o \nabla \times (\mathbf{M} \times \mathbf{H}) . \quad (2.35)$$

A equação (2.35) é a equação do movimento para um FF diluído, ou equação fundamental da ferrohodinâmica. Trata-se da equação de Navier-Stokes modificada por forças e torques magnéticos. Para resolver a equação (2.35), é necessário ainda uma equação acoplada de evolução da magnetização. Alguns modelos teóricos para a equação da magnetização são discutidos no capítulo 3.

### 2.3.1 Escoamento de Couette entre Placas Planas

Neste trabalho, o FF é investigado em um escoamento de Couette entre placas planas (também denominado como cisalhamento simples) com um campo magnético aplicado, como esquematizado na figura (2.3). A velocidade imposta é dada por  $\mathbf{v}^F = \dot{\gamma}x_2\hat{\mathbf{e}}_1$ , em que  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento constante,  $\hat{\mathbf{e}}_1$  é o vetor unitário na direção do escoamento e  $x_2$  é a posição na direção ortogonal ao escoamento. O campo magnético uniforme imposto é dado por  $\mathbf{H} = H\hat{\mathbf{e}}_2$ , em que  $H$  é a intensidade do campo e  $\hat{\mathbf{e}}_2$  é o vetor unitário na direção do gradiente de velocidade. A vorticidade do escoamento é calculada como  $\Omega^F = \nabla \times \mathbf{v}^F = -\dot{\gamma}\hat{\mathbf{e}}_3$ , em que  $\hat{\mathbf{e}}_3 = \hat{\mathbf{e}}_1 \times \hat{\mathbf{e}}_2$ .

No limite de um ferrofluido diluído, em que não há interação significativa entre as partículas, a componente de cisalhamento  $\Gamma_{21}$  do tensor de tensões, pela equação (2.34), é dada por:

$$\Gamma_{21} = \dot{\gamma}\eta + \frac{1}{2}\mu_o M_1 H , \quad (2.36)$$

ou

$$\Gamma_{21} = \dot{\gamma}(\eta + \eta_{rot}) , \quad (2.37)$$

em que  $\eta_{rot} = \mu_o M_1 H / (2\dot{\gamma})$  corresponde à viscosidade rotacional (aumento na viscosidade devido ao torque magnético) e depende do campo magnético aplicado, da taxa de cisalhamento e da componente da magnetização na direção do escoamento. No caso em que o campo magnético impede a rotação da partícula, isto é,  $\boldsymbol{\omega} = \mathbf{0}$ , obtém-se (ver equação I.20):

$$\mu_o \mathbf{M} \times \mathbf{H} = -3\eta_o \phi \boldsymbol{\Omega} . \quad (2.38)$$

Para o escoamento representado na figura (2.3):

$$\mu_o M_1 H = 3\eta_o \phi \dot{\gamma} . \quad (2.39)$$

Assim, a tensão cisalhante para o caso limite em que o campo impede a rotação da partícula é dada por:

$$\Gamma_{21} = \dot{\gamma} \left( \eta + \frac{3}{2}\eta_o \phi \right) . \quad (2.40)$$

Se a viscosidade da suspensão na ausência de campo magnético for dada pela relação de Einstein, então:

$$\Gamma_{21} = \dot{\gamma}\eta_o \left( 1 + \frac{5}{2}\phi + \frac{3}{2}\phi^2 \right) . \quad (2.41)$$

Este resultado foi obtido por Hall e Busenberg (1969) e por Brenner (1970a). Nota-se que agora a viscosidade efetiva da suspensão é composta pela viscosidade do fluido base

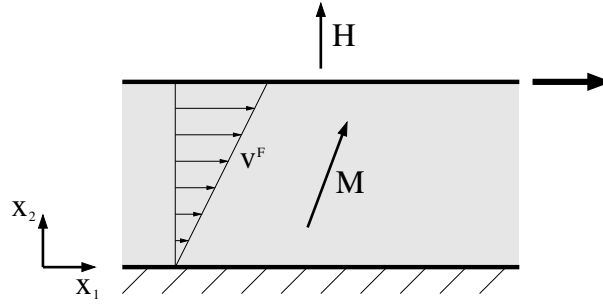


Figura 2.3: Esquema de cisalhamento simples  $\mathbf{v}^F = \dot{\gamma}x_2\hat{\mathbf{e}}_1$  com campo magnético  $\mathbf{H} = H\hat{\mathbf{e}}_2$  aplicado. A magnetização  $\mathbf{M} = M_1\hat{\mathbf{e}}_1 + M_2\hat{\mathbf{e}}_2$  representa a média da orientação dos momentos de dipolo das partículas magnéticas do ferrofluido.

acrescida da contribuição de Einstein e da contribuição da viscosidade rotacional. Esse é o valor máximo que a viscosidade rotacional pode atingir na condição em que não há interação entre as partículas.

Quando as interações entre as partículas são incluídas, a relação (2.36) já não é mais válida e deve ser usado o tensor de tensões completo, dado por (2.31). Nesse caso, o campo magnético local e a magnetização são alterados pela presença de partículas vizinhas, e esse limite de  $(3\eta_o\phi/2)$  não mais se aplica. Além disso, há formação de cadeias e agregados quando a intensidade de interação dipolar entre as partículas é alta, levando a um aumento da viscosidade.

## 2.4 EQUAÇÕES DE LANGEVIN

Para calcular a magnetização e o tensor de tensões levando em consideração as interações entre as partículas, essas são estudadas explicitamente. Isso é feito integrando-se a trajetória e a orientação de cada partícula ao longo do tempo. Essa abordagem direta é denominada discreta neste trabalho e baseia-se nas equações de Langevin.

Uma partícula nanométrica suspensa em um FF, em razão de seu tamanho, está em movimento aleatório constante causado por colisões incessantes com as moléculas do fluido base. Esse movimento é denominado movimento browniano e é significativo para partículas com até  $1\ \mu\text{m}$  de diâmetro, aproximadamente. Suspensões com efeitos brownianos significativos são classificadas como coloidais. Cada colisão entre uma molécula do fluido base e uma partícula magnética dura cerca de  $10^{-13}\ \text{s}$  (NÄGELE, 2006). A velocidade da partícula varia muito pouco durante uma colisão, mas quando observada num intervalo de tempo maior nota-se que a partícula adquire um movimento errático e aleatório. A equação que governa

o movimento da partícula continua sendo a equação do balanço de forças ou segunda lei de Newton da Mecânica Clássica, porém com o acréscimo de uma força excitadora estocástica, a força browniana. Essa equação é denominada equação de Langevin. Para uma partícula magnética  $i$ , com momento de dipolo  $\mathbf{m}_i = m_i \hat{\mathbf{u}}_i$  fixo à sua estrutura cristalina e suspensa em um fluido newtoniano com viscosidade  $\eta_0$ , a equação de Langevin para a posição  $\mathbf{r}_i$  é dada por (ALLEN; TILDESLEY, 1987; ILG; KRÖGER; HESS, 2005b):

$$\mathcal{M}_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = -3\pi\eta_0 d_i \left[ \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} - \mathbf{v}^F \right] + \mathbf{F}_i^d + \mathbf{F}_i^{br} + \mathbf{F}_i^{rep} + \mathbf{F}_i^{vdW}. \quad (2.42)$$

Aqui

$$\mathcal{M}_i = \frac{\rho_m \pi d_{m,i}^3}{6} + \frac{\rho_l \pi (d_i^3 - d_{m,i}^3)}{6} \quad (2.43)$$

é a massa da partícula  $i$ , com  $\rho_m$  e  $\rho_l$  representando as massas específicas do material magnético e da camada de surfactante, respectivamente.

O movimento rotacional da partícula adquire, de maneira análoga, um caráter aleatório, pois as colisões com as moléculas do fluido base geram torques randômicos sobre a partícula. Portanto, a equação de balanço de torques com um termo excitador estocástico é também considerada no modelo discreto. Nesse caso, a equação de Langevin para a orientação  $\hat{\mathbf{u}}_i$  é

$$J_i \frac{d\boldsymbol{\omega}_i}{dt} = -\pi\eta_0 d_i^3 \left[ \boldsymbol{\omega}_i - \frac{1}{2} \boldsymbol{\Omega}^F \right] + \mathbf{T}_i^H + \mathbf{T}_i^d + \mathbf{T}_i^{br}. \quad (2.44)$$

O momento de inércia é dado por

$$J_i = \frac{\rho_m \pi d_{m,i}^5}{60} + \frac{\rho_l \pi (d_i^5 - d_{m,i}^5)}{60} \quad (2.45)$$

e

$$\boldsymbol{\omega}_i = \hat{\mathbf{u}}_i \times \frac{d\hat{\mathbf{u}}_i}{dt} \quad (2.46)$$

é a velocidade angular da partícula  $i$ .

As forças e torques presentes nas equações (2.42) e (2.44) são discutidas nas subseções seguintes.

## 2.4.1 Força e Torque Viscosos

O fluido base que circunda a partícula é aproximado como um contínuo nas equações de Langevin apresentadas. O efeito viscoso do fluido é modelado no primeiro termo do lado direito das equações (2.42) e (2.44). Esses termos resultam do atrito da partícula



com o fluido base, sendo  $\mathbf{v}^F$  a velocidade local do fluido e  $\boldsymbol{\Omega}^F/2$  a velocidade angular local do fluido. Nesse modelo não são consideradas interações hidrodinâmicas entre as partículas. Essas interações resultam de distúrbios de velocidade no movimento do fluido base causados pela presença das próprias partículas e difundidas no domínio da suspensão por ação da viscosidade. Assim, cada partícula percebe o fluido sem perturbação das partículas vizinhas, e o único efeito do fluido é a força viscosa calculada para uma partícula isolada. Essa aproximação é estritamente válida para suspensões infinitamente diluídas (NÄGELE, 2006). A inclusão das interações hidrodinâmicas aumenta consideravelmente o custo computacional envolvido na determinação das propriedades de FFs por meio de simulação discreta. Além disso, as interações diretas entre as partículas tendem a dominar o comportamento do fluido para valores baixos e moderados de  $Pe$ . Essa aproximação<sup>3</sup> é comum na simulação de FFs (WANG; HOLM; MULLER, 2002; ILG; KRÖGER; HESS, 2005b; ILG; ODENBACH, 2009; SOTO-AQUINO; RINALDI, 2009). A comparação com resultados experimentais mostra que essa abordagem é válida em grandes faixas de taxa de cisalhamento (SREEKUMARI; ILG, 2015).

## 2.4.2 Força e Torque Dipolares

A força  $\mathbf{F}_i^d$  é a força dipolar agindo na partícula  $i$  decorrente da interação com os momentos magnéticos de todas as outras partículas,

$$\mathbf{F}_i^d = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \mathbf{F}_{ij}^d, \quad (2.47)$$

com  $\mathbf{F}_{ij}^d$  dado pela equação (2.19). Não existe força de campo magnético já que o campo é uniforme.  $\mathbf{T}_i^H$  representa o torque magnético oriundo da interação da partícula  $i$  com o campo magnético  $\mathbf{H}$  e é dado pela equação (2.15). Já  $\mathbf{T}_i^d$  representa o torque agindo na partícula  $i$  devido às interações dipolares com suas vizinhas, ou, seja,

$$\mathbf{T}_i^d = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \mathbf{T}_{ij}^d, \quad (2.48)$$

com  $\mathbf{T}_{ij}^d$  dado pela equação (2.21).

---

<sup>3</sup>*Free-draining limit*, em inglês.

### 2.4.3 Força e Torque Brownianos

A força e o torque brownianos são representados nas equações (2.42) e (2.44) pelos termos  $\mathbf{F}_i^{br}$  e  $\mathbf{T}_i^{br}$ , respectivamente. As equações de Langevin são válidas para tempos muito maiores que os tempos de colisão entre as moléculas do fluido base e as partículas magnéticas. Assim, a soma dessas colisões - representadas por distribuições uniformes independentes com segundos momentos finitos - converge para uma distribuição gaussiana ou normal, de acordo com o teorema do limite central de processos estocásticos (MCQUAIRE, 1976). Dessa forma, força e torque são representados por distribuições gaussianas (normais) de média zero e variância obtida a partir do teorema da equipartição de energia:

$$\langle \mathbf{F}_i^{br}(t) \rangle = \mathbf{0} \quad \text{e} \quad \langle \mathbf{F}_i^{br}(t) \mathbf{F}_j^{br}(t') \rangle = (6\pi\eta_o d_i kT) \mathbf{I} \delta_{ij} \delta(t - t') ; \quad (2.49)$$

$$\langle \mathbf{T}_i^{br}(t) \rangle = \mathbf{0} \quad \text{e} \quad \langle \mathbf{T}_i^{br}(t) \mathbf{T}_j^{br}(t') \rangle = (2\pi\eta_o d_i^3 kT) \mathbf{I} \delta_{ij} \delta(t - t') . \quad (2.50)$$

Aqui  $\mathbf{I}$  é o tensor identidade:  $\mathbf{I} = \delta_{pq} \hat{\mathbf{e}}_p \hat{\mathbf{e}}_q$ . As equações (2.49) e (2.50) relacionam a intensidade da força e torque brownianos (flutuação) com a força e torque viscosos (dissipação). Nessas equações,  $\delta(t - t')$  é a distribuição delta de Dirac e  $\delta_{ij}$  é o delta de Kronecker, indicando que as flutuações são descorrelacionadas tanto no tempo quanto entre duas partículas diferentes  $i$  e  $j$  (ZWANZIG, 2001). Nas simulações, força e torque brownianos são calculados, respectivamente, como

$$\mathbf{F}_i^{br} = 3\pi\eta_o d_i \left( \frac{2D_{o,i}^t}{\Delta t} \right)^{\frac{1}{2}} \boldsymbol{\zeta}^t \quad (2.51)$$

e

$$\mathbf{T}_i^{br} = \pi\eta_o d_i^3 \left( \frac{2D_{o,i}^r}{\Delta t} \right)^{\frac{1}{2}} \boldsymbol{\zeta}^r , \quad (2.52)$$

com  $\boldsymbol{\zeta}^t$  e  $\boldsymbol{\zeta}^r$  sendo vetores adimensionais com 3 componentes independentes de números aleatórios com distribuição gaussiana de média nula e variância unitária. É feita a aproximação  $\delta(0) \approx 1/\Delta t$ , em que  $\Delta t$  é um passo de tempo típico relacionado ao movimento browniano (nas simulações numéricas esse tempo característico é o próprio passo de tempo da integração numérica). Nas equações,  $D_{o,i}^t = (kT)/(3\pi\eta_o d_i)$  é o coeficiente Stokes-Einstein de difusão para movimento translacional e  $D_{o,i}^r = (kT)/(\pi\eta_o d_i^3)$  é seu análogo para o movimento rotacional.

Com essa caracterização do efeito browniano totalmente descorrelacionado (i.e., ruído branco), as equações de Langevin são válidas apenas para tempos muito maiores que o tempo de relaxação inercial do próprio fluido (HINCH, 1975). Assim o fluido está sempre

relaxado para a partícula. O interesse neste trabalho está nas mudanças configuracionais que ocorrem em uma escala de tempo muito maior que a escala de relaxação viscosa do fluido e de relaxação inercial da partícula. Nessa escala de tempo, despreza-se totalmente os efeitos inercias da partícula, limite conhecido como dinâmica browniana. No capítulo de simulação de partículas são apresentados os argumentos de escala para tal aproximação.

#### 2.4.4 Força Coloidal de van der Waals

Além da interação entre os dipolos, as partículas magnéticas também estão sujeitas a uma força atrativa de van der Waals (HAMAKER, 1937; RUSSEL; SAVILLE; SCHOWALTER, 1989). Essa atração ocorre devido à formação de dipolos instantâneos correlacionados em duas partículas vizinhas. Essa força é significativa por causa do tamanho das partículas. A energia relacionada a essa atração é dada por:

$$U_{ij}^{vdW}(r_{ij}) = -\frac{A_H}{6} \ln \left[ \frac{r_{ij}^2 - A^2}{r_{ij}^2 - B^2} \right] - \frac{A_H}{12} \left[ \frac{d_{m,i}d_{m,j}}{r_{ij}^2 - A^2} + \frac{d_{m,i}d_{m,j}}{r_{ij}^2 - B^2} \right], \quad (2.53)$$

em que

$$A = \frac{d_{m,i} + d_{m,j}}{2} \quad \text{e} \quad B = \frac{d_{m,i} - d_{m,j}}{2}, \quad (2.54)$$

e  $A_H$  é a constante de Hamaker. Para partículas magnéticas, os valores utilizados para essa constante são da ordem de  $10^{-20} J$ . Castro et al. (2005), por exemplo, utilizam  $A_H = 4 \times 10^{-20} J$ , e Kruse, Spanoudaki e Pelster (2003) empregam  $A_H = 5 \times 10^{-20} J$ . Esses valores são de aproximadamente 10 vezes a energia térmica  $kT$  para uma temperatura de  $298 K$ . A força de van der Waals agindo na partícula  $i$  devido à presença da partícula  $j$  é:

$$\mathbf{F}_{ij}^{vdW} = -\frac{A_H}{6} \left\{ \left[ \frac{2(B^2 - A^2)r_{ij}}{(r_{ij}^2 - A^2)(r_{ij}^2 - B^2)} \right] + \left[ \frac{r_{ij}}{(r_{ij}^2 - A^2)^2} + \frac{r_{ij}}{(r_{ij}^2 - B^2)^2} \right] d_{m,i}d_{m,j} \right\} \hat{\mathbf{r}}_{ij}. \quad (2.55)$$

#### 2.4.5 Força de Repulsão: Camada de Surfactante

A camada de surfactante que cobre o núcleo magnético das partículas, por outro lado, leva a uma repulsão estérica de curto alcance. Essa repulsão ocorre quando há contato entre as camadas de surfactante, ou seja, quando a distância entre os centros de duas partículas é menor que a média dos diâmetros hidrodinâmicos. Um modelo para essa repulsão é dado

por (ROSENSWEIG, 1985; CASTRO et al., 2008):

$$U_{ij}^{rep} = \begin{cases} \frac{\pi\xi_l kT D_{ij}^2}{2} \left[ 2 - \frac{l}{t} - \frac{l+2}{t} \ln \left( \frac{1+t}{1+\frac{l}{2}} \right) \right] & \text{se } s \leq 2\delta_l; \\ 0 & \text{se } s > 2\delta_l. \end{cases} \quad (2.56)$$

Com a força sendo:

$$\mathbf{F}_{ij}^{rep} = \begin{cases} \pi\xi_l kT D_{ij}^2 \left[ \frac{\ln \left( \frac{D_{ij}(t+1)}{r_{ij}} \right)}{D_{ij}t} \right] \hat{\mathbf{r}}_{ij} & \text{se } s \leq 2\delta_l; \\ 0 & \text{se } s > 2\delta_l. \end{cases} \quad (2.57)$$

Aqui  $\delta_l$  é a espessura da camada de surfactante,  $D_{ij} = \frac{d_{m,i} + d_{m,j}}{2}$  é a média dos diâmetros magnéticos das partículas  $i$  e  $j$ ,  $s = r_{ij} - D_{ij}$  é a distância entre as superfícies magnéticas das partículas,  $l = \frac{2s}{D_{ij}}$  e  $t = \frac{2\delta_l}{D_{ij}}$ . Aqui,  $\xi_l$  é a concentração superficial de moléculas adsorvidas (fixadas) pela partícula. A espessura  $\delta_l$  da camada de surfactante é de aproximadamente  $2nm$ . Rosensweig (1985) assume  $\xi_l \approx 10^{18}$  moléculas/ $m^2$ , enquanto Castro et al. (2008) estudam o efeito do valor deste parâmetro na formação de agregados e na distância entre as superfícies de duas partículas, considerando  $\xi_l$  entre  $10^{16}$  e  $10^{19}$  moléculas/ $m^2$ .

Para ilustrar o comportamento das componentes da interação entre duas partículas magnéticas, de acordo com o modelo proposto, a figura (2.4) mostra as energias de van der Waals, de repulsão da camada de surfactante e dipolar, além da energia total, que é a soma das três contribuições. As duas partículas são iguais, de magnetita, com diâmetro magnético  $d_m = 10nm$  e espessura da camada de surfactante  $\delta_l = 2nm$ . Foi utilizado:  $A_H = 4,11 \times 10^{-20} J$ ,  $\xi_l = 10^{18}$  moléculas/ $m^2$  e  $M_d = 4,46 \times 10^5 A/m$ . As partículas estão orientadas na mesma direção e com o vetor  $\mathbf{r}_{ij}$ , que conecta as duas, também na mesma direção. Nesta situação a interação dipolar é de atração. Nota-se que a repulsão cria uma barreira de energia para o mínimo local da energia total que impede que os núcleos magnéticos das partículas se aproximem muito, criando um volume excluído. Neste caso a barreira de energia é de aproximadamente  $30kT$ . Isso evita a formação de agregados permanentes pela interação de van der Waals. As forças para essa situação são mostradas na figura (2.5). Observa-se o fim da camada de surfactante, para uma distância de  $1,4d_m$ . Além disso, nota-se que há uma contribuição da força de van der Waals após o fim da camada de surfactante.

A figura (2.6) mostra um detalhe das energias quando as partículas estão mais afastadas. As condições são as mesmas da figura (2.4). Nota-se o decaimento lento da energia dipolar, que é proporcional a  $r_{ij}^{-3}$ , nessa figura. Mesmo com as partículas separadas por 4 diâmetros

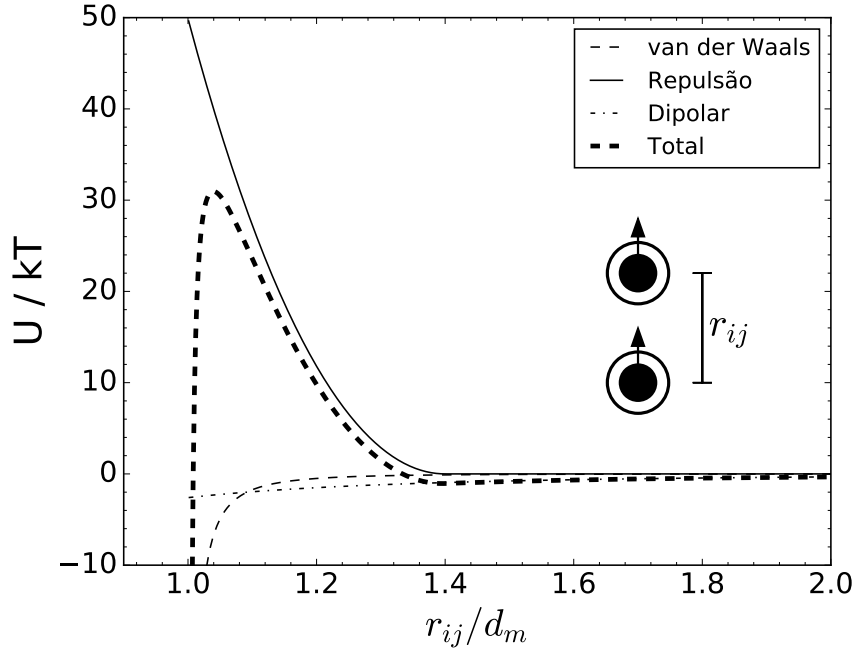


Figura 2.4: Comparação entre as energias atuando na interação entre duas partículas de magnetita de diâmetro magnético  $d_m = 10 \text{ nm}$  e com uma camada de surfactante de  $\delta_l = 2 \text{ nm}$ .

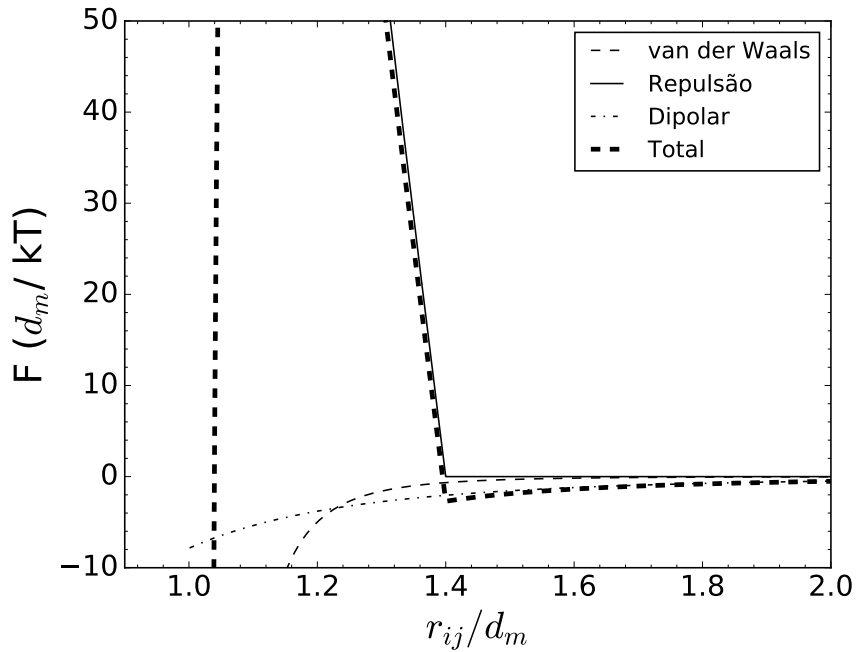


Figura 2.5: Comparação entre as forças atuando na interação entre duas partículas de magnetita de diâmetro magnético  $d_m = 10 \text{ nm}$  e com uma camada de surfactante de  $\delta_l = 2 \text{ nm}$ .

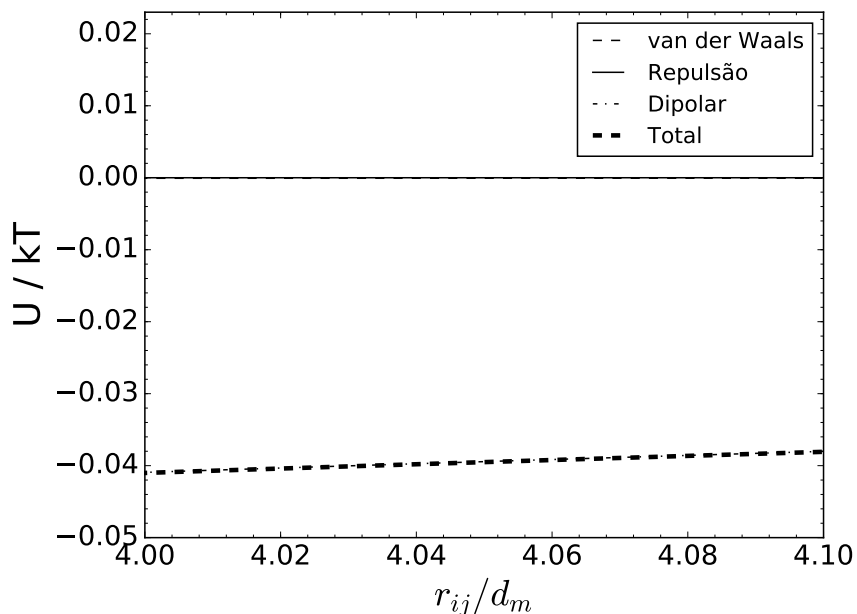


Figura 2.6: Detalhe da energia para mostrar o lento decaimento da interação dipolar. Os parâmetros são os mesmos da figura (2.4).

ainda se percebe o efeito da energia de interação entre os dipolos, enquanto tanto a energia de repulsão quanto a energia de van der Waals são nulas. As consequências dessa lenta taxa de decaimento nas simulações são discutidas na seção (4.2.1), no capítulo de implementação numérica.

A figura (2.7) mostra as energias para o caso de uma camada de surfactante com espessura  $\delta_l = 0,5 \text{ nm}$ , mantendo-se todos os outros parâmetros. A barreira de energia neste caso é muito pequena. A camada de surfactante não consegue impedir a formação de agregados permanentes, resultando em um FF instável. Na seção (4.5.4) é mostrada a configuração final de uma simulação com essa espessura de camada de surfactante.

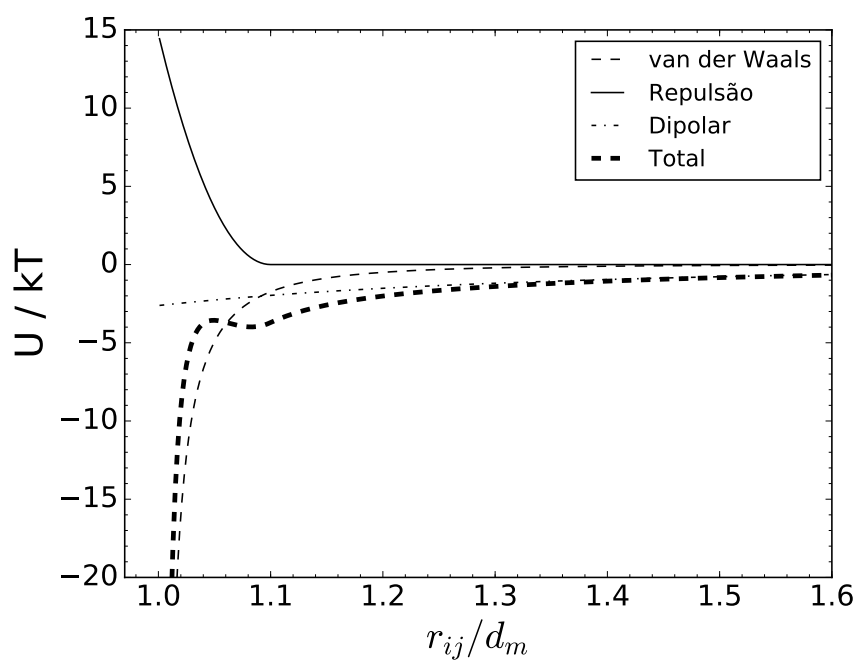


Figura 2.7: Energias de interação entre duas partículas, neste caso com  $\delta_l = 0,5 \text{ nm}$ .

# Capítulo 3

## MODELOS TEÓRICOS DE MAGNETIZAÇÃO

Nesse capítulo são apresentados modelos analíticos de magnetização e viscosidade rotacional de um FF. Esses modelos são divididos em duas categorias: em equilíbrio e fora de equilíbrio. Para o primeiro tipo não há movimento do FF como um todo, já no segundo caso há um movimento imposto, como por exemplo um escoamento de Couette (ver seção 2.3.1).

Esses modelos, fora de equilíbrio, são importantes para o acoplamento com a equação de Navier-Stokes e por isso é fundamental entendê-los melhor. Além disso, por meio desses modelos de magnetização é possível entender alguns dos mecanismos envolvidos no comportamento físico de um FF. Os modelos tratados aqui serão utilizados também para validar as simulações diretas de partículas.

### 3.1 EQUAÇÕES PARA A MAGNETIZAÇÃO EM EQUILÍBRIO

#### 3.1.1 Sem Interação Dipolar

Alguns FFs utilizados na prática possuem fração volumétrica de partículas em torno de 1%. Nessas baixas frações volumétricas e com intensidade de interações dipolares também pequena, pode-se desprezar as interações entre os dipolos das partículas. Isso simplifica de forma considerável a dinâmica do problema. Na ausência de interações dipolares, a orientação média  $\bar{\mathbf{m}}_i$  do momento de dipolo em equilíbrio para uma partícula  $i$ , em um campo magnético externo  $\mathbf{H} = H\hat{\mathbf{H}}$ , é dada pela equação clássica de Langevin (LANGEVIN,



1905):

$$\bar{\mathbf{m}}_i = \frac{\pi d_{m,i}^3}{6} M_d L(\alpha_i) \hat{\mathbf{H}} \quad \text{com} \quad L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x}. \quad (3.1)$$

Aqui  $L(x)$  é a função de Langevin. O parâmetro adimensional  $\alpha_i$  é definido como

$$\alpha_i = \frac{\mu_o m_i H}{kT} = \frac{\mu_o \pi d_{m,i}^3 M_d H}{6kT} = \alpha \frac{d_{m,i}^3}{\langle d_m \rangle^3}, \quad (3.2)$$

em que  $k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ Nm/K}$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta, em Kelvin. O parâmetro  $\alpha_i$  representa a relação entre a força magnética devido à interação campo-partícula e a força térmica browniana para a partícula  $i$ . Já

$$\alpha = \frac{\mu_o \pi \langle d_m \rangle^3 M_d H}{6kT} \quad (3.3)$$

é uma relação levando-se em conta o diâmetro médio  $\langle d_m \rangle$  das partículas do FF. Considerando que o FF possui partículas de magnetita ( $M_d = 4,46 \times 10^5 \text{ A/m}$ ), por exemplo, com  $\langle d_m \rangle = 10 \text{ nm}$ , obtém-se  $m = 2,33 \times 10^{-19} \text{ Am}^2$ . Em um aparato magnetoreológico, como um reômetro com célula magnética no qual campos magnéticos de intensidade  $H = 0$  até  $H \approx 196000 \text{ A/m}$  podem ser gerados, obtém-se  $\alpha$  entre 0 e 14 em uma temperatura de  $T = 300 \text{ K}$  (CUNHA; ROSA; DIAS, 2016).

Para uma suspensão polidispersa com  $N$  partículas, a magnetização de equilíbrio de Langevin é dada por:

$$\mathbf{M}_L = \frac{M_s}{N \langle d_m^3 \rangle} \sum_{i=1}^N d_{m,i}^3 L(\alpha_i) \hat{\mathbf{H}}. \quad (3.4)$$

Na equação (3.4),  $\langle d_m^3 \rangle$  é o terceiro momento da distribuição de diâmetros das partículas do FF (mais detalhes são dados no capítulo 4).

Em muitos trabalhos, a influência das interações dipolares na magnetização do FF é analisada por meio do estudo da susceptibilidade magnética inicial  $\chi$ , definida como

$$\chi = \left. \frac{dM}{dH} \right|_{H \rightarrow 0}. \quad (3.5)$$

Isso é considerado tendo em vista que a influência das interações dipolares é mais perceptível em baixos campos magnéticos. Além disso, a susceptibilidade é uma propriedade importante para um material magnetizável. O modelo de Langevin prevê uma susceptibilidade inicial  $\chi_L$  dada por (ROSENSWEIG, 1985):

$$\chi_L = 8\lambda\phi_m \left( \frac{\langle d_m^6 \rangle}{\langle d_m^3 \rangle \langle d_m \rangle^3} \right), \quad (3.6)$$

em que

$$\lambda = \frac{\mu_o \pi M_d^2 \langle d_m \rangle^3}{144 k T} \quad (3.7)$$

é o parâmetro de interação dipolar. Para um FF de magnetita, com partículas com diâmetro médio de  $10 \text{ nm}$  e a uma temperatura de  $300 \text{ K}$ ,  $\lambda = 1,32$ . Já para um diâmetro de  $15 \text{ nm}$ ,  $\lambda = 4,44$ . Para um FF composto de partículas magnéticas com o mesmo diâmetro  $\langle d_m \rangle$ , a susceptibilidade inicial, de acordo com o modelo de Langevin, reduz-se a:

$$\chi_L = 8 \lambda \phi_m . \quad (3.8)$$

### 3.1.2 Com Interação Dipolar

Para FFs mais concentrados, ou seja, com maiores frações volumétricas de material magnético, as curvas de magnetização experimentais obtidas não concordam com a equação de Langevin: a magnetização é maior. Isso ocorre devido às interações entre os dipolos magnéticos das partículas (PSHENICHNIKOV, 1995). Fisicamente, o campo sentido por uma partícula é aumentado pelas interações com as partículas vizinhas.

Nesse sentido, a ideia básica dos primeiros modelos de magnetização com interação dipolar era considerar não o campo magnético aplicado, mas sim um campo efetivo maior  $H_e$ . O modelo de Weiss (WEISS, 1907; TSEBERS, 1982) considera que o campo efetivo é incrementado pela própria magnetização do FF. Assim:

$$H_e = H + \frac{1}{3} M(H) \quad (3.9)$$

e

$$\alpha_{i,e} = \frac{\mu_o m_i H_e}{k T} . \quad (3.10)$$

A substituição na equação da magnetização resulta em uma equação transcendente:

$$\mathbf{M} = \frac{M_s}{N \langle d_m^3 \rangle} \sum_{i=1}^N d_{m,i}^3 L(\alpha_{i,e}) \hat{\mathbf{H}} . \quad (3.11)$$

A susceptibilidade inicial prevista por esse modelo é:

$$\chi = \frac{\chi_L}{1 - (\chi_L/3)} . \quad (3.12)$$

Esse modelo prevê uma susceptibilidade infinita, que corresponde a uma magnetização espontânea, para  $\chi_L = 3$ . Isso nunca foi observado experimentalmente (SOLOVYOVA et

al., 2017), o que justifica o fato desse ser um modelo não muito utilizado para quantificar a magnetização de FFs.

Outro modelo de magnetização é o modelo de campo efetivo modificado de primeira ordem (PSHENICHNIKOV; MEKHONOSHIN; LEBEDEV, 1996; PSHENICHNIKOV; MEKHONOSHIN, 2000), que é proposto como uma modificação do modelo de Weiss. Nesse caso o campo efetivo é dado por:

$$H_e = H + \frac{1}{3}M_L . \quad (3.13)$$

A susceptibilidade inicial é

$$\chi = \chi_L \left(1 + \frac{\chi_L}{3}\right) . \quad (3.14)$$

Esse modelo não prevê uma magnetização espontânea.

Usando um modelo termodinâmico de esferas rígidas magnéticas em um fluido base, Buyevich e Ivanov (1992) desenvolveram um modelo que permite a correção da magnetização levando em conta as interações dipolares das partículas magnéticas. A equação final para a magnetização é dada por:

$$\mathbf{M} = M_L \left[1 + \frac{1}{3} \frac{dM_L}{dH}\right] \hat{\mathbf{H}} . \quad (3.15)$$

Com:

$$\frac{dM_L}{dH} = \frac{1}{N\langle d_m^3 \rangle} \sum_{i=1}^N \left[ \frac{1}{\alpha_i^2} - \operatorname{cosech}^2(\alpha_i) \right] \left[ \frac{24\lambda\phi_m d_{m,i}^6}{\langle d_m \rangle^3} \right] . \quad (3.16)$$

A susceptibilidade inicial dada por esse modelo coincide com a do modelo de Pshenichnikov, equação (3.14).

Um modelo mais preciso foi proposto por Ivanov e Kuznetsova (2001). Esse modelo parte da análise da função de correlação de pares, considerando até três partículas, para determinar a intensidade da magnetização de equilíbrio, podendo ser aplicado a suspensões semidiluídas ( $\phi_m \sim 10\%$ ). O modelo de Ivanov e Kuznetsova calcula a magnetização como sendo

$$\frac{\mathbf{M}}{M_s} = \frac{M_L}{M_s} \left[ 1 + \frac{1}{3} \frac{dM_L}{dH} + \frac{M_L}{18} \frac{d^2 M_L}{dH^2} + \frac{1}{144} \left( \frac{dM_L}{dH} \right)^2 \right] \hat{\mathbf{H}} , \quad (3.17)$$

em que a derivada primeira é dada pela equação (3.14) e a derivada segunda é

$$\frac{d^2 M_L}{dH^2} = \frac{1}{M_s N \langle d_m^3 \rangle} \sum_{i=1}^N \left[ 2 \operatorname{cosech}^2(\alpha_i) \coth(\alpha_i) - \frac{2}{\alpha_i^3} \right] \left[ \frac{24\lambda\phi_m d_{m,i}^3}{\langle d_m \rangle^3} \right]^2 d_{m,i}^3 . \quad (3.18)$$

Todos os modelos recuperam, em baixos  $\phi_m$  e  $\lambda$ , a função de Langevin (3.1), ou seja,

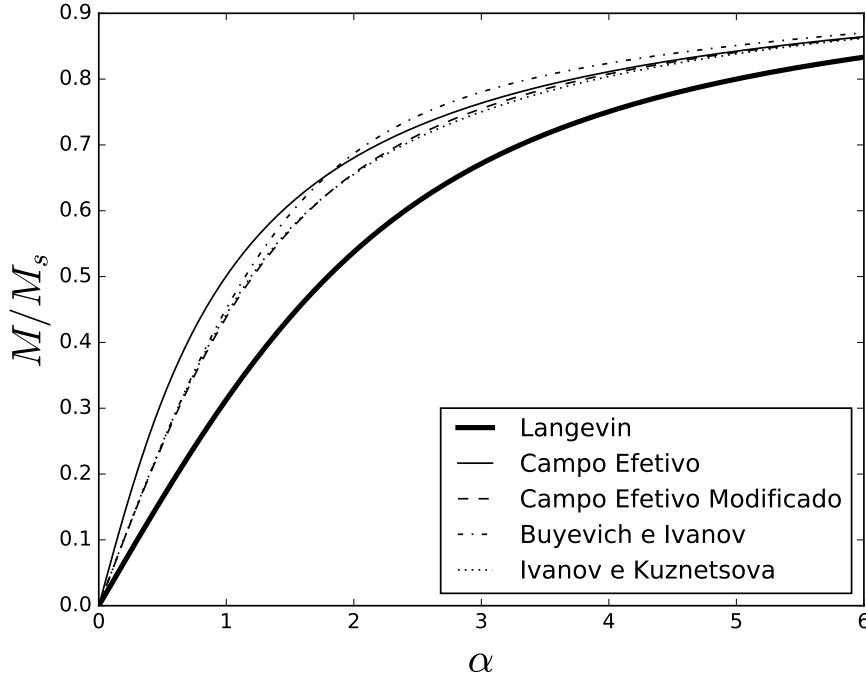


Figura 3.1: Comparação entre os modelos teóricos de magnetização. Neste caso, o ferrofluido é monodisperso com  $\phi_m = 0,05$  e  $\lambda = 4$ .

quando não são consideradas interações magnéticas entre as partículas. O modelo de Ivanov-Kuznetsova apresenta grande concordância com resultados experimentais e de simulações numéricas (WANG; HOLM; MULLER, 2002; IVANOV et al., 2007; ROSA; ABADE; CUNHA, 2017). Por essa razão, o referido modelo será utilizado nesta tese como referência para comparação com os resultados numéricos das simulações de partículas.

A figura (3.1) mostra uma comparação entre as magnetizações calculadas por esses modelos para um ferrofluido monodisperso com  $\phi_m = 0,05$  e  $\lambda = 4$ . Nessa situação, em que as interações dipolares afetam o comportamento do ferrofluido, nota-se um aumento significativo da magnetização. A figura (3.2) mostra a diferença entre a magnetização prevista por esses modelos e a magnetização de Langevin  $M_L$ . Constata-se que essa diferença apresenta um máximo para  $\alpha$  entre 1 e 2, e diminui para altos  $\alpha$ . Isso acontece porque no limite de um campo magnético alto, as interações campo-partícula dominam completamente o comportamento da magnetização. A figura (3.3) mostra essa diferença para  $\lambda = 1$ . Nesse caso, o efeito das interações dipolares na magnetização é menor.

A magnetização é utilizada nesse trabalho, no lugar da susceptibilidade inicial, para investigar os efeitos das interações dipolares. O primeiro motivo é que também há interesse em estudar a magnetização e os efeitos das interações dipolares em campos maiores. O segundo motivo é que o objetivo principal nesta tese é estudar FFs em cisalhamento. Nessa

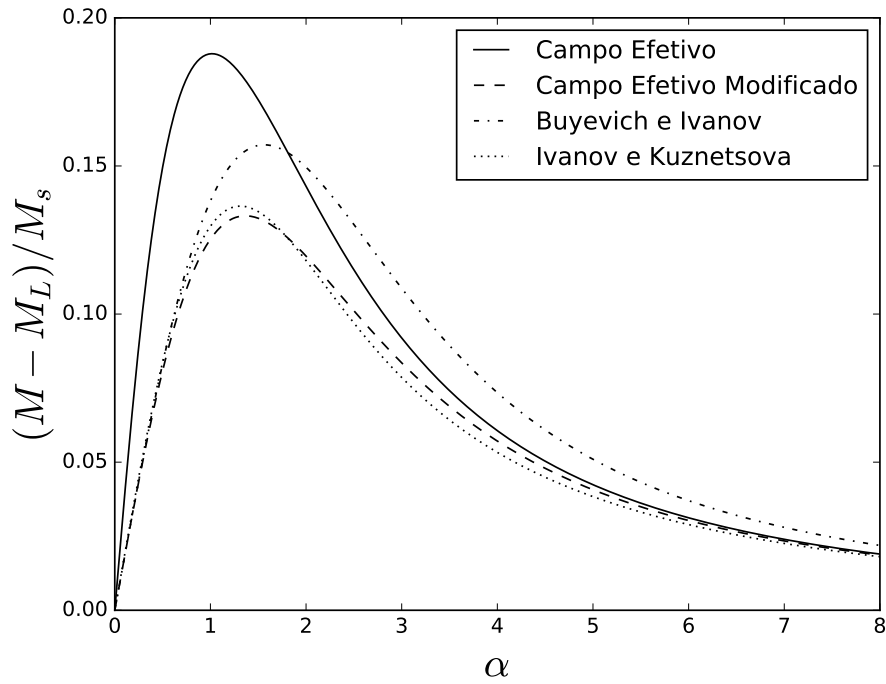


Figura 3.2: Comparação entre os modelos teóricos de magnetização. Neste caso, o ferrofluido é monodisperso com  $\phi_m = 0,05$  e  $\lambda = 4$ .

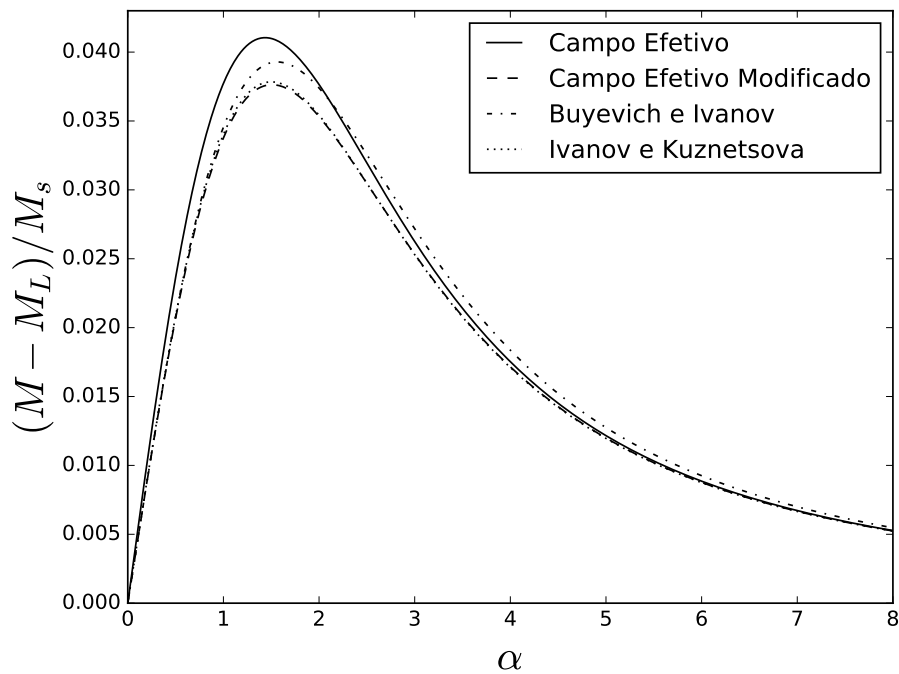


Figura 3.3: Comparação entre os modelos teóricos de magnetização. Neste caso, o ferrofluido é monodisperso com  $\phi_m = 0,05$  e  $\lambda = 1$ .

condição, a magnetização não está alinhada com o campo magnético imposto, o que deixa sem sentido utilizar a susceptibilidade inicial.

## 3.2 EQUAÇÕES PARA A MAGNETIZAÇÃO FORA DO EQUILÍBRIO

Quando um ferrofluido está sujeito a um cisalhamento, a vorticidade do escoamento pode mudar a direção do vetor magnetização e desalinhá-lo da direção  $\hat{H}$  do campo magnético externo aplicado. Essa condição é definida como fora de equilíbrio nesta tese, com equilíbrio referindo-se à situação de um FF sem movimento externo. Nesta seção são examinadas algumas equações que modelam o comportamento da magnetização e da viscosidade rotacional na presença de cisalhamento.

### 3.2.1 Sem Interação Dipolar

No caso de um ferrofluido diluído, as interações dipolares podem ser desprezadas e a magnetização do fluido pode ser obtida a partir da distribuição de probabilidade de orientação de uma partícula isolada na presença de campo magnético e de cisalhamento. A equação que governa essa distribuição de probabilidade é conhecida como equação de Smoluchowski rotacional (DOI, 2013).

Seja  $\Psi_i(t, \hat{\mathbf{u}}_i)$  a função densidade de probabilidade de que uma partícula  $i$  esteja orientada na direção  $\hat{\mathbf{u}}_i$  em determinado instante  $t$ . A função  $\Psi_i(t, \hat{\mathbf{u}}_i)$  deve ser não negativa, contínua, com valor único para cada par  $(t, \hat{\mathbf{u}}_i)$  e deve obedecer à condição de normalização

$$\int_S \Psi_i(t, \hat{\mathbf{u}}_i) dS = 1 . \quad (3.19)$$

Aqui  $S$  é a superfície da esfera unitária. A orientação média da partícula  $i$  em um determinado instante de tempo  $t$  é calculada por

$$\langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle = \int_S \hat{\mathbf{u}}_i \Psi_i(t, \hat{\mathbf{u}}_i) dS \quad (3.20)$$

e a magnetização do FF é dada por:

$$\mathbf{M} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \mathbf{m}_i = \frac{\pi M_d}{6V} \sum_{i=1}^N d_{m,i}^3 \langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle . \quad (3.21)$$

A conservação da função densidade de probabilidade  $\Psi_i(t, \hat{\mathbf{u}}_i)$  requer que seja satisfeita a equação da continuidade (BRENNER, 1970b; BRENNER; WEISSMAN, 1972; SHEN; DOI, 1990):

$$\frac{\partial \Psi_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \hat{\mathbf{u}}_i} \cdot \mathbf{j} = 0 . \quad (3.22)$$

Aqui,  $\partial/\partial \hat{\mathbf{u}}_i$  é o operador gradiente na superfície da esfera unitária e  $\mathbf{j}$  é o vetor fluxo de densidade rotacional. O vetor de fluxo é dado por:

$$\mathbf{j} = -D_{o,i}^r \frac{\partial \Psi_i}{\partial \hat{\mathbf{u}}_i} + \Psi_i \frac{d\hat{\mathbf{u}}_i}{dt} , \quad (3.23)$$

em que  $D_{o,i}^r = (kT)/(\pi\eta_o d_i^3)$  é o coeficiente de difusão rotacional de Stokes-Einstein para uma esfera de diâmetro  $d_i$  e

$$\frac{d\hat{\mathbf{u}}_i}{dt} = \boldsymbol{\omega}_i \times \hat{\mathbf{u}}_i \quad (3.24)$$

é a taxa de variação temporal do vetor orientação, com  $\boldsymbol{\omega}_i$  representando a velocidade angular da partícula  $i$ . O primeiro termo do lado direito da equação (3.23) consiste no fluxo difusivo rotacional e é resultado do movimento browniano. O segundo termo é resultado do fluxo rotacional convectivo, oriundo da velocidade angular do fluido e do torque magnético externo. A velocidade angular  $\boldsymbol{\omega}_i$  é obtida das equações (I.20) e (I.21), resultando:

$$\boldsymbol{\omega}_i = \frac{1}{2}\boldsymbol{\Omega} + \frac{\mu_o m_i H}{\pi\eta_o d_i^3} \left( \hat{\mathbf{u}}_i \times \hat{\mathbf{H}} \right) . \quad (3.25)$$

Substituindo essas relações na equação (3.22) obtém-se

$$\frac{\partial \Psi_i}{\partial t} = D_{o,i}^r \mathcal{R}_i \cdot \left[ \mathcal{R}_i \Psi_i + \alpha_i \left( \hat{\mathbf{H}} \times \hat{\mathbf{u}}_i \right) \Psi_i \right] - \frac{1}{2} \mathcal{R}_i \cdot (\boldsymbol{\Omega} \Psi_i) , \quad (3.26)$$

em que

$$\mathcal{R}_i = \hat{\mathbf{u}}_i \times \frac{\partial}{\partial \hat{\mathbf{u}}_i} \quad (3.27)$$

é o operador rotacional. A equação (3.26) é a equação rotacional de Smoluchowski. A magnetização é obtida de (3.21) conhecendo-se a solução  $\Psi_i$  em (3.26) e determinando-se  $\langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle$  de (3.20). Disto pode-se determinar também a contribuição magnética ao tensor de tensões e propriedades reológicas de FFs no limite em que são desprezadas as interações dipolares (suspensões coloidais em regime diluído). No entanto, vale mencionar que a equação (3.26) não possui solução analítica de fácil acesso (DOI, 2013), o que motivou a elaboração de modelos empíricos ou simplificados a partir dessa equação.

Em equilíbrio, quando  $\boldsymbol{\Omega} = \mathbf{0}$ , e em regime permanente ( $\partial \Psi_i / \partial t = 0$ ), a função densidade

de probabilidade, calculada a partir de (3.26), resulta em

$$\Psi_{i,L}(\hat{\mathbf{u}}_i) = \frac{\alpha_i}{4\pi \sinh(\alpha_i)} \exp(\alpha_i \hat{\mathbf{H}} \cdot \hat{\mathbf{u}}_i) . \quad (3.28)$$

A exponencial do lado direito representa o fator de Boltzmann  $\exp(-U^H/k_B T)$ , multiplicado por um constante para satisfazer a relação da equação (3.19). Com isso, para a orientação dipolar média em equilíbrio, obtém-se

$$\langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle_L = \int_S \hat{\mathbf{u}}_i \Psi_{i,L}(\hat{\mathbf{u}}_i) dS = L(\alpha_i) \hat{\mathbf{H}} , \quad (3.29)$$

com a função de Langevin definida como  $L(x) = \coth(x) - 1/x$ . O resultado (3.29) corresponde à magnetização de um FF diluído em equilíbrio em que não são consideradas interações dipolares entre as partículas, dado anteriormente pela equação (3.1).

Quando há vorticidade no escoamento, situação de não equilíbrio, a rotação do fluido tende a desalinhar a partícula, fazendo com que haja uma mudança na magnetização. Para calcular a nova magnetização do ferrofluido, multiplica-se a equação (3.26) por  $\hat{\mathbf{u}}_i$  e integra-se em  $S$ , resultando:

$$\frac{d\langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle}{dt} = -2D_{o,i}^r \langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle - D_{o,i}^r \alpha_i \langle \hat{\mathbf{u}}_i \times (\hat{\mathbf{u}}_i \times \hat{\mathbf{H}}) \rangle + \frac{1}{2} (\boldsymbol{\Omega} \times \langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle) . \quad (3.30)$$

Usando a identidade

$$\mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = \mathbf{B} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{C}) - \mathbf{C} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}) , \quad (3.31)$$

em que  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}$  e  $\mathbf{C}$  são três vetores arbitrários de  $\mathbb{R}^3$ , obtém-se

$$\langle \hat{\mathbf{u}}_i \times (\hat{\mathbf{u}}_i \times \hat{\mathbf{H}}) \rangle = \langle \hat{\mathbf{u}}_i (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{H}}) \rangle - \langle \hat{\mathbf{H}} (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_i) \rangle = \hat{\mathbf{H}} \cdot \langle \hat{\mathbf{u}}_i \hat{\mathbf{u}}_i \rangle - \hat{\mathbf{H}} . \quad (3.32)$$

Substituindo a equação (3.32) na equação (3.30) resulta:

$$\frac{d\langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle}{dt} = -2D_{o,i}^r \langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle + D_{o,i}^r \alpha \left[ \hat{\mathbf{H}} - \hat{\mathbf{H}} \cdot \langle \hat{\mathbf{u}}_i \hat{\mathbf{u}}_i \rangle \right] + \frac{1}{2} \boldsymbol{\Omega} \times \langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle . \quad (3.33)$$

Observa-se que a equação para o primeiro momento  $\langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle$  depende do segundo momento  $\langle \hat{\mathbf{u}}_i \hat{\mathbf{u}}_i \rangle$ . E na equação para o segundo momento aparece também o terceiro momento e assim sucessivamente, formando um sistema infinito de equações acopladas. Para o fechamento da equação (3.33) é preciso que alguma relação constitutiva seja proposta. A seguir são apresentadas duas propostas de fechamento da equação, que resultam em dois modelos de equação de magnetização distintos.



No primeiro modelo, de Martsenyuk, Raikher e Shliomis (1974), é usada a aproximação de campo efetivo para o fechamento da equação. Neste modelo, considera-se que a função densidade de probabilidade efetiva  $\Psi_{i,e}(\hat{\mathbf{u}}_i)$  coincide com a função em equilíbrio  $\Psi_{i,L}(\hat{\mathbf{u}}_i)$ , dada pela equação (3.28), mas com um campo magnético efetivo  $\mathbf{H}_e$  diferente do campo imposto. Assim

$$\Psi_{i,e}(\hat{\mathbf{u}}_i) = \frac{\alpha_{i,e}}{4\pi \sinh(\alpha_{i,e})} \exp(\alpha_{i,e} \hat{\mathbf{H}}_e \cdot \hat{\mathbf{u}}_i) , \quad (3.34)$$

em que

$$\alpha_{i,e} = \frac{\mu_o m_i H_e}{kT} \quad e \quad \mathbf{H}_e = H_e \hat{\mathbf{H}}_e . \quad (3.35)$$

A orientação média da partícula  $i$  é calculada como:

$$\langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle = L(\alpha_{i,e}) \hat{\mathbf{H}}_{i,e} . \quad (3.36)$$

O campo efetivo  $\mathbf{H}_{i,e}$  possui direção e intensidade diferentes daquelas do campo imposto  $\mathbf{H}$ , devido ao desalinhamento da magnetização causado pela vorticidade do escoamento. Substituindo  $\Psi_{i,e}$  na equação (3.33) resulta:

$$\begin{aligned} \frac{d\langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle}{dt} = & \frac{1}{2} (\boldsymbol{\Omega} \times \langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle) - \frac{6}{\tau_{B,i}} \left[ 1 - \frac{\alpha_{i,e} \alpha_i (\hat{\mathbf{H}}_{i,e} \cdot \hat{\mathbf{H}})}{\alpha_{i,e}^2} \right] \langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle \\ & - \frac{\mu_o M_d}{L(\alpha_{i,e})} \left( \frac{d_{m,i}^3}{d_i^3} \right) \left[ \frac{1}{L(\alpha_{i,e})} - \frac{1}{\alpha_{i,e}} \right] \frac{\langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle \times (\langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle \times \mathbf{H})}{6\eta_o} . \end{aligned} \quad (3.37)$$

Em (3.37),  $\tau_{B,i} = 3\pi\eta_o d_i^3/kT$  é o tempo de relaxação browniano da partícula  $i$ . A equação (3.37) é o modelo de Martsenyuk, Raikher e Shliomis (1974), abreviado por MRSh no restante desta tese.

O segundo modelo, proposto por Shen e Doi (1990), considera o segundo momento  $\langle \hat{\mathbf{u}}_i \hat{\mathbf{u}}_i \rangle$  em qualquer tempo como sendo igual ao segundo momento em equilíbrio. Assim, é proposto um fechamento para a equação (3.33):

$$\langle \hat{u}_{i,p} \hat{u}_{i,q} \rangle = A(\alpha_i) \langle \hat{u}_{i,p} \rangle \langle \hat{u}_{i,q} \rangle + B(\alpha_i) \delta_{pq} . \quad (3.38)$$

Com  $A$  e  $B$  funções dadas pela condição em equilíbrio:

$$A(x) = \frac{1}{L(x)^2} \left( 1 - \frac{3L(x)}{x} \right) \quad e \quad B(x) = \frac{L(x)}{x} . \quad (3.39)$$

Substituindo essa aproximação do segundo momento na equação (3.33) resulta:

$$\begin{aligned} \frac{d\langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle}{dt} = & \frac{1}{2} (\boldsymbol{\Omega} \times \langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle) - \frac{6}{\tau_{B,i}} (\langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle - \langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle_L) \\ & + \frac{\mu_o M_d A(\alpha_i)}{6\eta_o} \left( \frac{d_m^3}{d_i^3} \right) [(\langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle \times \mathbf{H}) \times \langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle + (L(\alpha_i)^2 - \langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle \cdot \langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle) \mathbf{H}] , \end{aligned} \quad (3.40)$$

que é o modelo Shen e Doi (1990).

Cronologicamente, o primeiro modelo constitutivo de evolução de magnetização a ser desenvolvido, e até hoje o mais difundido devido à sua simplicidade, foi proposto por Shliomis (1972). Esse modelo, diferentemente dos dois apresentados, não utiliza a equação de Smoluchowski para obter a equação da magnetização. A hipótese feita é que a relaxação da orientação média da partícula  $i$  pode ser descrita por um modelo de Debye (SHLIOMIS, 1972) em um referencial que gira com a velocidade média da partícula  $\boldsymbol{\omega}_i$ :

$$\frac{d'\langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle}{dt} = -\frac{1}{\tau_i} (\langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle - \langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle_L) , \quad (3.41)$$

em que  $d'\langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle/dt$  é a taxa de variação da orientação média da partícula  $i$  com o tempo no referencial não inercial,  $\langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle_L = L(\alpha_i) \hat{\mathbf{H}}$  é a orientação média em equilíbrio e  $\tau_i$  é o tempo de relaxação rotacional do momento de dipolo da partícula  $i$ . No presente caso,  $\tau_i = \tau_{B,i}/6$ , já que considera-se que o momento magnético está fixo na estrutura cristalina da partícula. A derivada no referencial rotacional é dada por:

$$\frac{d'\langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle}{dt} = \frac{d\langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle}{dt} - \boldsymbol{\omega}_i \times \langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle . \quad (3.42)$$

Da substituição dessa relação e da expressão para a velocidade angular  $\boldsymbol{\omega}_i$ , dada por (I.20), na equação (3.42), obtém-se

$$\frac{d\langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle}{dt} = \frac{1}{2} (\boldsymbol{\Omega} \times \langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle) - \frac{6}{\tau_{B,i}} (\langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle - L(\alpha_i) \hat{\mathbf{H}}) - \frac{\mu_o M_d}{6\eta_o} \left( \frac{d_m^3}{d_i^3} \right) \langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle \times (\langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle \times \mathbf{H}) , \quad (3.43)$$

que é o modelo de Shliomis (1972), abreviado por Sh72 nesta tese. Esse modelo leva a uma equação algébrica para condições de baixas taxas de cisalhamento, sendo mais simples que os outros dois apresentados anteriormente. Porém, deve ser usado com cuidado quando altas taxas de cisalhamento estão presentes.

Outros modelos de equação para a magnetização sem interação dipolar podem ser encontrados na literatura, como os propostos por Felderhof (2000), por Muller e Liu (2001) e outro proposto por Shliomis (2001b). Mas neste trabalho são estudados apenas os apresen-

tados anteriormente, por serem mais usados e apresentarem melhores resultados.

### 3.2.2 Comparações

Aqui são feitas comparações entre os modelos de magnetização fora de equilíbrio apresentados. Considera-se o FF em um escoamento de Couette entre dois planos paralelos com um campo magnético transversal uniforme, como mostra o esquema da figura (2.3). Os modelos são comparados à equação de Smoluchowski, considerada como solução exata para a orientação média de uma partícula  $i$ . A equação de Smoluchowski foi resolvida numericamente usando métodos espectrais, com os detalhes no anexo (II). Porém a solução dessa equação é complicada e possui alto custo computacional comparado às soluções dadas pelos outros modelos. A ideia, então, é verificar se algum dos modelos apresentados é confiável e tem bons resultados para a orientação de uma partícula em diferentes condições de campo magnético aplicado e taxa de cisalhamento. Primeiramente, as equações são apresentadas em suas versões adimensionais.

A equação de Smoluchowski adimensional é dada por:

$$\frac{\partial \Psi_i}{\partial t} = \frac{3}{\tilde{d}_i^3} \mathcal{R}_i \cdot \left[ \mathcal{R}_i \Psi_i + \alpha_i \left( \hat{\mathbf{H}} \times \hat{\mathbf{u}}_i \right) \Psi_i \right] - \frac{1}{2} Pe \mathcal{R}_i \cdot \left( \tilde{\Omega} \Psi_i \right) . \quad (3.44)$$

Aqui,

$$\tilde{d}_i = \frac{d_i}{\langle d_m \rangle} \quad (3.45)$$

é o diâmetro hidrodinâmico da partícula  $i$  adimensionalizado pelo diâmetro médio da suspensão  $\langle d_m \rangle$ . O diâmetro médio das partículas do FF polidisperso foi escolhido como grandeza de referência para adimensionalizar as equações. Mais detalhes podem ser encontrados na seção (4.1), de geração da condição inicial de partículas. O número de Péclet,

$$Pe = \frac{3\pi\eta_o\dot{\gamma}_o\langle d_m \rangle^3}{kT} , \quad (3.46)$$

dá a intensidade relativa do cisalhamento comparada com a intensidade da energia térmica de agitação das partículas.  $Pe$  é a taxa de cisalhamento adimensional.

O modelo Sh72 é dado, em sua versão adimensional, por:

$$\frac{d\langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle}{d\tilde{t}} = \frac{1}{2} Pe \left( \tilde{\Omega} \times \langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle \right) - \frac{6}{\tilde{d}_i^3} \left( \langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle - L(\alpha_i) \hat{\mathbf{H}} \right) - \frac{3\alpha_i}{\tilde{d}_i^3} \langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle \times \left( \langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle \times \hat{\mathbf{H}} \right) . \quad (3.47)$$

O modelo Shen-Doi:

$$\begin{aligned} \frac{d\langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle}{dt} = & \frac{1}{2} Pe \left( \tilde{\boldsymbol{\Omega}} \times \langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle \right) - \frac{6}{\tilde{d}_i^3} \left( \langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle - L(\alpha_i) \hat{\mathbf{H}} \right) \\ & + \frac{3\alpha_i}{\tilde{d}_i^3} A(\alpha_i) \left[ \left( \langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle \times \hat{\mathbf{H}} \right) \times \langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle + \left( L(\alpha_i)^2 - \langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle \cdot \langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle \right) \hat{\mathbf{H}} \right] . \end{aligned} \quad (3.48)$$

O modelo MRSh:

$$\begin{aligned} \frac{d\langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle}{dt} = & \frac{1}{2} Pe \left( \tilde{\boldsymbol{\Omega}} \times \langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle \right) - \frac{6}{\tilde{d}_i^3} \left[ 1 - \frac{\alpha_i (\hat{\mathbf{H}} \cdot \hat{\mathbf{H}}_{i,e})}{\alpha_{i,e}} \right] \langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle \\ & - \frac{3\alpha_i}{\tilde{d}_i^3 L(\alpha_{i,e})} \left[ \frac{1}{L(\alpha_{i,e})} - \frac{1}{\alpha_{i,e}} \right] \langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle \times \left( \langle \hat{\mathbf{u}}_i \rangle \times \hat{\mathbf{H}} \right) . \end{aligned} \quad (3.49)$$

Para os resultados apresentados nos próximos parágrafos, as equações (3.47), (3.48) e (3.49) foram integradas numericamente usando um método de Runge-Kutta de quarta ordem com um passo de tempo adimensional de 0,001. Mais detalhes sobre a integração numérica da equação de Smoluchowski podem ser encontrados no anexo (II). Como é considerado o limite sem interação dipolar, a análise é feita a partir da dinâmica de uma partícula isolada. Assim, o subíndice  $i$  é ocultado.

Primeiramente, é investigado o efeito da camada de surfactante na evolução temporal da orientação de uma partícula. A orientação média dessa partícula é

$$\langle \hat{\mathbf{u}} \rangle = \langle \hat{u} \rangle_1 \hat{\mathbf{e}}_1 + \langle \hat{u} \rangle_2 \hat{\mathbf{e}}_2 + \langle \hat{u} \rangle_3 \hat{\mathbf{e}}_3 . \quad (3.50)$$

A figura (3.4) mostra o resultado usando a solução da equação de Smoluchowski para  $\alpha = 1$  e para  $\alpha = 5$ . O campo magnético é aplicado na direção  $x_2$ . Como o FF está em equilíbrio,  $\langle \hat{u} \rangle_1 = \langle \hat{u} \rangle_3 = 0$ . São mostradas as curvas de  $\langle \hat{u} \rangle_2$  para o caso sem surfactante,  $\tilde{\delta}_l = 0$ , e para  $\tilde{\delta}_l = 0, 2$  e  $\tilde{\delta}_l = 0, 4$ . Observa-se que, sem surfactante, a partícula orienta-se rapidamente na direção do campo magnético, em um intervalo de tempo comparável ao tempo de relaxação browniana. A camada de surfactante atrasa essa orientação, mas não diminui o valor final de convergência da orientação da partícula.

A figura (3.5) mostra uma comparação entre os modelos de magnetização para a evolução de  $\langle \hat{u} \rangle_2$  em função do tempo em equilíbrio e com  $\alpha = 5$  e  $\tilde{\delta}_l = 0, 2$ . A figura mostra que todos os quatro resultados convergem para o mesmo valor, porém o modelo Sh72 leva um tempo significativamente maior para alcançá-lo. Os modelos Shen Doi e MRSh mostram boa concordância com a equação de Smoluchowski, com o modelo MRSh sendo um pouco

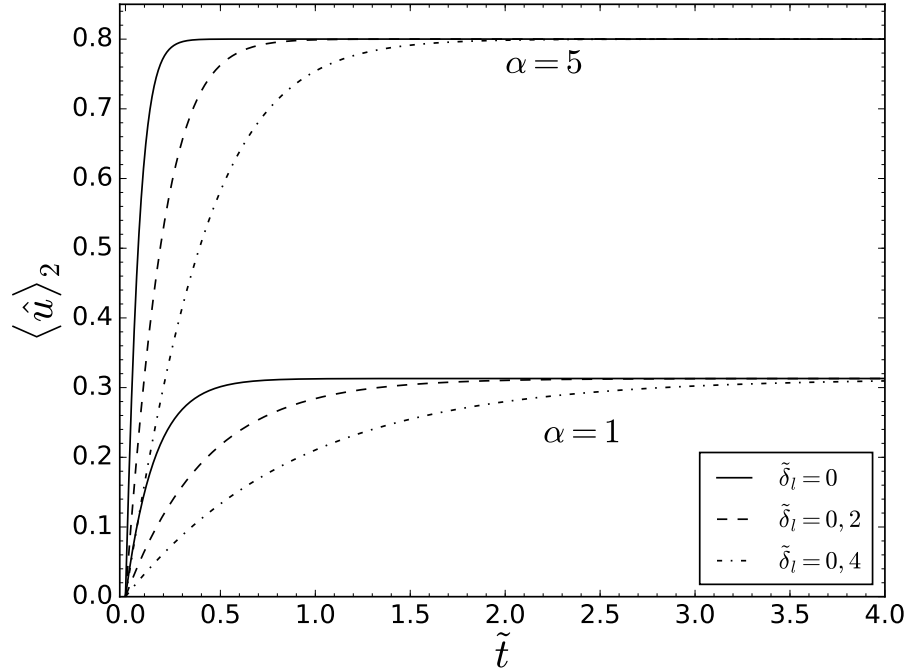


Figura 3.4: Componente na direção 2 da orientação média de uma partícula  $i$  em função do tempo para diferentes tamanhos de camada de surfactante e diferentes  $\alpha$  usando a equação de Smoluchowski. Neste caso,  $Pe = 0$ .

mais próximo.

Considerando agora o FF fora do equilíbrio, as figuras (3.6) e (3.7) mostram o comportamento de  $\langle \hat{u} \rangle_2$  em função do tempo para  $\tilde{\delta}_l = 0$  e  $\tilde{\delta}_l = 0, 2$ , respectivamente. O cisalhamento é  $Pe = 5$  em ambos os casos. Nota-se uma diminuição no valor final desta componente comparado ao caso em equilíbrio. A diminuição é mais acentuada para a partícula com maior  $\tilde{\delta}_l$ . Isso mostra que o escoamento começa a girar a partícula e a desalinhar seu momento magnético da direção do campo aplicado. Esse efeito é ainda mais intenso para a partícula com um diâmetro hidrodinâmico maior: o impacto do cisalhamento é sentido de maneira mais marcante nesse caso. Uma comparação entre os modelos mostra que Sh72 não prevê bem a resposta no tempo, e além disso prevê uma magnetização final um pouco menor para  $Pe = 5$ . Essa demora na convergência do modelo Sh72 pode ser importante quando estão sendo estudados problemas com rápidas respostas no tempo, como no caso dos campos oscilatórios de altas frequências usados na magnetohipertermia.

Com vorticidade presente, a componente  $\langle \hat{u} \rangle_1$  deixa de ser nula. O seu valor em função do tempo é mostrado nas figuras (3.8) e (3.9), para  $\tilde{\delta} = 0$  e  $\tilde{\delta} = 0, 2$ , respectivamente. Comparando as duas figuras, constata-se que a partícula com maior diâmetro hidrodinâmico foi girada pelo escoamento de maneira mais intensa. Percebe-se, novamente, que os modelos

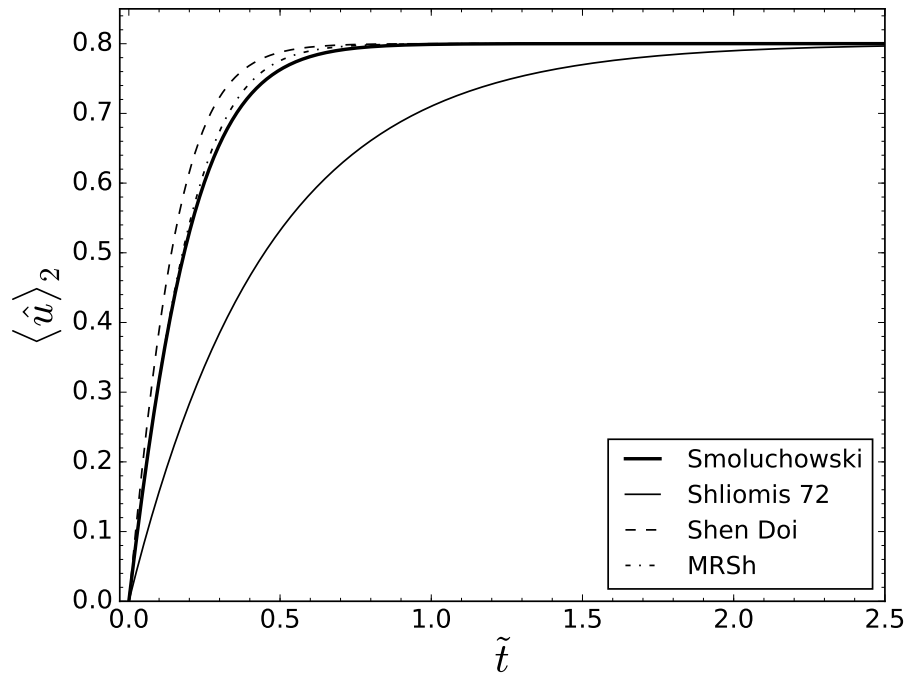


Figura 3.5: Componente na direção 2 da orientação média de uma partícula  $i$  em função do tempo para  $\alpha = 5$  e  $Pe = 0$ , com  $\tilde{\delta}_l = 0, 2$ .

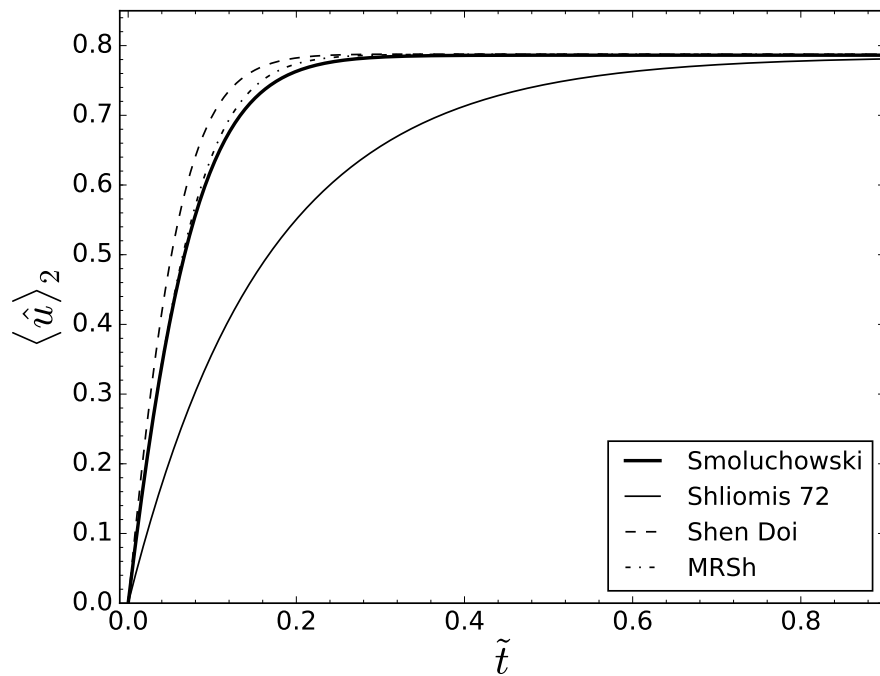


Figura 3.6: Componente na direção 2 da orientação média de uma partícula  $i$  em função do tempo para  $\alpha = 5$  e  $Pe = 5$ , com  $\tilde{\delta}_l = 0$ .

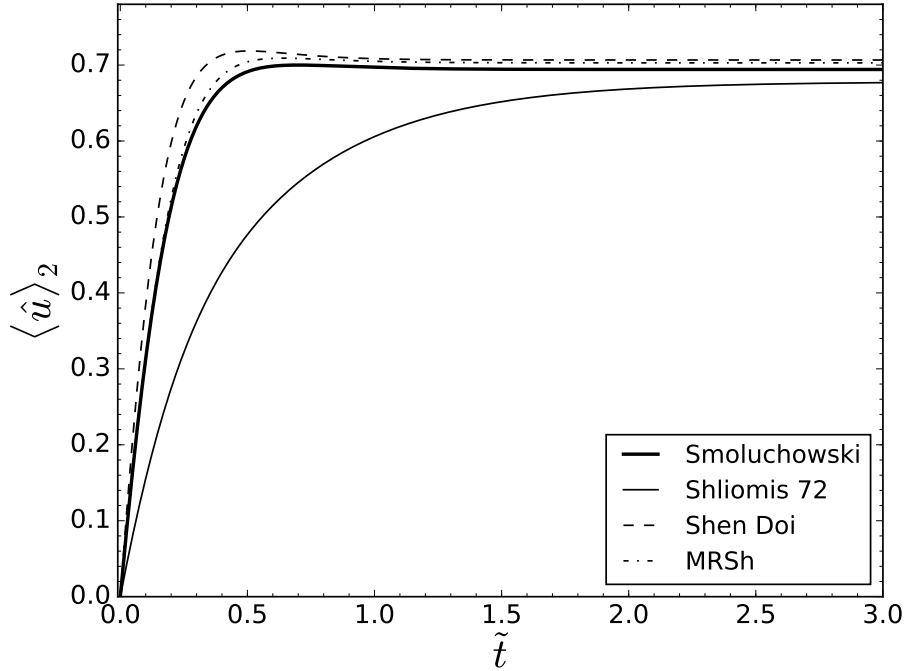


Figura 3.7: Componente na direção 2 da orientação média de uma partícula  $i$  em função do tempo para  $\alpha = 5$  e  $Pe = 5$ , com  $\tilde{\delta}_t = 0, 2$ .

MRSh e Shen Doi acompanham bem a solução da equação de Smoluchowski. Com a componente  $\langle \hat{u} \rangle_1$  é possível determinar a viscosidade rotacional do FF.

As componentes não convergem monotonicamente para altas taxas de cisalhamento, como mostram as figuras (3.10) e (3.11), para  $Pe = 15$ . Quando o campo e o cisalhamento são ligados, em  $\tilde{t} = 0$ , o momento de dipolo responde ao campo magnético, e o valor de  $\langle \hat{u} \rangle_2$  aumenta rapidamente. Quando o efeito da vorticidade é sentido, esse valor cai e oscila um pouco até estabilizar em um valor permanente. O valor de  $\langle \hat{u} \rangle_1$  também oscila, mas um pouco menos, em torno do valor final. Soto-Aquino e Rinaldi (2011) também observaram essas oscilações em condições similares.

Por fim, os comportamentos dos valores permanentes de  $\langle \hat{u} \rangle_2$  e  $\langle \hat{u} \rangle_1$  em função de  $Pe$  são mostrados nas figuras (3.12) e (3.13), respectivamente. Com  $Pe = 0$ , a partícula está orientada na direção do campo magnético e  $\langle \hat{u} \rangle_1 = 0$ . A vorticidade tenta girar a partícula e com isso  $\langle \hat{u} \rangle_2$  diminui a medida em que  $Pe$  aumenta. A partícula se orienta então entre os eixos 1 e 2, e a componente  $\langle \hat{u} \rangle_1$  atinge seu máximo. Com  $Pe$  aumentando ainda mais, o campo magnético não consegue mais segurar a partícula e esta começa a girar com a vorticidade, não apresentando, com  $Pe$  tendendo a infinito, mais uma direção preferencial de orientação.

Concluindo, nesta subseção foi mostrado o efeito da camada de surfactante, do campo

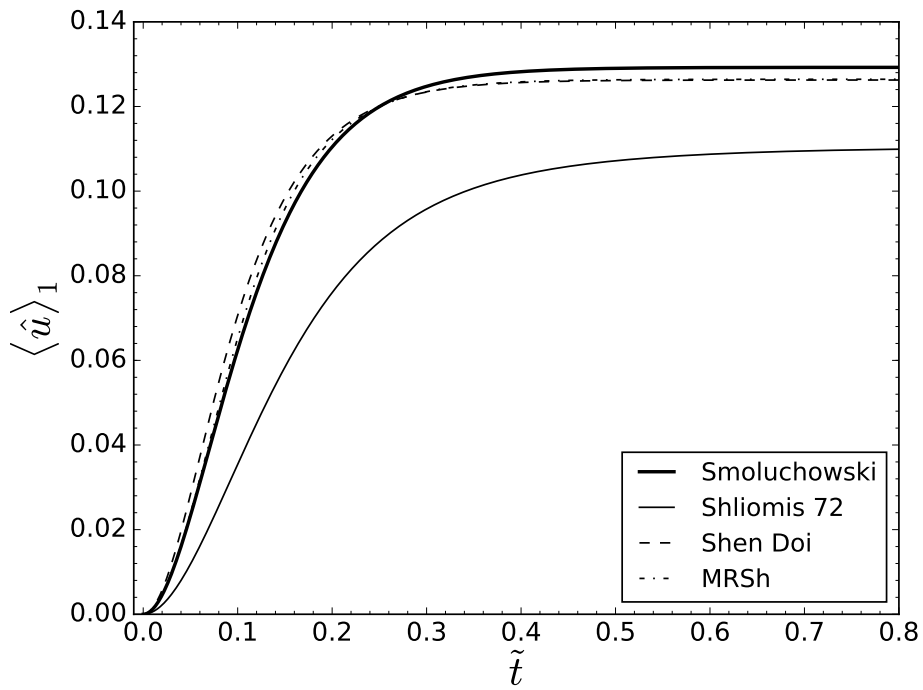


Figura 3.8: Componente na direção 1 da orientação média de uma partícula  $i$  em função do tempo para  $\alpha = 5$  e  $Pe = 5$ , com  $\tilde{\delta}_l = 0$ .

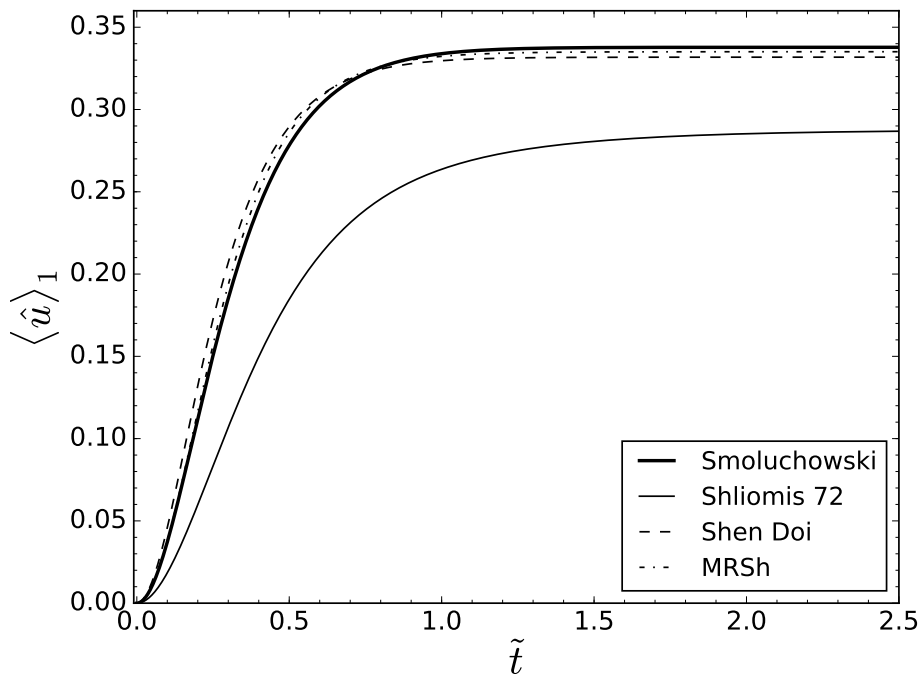


Figura 3.9: Componente na direção 1 da orientação média de uma partícula  $i$  em função do tempo para  $\alpha = 5$  e  $Pe = 5$ , com  $\tilde{\delta}_l = 0, 2$ .



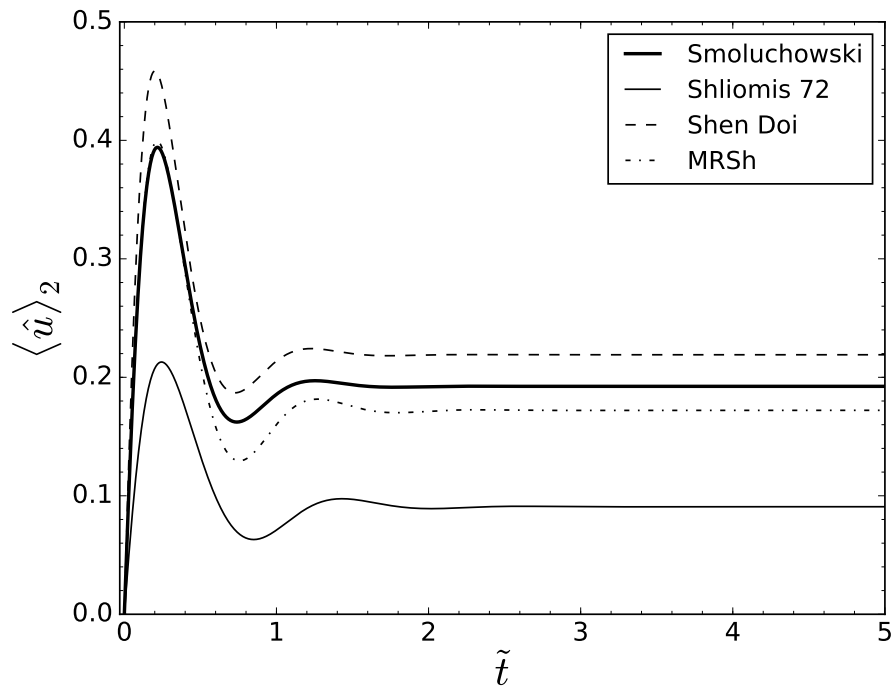


Figura 3.10: Componente na direção 2 da orientação média de uma partícula  $i$  em função do tempo para  $\alpha = 5$  e  $Pe = 15$ , com  $\tilde{\delta}_l = 0, 2$ .

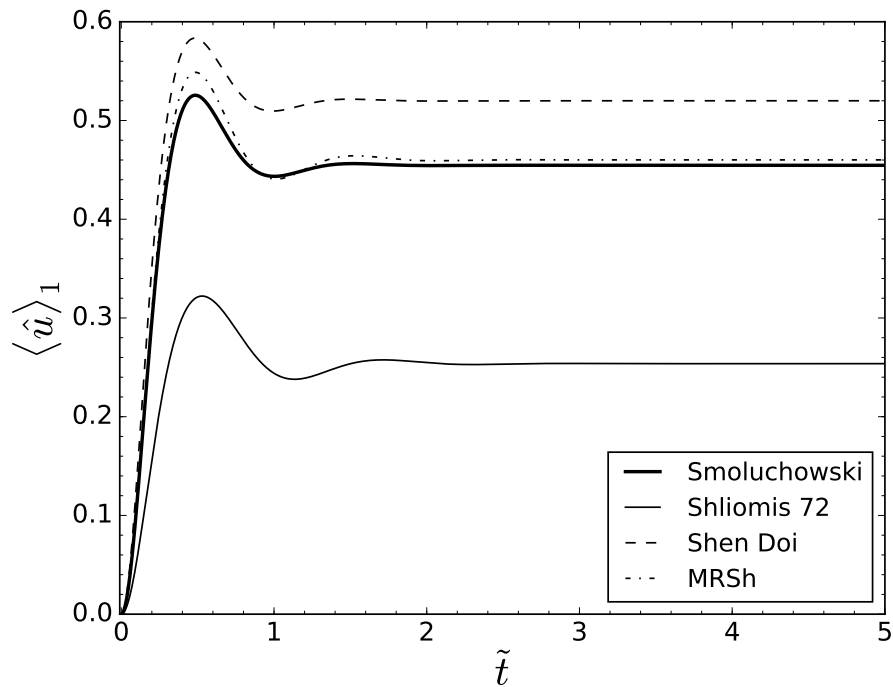


Figura 3.11: Componente na direção 1 da orientação média de uma partícula  $i$  em função do tempo para  $\alpha = 5$  e  $Pe = 15$ , com  $\tilde{\delta}_l = 0, 2$ .

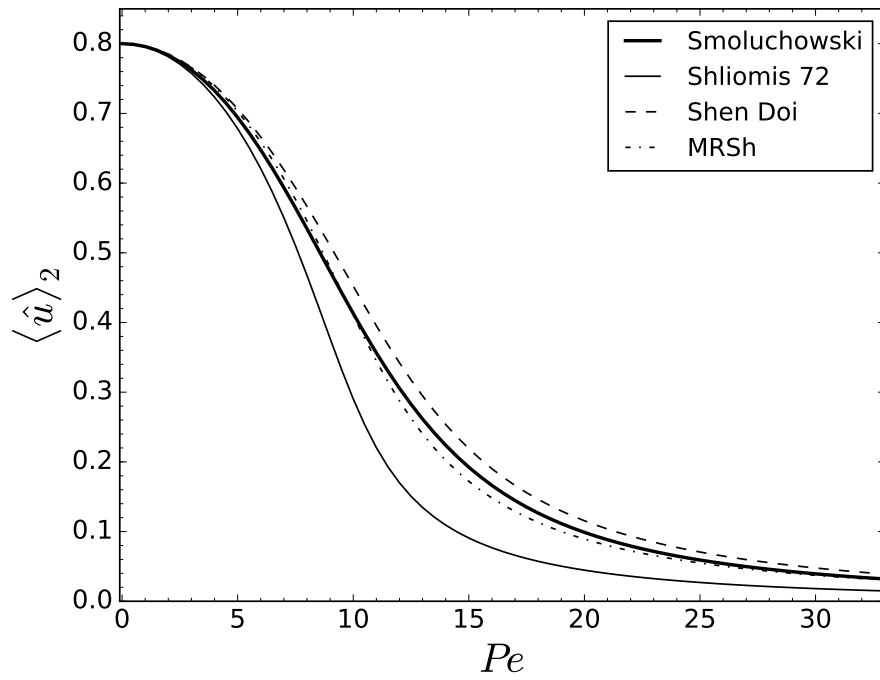


Figura 3.12: Componente 2 da orientação média da partícula em função de  $Pe$  para  $\alpha = 5$  e  $\tilde{\delta}_l = 0,2$ .

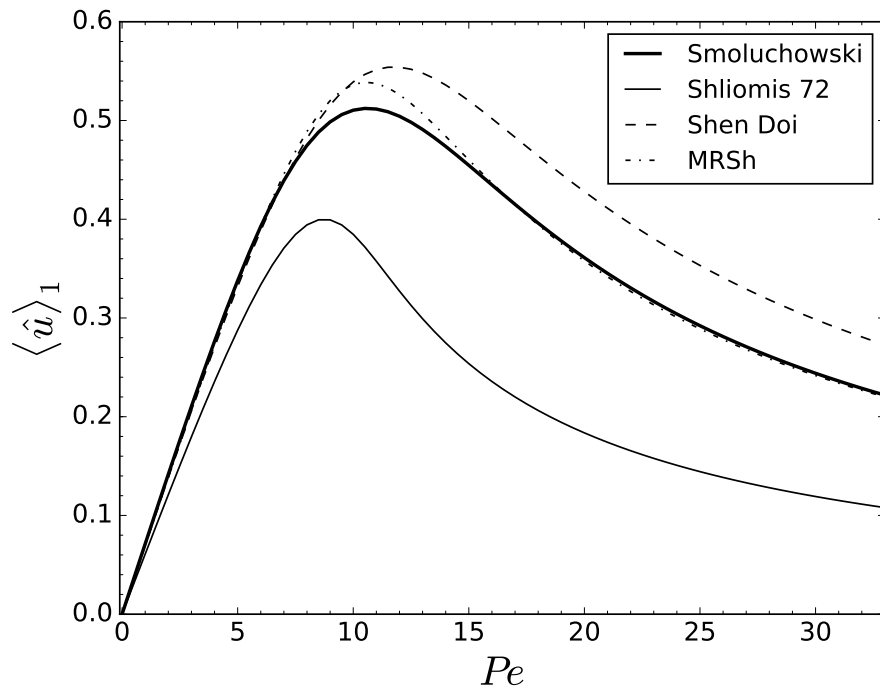


Figura 3.13: Componente 1 da orientação média da partícula em função de  $Pe$  para  $\alpha = 5$  e  $\tilde{\delta}_l = 0,2$ .

magnético e da taxa de cisalhamento na orientação de uma partícula em um escoamento de Couette. Em adição foi mostrado que os modelos Shen Doi e MRSh concordam bem com a equação de Smoluchowski, e que o modelo Sh72 tem que ser usado com cautela. O modelo MRSh é usado no capítulo 6 para validar as simulações. Esse modelo foi escolhido porque sua solução numérica tem custo computacional bem menor que a solução numérica da equação de Smoluchowski e porque apresentou bons resultados em todos os casos analisados nesta subseção.

### 3.2.3 Com Interação Dipolar

Com interação dipolar presente, o estudo da dinâmica de um FF por meio de modelos analíticos se torna mais complicada por causa da formação e quebra de estruturas. As interações dipolares tentam formar agregados e o cisalhamento tenta girar e quebrar esses agregados. São poucos os modelos existentes, como o de campo efetivo dinâmico (ILG; HESS, 2003; ILG; KRÖGER; HESS, 2005a; ILG; KRÖGER; HESS, 2005b; ILG; COQUELLE; HESS, 2006) e o de cadeias rígidas (ZUBAREV; ISKAKOVA, 2000). Esses modelos são válidos para valores restritos de  $\lambda$  e precisam de parâmetros de ajuste. Assim, ainda não há modelos válidos em diferentes faixas de  $\lambda$  e essa continua sendo uma área de intensa pesquisa (MAHLE; ILG; LIU, 2008; ILG; ODENBACH, 2009; SREEKUMARI; ILG, 2015).

Com isto, o efeito das interações dipolares no comportamento de um FF fora do equilíbrio será investigado, no capítulo (6), por meio de simulações diretas de partículas, juntamente com um estudo aprofundado da viscosidade e outras propriedades reológicas do FF. Antes de discutir esses resultados, porém, são apresentados os detalhes das simulações, no capítulo (4), e estudos preliminares em equilíbrio, no capítulo (5).

# Capítulo 4

## IMPLEMENTAÇÃO NUMÉRICA

Para estudar o comportamento de um ferrofluido, é feita, neste trabalho, a simulação numérica de  $N$  partículas magnéticas em um domínio computacional periódico. São usadas duas metodologias: Monte Carlo e Dinâmica Browniana. Da evolução das posições e orientações das partículas, obtém-se médias que caracterizam o ferrofluido como um todo.

Neste capítulo são apresentados os detalhes da implementação numérica e da validação dos métodos de Monte Carlo e Dinâmica Browniana. Antes, é discutido de que maneira é gerada a condição inicial das simulações.

### 4.1 GERAÇÃO DA CONDIÇÃO INICIAL

As simulações, tanto de Monte Carlo quanto de Dinâmica Browniana, são realizadas por meio da evolução da configuração de  $N$  partículas esféricas magnéticas em um domínio cúbico de lado  $L$ . Para evitar efeitos de parede e para que as partículas simuladas representem um pequeno volume de um ferrofluido, o domínio é periódico em todas as direções. Uma condição inicial é necessária para o início da evolução. São definidas três propriedades: os diâmetros magnético e hidrodinâmico de cada partícula; as posições das partículas de maneira que não haja sobreposição; e as orientações dos momentos de dipolo, que são aleatórias no início da simulação, resultando em uma magnetização aproximadamente nula.

#### 4.1.1 Atribuição dos Diâmetros Magnéticos

O primeiro passo é atribuir o diâmetro magnético de cada partícula. Os parâmetros de entrada são o número  $N$  de partículas, a fração volumétrica  $\phi_m$  de material magnético,

a espessura da camada de surfactante  $\delta_l$  e a função densidade de probabilidade  $f(d_m)$  da distribuição teórica original, a partir da qual será gerada a distribuição de diâmetros magnéticos das partículas. A figura (2.1) mostra o esquema de uma partícula  $i$ . O diâmetro médio da distribuição teórica original,  $\langle d_m \rangle$ , que corresponde ao primeiro momento da distribuição, é dado por:

$$\langle d_m \rangle = \int_0^{\infty} x f(x) dx . \quad (4.1)$$

Aqui,  $\langle d_m \rangle$  representa a expectância da variável  $d_m$  e  $f(d_m)$  é a função densidade de probabilidade do diâmetro magnético. Os outros momentos da distribuição teórica são dados por:

$$\langle d_m^k \rangle = \int_0^{\infty} x^k f(x) dx . \quad (4.2)$$

Utilizando a própria média para adimensionalizar as grandezas de comprimento, resulta:

$$\langle \tilde{d}_m \rangle = \frac{\langle d_m \rangle}{\langle d_m \rangle} = \int_0^{\infty} \tilde{x} \tilde{f}(\tilde{x}) d\tilde{x} = 1 . \quad (4.3)$$

Assim, a média adimensional da distribuição teórica é sempre 1. Para definir a função de densidade é necessário especificar, além da média, o desvio padrão  $s$ . O desvio padrão quantifica o grau de polidispersidade do FF e, já em sua versão adimensional, é definido como:

$$\tilde{s}^2 = \frac{s^2}{\langle d_m \rangle^2} = \langle (\tilde{d}_m - 1)^2 \rangle = \int_0^{\infty} (\tilde{x} - 1)^2 \tilde{f}(\tilde{x}) d\tilde{x} . \quad (4.4)$$

As partículas de um ferrofluido típico possuem uma distribuição de diâmetros que aproxima a distribuição log-normal. Esta distribuição é utilizada neste trabalho para gerar os diâmetros magnéticos. A função densidade de probabilidade de uma variável  $x$  que tem distribuição log-normal é

$$f(x) = \frac{1}{x \kappa_2 \sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{(\ln x - \kappa_1)^2}{2\kappa_2^2} \right] , \quad (4.5)$$

em que  $\kappa_1$  e  $\kappa_2$  são parâmetros que estão relacionados à média  $\langle x \rangle$  e ao desvio padrão  $s$  por

$$\kappa_1 = \ln \left( \frac{\langle x \rangle^2}{\sqrt{s^2 + \langle x \rangle^2}} \right) \quad (4.6)$$

e

$$\kappa_2 = \ln \left( 1 + \frac{s^2}{\langle x \rangle^2} \right) . \quad (4.7)$$

A moda  $\bar{x}$ , que é o valor de  $x$  para o qual a função  $f(x)$  é máxima, é dada por  $\bar{x} = e^{(\kappa_1 - \kappa_2^2)}$ ,

enquanto os outros momentos são calculados como

$$\langle x^n \rangle = e^{(n\kappa_1 + \frac{1}{2}n^2\kappa_2^2)} . \quad (4.8)$$

Para gerar os diâmetros magnéticos usando uma distribuição log-normal, foi utilizada a metodologia proposta por Castro et al. (2005):

1. para um dado desvio padrão (enfatizando que a média é sempre 1), é calculada a maior frequência da distribuição, que corresponde à frequência da moda  $f(\bar{x})$ ;
2. um número aleatório  $x_1$  é gerado entre 0 e 5 e é calculada a função densidade de probabilidade para esse valor  $f(x_1)$ ;
3. um número aleatório entre 0 e 1 é gerado;
4. se  $(f(x_1)/f(\bar{x})) \geq x_1$ , o diâmetro proposto  $x_1$  é aceito; se  $(f(x_1)/f(\bar{x})) < x_1$  um novo  $x_1$  é gerado e o processo se repete até que seja atribuído um diâmetro magnético a todas as partículas da simulação.

Depois de associar um diâmetro magnético adimensional  $\tilde{d}_{m,i}$  a cada partícula  $i$ , é definido o tamanho adimensional do domínio de simulação  $\tilde{L} = L/\langle d_m \rangle$ . A fração volumétrica de material magnético é dada por:

$$\phi_m = \frac{\pi}{6V} \sum_{i=1}^N d_{m,i}^3 = \frac{\pi}{6\tilde{L}^3} \sum_{i=1}^N \tilde{d}_{m,i}^3 . \quad (4.9)$$

Os momentos definidos pelos diâmetros discretos das partículas  $\tilde{d}_{m,i}$  são representados por:

$$\langle \tilde{d}_m^k \rangle_g = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \tilde{d}_{m,i}^k . \quad (4.10)$$

Aqui  $\tilde{d}_{m,i} = d_{m,i}/\langle d_m \rangle$  é o diâmetro magnético adimensional da partícula  $i$ . Os momentos da distribuição discreta de diâmetros magnéticos são definidos dessa forma, com o subíndice  $g$ , de gerada, para diferenciá-los dos momentos  $\langle d_m^k \rangle$  da distribuição original contínua. Assim, a fração volumétrica de material magnético pode ser reescrita como:

$$\phi_m = \frac{N\pi \langle \tilde{d}_m^3 \rangle_g}{6\tilde{L}^3} , \quad (4.11)$$

e, com isso, calcula-se o tamanho do domínio cúbico de simulação:

$$\tilde{L} = \left( \frac{N\pi \langle \tilde{d}_m^3 \rangle_g}{6\phi_m} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (4.12)$$

Determinados os diâmetros magnéticos de todas as partículas e calculado o tamanho  $\tilde{L}$  do domínio de simulação, o próximo passo é calcular o diâmetro hidrodinâmico  $\tilde{d}_i = \tilde{d}_{m,i} + 2\tilde{\delta}_l$  de cada partícula  $i$ . A fração volumétrica hidrodinâmica  $\phi$  é então determinada:

$$\phi = \frac{\pi}{6\tilde{L}^3} \sum_{i=1}^N \tilde{d}_i^3 = \frac{N\pi \langle \tilde{d}^3 \rangle_g}{6\tilde{L}^3}. \quad (4.13)$$

Neste trabalho é investigado o comportamento de FFs com diâmetros dados por uma distribuição log-normal e também FFs monodispersos, em que todos os diâmetros magnéticos são unitários, i.e.,  $\tilde{d}_{m,i} = 1$ , para  $i = 1, 2, \dots, N$ . Um dos objetivos é tentar entender o efeito da polidispersidade no comportamento macroscópico do FF. E para isso é interessante investigar o comportamento de um FF monodisperso, que representa um FF com desvio padrão zero na distribuição de diâmetros.

Vale a pena mencionar que diversos autores utilizam a distribuição gama para gerar os diâmetros das partículas (IVANOV et al., 2007). A distribuição gama é dada por (RILEY; HOBSON; BENCE, 2006; IVANOV et al., 2007):

$$f(x) = \frac{x^{\kappa_2} \exp(-x/\kappa_1)}{\kappa_1^{\kappa_2+1} \Gamma(\kappa_2 + 1)}, \quad (4.14)$$

em que  $\kappa_1$  e  $\kappa_2$  são parâmetros da distribuição e

$$\Gamma(y) = \int_0^{\infty} x^{y-1} \exp(-x) dx \quad (4.15)$$

é a função gama. Os momentos são dados por:

$$\langle x^n \rangle = \kappa_1^n \prod_{k=1}^n (\kappa_2 + k). \quad (4.16)$$

A moda é  $\kappa_1 \kappa_2$ . Os parâmetros  $\kappa_1$  e  $\kappa_2$  estão relacionados à média e ao desvio padrão pelas relações:

$$\kappa_1 = \frac{s^2}{\langle d_m \rangle} \quad \text{e} \quad \kappa_2 = \frac{\langle d_m \rangle^2}{s^2} - 1. \quad (4.17)$$

Ademais, em alguns trabalhos numéricos, a espessura da camada de surfactante é espe-

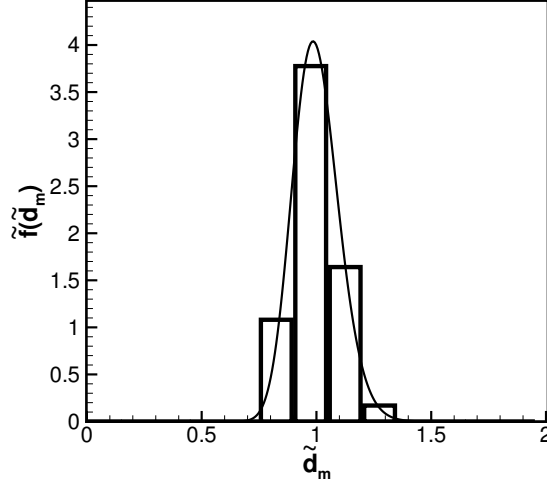


Figura 4.1: Distribuição 1. Parâmetros:  $N = 512$ ,  $\phi_m = 0,03$  e  $\tilde{s} = 0,1$ .

cificada como sendo proporcional ao diâmetro magnético da partícula (KRUSE; SPANOUDAKI; PELSTER, 2003). Não é feito nesta tese, mas talvez seja interessante investigar se há diferenças significativas entre FFs gerados por duas distribuições diferentes e com camada de surfactante de tamanho fixo ou proporcional.

#### 4.1.2 Exemplos de Distribuições de Diâmetros Magnéticos

Três distribuições que serão utilizadas nas simulações são apresentadas nesta seção como exemplos. As suspensões possuem  $N = 512$ ,  $\phi_m = 0,03$  e  $\tilde{\delta}_l = 0,2$ . A distribuição 1 tem desvio padrão  $\tilde{s} = 0,1$  e  $\phi = 0,082$ , enquanto para a distribuição 2  $\tilde{s} = 0,2$  e  $\phi = 0,078$ , e a distribuição 3 é caracterizada por  $\tilde{s} = 0,3$  e  $\phi = 0,072$ . Estas distribuições são mostradas nas figuras (4.1), (4.2) e (4.3), respectivamente. As comparações entre as distribuições originais e as geradas são dadas pela tabela (4.1). Nota-se que a diferença é pequena (o maior erro é de 6% no sexto momento da distribuição 1). Porém, essa diferença existe, assim como acontece nos ferrofluidos reais, que não obedecem exatamente a uma dada distribuição teórica. São mostrados os seis primeiros momentos porque o terceiro momento é importante no cálculo das interações das partículas com o campo magnético e o sexto momento é importante no cômputo das interações dipolares entre pares de partículas.

Para comparar as duas distribuições mais usadas na literatura para descrever a polidispersidade no diâmetro das partículas de um FF, a figura (4.4) mostra duas distribuições teóricas com média unitária e desvio padrão  $\tilde{s} = 0,3$ : uma é log-normal e a outra gama. Nota-se que as duas distribuições apresentam grande semelhança nessa faixa de parâmetros, que é a utilizada nesta tese.



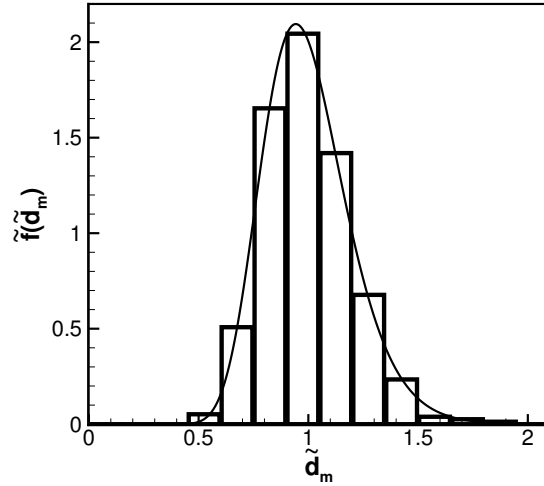


Figura 4.2: Distribuição 2. Parâmetros:  $N = 512$ ,  $\phi_m = 0,03$  e  $\tilde{s} = 0,2$ .

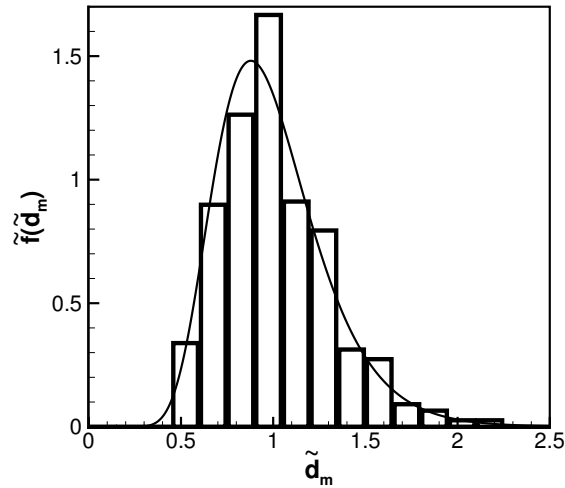


Figura 4.3: Distribuição 3. Parâmetros:  $N = 512$ ,  $\phi_m = 0,03$  e  $\tilde{s} = 0,3$ .

Tabela 4.1: Comparação entre os momentos dos diâmetros magnéticos das distribuições teóricas originais  $\langle d_m^k \rangle$  e os momentos gerados  $\langle d_m^k \rangle_g$ . Detalhes sobre as distribuições estão no texto.

<b>k</b>	<b>Distribuição</b>					
	<b>1</b>		<b>2</b>		<b>3</b>	
	$\langle d_m^k \rangle$	$\langle d_m^k \rangle_g$	$\langle d_m^k \rangle$	$\langle d_m^k \rangle_g$	$\langle d_m^k \rangle$	$\langle d_m^k \rangle_g$
<b>1</b>	1,000	0,992	1,000	0,997	1,000	1,013
<b>2</b>	1,010	0,994	1,040	1,034	1,090	1,113
<b>3</b>	1,030	1,004	1,125	1,115	1,295	1,327
<b>4</b>	1,062	1,024	1,265	1,251	1,677	1,712
<b>5</b>	1,105	1,055	1,480	1,463	2,367	2,384
<b>6</b>	1,161	1,094	1,801	1,783	3,642	3,559

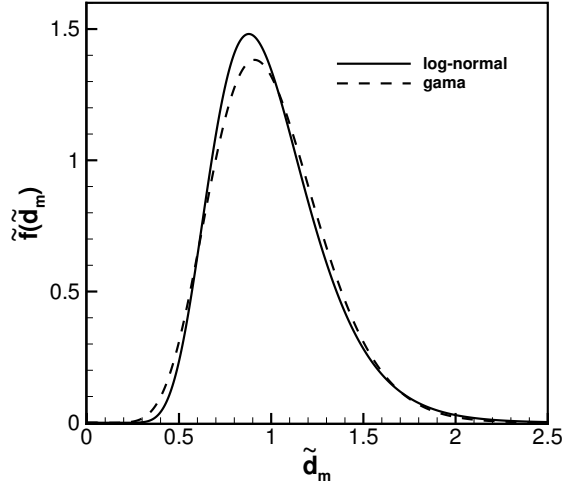


Figura 4.4: Comparação entre as distribuições teóricas log-normal (linha cheia) e gama (linha tracejada) com média unitária e desvio-padrão  $\tilde{s} = 0,3$ .

### 4.1.3 Posição Inicial das Partículas

Determinado o diâmetro magnético e hidrodinâmico das  $N$  partículas da simulação, o próximo passo é dar a posição inicial das partículas. Cada partícula  $i$  está na posição  $\tilde{\mathbf{r}}_i$ , com relação à origem do domínio de simulação. A figura (4.5) mostra um esquema, em duas dimensões, de duas partículas  $i$  e  $j$ . O vetor  $\tilde{\mathbf{r}}_{ij} = \tilde{\mathbf{r}}_i - \tilde{\mathbf{r}}_j$  conecta as duas partículas. A menor distância possível entre as partículas durante a simulação é  $(\tilde{d}_{m,i} + \tilde{d}_{m,j})/2$ . Mas para gerar as posições iniciais, optou-se por designar como distância mínima possível  $(\tilde{d}_i + \tilde{d}_j)/2$ . Isso significa que na condição inicial, no começo da simulação, não há contato entre as camadas de surfactante de partículas distintas. Como as frações volumétricas hidrodinâmicas  $\phi$  utilizadas nas simulações são sempre menores que 0,2, não há grande dificuldade para gerar as posições iniciais das partículas. Assim, o procedimento utilizado foi:

1. Três números aleatórios entre 0 e  $\tilde{L}$  são gerados. Esses números representam a posição da partícula 1;
2. Em seguida, mais três números aleatórios entre 0 e  $\tilde{L}$  são gerados. Esses números correspondem à posição da partícula 2. Se a distância entre as partículas 1 e 2 é menor que  $(\tilde{d}_1 + \tilde{d}_2)/2$ , então três novos números aleatórios são gerados para dar a posição da partícula 2. Esse processo é repetido até que a distância entre as partículas 1 e 2 seja maior que  $(\tilde{d}_1 + \tilde{d}_2)/2$ ;
3. Para a partícula  $i > 2$ , são gerados três números aleatórios que definirão sua posição.

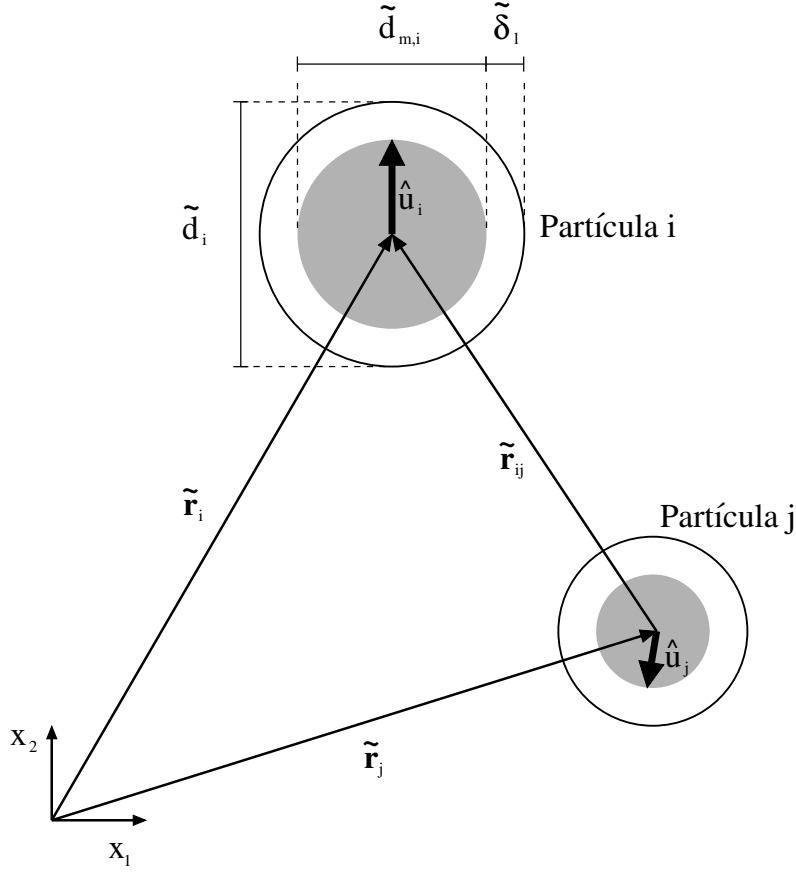


Figura 4.5: Esquema de duas partículas  $i$  e  $j$ . A partícula  $i$  possui diâmetro hidrodinâmico  $\tilde{d}_i = \tilde{d}_{m,i} + 2\tilde{\delta}_l$ , em que  $\tilde{d}_{m,i}$  é o diâmetro da parte magnética e  $\tilde{\delta}_l$  é o tamanho da camada de surfactante. O vetor  $\tilde{\mathbf{r}}_{ij} = \tilde{\mathbf{r}}_i - \tilde{\mathbf{r}}_j$  conecta duas partículas  $i$  e  $j$ . A distância mínima possível entre as partículas nas simulações é  $(\tilde{d}_{m,i} + \tilde{d}_{m,j})/2$ . A orientação da partícula  $i$  é dada pelo vetor  $\hat{\mathbf{u}}_i$  e a orientação da partícula  $j$  é dada pelo vetor  $\hat{\mathbf{u}}_j$ .

Se a distância entre a partícula  $i$  e alguma partícula já posicionada  $j$ , em que  $j = 1, 2, \dots, i-1$ , for menor que  $(\tilde{d}_i + \tilde{d}_j)/2$ , então o processo se repete até que a distância entre  $i$  e todas as partículas  $j$  já posicionadas seja maior que  $(\tilde{d}_i + \tilde{d}_j)/2$ ;

4. O processo é realizado até  $i = N$ , resultando no posicionamento de todas as partículas dentro do domínio de simulação.

#### 4.1.4 Orientação Inicial das Partículas

Como último passo na geração da condição inicial, é necessário atribuir uma orientação para os momentos de dipolo das  $N$  partículas. O esquema da figura (4.5) mostra as orientações  $\hat{\mathbf{u}}_i$  e  $\hat{\mathbf{u}}_j$  de duas partículas  $i$  e  $j$ . A princípio, as partículas poderiam estar inicialmente orientadas todas na mesma direção, já que a condição inicial não influencia na

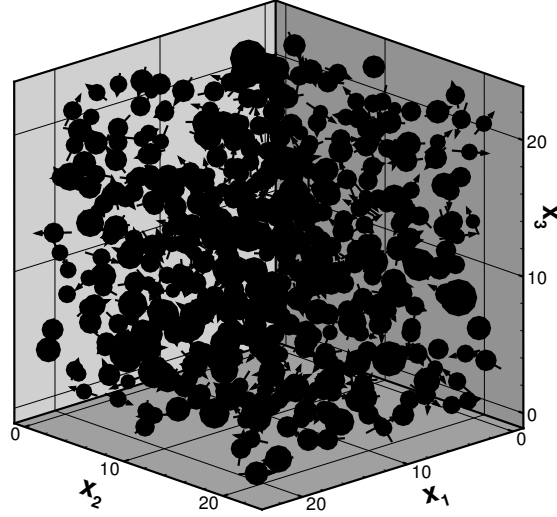


Figura 4.6: Esquema do domínio de simulação para a condição inicial de um FF com  $N = 512$ ,  $\phi_m = 0,03$ ,  $\tilde{\delta}_l = 0,2$  e  $\tilde{s} = 0,3$ . Os diâmetros representados são os hidrodinâmicos e os vetores de orientação não são unitários apenas por motivos de visualização.

configuração final das simulações. No entanto, é prática comum começar a simulação com os momentos de dipolo orientados aleatoriamente, resultando em uma magnetização inicial aproximadamente nula. Para isso, optou-se por uma metodologia apresentada por Allen e Tildesley (1987), baseada no método de aceitação-rejeição de von NEUMANN (1951). Para gerar o vetor orientação  $\hat{\mathbf{u}}_i$  da partícula  $i$ , esse método apresenta 5 passos:

1. São gerados 3 número aleatórios  $\xi_1$ ,  $\xi_2$  e  $\xi_3$  no intervalo  $(0, 1)$ ;
2. Define-se  $\varepsilon_i = 1 - 2\xi_i$ , para  $i = 1, 2, 3$ ;
3. É calculada a soma  $\varepsilon^2 = \varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2 + \varepsilon_3^2$ ;
4. Se  $\varepsilon^2 < 1$ , então o vetor resultante é dado por  $\hat{\mathbf{u}}_i = (\varepsilon_1/\varepsilon)\hat{\mathbf{e}}_1 + (\varepsilon_2/\varepsilon)\hat{\mathbf{e}}_2 + (\varepsilon_3/\varepsilon)\hat{\mathbf{e}}_3$ ;
5. Se  $\varepsilon^2 > 1$  o vetor é rejeitado e volta-se ao passo 1.

Esse processo é repetido  $N$  vezes para que sejam criados os vetores correspondentes à cada partícula.

Com isso é gerada a condição inicial para as simulações de Monte Carlo e Dinâmica Browniana. Essa configuração inicial é feita em uma rotina separada da rotina principal de simulação da suspensão. Como exemplo, as figuras (4.6) e (4.7) mostram o domínio de simulação para uma condição inicial específica.

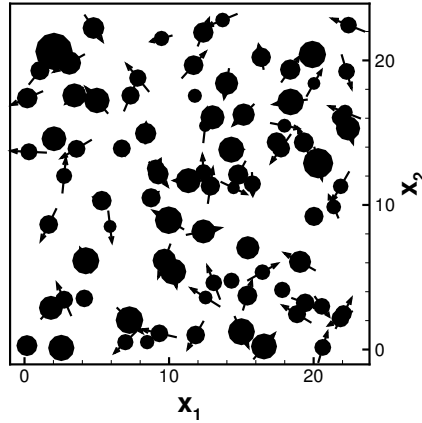


Figura 4.7: Visão lateral da suspensão mostrada na figura (4.6). A seção mostrada corresponde a  $8 \leq \tilde{z} \leq 12$ .

## 4.2 MONTE CARLO

O método de Monte Carlo, apresentado em 1949 (METROPOLIS; ULAM, 1949), consiste em utilizar números aleatórios para resolver um problema matemático, como por exemplo calcular integrais em várias dimensões. Em vez de integrar em todos os pontos ou configurações do domínio, a integral é realizada apenas em pontos aleatoriamente escolhidos, com igual probabilidade. Um outro exemplo comum da aplicação do método de Monte Carlo é o cálculo de uma área ou volume (ALLEN; TILDESLEY, 1987).

Dentre os algoritmos denominados de Monte Carlo, um dos mais utilizados é o de Metropolis (METROPOLIS et al., 1953). Nesse caso, em vez de escolher uma configuração aleatoriamente e depois utilizar essa configuração no cálculo do resultado final, a configuração já é escolhida a priori com uma dada probabilidade. Uma configuração, no caso de partículas de um FF, é dada pelas posições das partículas e pelas orientações de seus momentos de dipolo. Para a evolução de uma configuração para a próxima, são utilizadas as energias consideradas no modelo e a razão do fator de Boltzmann entre as energias de duas configurações subsequentes. O algoritmo é descrito em detalhes nos próximos parágrafos.

Primeiramente calcula-se a energia total do sistema  $U_1$  em uma dada configuração 1. Uma partícula é então escolhida aleatoriamente. Determina-se, também aleatoriamente, se a partícula será transladada ou rotacionada. Se for transladada, então a possível nova posição da partícula  $i$  é calculada como:

$$r_{i,p}^{novo} = r_{i,p} + cx, \text{ para } p = 1, 2, 3. \quad (4.18)$$

Aqui  $c$  é uma constante determinada previamente e  $x$  é um número aleatório entre  $-1$  e  $1$ . Se for rotacionada, a possível nova orientação da partícula  $i$  é dada por:

$$\hat{\mathbf{u}}_i^{novo} = \hat{\mathbf{u}}_i + c(\hat{\mathbf{x}} \times \hat{\mathbf{u}}_i) , \quad (4.19)$$

onde  $\hat{\mathbf{x}}$  representa um vetor unitário aleatório. A nova energia  $U_2$ , da configuração 2, é então calculada. Se a nova energia for menor que a anterior, o movimento é aceito e o sistema evolui para essa nova configuração. A posição da partícula  $i$ , ou a orientação, passa a ser a nova. Se a energia potencial calculada depois do movimento ( $U_2$ ) aleatório é maior do que a anterior ao movimento ( $U_1$ ), então é feita uma comparação. Gera-se um número randômico ( $rd$ ) com probabilidade uniforme no intervalo  $[0, 1)$ . Se  $rd \leq \exp[(U_1 - U_2)/kT]$  então o movimento é aceito. Se  $rd > \exp[(U_1 - U_2)/kT]$ , então o movimento não é aceito e a partícula  $i$  retorna à sua posição/orientação anterior ao movimento. A configuração obtida, mesmo sendo igual à anterior no caso de movimento não admitido, é computada nos cálculos das propriedades médias, como a magnetização. Um passo da simulação corresponde a  $N$  propostas de movimentos. Geralmente, o valor da constante  $c$  é definido de maneira que a taxa de aceitação (razão entre quantidade de movimentos aceitos e a quantidade total de movimentos) esteja entre 30% e 50%. No caso das simulações neste trabalho, é necessário definir que o valor de  $c$  seja menor que a espessura da camada de surfactante, para que a partícula sinta a presença desta camada. Ao final de um movimento de orientação aceito, o vetor orientação é renormalizado, para garantir que seja sempre unitário dentro da precisão do computador.

A energia total do sistema em uma dada configuração, adimensionalizada pela energia térmica, é calculada como:

$$\tilde{U} = \frac{U}{kT} = \sum_{i=1}^N \tilde{U}_i^H + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left[ \tilde{U}_{ij}^d + \tilde{U}_{ij}^{rep} + \tilde{U}_{ij}^{vdW} \right] . \quad (4.20)$$

O primeiro termo do lado direito da equação (4.20) representa a contribuição da interação campo-partícula:

$$\tilde{U}_i^H = -\alpha \tilde{d}_{m,i}^3 (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{H}}) . \quad (4.21)$$

A contribuição das interações dipolares é:

$$\tilde{U}_{ij}^d = \frac{\lambda d_{m,i}^3 d_{m,j}^3}{\tilde{r}_{ij}^3} [\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j - 3(\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})(\hat{\mathbf{u}}_j \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})] . \quad (4.22)$$

A energia de repulsão estérica, causada pela sobreposição das camadas de surfactante, é

dada por:

$$\tilde{U}_{ij}^{rep} = \begin{cases} \frac{\pi \tilde{\xi}_l \tilde{D}_{ij}^2}{2} \left[ 2 - \frac{\tilde{l}}{\tilde{t}} - \frac{\tilde{l}+2}{\tilde{t}} \ln \left( \frac{1+\tilde{t}}{1+\tilde{l}} \right) \right] & \text{se } \tilde{s}_l \leq 2\tilde{\delta}_l; \\ 0 & \text{se } \tilde{s}_l > 2\tilde{\delta}_l. \end{cases} \quad (4.23)$$

Em que:

$$\begin{aligned} \tilde{s}_l &= \frac{s_l}{\langle d_m \rangle} = \tilde{r}_{ij} - \tilde{D}_{ij}; & \tilde{\delta}_l &= \frac{\delta_l}{\langle d_m \rangle}; & \tilde{D}_{ij} &= \frac{\tilde{d}_{m,i} + \tilde{d}_{m,j}}{2}; \\ \tilde{l} &= 2 \frac{\tilde{s}_l}{\tilde{D}_{ij}}; & \tilde{t} &= 2 \frac{\tilde{\delta}_l}{\tilde{D}_{ij}}; & \tilde{\xi}_l &= \xi_l \langle d_m \rangle^2. \end{aligned} \quad (4.24)$$

Por fim, a energia de van der Waals adimensional é:

$$\begin{aligned} \tilde{U}_{ij}^{vdW} &= -\frac{\tilde{A}_H}{6} \ln \left[ \frac{\tilde{r}_{ij}^2 - \left( \frac{\tilde{d}_{m,i} + \tilde{d}_{m,j}}{2} \right)^2}{\tilde{r}_{ij}^2 - \left( \frac{\tilde{d}_{m,i} - \tilde{d}_{m,j}}{2} \right)^2} \right] \\ &\quad - \frac{\tilde{A}_H}{12} \left[ \frac{\tilde{d}_{m,i} \tilde{d}_{m,j}}{\tilde{r}_{ij}^2 - \left( \frac{\tilde{d}_{m,i} + \tilde{d}_{m,j}}{2} \right)^2} + \frac{\tilde{d}_{m,i} \tilde{d}_{m,j}}{\tilde{r}_{ij}^2 - \left( \frac{\tilde{d}_{m,i} - \tilde{d}_{m,j}}{2} \right)^2} \right], \end{aligned} \quad (4.25)$$

em que  $\tilde{A}_H = \frac{A_H}{kT}$ .

## 4.2.1 Periodicidade do domínio e a questão do longo alcance

Um FF típico apresenta cerca de  $10^{23}$  partículas por metro cúbico. Em um experimento em que 1 ml de FF for usado, o número de partículas envolvidas é da ordem de  $10^{17}$ . Torna-se, portanto, impossível (no que diz respeito à tecnologia atual <sup>1</sup>) fazer a simulação computacional do sistema completo. Assim simula-se apenas um número limitado de partículas e a partir dessas as propriedades desejadas são calculadas. As partículas são colocadas em um domínio principal sem paredes (com condições de contorno periódicas). Uma partícula  $i$  interage com a partícula  $j$  ou com a imagem da partícula  $j$ , se esta estiver mais próxima, conforme ilustrado na figura (4.8). Esse método é denominado método da mínima imagem (ALLEN; TILDESLEY, 1987) e funciona bem quando as interações são de curto alcance, como a de van der Waals e a de repulsão da camada de surfactante.

Interações dipolares, no entanto, são de longo alcance, assim como interações de Coulomb e interações hidrodinâmicas. Isso significa que a integral da energia não converge

---

<sup>1</sup>Recentemente, Polyakov et al. (2013) simularam um FF com  $10^5$  partículas usando uma Unidade de Processamento Gráfico (GPU). Normalmente, porém, as simulações de partículas contêm entre 100 e 2000 partículas.

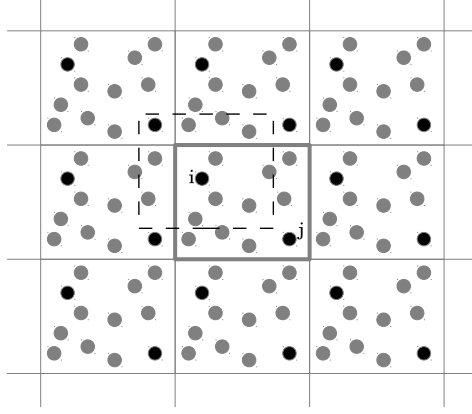


Figura 4.8: Esquema representativo do método da mínima imagem, mostrando o domínio principal e suas réplicas.

quando é definido um raio limite  $r_c$  além do qual as interações são desconsideradas (na mínima imagem  $r_c = L/2$ , em que  $L$  é o lado do domínio cúbico). A energia que não é somada  $U^{ns}$  nessa aproximação é dada por (NYMAND; LINSE, 2000):

$$U^{ns} \sim \int_{r_c}^{\infty} r^2 U(r) dr, \quad (4.26)$$

sendo  $r$  a distância. Essa integral diverge quando  $U(r)$  possui decaimento proporcional a  $r^{-p}$ , com  $p \leq 3$ . Assim, para ser de curto alcance a interação entre as partículas deve ter decaimento proporcional a, pelo menos,  $r^{-4}$ . Da equação (2.17), nota-se que o decaimento da energia de interação dipolar é proporcional a  $r^{-3}$  e portanto é de longo alcance.

Um método para resolver esse problema é replicar esse domínio e gerar mais cópias, além das vizinhas, extrapolando o método da mínima imagem. Assim, a energia dipolar total do sistema é dada por (WANG; HOLM, 2001):

$$U^d = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \frac{\mu_o m_i m_j}{4\pi} \left\{ \frac{\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j}{|\mathbf{r}_{ij} + L\mathbf{n}|^3} - 3 \frac{[\hat{\mathbf{u}}_i \cdot (\mathbf{r}_{ij} + L\mathbf{n})][\hat{\mathbf{u}}_j \cdot (\mathbf{r}_{ij} + L\mathbf{n})]}{|\mathbf{r}_{ij} + L\mathbf{n}|^5} \right\}. \quad (4.27)$$



Ou, na forma adimensional,

$$\tilde{U}^d = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum'_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \lambda \tilde{d}_{m,i}^3 \tilde{d}_{m,j}^3 \left\{ \frac{\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j}{|\tilde{\mathbf{r}}_{ij} + \tilde{L}\mathbf{n}|^3} - \frac{3 \left[ \hat{\mathbf{u}}_i \cdot (\tilde{\mathbf{r}}_{ij} + \tilde{L}\mathbf{n}) \right] \left[ \hat{\mathbf{u}}_j \cdot (\tilde{\mathbf{r}}_{ij} + \tilde{L}\mathbf{n}) \right]}{|\tilde{\mathbf{r}}_{ij} + \tilde{L}\mathbf{n}|^5} \right\}. \quad (4.28)$$

O vetor  $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$ , com  $n_x$ ,  $n_y$  e  $n_z$  inteiros, é usado para fazer a soma nos domínios replicados. A aspa após o último somatório é para indicar que quando  $\mathbf{n} = \mathbf{0}$  não deve ser feita a soma para  $i = j$ . Seria necessário um número grande de domínios replicados para obter uma convergência no valor final da energia, levando a um custo computacional elevado. Assim, dois métodos são largamente usados na literatura para otimizar essa soma: o método do campo de resposta <sup>2</sup> e o método das somas de Ewald. No método do campo de resposta (ONSAGER, 1936; BARKER; WATTS, 1973; VERSELY, 1976) o campo magnético que age sobre as partículas é composto por duas partes. A primeira é a interação dessa partícula com as vizinhas dentro de um raio crítico  $r_c$ . Para a segunda parcela da soma, considera-se que as partículas que possuem distância em relação à partícula teste maior que  $r_c$  formam um contínuo, com permeabilidade magnética  $\mu_s$ . Uma desvantagem do método de campo de resposta é que  $\mu_s$  depende da própria magnetização do sistema, assim teria que ser determinado previamente ou por métodos iterativos. Neste trabalho é utilizado o segundo método, apresentado na próxima subseção. Simulações utilizando métodos de Ewald e de campo de resposta obtiveram resultados semelhantes para um número de partículas maior que 108 (GRAY et al., 1986), sob certas condições, para simulações em equilíbrio.

## 4.2.2 Somas de Ewald

O método das Somas de Ewald (EWALD, 1921), desenvolvido inicialmente para contabilizar as interações iônicas em cristais, caracteriza-se pela adição de duas distribuições, geralmente gaussianas, de cargas no local da carga original pontual e com mesma magnitude. A primeira possui o mesmo sinal da carga original e a segunda tem sinal oposto, uma cancelando o efeito a outra. Soma-se no espaço real a carga pontual original e a segunda distribuição, tornando a interação de curto alcance. A distribuição com mesmo sinal é então computada no espaço recíproco usando série de Fourier. Assim, no potencial de energia uma parte é devido à soma no espaço real, uma parte no espaço recíproco e uma parte devido ao termo de superfície. Essa última parte deve ser contabilizada quando o meio que

---

<sup>2</sup>*Reaction-field*, em inglês.

cerca o espaço simulado é considerado vácuo, já que a própria superfície nesse caso possui uma camada dipolar para garantir um campo resultante nulo. Quando o meio que cerca é aproximado como metálico, como neste trabalho, esse último termo é nulo. Trabalhos pioneiros na simulação de sistemas líquidos polares e dipolares incluem (LEEuw; PERRAM; SMITH, 1980a; LEEuw; PERRAM; SMITH, 1980b; LEEuw; PERRAM; SMITH, 1983; ADAMS, 1984), onde pode ser encontrado o desenvolvimento teórico detalhado dessa formulação.

No anexo (III) são apresentados os passos para a obtenção das equações para energia, força e torque dipolares usando somas de Ewald. Aqui é apresentado apenas o resultado final para a energia, já na forma adimensional,

$$\tilde{U}^d = \tilde{U}^r + \tilde{U}^k + \tilde{U}^{self} + \tilde{U}^{surf} , \quad (4.29)$$

em que

$$\tilde{U}^r = \frac{1}{2} \lambda \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \tilde{d}_{m,i}^3 \tilde{d}_{m,j}^3 \left[ (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j) B(\tilde{r}_{ij}) - (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \tilde{\mathbf{r}}_{ij}) (\hat{\mathbf{u}}_j \cdot \tilde{\mathbf{r}}_{ij}) C(\tilde{r}_{ij}) \right] \quad (4.30)$$

representa a contribuição do espaço real, com

$$B(\tilde{r}) = \frac{\text{erfc}(\tilde{\xi}\tilde{r})}{\tilde{r}^3} + \frac{2\tilde{\xi}e^{-\tilde{\xi}^2\tilde{r}^2}}{\tilde{r}^2\sqrt{\pi}} \quad (4.31)$$

e

$$C(\tilde{r}) = \frac{6\tilde{\xi}e^{-\tilde{\xi}^2\tilde{r}^2}}{\tilde{r}^4\sqrt{\pi}} + \frac{4\tilde{\xi}^3e^{-\tilde{\xi}^2\tilde{r}^2}}{\tilde{r}^2\sqrt{\pi}} + \frac{3\text{erfc}(\tilde{\xi}\tilde{r})}{\tilde{r}^5} . \quad (4.32)$$

A contribuição do espaço inverso é dada por:

$$\begin{aligned} \tilde{U}^k = & \frac{2\pi}{\tilde{L}^3} \lambda \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \frac{1}{k^2} \exp\left(-\left(\pi k / \tilde{\xi} \tilde{L}\right)^2\right) \sum_{i=1}^N \tilde{d}_{m,i}^3 (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \mathbf{k}) \exp\left(2\pi i \mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{r}}_i / \tilde{L}\right) \\ & \times \sum_{j=1}^N \tilde{d}_{m,j}^3 (\hat{\mathbf{u}}_j \cdot \mathbf{k}) \exp\left(-2\pi i \mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{r}}_j / \tilde{L}\right) . \end{aligned} \quad (4.33)$$

É preciso subtrair as interações das partículas com elas mesmas, que é representado pelo termo *self* das somas de Ewald:

$$\tilde{U}^{self} = \left( \frac{-2}{3} \frac{\tilde{\xi}^3}{\sqrt{\pi}} \right) \lambda N \langle \tilde{d}_m^6 \rangle . \quad (4.34)$$

E por fim há uma contribuição da camada de dipolos formada na superfície:

$$\tilde{U}^{surf} = \frac{2\pi\lambda}{(2\epsilon' + 1)\tilde{L}^3} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \tilde{d}_{m,i}^3 \tilde{d}_{m,j}^3 (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j) . \quad (4.35)$$

Assim, em vez de calcular as interações dipolares usando (4.22), é usada a equação (4.29). Quando implementadas numericamente, as somas no espaço de Fourier são truncadas de maneira que  $|\mathbf{k}| \leq k_c$ . Na subseção (4.5.3) são dados mais detalhes a respeito das interações dipolares e dos parâmetros de Ewald  $\xi$  e  $k_c$  usados. São mostrados também testes de convergência para analisar a validade das somas de Ewald.

### 4.3 CÁLCULO DA ENERGIA NAS SIMULAÇÕES

Para calcular a variação de energia entre a configuração atual e a possível nova configuração num movimento de Monte Carlo, não é necessário calcular a energia total do sistema, mas apenas a variação relacionada com o movimento da partícula selecionada  $i$ . Desta maneira, a diferença entre as energias de duas configurações 1 e 2 é:

$$\begin{aligned} \tilde{U}_2 - \tilde{U}_1 = \tilde{U}_{novo} - \tilde{U}_{atual} = & \left( \tilde{U}_{i,novo}^H - \tilde{U}_{i,atual}^H \right) + \left( \tilde{U}_{i,novo}^d - \tilde{U}_{i,atual}^d \right) + \\ & + \left( \tilde{U}_{i,novo}^{rep} - \tilde{U}_{i,atual}^{rep} \right) + \left( \tilde{U}_{i,novo}^{vdW} - \tilde{U}_{i,atual}^{vdW} \right) , \end{aligned} \quad (4.36)$$

em que

$$\tilde{U}_i^d = \sum_{j=1}^N \tilde{U}_{ij}^d = \sum_{j=1}^N \left[ \tilde{U}_{ij}^r + \tilde{U}_{ij}^k \right] = \tilde{U}_i^r + \tilde{U}_i^k , \quad (4.37)$$

$$\tilde{U}_i^{rep} = \sum_{j=1}^N \tilde{U}_{ij}^{rep} \quad (4.38)$$

e

$$\tilde{U}_i^{vdW} = \sum_{j=1}^N \tilde{U}_{ij}^{vdW} . \quad (4.39)$$

Se o movimento escolhido é translação, não há variação na energia do campo. Considerando que nas simulações  $\epsilon' = \infty$ , então as únicas variações de energia dipolar que vão interessar no Monte Carlo são a real e a inversa. Assim:

$$\tilde{U}_i^r = \lambda \tilde{d}_{m,i}^3 \sum_{j=1}^N \tilde{d}_{m,j}^3 \left[ (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j) B(\tilde{r}_{ij}) - (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \tilde{\mathbf{r}}_{ij}) (\hat{\mathbf{u}}_j \cdot \tilde{\mathbf{r}}_{ij}) C(\tilde{r}_{ij}) \right] \quad (4.40)$$

e

$$\tilde{U}_i^k = \frac{4\pi\lambda}{\tilde{L}^3} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \left\{ \frac{1}{k^2} \exp\left(-\left(\pi k / \tilde{\xi} \tilde{L}\right)^2\right) \tilde{d}_{m,i}^3 (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \mathbf{k}) \left[ \cos\left(2\pi \mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{r}}_i / \tilde{L}\right) C(\mathbf{k}) + \sin\left(2\pi \mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{r}}_i / \tilde{L}\right) S(\mathbf{k}) \right] \right\}. \quad (4.41)$$

Na equação (4.41):

$$C(\mathbf{k}) = \sum_{j=1}^N \tilde{d}_{m,j}^3 (\hat{\mathbf{u}}_j \cdot \mathbf{k}) \cos\left(2\pi \mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{r}}_j / \tilde{L}\right) \quad (4.42)$$

e

$$S(\mathbf{k}) = \sum_{j=1}^N \tilde{d}_{m,j}^3 (\hat{\mathbf{u}}_j \cdot \mathbf{k}) \sin\left(2\pi \mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{r}}_j / \tilde{L}\right). \quad (4.43)$$

Assim a energia total não precisa ser calculada para todo movimento. A energia total é calculada no começo da simulação e depois as variações são adicionadas de acordo com os movimentos. No somatório em  $\mathbf{k}$ , no espaço inverso, dá para usar uma simetria, em  $z$  por exemplo, e calcular para  $0 < k_z < k_{cutoff}$  apenas e multiplicar por dois o resultado final. As matrizes  $C(\mathbf{k})$  e  $S(\mathbf{k})$  são calculadas no início da simulação e depois são atualizadas a cada movimento.

A magnetização do ferrofluido é calculada, a partir das simulações, como:

$$\tilde{\mathbf{M}} = \frac{\mathbf{M}}{M_s} = \frac{1}{N \langle \tilde{d}_m^3 \rangle} \sum_{i=1}^N \tilde{d}_{m,i}^3 \hat{\mathbf{u}}_i. \quad (4.44)$$

Simulações de Monte Carlo são usadas para determinar propriedades de equilíbrio do FF, como magnetização, energia e formação de estruturas.

## 4.4 DINÂMICA BROWNIANA

Para evoluir no tempo a configuração do sistema de partículas e estudar a resposta do FF em um cisalhamento, são usadas as equações de Langevin para a translação e para a

rotação, apresentadas na seção (2.4):

$$\mathcal{M}_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = -3\pi\eta_0 d_i \left[ \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} - \mathbf{v}^F \right] + \mathbf{F}_i^d + \mathbf{F}_i^{br} + \mathbf{F}_i^{rep} + \mathbf{F}_i^{vdW} \quad (4.45)$$

e

$$J_i \frac{d\boldsymbol{\omega}_i}{dt} = -\pi\eta_0 d_i^3 \left[ \boldsymbol{\omega}_i - \frac{1}{2} \boldsymbol{\Omega}^F \right] + \mathbf{T}_i^H + \mathbf{T}_i^d + \mathbf{T}_i^{br} . \quad (4.46)$$

A velocidade do escoamento imposto é a de um cisalhamento simples, com  $\mathbf{v}^F = x_2 \dot{\gamma} \hat{\mathbf{e}}_1$ , e a vorticidade, conseqüentemente, é  $\boldsymbol{\Omega}^F = -\dot{\gamma} \hat{\mathbf{e}}_3$ . A utilização das equações (4.45) e (4.46) para evoluir a configuração é denominada de Dinâmica Molecular (ALLEN; TILDESLEY, 1987) e é muito utilizada para simular FFs (WANG; HOLM; MULLER, 2002; ILG; KRÖGER; HESS, 2005b). No entanto, como será exposto a seguir, os termos de inércia nessas equações são muito menores que os outros termos, possibilitando uma simplificação que corresponde ao modelo denominado Dinâmica Browniana.

As equações (4.45) e (4.46) são adimensionalizadas usando o diâmetro médio teórico do FF ( $\langle d_m \rangle$ ), como comprimento característico, e o tempo de relaxação translacional browniano ( $\tau_B = \frac{3\pi\eta_0 \langle d_m \rangle^3}{kT}$ , associado a uma partícula que tem  $\langle d_m \rangle$  como diâmetro) como tempo característico. Assim, a posição adimensional é

$$\tilde{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{r}_i}{\langle d_m \rangle} \quad (4.47)$$

e o tempo adimensional

$$\tilde{t} = \frac{t}{\tau_B} = t \left( \frac{kT}{3\pi\eta_0 \langle d_m \rangle^3} \right) . \quad (4.48)$$

A equação adimensional para a translação é:

$$\frac{St_i}{Pe} \frac{d^2 \tilde{\mathbf{r}}_i}{d\tilde{t}^2} = \tilde{d}_i \frac{d\tilde{\mathbf{r}}_i}{d\tilde{t}} + \tilde{d}_i Pe (\tilde{\mathbf{r}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_2 \hat{\mathbf{e}}_1) + \tilde{\mathbf{F}}_i^d + \tilde{\mathbf{F}}_i^{br} + \tilde{\mathbf{F}}_i^{rep} + \tilde{\mathbf{F}}_i^{vdW} \quad (4.49)$$

De uma maneira geral, as forças adimensionais são dadas por:

$$\tilde{\mathbf{F}}_i = \frac{\mathbf{F}_i}{(kT/\langle d_m \rangle)} . \quad (4.50)$$

Já para a rotação, a equação governante adimensional é:

$$\frac{St_{r,i}}{Pe} \frac{d\tilde{\boldsymbol{\omega}}_i}{d\tilde{t}} = - \left( \frac{\tilde{d}_i^3}{3} \right) \tilde{\boldsymbol{\omega}}_i - Pe \left( \frac{\tilde{d}_i^3}{3} \right) \frac{1}{2} \hat{\mathbf{e}}_3 + \tilde{\mathbf{T}}_i^H + \tilde{\mathbf{T}}_i^d + \tilde{\mathbf{T}}_i^{br} . \quad (4.51)$$

De uma maneira geral, os torques adimensionais são dados por:

$$\tilde{\mathbf{T}}_i = \frac{\mathbf{T}_i}{kT} . \quad (4.52)$$

Nas equações (4.49) e (4.51) os parâmetros adimensionais número de Stokes  $St_i$ , número de Stokes rotacional  $St_{r,i}$  e número de Péclet  $Pe$  são definidos por:

$$St_i = \frac{\mathcal{M}_i \dot{\gamma}}{3\pi\eta_o \langle d_m \rangle} , \quad St_{r,i} = \frac{J_i \dot{\gamma}}{3\pi\eta_o \langle d_m \rangle^3} \quad \text{e} \quad Pe = \frac{3\pi\eta_o \dot{\gamma} \langle d_m \rangle^3}{kT} . \quad (4.53)$$

A relação  $St_i/Pe$  representa uma razão entre os tempos de relaxação inercial e browniano para a translação, sendo  $St_{r,i}/Pe$  sua análoga para a rotação. Uma escala de tempo típica para a relaxação inercial é  $\tau_{iner} = \mathcal{M}_i/(3\pi\eta_o \langle d_m \rangle)$ . Enquanto uma escala típica de tempo difusivo para o movimento browniano é o próprio  $\tau_B$ . Uma ideia do valor desses parâmetros pode ser obtida a partir de dados de situações típicas de cisalhamento:  $d_{m,i} = \langle d_m \rangle = 10 \text{ nm}$ ,  $\delta_i = 2 \text{ nm}$ ,  $\rho_m = 5000 \text{ kg/m}^3$ ,  $\rho_l = 780 \text{ kg/m}^3$ ,  $\eta_o = 0,1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $T = 300 \text{ K}$  e  $\dot{\gamma} = 1000 \text{ s}^{-1}$ . Para esse caso calcula-se  $\tau_B = 2,2 \times 10^{-4} \text{ s}$ ,  $\tau_{iner} = 3,53 \times 10^{-13} \text{ s}$ ,  $Pe = 0,227$ ,  $St_i = 3,53 \times 10^{-10}$  e  $St_{r,i} = 4,67 \times 10^{-11}$ . A grande diferença entre os tempos de relaxação inercial e difusivo permite que a variação da velocidade das partículas causada por efeitos inerciais seja desprezada para tempos de análise do escoamento da ordem do tempo difusivo. Disso resulta que a partícula está sempre livre de inércia nessa escala de tempo, ou seja, a soma de todas as forças é igual a zero, assim como a soma de todos os torques. Analisando os termos das equações (4.49) e (4.51), observa-se que  $St_i/Pe \approx 10^{-9}$  e  $St_{r,i}/Pe \approx 10^{-10}$ . Esse resultado mostra que os termos inerciais no lado esquerdo dessas equações são pequenos quando comparados aos outros termos, nessas condições.

Desprezando-se os termos inerciais, as equações (4.49) e (4.51) podem ser reescritas como:

$$\frac{d\tilde{\mathbf{r}}_i}{d\tilde{t}} = Pe [(\tilde{\mathbf{r}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_2)\hat{\mathbf{e}}_1] + \frac{\tilde{\mathbf{F}}_i^d}{\tilde{d}_i} + \frac{\tilde{\mathbf{F}}_i^{br}}{\tilde{d}_i} + \frac{\tilde{\mathbf{F}}_i^{rep}}{\tilde{d}_i} + \frac{\tilde{\mathbf{F}}_i^{vdW}}{\tilde{d}_i} \quad (4.54)$$

e

$$\tilde{\boldsymbol{\omega}}_i = -\frac{Pe}{2}\hat{\mathbf{e}}_3 + \frac{3}{\tilde{d}_i^3}\tilde{\mathbf{T}}_i^H + \frac{3}{\tilde{d}_i^3}\tilde{\mathbf{T}}_i^d + \frac{3}{\tilde{d}_i^3}\tilde{\mathbf{T}}_i^{br} . \quad (4.55)$$

Essa aproximação, em que os termos inerciais são desprezados, é denominada Dinâmica Browniana (NÄGELE, 2006) e é utilizada nesta tese para fazer a evolução temporal das partículas.

#### 4.4.1 Forças e Torques Adimensionais

Aqui são apresentadas as forças e torques adimensionais que aparecem nas equações (4.49) e (4.51). A força browniana adimensional é:

$$\tilde{\mathbf{F}}_i^{br} = \left( \frac{2\tilde{d}_i}{\Delta\tilde{t}} \right)^{1/2} \boldsymbol{\xi}^t, \quad (4.56)$$

enquanto a força de van der Waals total agindo na partícula  $i$  é:

$$\tilde{\mathbf{F}}_i^{vdW} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \tilde{\mathbf{F}}_{ij}^{vdW}, \quad (4.57)$$

com

$$\tilde{\mathbf{F}}_{ij}^{vdW} = -\frac{\tilde{A}_H}{6} \left\{ \left[ \frac{2(\tilde{B}^2 - \tilde{A}^2)\tilde{r}_{ij}}{(\tilde{r}_{ij}^2 - \tilde{A}^2)(\tilde{r}_{ij}^2 - \tilde{B}^2)} \right] + \left[ \frac{\tilde{r}_{ij}}{(\tilde{r}_{ij}^2 - \tilde{A}^2)^2} + \frac{\tilde{r}_{ij}}{(\tilde{r}_{ij}^2 - \tilde{B}^2)^2} \right] \tilde{d}_{m,i}\tilde{d}_{m,j} \right\} \hat{\mathbf{r}}_{ij}, \quad (4.58)$$

em que

$$\tilde{A} = \frac{\tilde{d}_{m,i} + \tilde{d}_{m,j}}{2} \quad \text{e} \quad \tilde{B} = \frac{\tilde{d}_{m,i} - \tilde{d}_{m,j}}{2}. \quad (4.59)$$

A força repulsiva total, por efeito da camada de surfactante, agindo na partícula  $i$  é dada por:

$$\tilde{\mathbf{F}}_i^{rep} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \tilde{\mathbf{F}}_{ij}^{rep}, \quad (4.60)$$

com

$$\tilde{\mathbf{F}}_{ij}^{rep} = \begin{cases} \pi\tilde{\xi}_l\tilde{D}_{ij}^2 \left[ \frac{\ln\left(\frac{\tilde{D}_{ij}(t+1)}{\tilde{r}_{ij}}\right)}{\tilde{D}_{ij}t} \right] \hat{\mathbf{r}}_{ij} & \text{se } \tilde{s}_l \leq 2\tilde{\delta}_l; \\ 0 & \text{se } \tilde{s}_l > 2\tilde{\delta}_l. \end{cases} \quad (4.61)$$

Aqui:

$$\tilde{s}_l = \tilde{r}_{ij} - \tilde{D}_{ij}; \quad \tilde{\delta}_l = \frac{\delta_l}{\langle d_m \rangle}; \quad \tilde{D}_{ij} = \frac{\tilde{d}_{m,i} + \tilde{d}_{m,j}}{2}; \quad \tilde{t} = 2\frac{\tilde{\delta}_l}{\tilde{D}_{ij}}. \quad (4.62)$$

A força dipolar total  $\tilde{\mathbf{F}}_i^d$  agindo sobre a partícula  $i$  é calculada usando somas de Ewald.

Dessa maneira, ela se divide em uma parte no espaço real e uma parte no espaço inverso:

$$\tilde{\mathbf{F}}_i^d = \tilde{\mathbf{F}}_i^r + \tilde{\mathbf{F}}_i^k . \quad (4.63)$$

A contribuição do espaço real é dada por:

$$\tilde{\mathbf{F}}_i^r = \lambda \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \tilde{d}_{m,i}^3 \tilde{d}_{m,j}^3 \left[ (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j) \tilde{C}(\tilde{r}_{ij}) \tilde{\mathbf{r}}_{ij} + (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \tilde{\mathbf{r}}_{ij}) \hat{\mathbf{u}}_j \tilde{C}(\tilde{r}_{ij}) + \hat{\mathbf{u}}_i (\hat{\mathbf{u}}_j \cdot \tilde{\mathbf{r}}_{ij}) \tilde{C}(\tilde{r}_{ij}) - \right. \\ \left. (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \tilde{\mathbf{r}}_{ij}) (\hat{\mathbf{u}}_j \cdot \tilde{\mathbf{r}}_{ij}) \tilde{\mathbf{r}}_{ij} \tilde{D}(\tilde{r}_{ij}) \right] , \quad (4.64)$$

com

$$\tilde{C}(\tilde{r}) = \frac{6\tilde{\xi} e^{-\tilde{\xi}^2 \tilde{r}^2}}{\tilde{r}^4 \sqrt{\pi}} + \frac{4\tilde{\xi}^3 e^{-\tilde{\xi}^2 \tilde{r}^2}}{\tilde{r}^2 \sqrt{\pi}} + \frac{3 \operatorname{erfc}(\tilde{\xi} \tilde{r})}{\tilde{r}^5} \quad (4.65)$$

e

$$\tilde{D}(\tilde{r}) = \frac{20\tilde{\xi}^3 e^{-\tilde{\xi}^2 \tilde{r}^2}}{\tilde{r}^4 \sqrt{\pi}} + \frac{30\tilde{\xi} e^{-\tilde{\xi}^2 \tilde{r}^2}}{\tilde{r}^6 \sqrt{\pi}} + \frac{8\tilde{\xi}^5 e^{-\tilde{\xi}^2 \tilde{r}^2}}{\tilde{r}^2 \sqrt{\pi}} + \frac{15 \operatorname{erfc}(\tilde{\xi} \tilde{r})}{\tilde{r}^7} . \quad (4.66)$$

A contribuição do espaço inverso é:

$$\tilde{\mathbf{F}}_i^k = \lambda \frac{8\pi^2}{\tilde{L}^4} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \frac{1}{k^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 k^2}{\tilde{\xi}^2 \tilde{L}^2}\right) (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \mathbf{k}) \mathbf{k} \left[ \tilde{d}_{m,i}^3 \tilde{C}(\mathbf{k}) \sin\left(\frac{2\pi}{\tilde{L}} \mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{r}}_i\right) \right. \\ \left. - \tilde{d}_{m,i}^3 \tilde{S}(\mathbf{k}) \cos\left(\frac{2\pi}{\tilde{L}} \mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{r}}_i\right) \right] , \quad (4.67)$$

com

$$\tilde{C}(\mathbf{k}) = \sum_{j=1}^N \tilde{d}_{m,j}^3 (\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{u}}_j) \cos\left(\frac{2\pi}{\tilde{L}} \mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{r}}_j\right) \quad (4.68)$$

e

$$\tilde{S}(\mathbf{k}) = \sum_{j=1}^N \tilde{d}_{m,j}^3 (\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{u}}_j) \sin\left(\frac{2\pi}{\tilde{L}} \mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{r}}_j\right) . \quad (4.69)$$

O torque browniano adimensional é dado por:

$$\tilde{\mathbf{T}}_i^{br} = \left( \frac{2\tilde{d}_i^3}{3\Delta\tilde{t}} \right)^{1/2} \boldsymbol{\xi}^r , \quad (4.70)$$

enquanto o torque magnético devido à interação com o campo aplicado  $\mathbf{H}$  é

$$\tilde{\mathbf{T}}_i^H = \alpha \tilde{d}_{m,i}^3 (\hat{\mathbf{u}}_i \times \hat{\mathbf{H}}) . \quad (4.71)$$



O torque dipolar, usando somas de Ewald, se divide em uma parte real, uma parte inversa e uma parte devido à superfície:

$$\tilde{\mathbf{T}}_i^d = \tilde{\mathbf{T}}_i^r + \tilde{\mathbf{T}}_i^k + \tilde{\mathbf{T}}_i^{surf} . \quad (4.72)$$

Para a parte real:

$$\tilde{\mathbf{T}}_i^r = -\lambda \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \tilde{d}_{m,i}^3 \tilde{d}_{m,j}^3 \left[ \tilde{B}(\tilde{r}_{ij}) (\hat{\mathbf{u}}_i \times \hat{\mathbf{u}}_j) - \tilde{C}(\tilde{r}_{ij}) (\hat{\mathbf{u}}_i \times \tilde{\mathbf{r}}_{ij}) (\hat{\mathbf{u}}_j \cdot \tilde{\mathbf{r}}_{ij}) \right] . \quad (4.73)$$

A contribuição da parte inversa é:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{T}}_i^k = \lambda \left( -\frac{4\pi}{\tilde{L}^3} \right) \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \frac{1}{k^2} \exp \left( -\frac{\pi^2 k^2}{\xi^2 \tilde{L}^2} \right) (\hat{\mathbf{u}}_i \times \mathbf{k}) \left[ \tilde{d}_{m,i}^3 \tilde{C}(\mathbf{k}) \cos \left( \frac{2\pi}{\tilde{L}} \mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{r}}_i \right) \right. \\ \left. + \tilde{d}_{m,i}^3 \tilde{S}(\mathbf{k}) \sin \left( \frac{2\pi}{\tilde{L}} \mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{r}}_i \right) \right] . \end{aligned} \quad (4.74)$$

Por fim, a contribuição do termo de superfície para o torque agindo na partícula  $i$  é dado por:

$$\tilde{\mathbf{T}}_i^{surf} = -\frac{4\pi\lambda}{(2\epsilon' + 1) \tilde{L}^3} \sum_{j=1}^N \tilde{d}_{m,i}^3 \tilde{d}_{m,j}^3 \hat{\mathbf{u}}_i \times \hat{\mathbf{u}}_j . \quad (4.75)$$

#### 4.4.2 Algoritmo de Integração no Tempo

O sistema de equações resultante, formado por (4.54) e (4.55), é então integrado usando o algoritmo de Ermak-McCammon (ERMAK, 1975; ERMAK; MCCAMMON, 1978). O algoritmo é de primeira ordem no tempo e pode ser escrito, para a translação, como:

$$\tilde{\mathbf{r}}_i(\tilde{t} + \Delta\tilde{t}) = \tilde{\mathbf{r}}_i(\tilde{t}) + \Delta\tilde{\mathbf{r}}_i \quad i = 1, 2, \dots, N , \quad (4.76)$$

com

$$\Delta\tilde{\mathbf{r}}_i = \left[ Pe(\tilde{\mathbf{r}}_i \cdot \hat{\mathbf{e}}_2) \hat{\mathbf{e}}_1 + \frac{\tilde{\mathbf{F}}_i^m}{\tilde{d}_i} + \frac{\tilde{\mathbf{F}}_i^{SR}}{\tilde{d}_i} + \frac{1}{\tilde{d}_i} \left( \frac{2\tilde{d}_i}{\Delta\tilde{t}} \right)^{1/2} \boldsymbol{\xi}^t \right] \Delta\tilde{t} . \quad (4.77)$$

Aqui  $\tilde{t}$  é o tempo adimensional da simulação e  $\Delta\tilde{t}$  é o passo de tempo adimensional usado nas simulações.

Para o movimento rotacional, multiplica-se os dois lados da equação (2.46) vetorialmente

por  $\hat{\mathbf{u}}_i$ , obtendo-se

$$\tilde{\boldsymbol{\omega}}_i \times \hat{\mathbf{u}}_i = \left( \hat{\mathbf{u}}_i \times \frac{d\hat{\mathbf{u}}_i}{d\tilde{t}} \right) \times \hat{\mathbf{u}}_i . \quad (4.78)$$

Usando a identidade vetorial

$$\mathbf{A} \times (\mathbf{B} \times \mathbf{C}) = \mathbf{B} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{C}) - \mathbf{C} (\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}) , \quad (4.79)$$

em que  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{B}$  e  $\mathbf{C}$  são vetores quaisquer, na equação (4.78) resulta:

$$\tilde{\boldsymbol{\omega}}_i \times \hat{\mathbf{u}}_i = \frac{d\hat{\mathbf{u}}_i}{d\tilde{t}} (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_i) - \hat{\mathbf{u}}_i \left( \hat{\mathbf{u}}_i \cdot \frac{d\hat{\mathbf{u}}_i}{d\tilde{t}} \right) . \quad (4.80)$$

Mas  $\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_i = 1$  e

$$\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \frac{d\hat{\mathbf{u}}_i}{d\tilde{t}} = \mathbf{0} . \quad (4.81)$$

Assim:

$$\frac{d\hat{\mathbf{u}}_i}{d\tilde{t}} = \tilde{\boldsymbol{\omega}}_i \times \hat{\mathbf{u}}_i . \quad (4.82)$$

Da combinação das equações (4.82) e (4.55) e de um algoritmo do tipo de Ermak-McCammon (ERMAK, 1975) adaptado ao movimento rotacional, resulta a integração numérica para a orientação da partícula:

$$\hat{\mathbf{u}}_i(\tilde{t} + \Delta\tilde{t}) = \hat{\mathbf{u}}_i(\tilde{t}) + \Delta\hat{\mathbf{u}}_i \quad i = 1, 2, \dots, N , \quad (4.83)$$

em que

$$\Delta\hat{\mathbf{u}}_i = \left[ -\frac{Pe}{2} \hat{\mathbf{e}}_3 + 3 \frac{\tilde{\mathbf{T}}_i^H}{\tilde{d}_i^3} + 3 \frac{\tilde{\mathbf{T}}_i^d}{\tilde{d}_i^3} + \frac{1}{\tilde{d}_i^3} \left( \frac{6\tilde{d}_i^3}{\Delta\tilde{t}} \right)^{1/2} \boldsymbol{\xi}^r \right] \times \hat{\mathbf{u}}_i(\tilde{t}) \Delta\tilde{t} . \quad (4.84)$$

Por estarem em uma escala de tempo muito maior que a escala de relaxação inercial do fluido base e não levarem em conta interações hidrodinâmicas entre as partículas, as equações (4.76) e (4.83) são ditas Markovianas, já que representam processos cujo futuro é determinado completamente pelo estado presente (i.e., sem memória). Outra observação importante é que na dinâmica browniana a velocidade não existe da maneira como normalmente é definida no cálculo (NÄGELE, 2006). Para observar isso basta dividir as equações (4.76) e (4.83) por  $\Delta\tilde{t}$  e tomar o limite  $\Delta\tilde{t} \rightarrow 0$ . Desse fato resulta que as trajetórias obtidas usando a dinâmica browniana são contínuas mas não diferenciáveis.

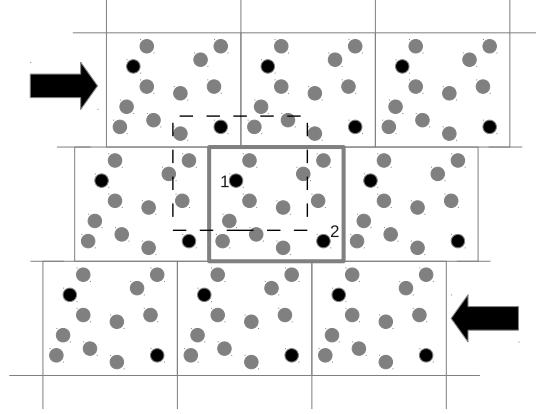


Figura 4.9: Esquema representativo do método da mínima imagem com o movimento dos domínios superiores e inferiores, de acordo com o esquema de Lees e Edwards (1972).

### 4.4.3 Deslocamento do Domínio

O domínio central é replicado periodicamente em todas as direções para evitar efeitos de parede. Uma partícula que sai do domínio entra novamente na parede oposta, mantendo-se fixo o número de partículas em seu interior durante toda a simulação. Para que as descontinuidades nas velocidades das partículas sejam minimizadas, usa-se a condição proposta por Lees e Edwards (1972). Nesta condição os domínios acima e abaixo do domínio central (com relação ao eixo  $x_2$ ) se movem com velocidades proporcionais à taxa de cisalhamento. A figura (4.9) mostra um esquema desse método. Assim, uma partícula que sai do domínio pela parede, inferior, com relação ao eixo  $x_2$ , entra pela parede superior com a sua velocidade somada do produto da taxa de cisalhamento pelo tamanho do domínio de simulação.

### 4.4.4 Magnetização, Viscosidade Rotacional e Tensor de Tensões

Nesta seção é apresentado como as propriedades macroscópicas de interesse, como magnetização, viscosidade e o tensor de tensões, são obtidas a partir das simulações.

A magnetização, em cada passo de tempo, é calculada a partir das orientações das partículas como:

$$\tilde{\mathbf{M}}(t) = \frac{\mathbf{M}(t)}{M_s} = \frac{1}{N \langle \tilde{d}_m^3 \rangle} \sum_{i=1}^N \tilde{d}_{m,i}^3 \hat{\mathbf{u}}_i(t) . \quad (4.85)$$

O tensor de tensões é adimensionalizado da seguinte maneira:

$$\tilde{\Gamma}_{pq} = \frac{\Gamma_{pq}}{(kT/\langle d_m \rangle^3)} . \quad (4.86)$$

Assim, o tensor de tensões configuracional é dado por:

$$\tilde{\Gamma}_{pq}^{\mathcal{P},conf} = -\frac{1}{2\tilde{V}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} \left[ \tilde{r}_{ij,p} \tilde{F}_{ij,q} + \tilde{r}_{ij,q} \tilde{F}_{ij,p} \right] , \quad (4.87)$$

enquanto a parte rotacional do tensor de tensões pode ser escrita como:

$$\tilde{\Gamma}_{pq}^{\mathcal{P},rot} = \frac{3\alpha\phi_m}{\pi} \frac{1}{\langle \tilde{d}_m^3 \rangle} \left[ \hat{h}_p \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \tilde{d}_{m,i}^3 \hat{u}_{i,q} - \hat{h}_q \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \tilde{d}_{m,i}^3 \hat{u}_{i,p} \right] . \quad (4.88)$$

Com o tensor de tensões definido é possível calcular a viscosidade do FF. A viscosidade total do FF, adimensionalizada pela viscosidade do fluido base  $\eta_o$ , é dada por:

$$\frac{\eta_{total}}{\eta_o} = \frac{\Gamma_{21}}{\eta_o \dot{\gamma}} = 1 + 2,5\phi + \frac{\Gamma_{21}^{\mathcal{P},conf}}{\eta_o \dot{\gamma}} + \frac{\Gamma_{21}^{\mathcal{P},rot}}{\eta_o \dot{\gamma}} . \quad (4.89)$$

Aqui foi considerado que os efeitos das interações coloidais e dipolares entre as partículas dominam os efeitos hidrodinâmicos. Assim, definindo

$$\eta_{conf} = \frac{\Gamma_{21}^{\mathcal{P},conf}}{\dot{\gamma}} , \quad \eta_{rot} = \frac{\Gamma_{21}^{\mathcal{P},rot}}{\dot{\gamma}} \quad \text{e} \quad \eta = \eta_{conf} + \eta_{rot} , \quad (4.90)$$

pode-se reescrever a equação (4.89) como:

$$\frac{\eta_{total}}{\eta_o} = \frac{\Gamma_{21}}{\dot{\gamma}} = 1 + 2,5\phi + \frac{\eta_{conf}}{\eta_o} + \frac{\eta_{rot}}{\eta_o} = 1 + 2,5\phi + \frac{\eta}{\eta_o} . \quad (4.91)$$

Nas simulações, já considerando que o campo magnético está na direção 2, a viscosidade rotacional é calculada como:

$$\frac{\eta_{rot}}{\eta_o} = 3\pi \frac{\tilde{\Gamma}_{21}^{\mathcal{P},rot}}{Pe} = \frac{9\alpha\phi_m}{Pe \langle \tilde{d}_m^3 \rangle} \left[ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \tilde{d}_{m,i}^3 (\hat{u}_i \cdot \hat{e}_1) \right] . \quad (4.92)$$

A viscosidade configuracional, por sua vez, é obtida a partir das simulações como:

$$\frac{\eta_{conf}}{\eta_o} = 3\pi \frac{\tilde{\Gamma}_{21}^{\mathcal{P},conf}}{Pe} = -\frac{3\pi}{2Pe\tilde{V}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} \left[ \tilde{r}_{ij,2} \tilde{F}_{ij,1} + \tilde{r}_{ij,1} \tilde{F}_{ij,2} \right] . \quad (4.93)$$

As diferenças de tensões normais, por sua vez, são obtidas das simulações pela parte configuracional do tensor de tensões de partícula, já que a parte rotacional possui apenas termos fora da diagonal. Assim:

$$N_1 = \tilde{\Gamma}_{11}^{\mathcal{P},conf} - \tilde{\Gamma}_{22}^{\mathcal{P},conf} \quad (4.94)$$

e

$$N_2 = \tilde{\Gamma}_{22}^{\mathcal{P},conf} - \tilde{\Gamma}_{33}^{\mathcal{P},conf} . \quad (4.95)$$

## 4.5 TESTES

Antes de apresentar os resultados de interesse com interações dipolares, cisalhamento, movimento browniano e forças de curto alcance, convém realizar alguns testes preliminares para que seja certificado que cada parte do programa computacional funciona bem.

### 4.5.1 Detalhes das Simulações e Parâmetros Adimensionais

Para as simulações usando tanto Monte Carlo quanto Dinâmica Browniana, o domínio de simulação é iniciado com as partículas posicionadas e orientadas aleatoriamente, conforme descrito na seção (4.1). Foram usadas 512 partículas em todas as simulações apresentadas nesta tese, com indicação explícita em casos com um número diferente de partículas.

Nas simulações com Monte Carlo foram usados 65000 passos de tempo no total. Os primeiros 15000 passos são para garantir que o sistema chegue em um regime estacionário, e os outros 50000 são usados para calcular as propriedades de interesse, nesse caso a magnetização. Para propor um movimento, foi usado  $c = 0,05$  para a translação e  $c = 0,3$  para a rotação nas equações (4.18) e (4.19), respectivamente.

As simulações usando Dinâmica Browniana começam no tempo  $\tilde{t} = 0$  e as posições e orientações das partículas são evoluídas através da integração da equação de Langevin no limite sem inércia, como discutido na seção (4.4.2). Para uma escolha apropriada do passo de tempo  $\Delta\tilde{t}$  utilizado nas simulações de Dinâmica Browniana, é feita uma comparação com os parâmetros adimensionais envolvidos. Esses parâmetros podem ser interpretados como escalas de tempo características do mecanismo relacionado, adimensionalizadas pelo tempo browniano. O passo de tempo adimensional  $\Delta\tilde{t}$  deve ser menor que os tempos adimensionais relacionados aos fenômenos presentes: o cisalhamento ( $1/Pe$ ), a interação partícula-campo ( $1/\alpha$ ), a interação partícula-partícula ( $1/\lambda$ ) e o movimento browniano (1).

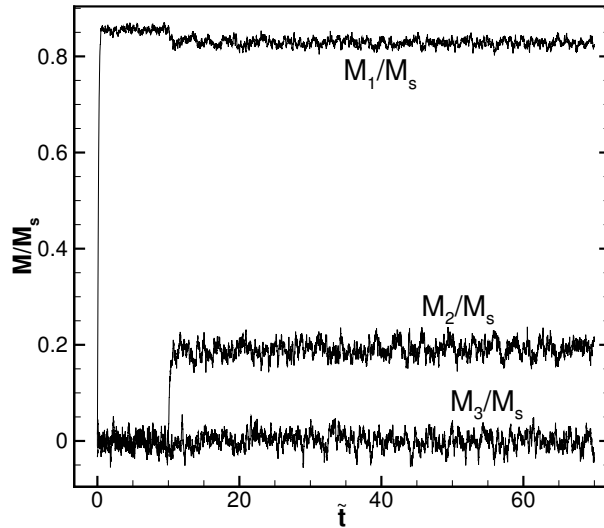


Figura 4.10: Componentes do vetor magnetização em função do tempo para  $\alpha = 5$ ,  $\lambda = 0$  e  $Pe = 3$ . Foi usado o método da Dinâmica Browniana. Nesse caso  $\phi_m = 0,03$  e  $\tilde{s} = 0,3$ , com  $\tilde{\delta}_l = 0,2$ . O campo magnético é ligado em  $\tilde{t} = 0$  e o cisalhamento começa em  $\tilde{t} = 10$ .

Assim, lembrando que  $\Delta\tilde{t}$  já é adimensionalizado pelo tempo browniano, obtém-se:

$$\Delta\tilde{t} = \min \left( 10^{-3}, 10^{-1} \frac{1}{\alpha}, 10^{-1} \frac{1}{\lambda}, 10^{-1} \frac{1}{Pe} \right). \quad (4.96)$$

A primeira condição domina em todos os casos estudados aqui e assim é usado  $\Delta\tilde{t} = 10^{-3}$ .

Todas as simulações com Dinâmica Browniana possuem um total de 70000 passos de tempo. O campo magnético é ligado no tempo  $\tilde{t} = 0$  e o cisalhamento é iniciado em  $\tilde{t} = 10$ , que corresponde à iteração de número 10000. A figura (4.10) mostra a evolução temporal das componentes do vetor magnetização  $M_1/M_s$ ,  $M_2/M_s$  e  $M_3/M_s$  para um caso particular de uma simulação.

Os principais parâmetros que caracterizam a suspensão e suas faixas de variação nos casos estudados ao longo desta tese são:

- fração volumétrica de material magnético  $\phi_m$ : 0,03 e 0,07;
- espessura da camada de surfactante  $\tilde{\delta}_l$ : 0,2;
- parâmetro de polidispersidade  $\tilde{s}$  (desvio-padrão da distribuição de diâmetros magnéticos na suspensão): 0, 0,1, 0,2 e 0,3;
- constante de Hamaker  $\tilde{A}_H$  (usada na interação de van der Waals): 10;
- parâmetro usado na interação de repulsão causada pela camada de surfactante  $\tilde{\xi}_l$ : 100;

- magnitude de interação dipolar entre as partículas  $\lambda$  ( $= \frac{\mu_o \pi M_d^2 (d_m)^3}{144 k T}$ ) : entre 0 e 4.

A fração volumétrica hidrodinâmica  $\phi$  é calculada a partir do número de partículas e da distribuição de diâmetros magnéticos. Outros dois parâmetros adimensionais são controlados externamente:

- campo magnético adimensional  $\alpha$  ( $= \frac{\mu_o \pi H M_d (d_m)^3}{6 k T}$ ): entre 0 e 15;
- taxa de cisalhamento adimensional  $Pe$  ( $= \frac{3 \pi \eta_o \dot{\gamma} (d_m)^3}{k T}$ ): entre 0 e 35.

Todos os códigos desenvolvidos foram escritos em linguagem de programação FORTRAN e compilados com o compilador *GNU Fortran*. Foram utilizados para as simulações computadores do grupo Vortex da Universidade de Brasília.

## 4.5.2 Movimento Browniano

As partículas estão sujeitas aos movimentos browniano translacional e rotacional. Na simulação isso consiste em gerar os vetores  $\xi^t$  e  $\xi^r$  das equações (4.77) e (4.84), respectivamente. Esses vetores possuem 3 componentes independentes de números aleatórios com distribuição Gaussiana de média nula e variância unitária. É utilizada uma sub-rotina do FORTRAN que gera números aleatórios com distribuição uniforme entre 0 e 1. Para cada simulação é utilizada um conjunto diferente de números aleatórios. Para gerar uma distribuição normal ou Gaussiana a partir desses números é usada a transformação de Box e Muller (1958). Nessa transformação, são usados dois números  $x_1$  e  $x_2$  com distribuição uniforme entre 0 e 1 para gerar dois números  $y_1$  e  $y_2$  com distribuição Gaussiana com média zero e variância unitária

$$y_1 = (-2 \ln(x_1) \cos(2\pi x_2))^{1/2} \quad e \quad y_2 = (-2 \ln(x_1) \sin(2\pi x_2))^{1/2} . \quad (4.97)$$

A figura (4.11) mostra uma comparação entre uma Gaussiana de média nula e variância unitária

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) \quad (4.98)$$

e a distribuição gerada numericamente a partir da equação (4.97). Foram usados 100000 números para gerar a distribuição.

As figuras (4.12) e (4.13) apresentam os pontos ocupados pela ponta do vetor orientação do momento de dipolo de uma partícula em diferentes instantes de tempo, em um referencial

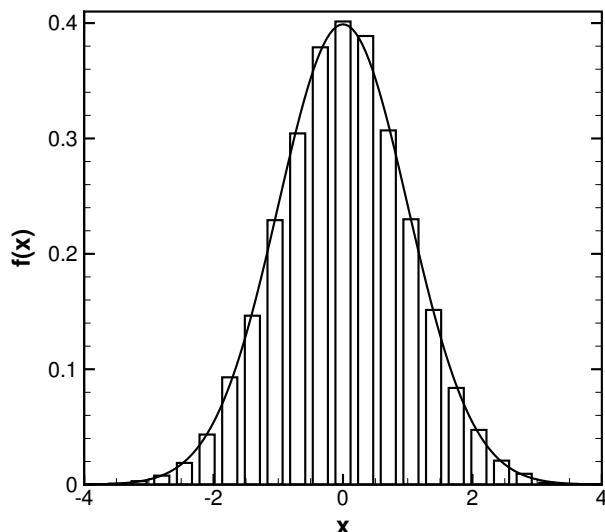


Figura 4.11: Distribuição normal ou gaussiana (linha cheia) e distribuição gerada numericamente usando a equação (4.97).

fixo no centro da partícula. Neste caso foi feita a simulação de uma partícula isolada com  $\tilde{d}_{m,i} = 1$  e  $\tilde{\delta}_l = 0$ . Como o vetor orientação do momento magnético é unitário, sua ponta ocupa sempre um ponto na esfera de raio 1 em cada tempo. Foram simulados 3000 passos de tempo. A figura da esquerda em (4.12) mostra o caso sem campo magnético  $\alpha = 0$  e sem cisalhamento, ou seja,  $Pe = 0$ . Nota-se uma distribuição uniforme da orientação na esfera, já que nesse caso está presente apenas o movimento browniano. Já na imagem da direita na figura (4.12), é aplicado um campo  $\alpha = 5$ . O campo está na direção  $x_2$ . Observa-se que o vetor permanece orientado principalmente em torno da direção  $x_2$ , não tendo mais uma distribuição uniforme em toda a esfera. O campo magnético tenta deixar o vetor orientado na direção  $x_2$  e o movimento browniano tenta mudar essa direção constantemente. A figura (4.13) mostra o caso com campo magnético  $\alpha = 5$  e taxa de cisalhamento  $Pe = 20$ . Nessa configuração o campo magnético tende a alinhar o vetor orientação com o eixo  $x_2$  enquanto o campo de cisalhamento tenta girar esse vetor, pela vorticidade do escoamento. Em adição, o movimento browniano faz com que a orientação oscile em torno de uma média.

As figuras (4.14), (4.15) e (4.16) mostram a trajetória de uma partícula isolada com diâmetro magnético  $\tilde{d}_{m,i} = 1$  e  $\tilde{\delta}_l = 0$ . Para gerar essas figuras foi acompanhada a trajetória de uma partícula em um domínio de lado  $\tilde{L} = 37,41$ . Isso corresponde a uma fração volumétrica de partícula de  $\phi = 10^{-5}$ . A figura (4.14) mostra a trajetória puramente browniana de uma partícula isolada, já que nesse caso  $Pe = 0$ . Na figura (4.14) é mostrado o comportamento no plano  $x_1x_2$ , mas o resultado nas outras projeções é similar devido à isotropia do movimento browniano. Um campo magnético uniforme não interfere no movimento translacional de uma partícula isolada, por isso foi mantido  $\alpha = 0$  nesses testes



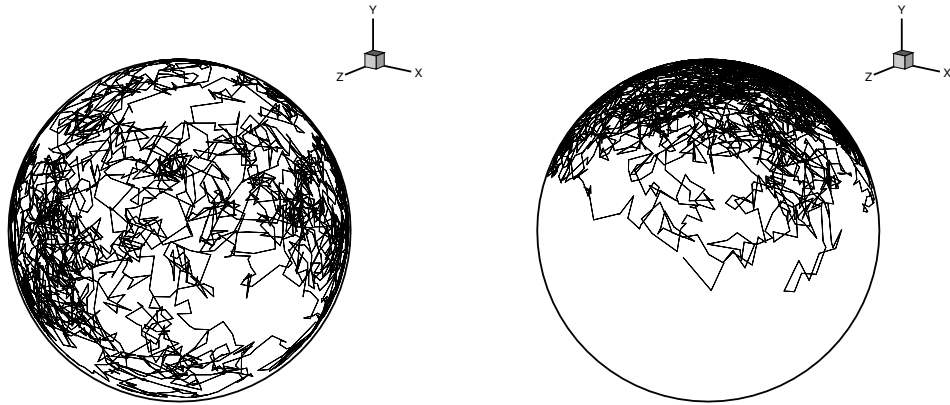


Figura 4.12: Vetores de orientação na esfera unitária resultantes da simulação de uma partícula browniana. Na esquerda:  $\alpha = 0$  e  $Pe = 0$ . Na direita:  $\alpha = 5$  e  $Pe = 0$ . Também  $\Delta\tilde{t} = 10^{-3}$  e foram simulados 3000 passos de tempo em cada caso.

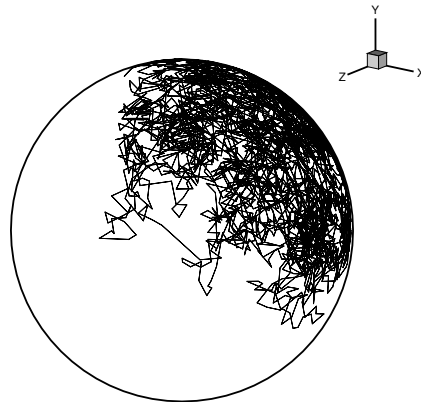


Figura 4.13: Vetores de orientação na esfera unitária resultantes da simulação de uma partícula browniana. Aqui  $\alpha = 5$  e  $Pe = 20$ . Também  $\Delta\tilde{t} = 10^{-3}$  e foram simulados 3000 passos de tempo. Aqui:  $\tilde{d}_{m,i} = 1$  e  $\tilde{\delta}_l = 0$ .

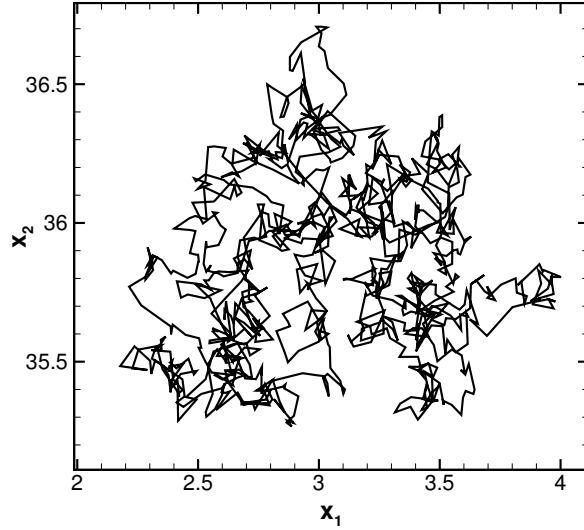


Figura 4.14: Posição de uma partícula isolada em movimento browniano. Aqui  $\alpha = 0$  e  $Pe = 0$ . Também  $\Delta\tilde{t} = 10^{-3}$  e foram simulados  $10^3$  passos de tempo. O domínio cúbico tem 37,41 diâmetros de lado, o que corresponde a uma fração volumétrica de  $\phi = 10^{-5}$ .

de trajetória e foi investigada a influência de  $Pe$ . A figura (4.15) mostra a trajetória de uma partícula na condição  $Pe = 5$ . Agora o cisalhamento induz a partícula a um deslocamento positivo na direção  $x_1$ . Nessa direção, ao movimento isotrópico browniano é acrescido o movimento determinístico do fluido na direção  $x_1$ . O movimento na direção  $x_2$  é aleatório. Já o movimento projetado no plano  $x_2x_3$  continua com um comportamento tipicamente browniano, como mostra a figura (4.16).

Além da análise qualitativa do movimento browniano apresentada, é realizado um estudo quantitativo dos movimentos browniano translacional e rotacional a partir da equação para o deslocamento médio quadrático. Na escala de tempo browniana, sem cisalhamento e considerando que o sistema é diluído, o deslocamento médio quadrático (DMQ) de uma partícula  $i$  é dado por (EINSTEIN, 1956; DHONT, 1996):

$$\langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle = 6 D_{o,i}^t t . \quad (4.99)$$

Ou, na forma adimensional:

$$\text{DMQ} = \langle |\tilde{\mathbf{r}}_i(t) - \tilde{\mathbf{r}}_i(0)|^2 \rangle = \frac{6\tilde{t}}{\tilde{d}_i} . \quad (4.100)$$

A figura (4.17) mostra a comparação entre o DMQ obtido da teoria e da simulação para diferentes quantidades de simulações utilizadas para calcular a média. Nota-se que quando o DMQ é obtido apenas de uma simulação há bastante oscilação. Conforme o número de simulações usadas para calcular a média aumenta, o DMQ converge para o valor previsto

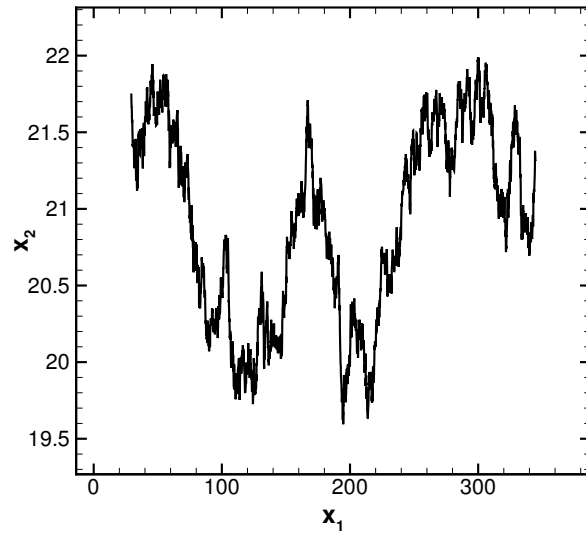


Figura 4.15: Componentes  $x_1$  e  $x_2$  da posição de uma partícula isolada em movimento browniano e em cisalhamento simples. O cisalhamento está na direção  $x$ . Aqui  $\alpha = 0$  e  $Pe = 5$ . Também  $\Delta\tilde{t} = 10^{-3}$  e foram simulados  $10^3$  passos de tempo. O domínio cúbico tem 37,41 diâmetros de lado, o que corresponde a uma fração volumétrica de  $\phi = 10^{-5}$ .

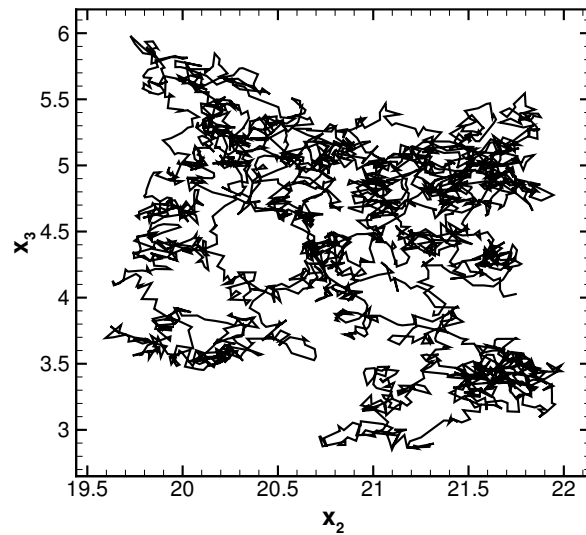


Figura 4.16: Componentes  $x_2$  e  $x_3$  da posição de uma partícula isolada em movimento browniano e em cisalhamento simples. O cisalhamento está na direção  $x$ . Aqui  $\alpha = 0$  e  $Pe = 5$ . Também  $\Delta\tilde{t} = 10^{-3}$  e foram simulados  $10^3$  passos de tempo. O domínio cúbico tem 37,41 diâmetros de lado, o que corresponde a uma fração volumétrica de  $\phi = 10^{-5}$ .

pela teoria, com pequenos desvios.

Analogamente, na escala de tempo browniana o deslocamento médio quadrático rotacional (DMQR) para uma partícula  $i$  isolada é dado por (DHONT, 1996):

$$\langle |\hat{\mathbf{u}}_i(t) - \hat{\mathbf{u}}_i(0)|^2 \rangle = 2 [1 - \exp(-2 D_{o,i}^r t)] . \quad (4.101)$$

Na forma adimensional:

$$\text{DMQR} = \langle |\hat{\mathbf{u}}_i(t) - \hat{\mathbf{u}}_i(0)|^2 \rangle = 2 \left[ 1 - \exp\left(-6 \tilde{t}/\tilde{d}_i^3\right) \right] . \quad (4.102)$$

A figura (4.18) mostra o resultado do DMQR obtido a partir das simulações. Nota-se que o valor converge para o DMQR teórico a medida que o número de simulações aumenta. Para pequenos tempos ( $\tilde{t} \ll 1$ ) a equação (4.102) pode ser aproximada linearmente por:

$$\text{DMQR} = \langle |\hat{\mathbf{u}}_i(t) - \hat{\mathbf{u}}_i(0)|^2 \rangle = \frac{12 \tilde{t}}{\tilde{d}_i^3} . \quad (4.103)$$

Esse limite também é apresentado na figura (4.18), concordando bem com os resultados numéricos para pequenos tempos.

O efeito da camada de surfactante no DMQ e DMQR é mostrado na figura (4.19). Nota-se que com uma camada de surfactante de  $\tilde{\delta}_l = 0,2$  a partícula se move menos comparado ao caso sem surfactante. Com o aumento do diâmetro hidrodinâmico da partícula, a energia térmica perde gradativamente o efeito e a partícula apresenta menor intensidade de movimento aleatório. Essa observação condiz com o observado de que para partículas com tamanho próximo de  $1 \mu\text{m}$  o movimento browniano deixa de ser significativo e o comportamento passa a ser determinístico.

### 4.5.3 Parâmetros das Somas de Ewald

Como discutido na seção (4.2.1), as interações dipolares são de longo alcance. Disso resulta que uma simples soma direta das forças e torques leva a resultados em que ainda não houve convergência. É preciso, então, incluir várias réplicas do domínio principal para que o resultado final convirja para um valor aceitável. Um exemplo é feito usando 100 partículas monodispersas, com  $\tilde{d}_{m,i} = 1$  para  $i = 1, \dots, N$ , aleatoriamente orientadas e posicionadas em um domínio de lado  $\tilde{L} = 10, 15$ , equivalente a  $\phi_m = 0,05$ . De acordo com

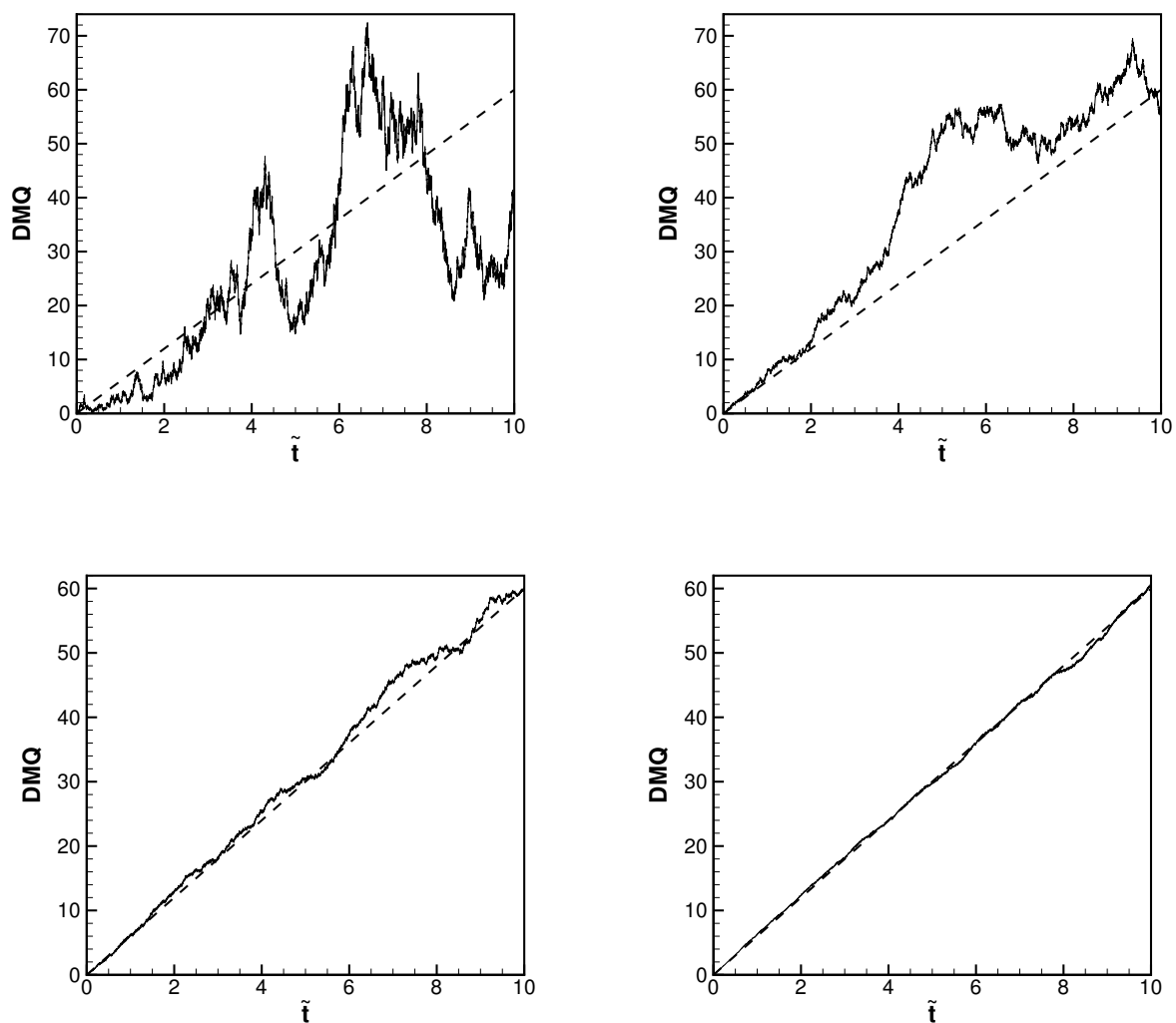


Figura 4.17: Deslocamento médio quadrático (DMQ) para uma partícula com  $\tilde{d}_{m,i} = 1$  e  $\tilde{\delta}_l = 0$  obtido a partir da média de 1 simulação (superior esquerdo), 10 simulações (superior direito), 100 simulações (inferior esquerdo) e 1000 simulações (inferior direito). Aqui  $\alpha = 0$  e  $Pe = 0$ . Também  $\Delta\tilde{t} = 10^{-3}$  e foram simulados  $10^4$  passos de tempo. A linha tracejada representa a previsão teórica dada pela equação (4.100).

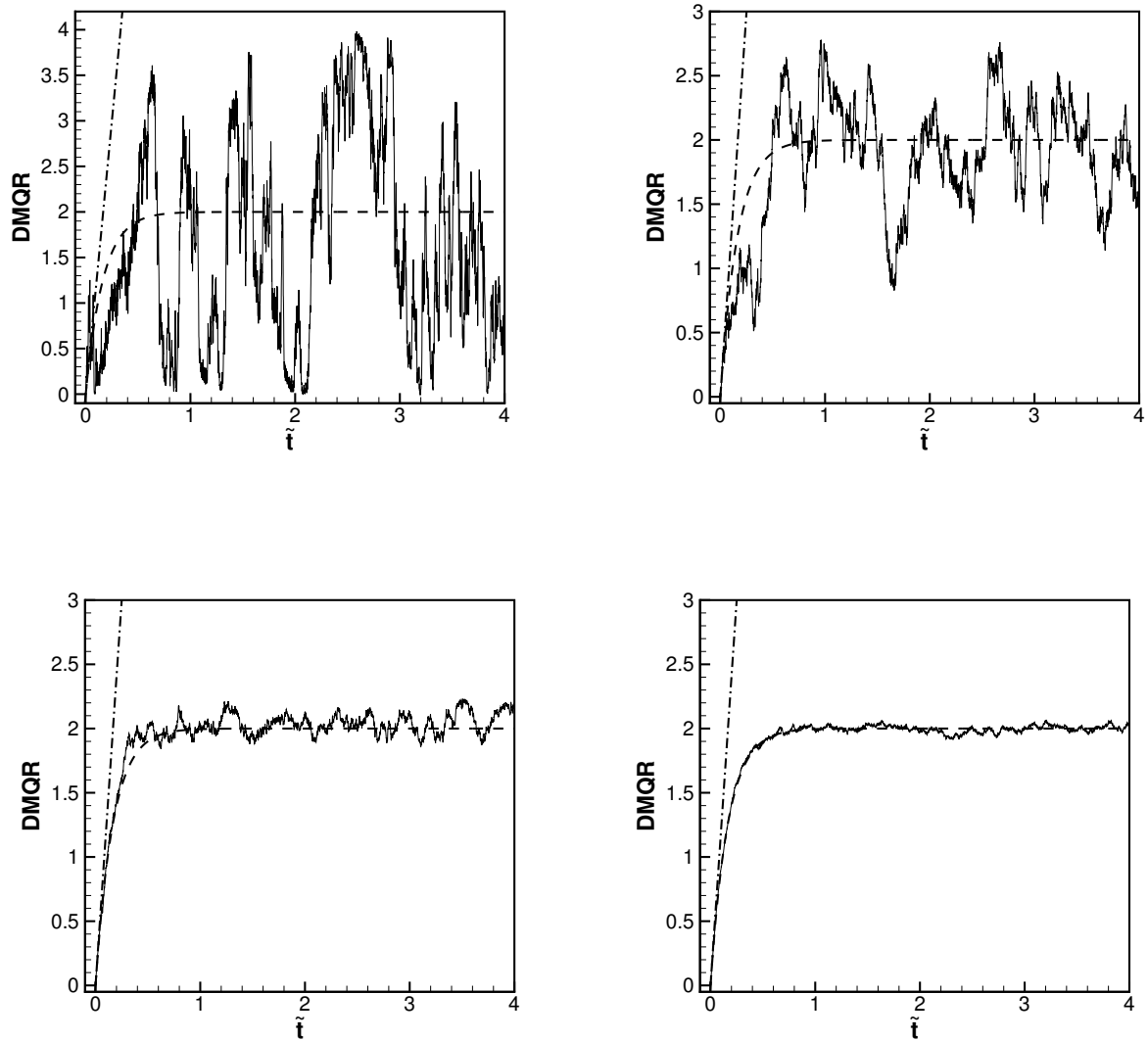


Figura 4.18: Deslocamento médio quadrático rotacional (DMQR) para uma partícula com  $\tilde{d}_{m,i} = 1$  e  $\tilde{\delta}_l = 0$  obtido a partir da média de 1 simulação (superior esquerdo), 10 simulações (superior direito), 100 simulações (inferior esquerdo) e 1000 simulações (inferior direito). Aqui  $\alpha = 0$  e  $Pe = 0$ . Também  $\Delta\tilde{t} = 10^{-3}$  e foram simulados  $10^4$  passos de tempo. A linha tracejada representa a previsão teórica (4.102) e a linha traço-ponto é o limite dessa previsão para baixos tempos (4.103).

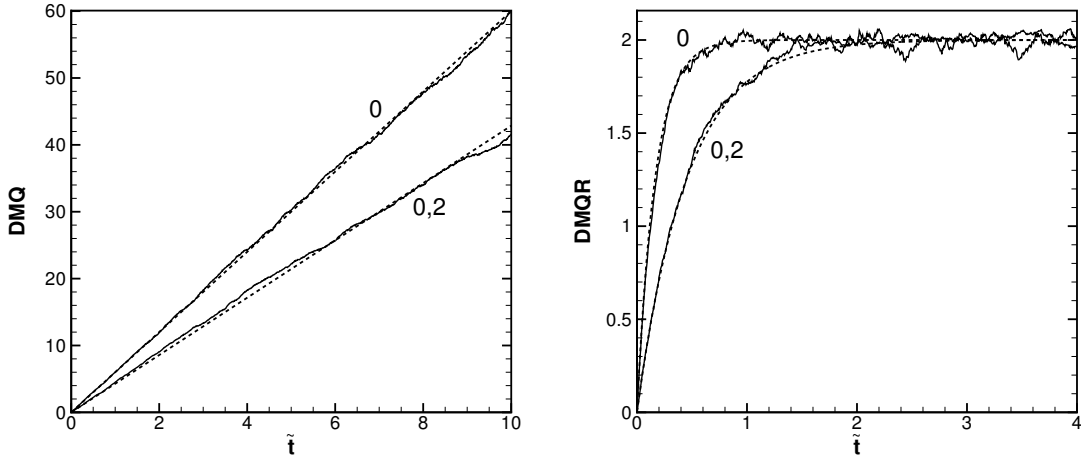


Figura 4.19: Efeito da camada de surfactante na difusão browniana de uma partícula isolada com diâmetro magnético  $\tilde{d}_{m,i} = 1$ . Na esquerda é mostrada a difusão translacional e na direita a difusão rotacional. As linhas tracejadas representam o resultado teórico previsto pelas equações (4.100) e (4.102), enquanto as linhas cheias mostram o resultado da média de 1000 simulações. São mostrados dois casos:  $\tilde{\delta}_l = 0$  e  $\tilde{\delta}_l = 0, 2$ .

a equação (4.27),

$$\tilde{U} = \frac{\lambda}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \left\{ \frac{\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j}{|\tilde{\mathbf{r}}_{ij} + \tilde{\mathbf{L}}\mathbf{n}|^3} - \frac{3 \left[ \hat{\mathbf{u}}_i \cdot \left( \tilde{\mathbf{r}}_{ij} + \tilde{\mathbf{L}}\mathbf{n} \right) \right] \left[ \hat{\mathbf{u}}_j \cdot \left( \tilde{\mathbf{r}}_{ij} + \tilde{\mathbf{L}}\mathbf{n} \right) \right]}{|\tilde{\mathbf{r}}_{ij} + \tilde{\mathbf{L}}\mathbf{n}|^5} \right\}, \quad (4.104)$$

adimensionalizada, é calculada a energia dipolar total do sistema com diferentes quantidades de réplicas de domínios. É usado um parâmetro  $n_{cut}$  para restringir as somas a um determinado raio em volta do domínio principal, em que  $|\mathbf{n}| \leq n_{cut}$ . A aproximação de mínima imagem corresponde a  $n_{cut} = 0$ . A figura (4.20) mostra o valor da diferença da energia calculada para um  $n_{cut}$  comparada com a energia de referência calculada para  $n_{cut} = 40$ , ou seja,  $\Delta\tilde{U} = \tilde{U}(n_{cut}) - \tilde{U}(n_{cut} = 40)$ . Nota-se que essa diferença converge lentamente. Apesar de não parecer muito significativa, essa diferença leva a resultados espúrios ou não convergentes quando é utilizado o método da mínima imagem (ROSA, 2014; ROSA; ABADE; CUNHA, 2017). Com esse método observa-se uma diminuição da magnetização com as interações dipolares, resultado este que está em contraste com as medições experimentais (PSHENICHNIKOV, 1995; RASA, 2000). Na figura (4.20) é mostrado também o tempo em segundos (custo computacional) demandado para realizar uma simulação em um computador pessoal (Intel Core i3, 2.40GHz x 4, com 3,7 GB de memória RAM). O custo para o método de mínima imagem é baixo, mas leva a resultados incorretos. Já para  $n_{cut} = 1$  o erro é menor, mas o custo já é comparável ao custo das somas de Ewald, que levam a uma diferença  $\Delta\tilde{U}$  muito menor.

O que o método otimizado das somas de Ewald faz é restringir o cálculo da energia à

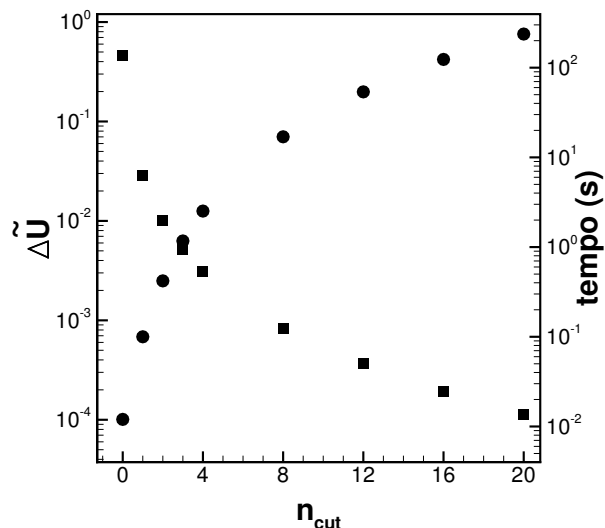


Figura 4.20: Convergência do valor da energia dipolar calculada usando soma direta (quadrados) pela equação (4.104) em função do parâmetro  $n_{cut}$  e o tempo computacional em segundos gasto para realizar a soma (círculos) também em função de  $n_{cut}$ .

mínima imagem no espaço real e transportar uma parte da somatória para o espaço inverso de Fourier, onde o custo é menor. Existem dois parâmetros para serem determinados: o  $\tilde{\xi}$  e o número que limita as somas no espaço inverso  $k_{cut}$ , sendo  $|\mathbf{k}| \leq k_{cut}$ . Quanto maior  $\tilde{\xi}$  mais estreitas são as distribuições de cargas fictícias adicionadas. Portanto  $\tilde{\xi}$  deve ter um valor alto para tornar as interações de curto alcance no espaço real. No entanto, quanto maior  $\tilde{\xi}$  mais lenta é a convergência no espaço recíproco, tornando essa somatória muito cara. Portanto, existe um valor ótimo de  $\tilde{\xi}$  que resulta no menor erro para determinado  $k_{cut}$ .

Para estudar os valores dos parâmetros  $\tilde{\xi}$  e  $k_{cut}$  que otimizam as somas de Ewald, foi utilizada a mesma configuração da soma direta: são colocadas 100 partículas com orientações e posições aleatórias em um domínio de lado  $\tilde{L} = 10, 15$ . É então calculada a energia dipolar total a partir das equações desenvolvidas no anexo (III). Em sua forma adimensional essa energia é dada por:

$$\begin{aligned}
\tilde{U} = & \frac{\lambda}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left[ (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j) \tilde{B}(r_{ij}) - (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \tilde{\mathbf{r}}_{ij}) (\hat{\mathbf{u}}_j \cdot \tilde{\mathbf{r}}_{ij}) \tilde{C}(r_{ij}) \right] \\
& + \frac{2\pi\lambda}{\tilde{L}^3} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \frac{1}{k^2} \exp \left[ -\frac{\pi^2 k^2}{\tilde{\xi}^2 \tilde{L}^2} \right] [C(\mathbf{k})^2 + S(\mathbf{k})^2] - \frac{2\tilde{\xi}^3 \lambda N}{3\sqrt{\pi}} \\
& + \frac{2\pi\lambda}{3\tilde{L}^3} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j .
\end{aligned} \tag{4.105}$$

Aqui foi usado  $\epsilon' = 1$  tendo em vista que para comparar o método de Ewald com a soma



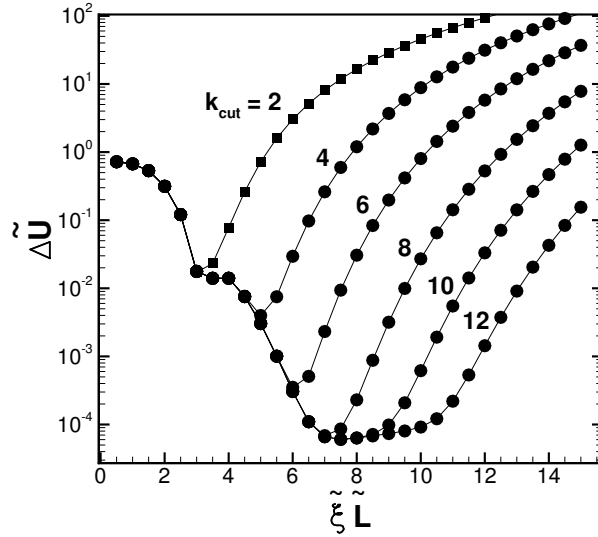


Figura 4.21: Convergência da energia dipolar usando somas de Ewald em função de  $\tilde{\xi}$  para diferentes valores de truncamento da série representados por  $k_{cut}$ .

direta é preciso considerar que o meio circundante seja o vácuo. A energia calculada com a equação (4.105) é comparada à energia obtida por soma direta com  $n_{cut} = 40$ . A figura (4.21) mostra o valor de  $\Delta\tilde{U} = \tilde{U}(\tilde{\xi}, k_{cut}) - \tilde{U}(n_{cut} = 40)$  em função de  $\tilde{\xi}\tilde{L}$  para diferentes  $k_{cut}$ . O parâmetro  $\tilde{\xi}$  aparece sempre acoplado a  $\tilde{L}$  pois é dependente do tamanho do domínio. Nota-se que essa diferença diminui com  $\tilde{\xi}$  até um certo valor e depois começa a aumentar novamente. Esse resultado é similar ao encontrado por Wang e Holm (2001), em um estudo para determinar esses parâmetros. A figura (4.22) mostra o custo computacional do método de somas de Ewald em função de  $k_{cut}$ . O custo cresce exponencialmente, como mostra a curva exponencial de ajuste dos dados, mas os valores são bem menores que os exigidos pela soma direta. Neste trabalho foram escolhidos  $k_{cut} = 8$  e  $\tilde{\xi} = 8/\tilde{L}$ , valores próximos aos determinados por Wang e Holm (2001) e por Nymand e Linse (2000). Com esses valores é obtido um  $\Delta\tilde{U}$  de aproximadamente  $10^{-4}$  com um custo de 0,34 s. Para obter o mesmo  $\Delta\tilde{U}$  usando somas diretas seria necessário usar  $n_{cut} = 20$ , com um custo de 237 s, quase 700 vezes maior.

#### 4.5.4 Força de van der Waals e Camada de Surfactante

Para a constante de Hamaker, da força de van der Waals, foi utilizado  $A_H = 4,11 \times 10^{-20} J$  em todas as simulações. Isso resulta em  $\tilde{A}_H = 10$ , para uma temperatura de 298 K. Para a constante relacionada à concentração superficial de moléculas de surfactante adsorvidas pela partícula, foi usado  $\xi = 10^{18}$  moléculas/ $m^2$ . Considerando um diâmetro magnético médio  $\langle d_m \rangle = 10 nm$ , resulta  $\tilde{\xi} = 100$ , que foi o valor empregado nas simulações.

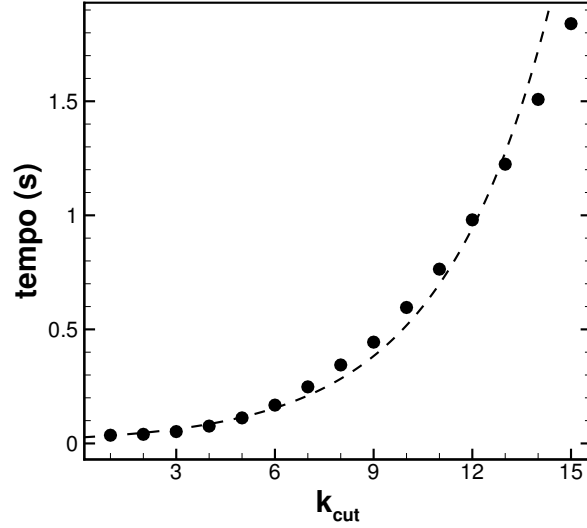


Figura 4.22: Custo computacional do método de somas de Ewald em função de  $k_{cut}$ . Aqui foi usado  $\xi\tilde{L} = 8$ , mas esse valor não tem influência sobre o custo computacional. A linha pontilhada é uma exponencial que ajusta os dados.

É considerada, em todas as simulações, uma camada de surfactante com  $\delta_l = 2\text{ nm}$  de espessura, o que corresponde a  $\tilde{\delta}_l = 0,2$  no caso de  $\langle d_m \rangle = 10\text{ nm}$ . Essa camada foi suficiente para evitar agregados irreversíveis nas simulações de equilíbrio usando Monte Carlo e para evitar também sobreposição entre os núcleos magnéticos de partículas nos casos das simulações usando Dinâmica Browniana, mesmo nos casos mais extremos com altas taxas de cisalhamento e altos valores de  $\lambda$ . O código de Dinâmica Browniana possui um artifício para parar a simulação em caso de sobreposição de núcleos magnéticos, o que não ocorreu em nenhuma situação estudada com  $\tilde{\delta}_l = 0,2$ .

Ou seja, uma camada de surfactante com espessura  $\tilde{\delta}_l = 0,2$  consegue evitar a formação de estruturas por forças de van der Waals e dá estabilidade ao FF nas situações analisadas nesta tese. Vale lembrar que o efeito do gradiente de campo não é testado, pois o campo é uniforme nas simulações. A figura (4.23) mostra a energia total para uma simulação de partículas monodispersas usando Monte Carlo com  $\tilde{\delta}_l = 0,2$ , sem campo aplicado e sem interação dipolar, para  $\phi_m = 0,03$  e  $N = 100$ . As únicas energias presentes são a de van der Waals e a de repulsão da camada de surfactante. Os picos na energia mostram o momento em que a energia de repulsão entra em ação devido ao contato entre camadas de surfactante. Nesse caso a camada de surfactante é suficiente para evitar a formação de agregados irreversíveis. Foi realizada, como teste apenas, o caso com  $\tilde{\delta}_l = 0,05$  nas mesmas condições. Agora a camada de surfactante não é suficiente, como mostra a figura (4.24). Os saltos na energia mostram o momento em que duas partículas se agregam permanentemente devido à atração de van der Waals. Nesse caso o FF não é estável, o que levaria, em situações

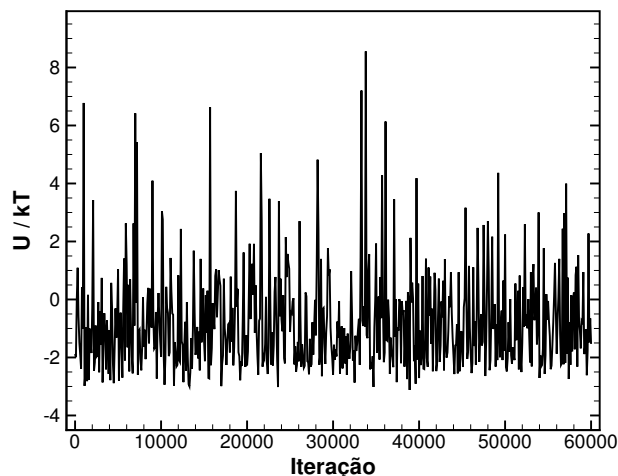


Figura 4.23: Energia total da simulação para  $\tilde{\delta}_l = 0, 2$ .

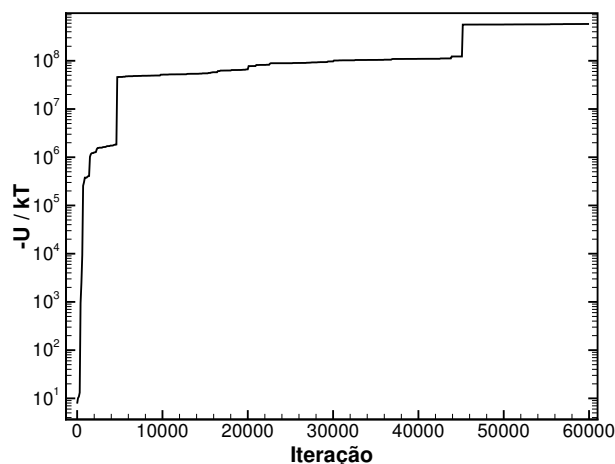


Figura 4.24: Energia total da simulação para  $\tilde{\delta}_l = 0, 05$ .

práticas, à formação de grandes agregados e à separação de fase. Os agregados no final desta simulação são mostrados na figura (4.25).

Os valores utilizados para  $A_H$ ,  $\xi$  e  $\delta_l$  são os encontrados normalmente na literatura, mas não são unanimidade. O valor de  $\delta_l$ , por exemplo, pode variar de um surfactante para outro, e o valor de  $A_H$  parece não ser consenso, variando até uma ordem de grandeza entre diferentes trabalhos. Não é feito nesta tese, mas o estudo da influência desses parâmetros na reologia de FFs pode levar a resultados interessantes e de extrema importância em aplicações práticas.

#### 4.5.5 Convergência com o Número de Partículas

A figura (4.26) mostra um estudo de convergência em função de  $N$  das componentes  $M_2$  e  $M_3$  da magnetização, da viscosidade rotacional  $\eta_{rot}$  e da componente  $\Gamma_{11}^{\mathcal{P},conf}$  do tensor de

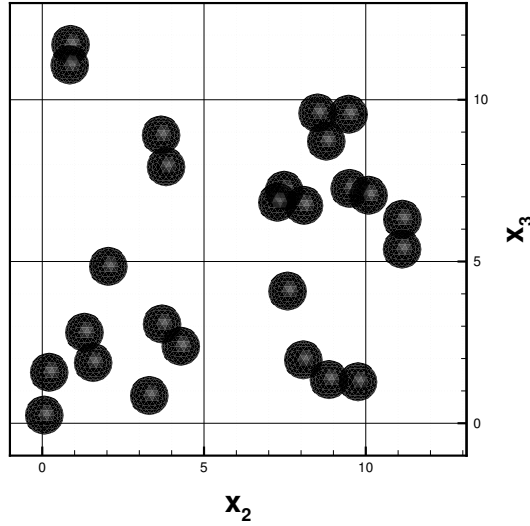


Figura 4.25: Formação de estruturas no final da simulação com  $\tilde{\delta}_l = 0,05$ .

tensões de partícula. Os parâmetros das simulações são  $\alpha = 5$ ,  $\lambda = 0$ ,  $Pe = 6$ ,  $\phi_m = 0,03$ ,  $\tilde{s} = 0$  e  $\tilde{\delta}_l = 0,2$ . Os valores de  $N$  investigados são 16, 32, 64, 128, 256, 512 e 1024. Observa-se, nos gráficos, que mesmo para  $N = 16$  a média obtida já é próxima daquela calculada com  $N = 1024$ . As barras de erro, porém, são bem maiores para  $N = 16$ . As barras de erro neste caso foram obtidas pelo desvio-padrão da propriedade ao longo do tempo, com relação à média final. Essas flutuações estão sempre presentes, mesmo com muitas partículas na simulação.

A figura (4.27) mostra o custo computacional em função do número de partículas usado nas simulações. Trata-se do tempo demorado para realizar 10 passos de simulação usando um computador pessoal (Intel Core i3, 2.40GHz x 4, com 3,7 GB de memória RAM). São mostrados os resultados para  $\lambda = 0$  e para  $\lambda = 4$ . Para  $\lambda = 0$  não é utilizado o método das somas de Ewald, já que não há interação dipolar envolvida. O tempo é proporcional a  $N^{1,8}$  neste caso. Esse custo é aproximadamente proporcional a  $N^2$ , que corresponde ao tempo gasto na simulação para calcular as interações diretas entre os pares de partículas. Já para  $\lambda = 4$ , o gráfico da figura (4.27) mostra que o custo envolvido nas somas de Ewald é mais significativo, sendo pelo menos uma ordem de grandeza maior. Neste caso o custo é proporcional a  $N^{1,3}$ . Para as simulações apresentadas nos próximos capítulos, foi escolhido utilizar  $N = 512$ . Com este valor de  $N$ , as propriedades médias apresentam boa convergência, como mostra a figura (4.26), e, além disso, o custo computacional não é proibitivo (apesar de algumas simulações terem demorado até 3 dias).

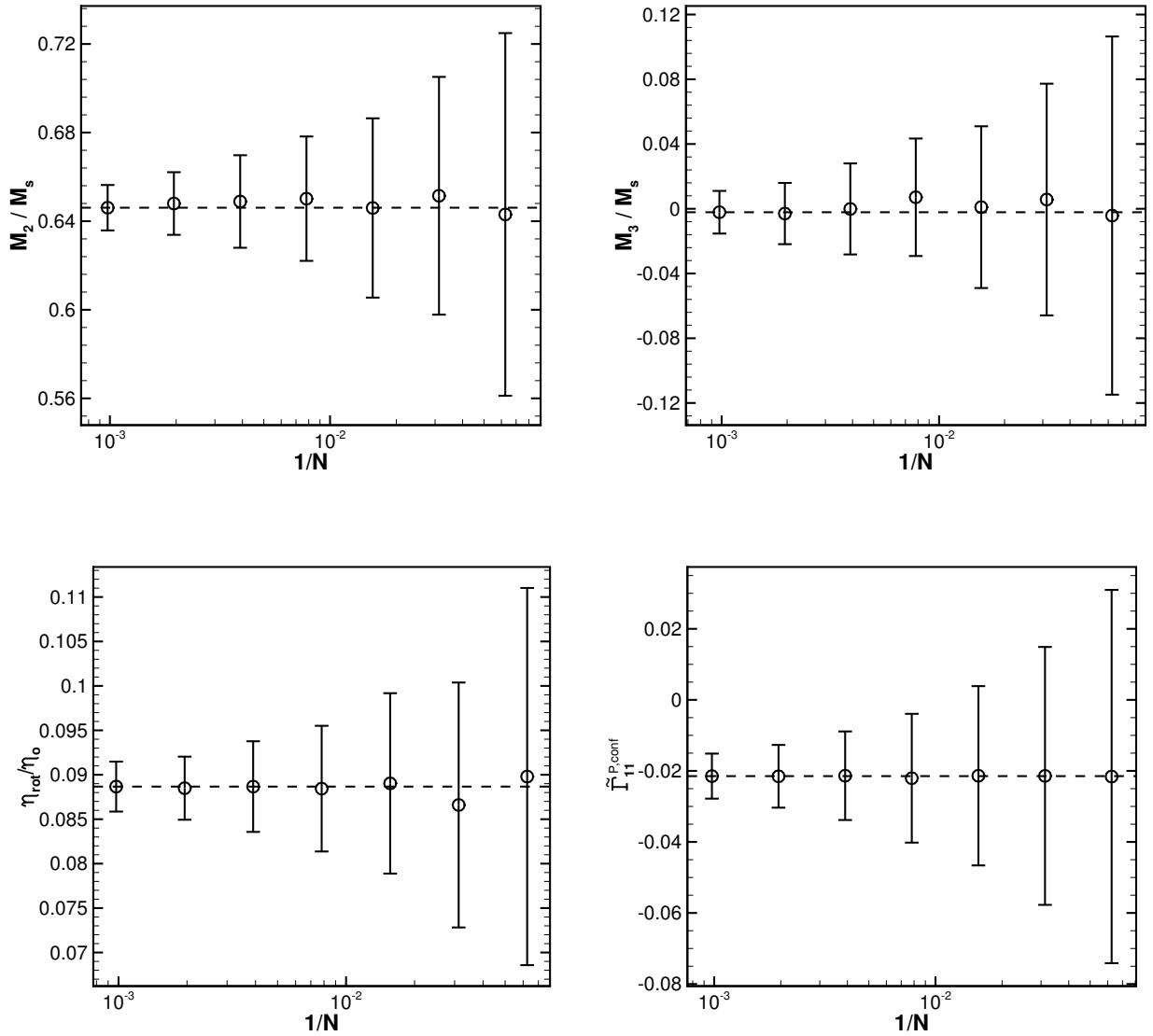


Figura 4.26: Teste de convergência em função do inverso número de partículas  $N$  usado em cada simulação. As propriedades analisadas são:  $M_2$  (gráfico superior esquerdo),  $M_3$  (superior direito),  $\eta_{rot}$  (inferior esquerdo) e  $\Gamma_{11}^{P,conf}$  (inferior direito). Os parâmetros nas simulações são:  $\alpha = 5$ ,  $\lambda = 0$ ,  $Pe = 6$ ,  $\phi_m = 0,03$ ,  $\tilde{s} = 0$  e  $\tilde{\delta}_l = 0,2$ . As barras de erro representam as flutuações no tempo de simulação. Os valores de  $N$  utilizados são: 16, 32, 64, 128, 256, 512 e 1024. As linhas tracejadas representam o valor encontrado para  $N = 1024$ .

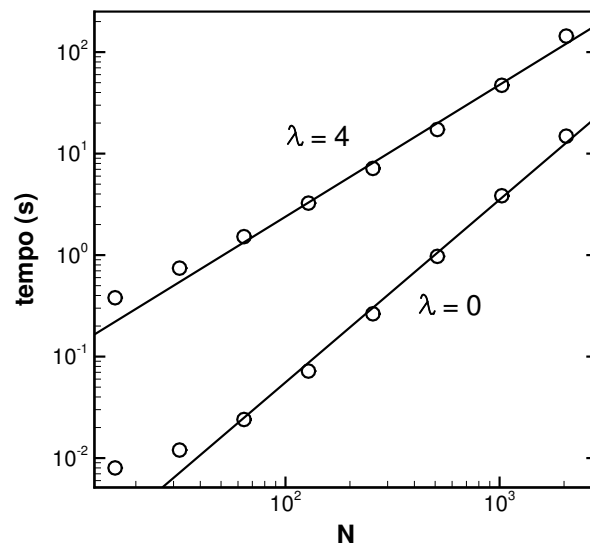


Figura 4.27: Tempo real de simulação usando um computador pessoal para 10 passos de tempo adimensionais  $\Delta\tilde{t}$  usando Dinâmica Browniana, em função do número de partículas  $N$ , para  $\lambda = 0$  e  $\lambda = 4$ . As linhas representam as equações  $t = 1,4 \times 10^{-5} N^{1,8}$  para  $\lambda = 0$  e  $t = 6 \times 10^{-3} N^{1,3}$  para  $\lambda = 4$ . Os parâmetros nas simulações são:  $\alpha = 5$ ,  $\lambda = 0$ ,  $Pe = 6$ ,  $\phi_m = 0,03$ ,  $\tilde{s} = 0$  e  $\tilde{\delta}_l = 0,2$ .

## Capítulo 5

# MAGNETIZAÇÃO DE EQUILÍBRIO PARA FERROFLUIDOS POLIDISPERSOS

Neste capítulo são mostrados os resultados para a magnetização e a energia de um FF em equilíbrio (sem escoamento aplicado). Para isso, foi usada uma simulação numérica baseada no método de Monte Carlo. Primeiramente, é analisado como energia e magnetização convergem para o valor médio final, em diferentes situações. Em seguida, é analisada a influência, na magnetização, da polidispersidade e da intensidade de interação dipolar entre as partículas. A polidispersidade é caracterizada pelo desvio padrão adimensional da distribuição de diâmetros magnéticos  $\tilde{s}$  e a interação dipolar é quantificada pelo parâmetro  $\lambda$ . Os resultados numéricos das simulações de Monte Carlo são comparados com o modelo analítico de magnetização em equilíbrio de Ivanov e Kuznetsova, apresentado no capítulo 3.

No final do capítulo, os resultados obtidos com o método de Monte Carlo e com o modelo analítico são comparados aos resultados das simulações de Dinâmica Browniana, como forma de validação desse último método, em equilíbrio, antes de iniciar as simulações na presença de cisalhamento.

## 5.1 EVOLUÇÃO DA MAGNETIZAÇÃO E DA ENERGIA

Inicialmente, é observado o comportamento da magnetização e da energia do sistema ao longo de uma simulação típica. A figura (5.1) mostra a magnetização em função do número de iterações. Neste caso, o FF tem fração volumétrica de partículas  $\phi_m = 3\%$  com polidispersidade  $\tilde{s} = 0,3$  e camada de surfactante  $\tilde{\delta}_l = 0,2$ . O campo aplicado corresponde a  $\alpha = 1$ . Interações dipolares são ausentes nesta simulação, i.e.,  $\lambda = 0$ . Da figura, nota-se que as componentes  $M_1$  e  $M_3$  ficam oscilando em torno do zero. A componente  $M_2/M_s$ , por sua vez, começa com valor próximo de zero e rapidamente converge para o valor médio, que neste caso é  $0,521$ . As flutuações são inerentes às simulações na presença de movimento Browniano. O encarte mostra o detalhe do início da simulação, destacando a rápida convergência da magnetização neste caso.

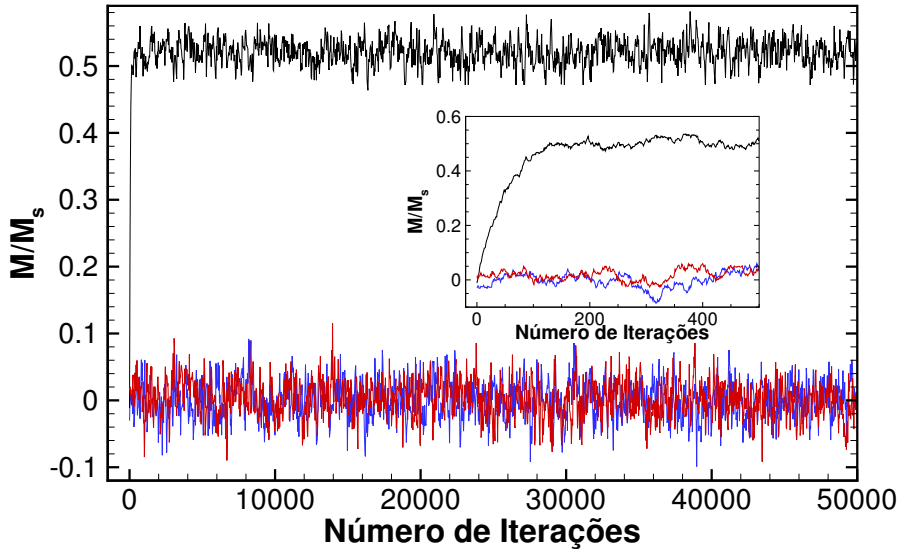


Figura 5.1: Magnetização em função do número de iterações usando o método Monte Carlo para  $\alpha = 1$  e  $\lambda = 0$ . A componente da magnetização nas direções 1, 2 e 3 estão representadas pelas linhas azul, preta e vermelha, respectivamente. Nesse caso:  $N = 512$ ,  $\phi_m = 0,03$ ,  $\tilde{\delta}_l = 0,2$  e  $\tilde{s} = 0,3$ .

A energia correspondente a essa simulação é exibida na figura (5.2). A energia do campo magnético, grande em módulo, domina as outras energias e é, praticamente, igual à energia total do sistema. A convergência da energia também é rápida neste caso. O detalhe das energias de van der Waals e de repulsão é mostrado na figura (5.3). Nota-se que mesmo com a camada de surfactante a energia de van der Waals ainda se faz sentir nas interações entre as partículas. A energia de repulsão oscila em torno de uma média, mas apresentando uma sequência de discontinuidades. Esses saltos ou picos correspondem aos instantes em que a



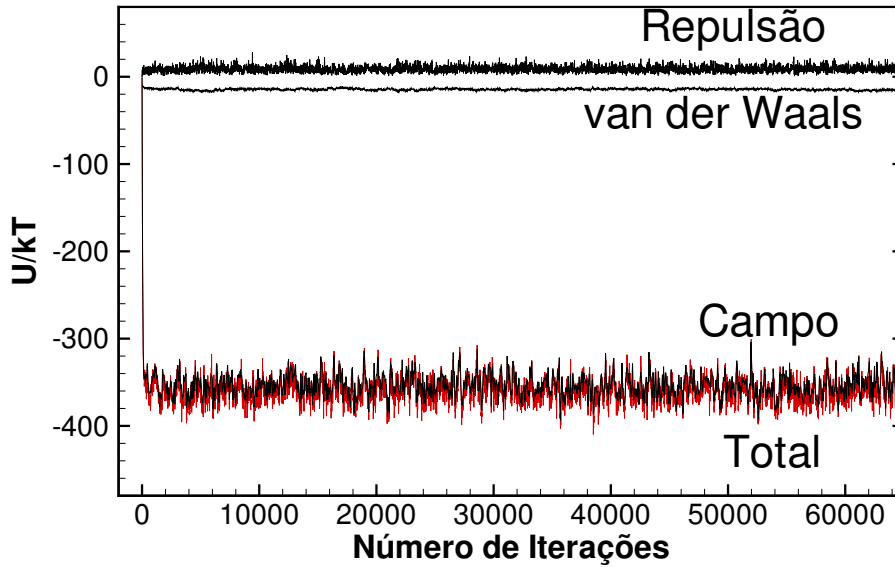


Figura 5.2: Energia em função do número de iterações usando Monte Carlo para  $\alpha = 1$  e  $\lambda = 0$ . A energia de interação dipolar é zero. A energia total é apresentada pela linha vermelha. Nesse caso:  $N = 512$ ,  $\phi_m = 0,03$ ,  $\tilde{\delta}_l = 0,2$  e  $\tilde{s} = 0,3$ .

energia de repulsão é máxima, isto é, quando duas camadas de surfactante se sobrepõem.

Considerando agora  $\lambda = 4$ , mantendo-se os outros parâmetros, a figura (5.4) mostra as componentes da magnetização em função do número de iterações. Nota-se na mesma figura uma convergência mais lenta da magnetização, cuja média é de 0,638 neste caso. O encarte indica que inicialmente a magnetização aumenta rapidamente e depois cresce a uma taxa menor até convergir de forma condicionalmente estável em torno de um valor médio final. Este primeiro estágio seria a resposta das partículas ao campo magnético, com rápida orientação na direção de  $x_2$ . A segunda convergência se deve ao efeito das interações dipolares, que aumentam o campo efetivo sentido pelas partículas. Além disso, as partículas começam a se agrupar e a formar estruturas que visam minimizar a energia dipolar. Essa formação de estruturas torna-se evidente comparando, para o caso de uma campo  $\alpha = 3$ , a configuração do domínio de simulação no início da simulação, figura (5.5), e no fim da simulação, figura (5.6). Na configuração da figura (5.6) nota-se a presença de estruturas tipo cadeias mais longas que se alinham na direção do campo magnético (direção de  $x_2$ ).

Essa lenta convergência da magnetização corresponde à convergência da energia dipolar, mostrada na figura (5.7). Observa-se que a energia de interação com o campo magnético atinge um valor médio e depois sofre uma ligeira diminuição. A energia dipolar precisa de cerca de 30000 iterações para estabilizar. O detalhe para as energias de repulsão e de van der Waals é mostrado na figura (5.8). Nota-se que ambas são maiores que no caso da figura (5.3). Isso acontece porque com forças de atração dipolar, as partículas tendem a

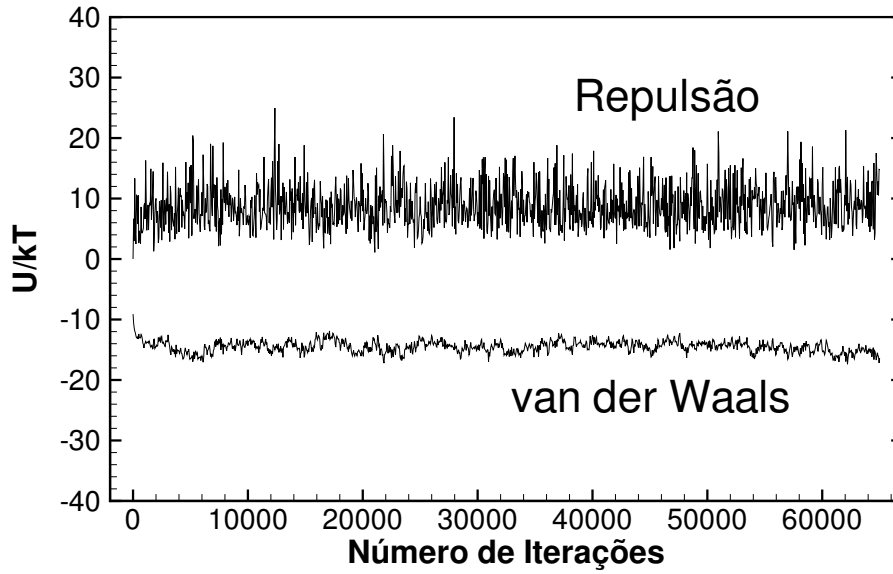


Figura 5.3: Energias de van der Waals e de repulsão em função do número de iterações usando Monte Carlo para  $\alpha = 5$  e  $\lambda = 0$ . Nesse caso:  $N = 512$ ,  $\phi_m = 0,03$ ,  $\tilde{\delta}_l = 0,2$  e  $\tilde{s} = 0,3$ .

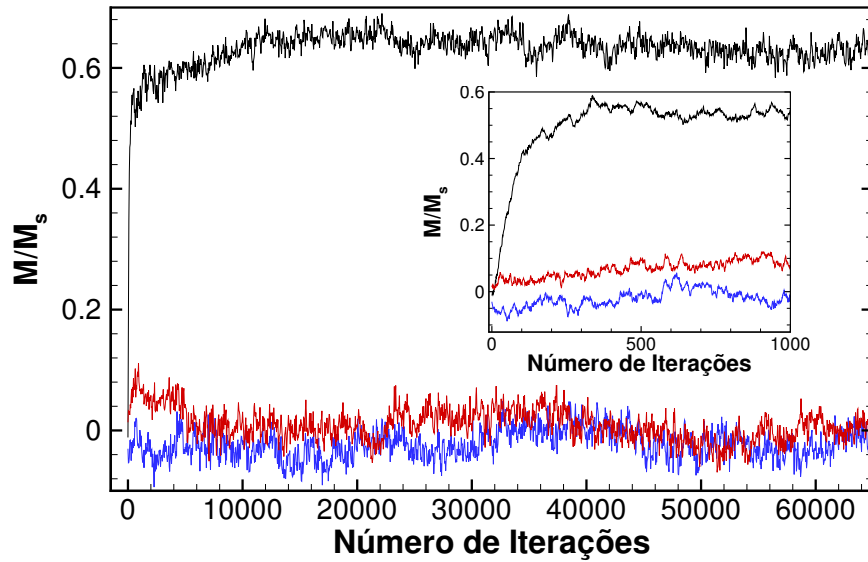


Figura 5.4: Magnetização em função do número de iterações usando o método de Monte Carlo para  $\alpha = 1$  e  $\lambda = 4$ . A componente da magnetização nas direções 1, 2 e 3 estão representadas pelas linhas azul, preta e vermelha, respectivamente. O encarte mostra o detalhe para o começo da simulação. Nesse caso:  $N = 512$ ,  $\phi_m = 0,03$ ,  $\tilde{\delta}_l = 0,2$  e  $\tilde{s} = 0,3$ .

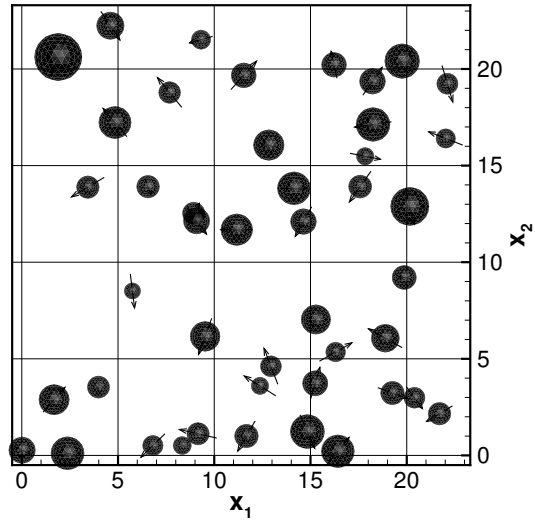


Figura 5.5: Microestrutura do domínio de simulação do para  $8 \leq \tilde{x}_3 \leq 10$  no início das iterações. Aqui  $\alpha = 3$ ,  $\lambda = 4$ ,  $N = 512$ ,  $\phi_m = 0,03$ ,  $\tilde{s} = 0,3$  e  $\tilde{\delta}_l = 0,2$ .

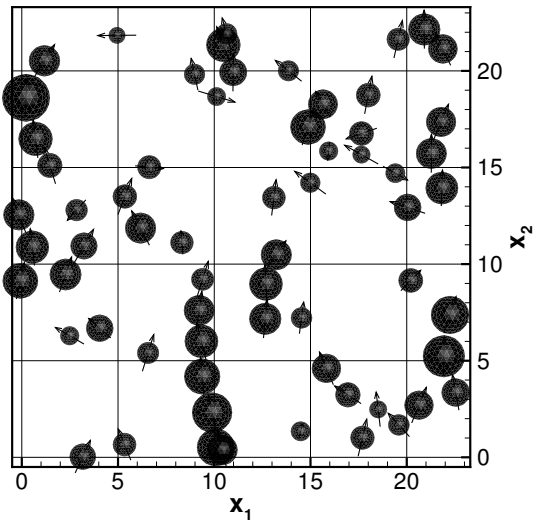


Figura 5.6: Microestrutura do domínio de partículas para  $8 \leq \tilde{x}_3 \leq 10$  no final da simulação. Aqui  $\alpha = 3$ ,  $\lambda = 4$ ,  $N = 512$ ,  $\phi_m = 0,03$ ,  $\tilde{s} = 0,3$  e  $\tilde{\delta}_l = 0,2$ .

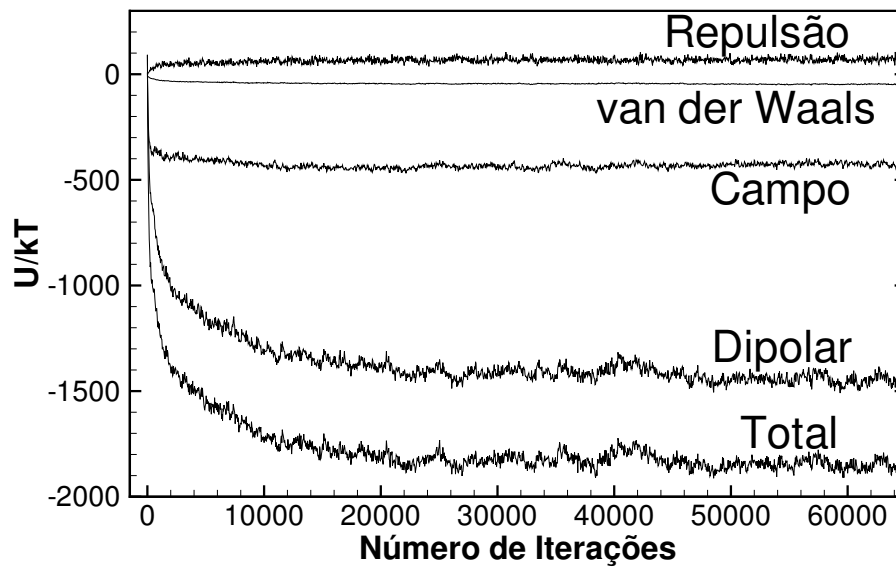


Figura 5.7: Energia em função do número de iterações usando Monte Carlo para  $\alpha = 1$  e  $\lambda = 4$ . Nesse caso:  $N = 512$ ,  $\phi_m = 0,03$ ,  $\tilde{\delta}_l = 0,2$  e  $\tilde{s} = 0,3$ .

ficar mais próximas ou se aglomerarem, o que leva a uma ativação mais frequente da energia de repulsão, resultando em um maior valor. Além disso, com as partículas mais próximas, a energia de van der Waals torna-se mais intensa, levando a uma maior atração entre as partículas.

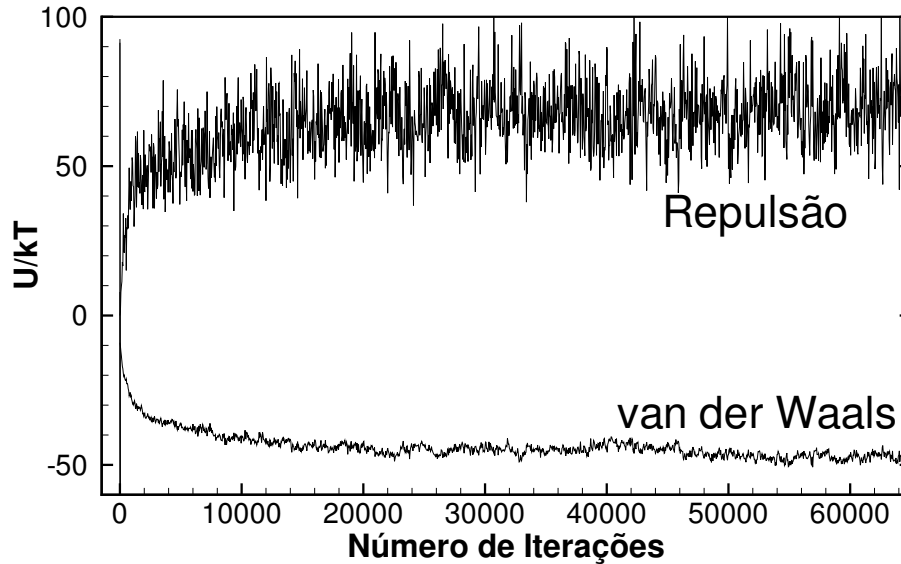


Figura 5.8: Energias de van der Waals e de repulsão em função do número de iterações usando Monte Carlo para  $\alpha = 1$  e  $\lambda = 4$ . Nesse caso:  $N = 512$ ,  $\phi_m = 0,03$ ,  $\tilde{\delta}_l = 0,2$  e  $\tilde{s} = 0,3$ .

## 5.2 EFEITO DA POLIDISPERSIDADE E DA INTERAÇÃO DIPOLAR NA MAGNETIZAÇÃO DE EQUILÍBRIO

A figura (5.9) mostra a magnetização em função de  $\alpha$  com  $\lambda = 0$  para FFs com diferentes graus de polidispersidade  $\tilde{s}$ . Todos os FFs possuem a mesma fração volumétrica de material magnético, então a magnetização de saturação é a mesma. Esse resultado pode ser verificado pela convergência das curvas para altos valores do parâmetro  $\alpha$ . Para valores moderados de campo magnético, percebe-se que quanto maior a polidispersidade, maior a magnetização do FF. Essa resposta mais intensa é consequência da orientação predominante de partículas maiores do FF com o campo, o que produz um incremento maior na magnetização dos FFs polidispersos em comparação com o caso monodisperso. Na figura (5.9), as linhas cheias são funções de Langevin polidispersas para cada FF em particular, com o uso dos diâmetros discretos das partículas. A boa concordância entre a Langevin e os resultados das simulações de Monte Carlo mostram a validade das simulações neste caso. As barras de erro associadas aos pontos da figura (5.9) representam o desvio padrão da média obtida a partir das 50000 iterações válidas em cada simulação.

O comportamento qualitativo observado na figura (5.9) se repete também na presença de interações dipolares, como mostram as figuras (5.10) e (5.11) para  $\lambda = 2$  e  $\lambda = 4$ , respectivamente. O valor da magnetização aumenta com  $\lambda$ , comparando-se os três gráficos.

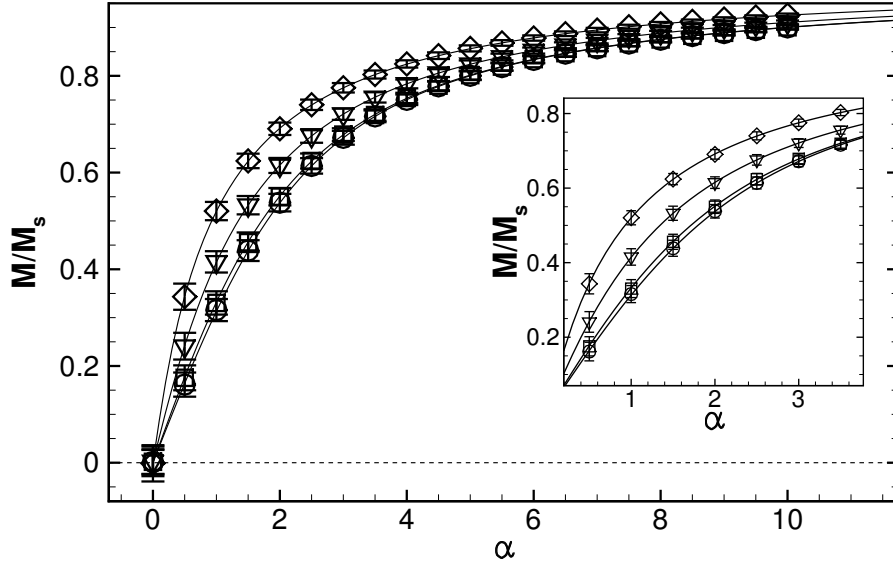


Figura 5.9: Magnetização de equilíbrio em função de  $\alpha$  com  $\lambda = 0$  para diferentes graus de polidispersidade do FF:  $\tilde{s} = 0$  (círculos),  $\tilde{s} = 0,1$  (quadrados),  $\tilde{s} = 0,2$  (triângulos) e  $\tilde{s} = 0,3$  (diamantes). Nesse caso:  $N = 512$ ,  $\phi_m = 0,03$  e  $\tilde{\delta}_l = 0,2$ . As linhas representam o modelo de magnetização teórico de Langevin polidisperso para cada caso. O encarte mostra o detalhe para  $0,5 \leq \alpha \leq 3,5$

Observa-se também que o efeito da polidispersidade para  $\tilde{s} = 0,1$  é pequeno, mesmo considerando interações dipolares altas. Nas figuras (5.10) e (5.11) as linhas cheias representam o modelo de Ivanov e Kuznetsova (2001), dado pela equação (3.17). Esse modelo prevê bem todos os resultados obtidos com as simulações numéricas de Monte Carlo, mesmo com  $\lambda = 4$ , um valor considerável de intensidade de interações dipolares, e efeitos de polidispersidade.

Os resultados apresentados nesta seção estão resumidos na figura (5.12), que mostra a magnetização em função do parâmetro de polidispersidade  $\tilde{s}$  para diferentes valores de  $\lambda$ . O aumento na intensidade de interação dipolar, na ausência de escoamento, sempre produz um aumento da magnetização na presença de campo magnético. Esse resultado é consequência do campo efetivo sentido pelas partículas, que é intensificado devido à presença das vizinhas. A polidispersidade soma-se a esse efeito, e o resultado é que a magnetização dobra comparando-se o caso  $\lambda = \tilde{s} = 0$  ao caso  $\tilde{s} = 0,3$  e  $\lambda = 4$ , mesmo com  $\alpha$  e  $\phi_m$  constantes. O fator  $\lambda$  leva à formação de cadeias na direção do campo magnético, e a presença de partículas grandes torna essas cadeias maiores e mais estáveis. Essa conclusão pode ser vista comparando-se as microestruturas de um FF monodisperso da figura (5.13) com as microestruturas mostradas na figura (5.6), de um FF polidisperso nas mesmas condições.

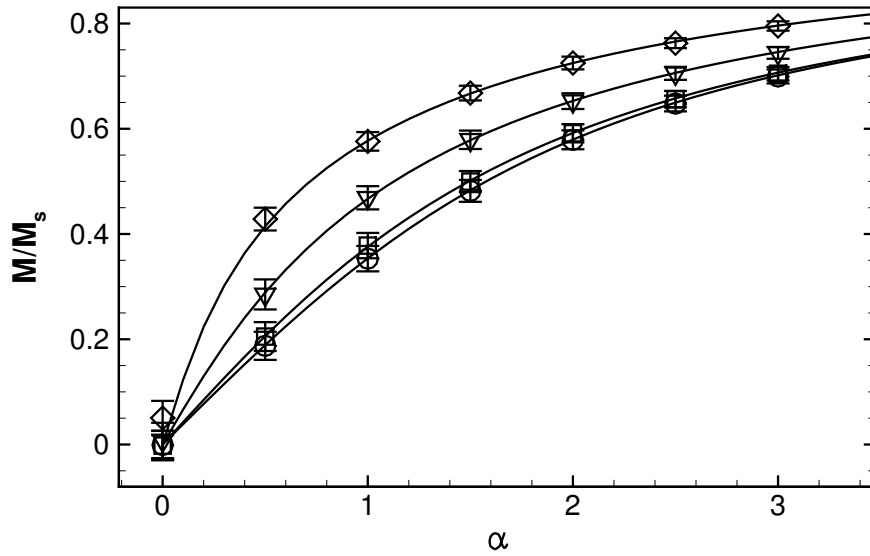


Figura 5.10: Magnetização de equilíbrio em função de  $\alpha$  com  $\lambda = 2$  para diferentes graus de polidispersidade do FF:  $\tilde{s} = 0$  (círculos),  $\tilde{s} = 0,1$  (quadrados),  $\tilde{s} = 0,2$  (triângulos) e  $\tilde{s} = 0,3$  (diamantes). Nesse caso:  $N = 512$ ,  $\phi_m = 0,03$  e  $\tilde{\delta}_l = 0,2$ . As linhas representam o modelo de magnetização teórico de Ivanov e Kuznetsova polidisperso para cada caso.

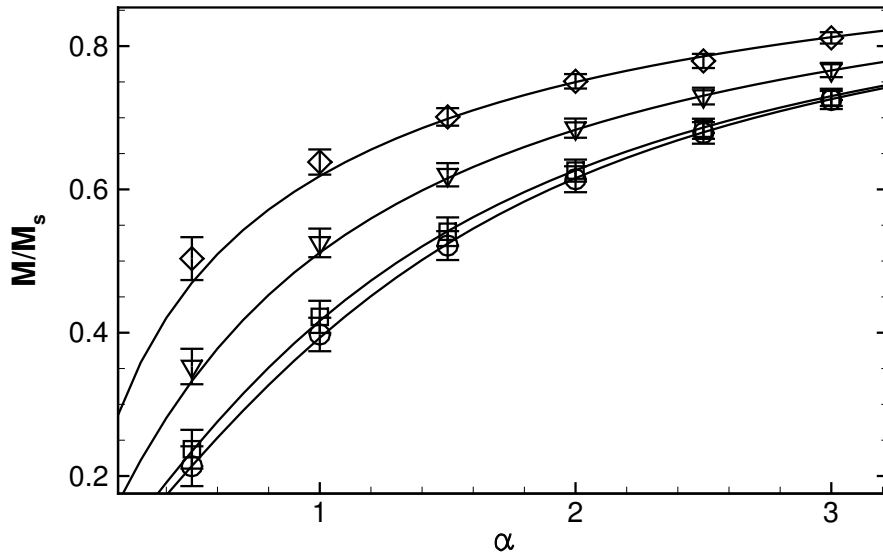


Figura 5.11: Magnetização de equilíbrio em função de  $\alpha$  com  $\lambda = 4$  para diferentes graus de polidispersidade do FF:  $\tilde{s} = 0$  (círculos),  $\tilde{s} = 0,1$  (quadrados),  $\tilde{s} = 0,2$  (triângulos) e  $\tilde{s} = 0,3$  (diamantes). Nesse caso:  $N = 512$ ,  $\phi_m = 0,03$  e  $\tilde{\delta}_l = 0,2$ . As linhas representam o modelo de magnetização teórico de Ivanov e Kuznetsova polidisperso para cada caso.

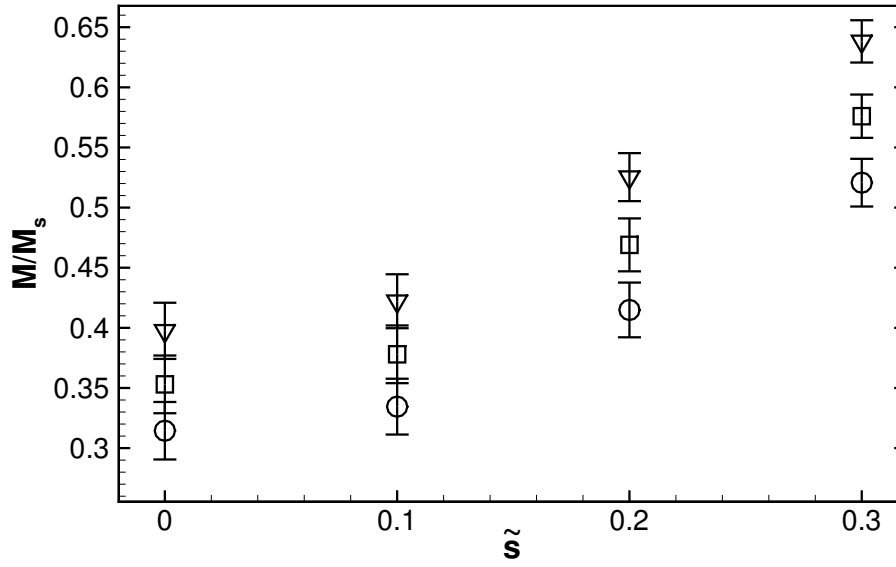


Figura 5.12: Magnetização em função do desvio padrão da distribuição de partículas usando o método de Monte Carlo para  $\alpha = 1$  e  $\lambda = 0$  (círculos),  $\lambda = 2$  (quadrados) e  $\lambda = 4$  (triângulos). Nesse caso:  $N = 512$ ,  $\phi_m = 0,03$  e  $\tilde{\delta}_l = 0,2$ .

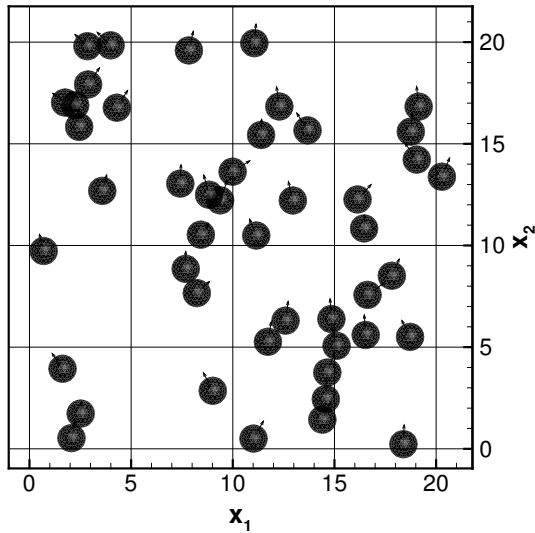


Figura 5.13: Microestrutura do domínio de partículas para  $13 \leq \tilde{x}_3 \leq 15$  no final da simulação, usando o método de Monte Carlo. Aqui  $\alpha = 3$ ,  $\lambda = 4$ ,  $N = 512$ ,  $\phi_m = 0,03$ ,  $\tilde{s} = 0$  e  $\tilde{\delta}_l = 0,2$ .



### 5.2.1 Validação da Dinâmica Browniana em Equilíbrio

Antes de fechar o presente capítulo, é feita uma validação da Dinâmica Browniana em equilíbrio, para verificar se há concordância entre o método de Monte Carlo e simulações por Dinâmica Browniana. A magnetização de equilíbrio é estudada em função de  $\alpha$ . Uma excelente concordância pode ser notada, na figura (5.14), entre os resultados obtidos com as simulações com Dinâmica Browniana, com o método de Monte Carlo e a equação de Langevin. A figura (5.15), por sua vez, mostra uma comparação entre os resultados obtidos por simulação de Dinâmica Browniana com o modelo de Ivanov e Kuznetsova para  $\lambda = 4$ . Em valores numéricos, para  $\alpha = 2$ , nas condições da figura (5.15), a simulação de Dinâmica Browniana prevê uma magnetização de equilíbrio de 0,7505, e o método de Monte Carlo um valor de 0,7508, uma diferença de menos de 1%, mostrando a acurácia de ambas as simulações em condição de equilíbrio. Usando Dinâmica Browniana também foi possível observar a formação de agregados na simulação, como mostra a figura (5.16). Essa figura mostra um cenário de uma microestrutura de suspensão magnética heterogênea e anisotrópica. Pode-se ver estruturas, na forma de cadeias longas, com mais de 10 partículas. Essas estruturas são orientadas na direção do campo magnético e formadas predominantemente por partículas maiores, enquanto as menores permanecem dispersas no domínio da suspensão sem formar agregados estáveis. Essas cadeias de partículas maiores mantidas pela interação dipolar, na ausência de escoamento, produzem um aumento substancial na magnetização do FF pois se orientam na direção do campo.

## 5.3 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Neste capítulo, foi usado o método de Monte Carlo para investigar o comportamento de FFs em equilíbrio e a influência da polidispersidade e das interações dipolares na magnetização. Os resultados encontrados concordam bem com o modelo analítico de Ivanov e Kuznetsova, mostrando um aumento da magnetização em função da interação dipolar e da polidispersidade.

Além disso, foi validado o método de Dinâmica Browniana em equilíbrio, a partir da comparação com os resultados de modelos analíticos e de Monte Carlo. Este estudo de validação é importante antes de iniciar as simulações com cisalhamento e a investigação da reologia do FF.

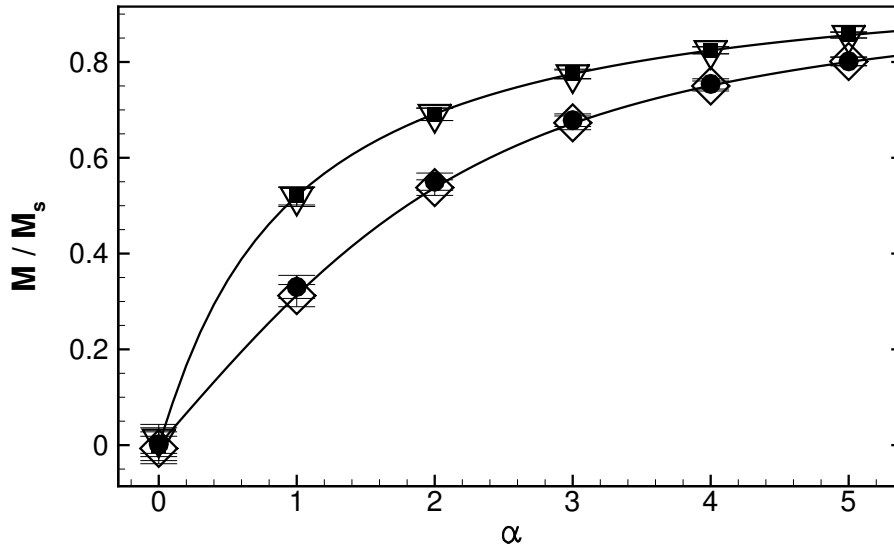


Figura 5.14: Magnetização de equilíbrio em função de  $\alpha$  usando simulações de Dinâmica Browniana e o método de Monte Carlo. Neste caso  $\phi_m = 0,03$ ,  $\tilde{\delta}_l = 0,2$  e  $\lambda = 0$ . Monte Carlo: círculos são para  $\tilde{s} = 0$  e quadrados são para  $\tilde{s} = 0,3$ . Dinâmica Browniana: diamantes são para  $\tilde{s} = 0$  e triângulos são para  $\tilde{s} = 0,3$ . As linhas representam o modelo de Langevin.

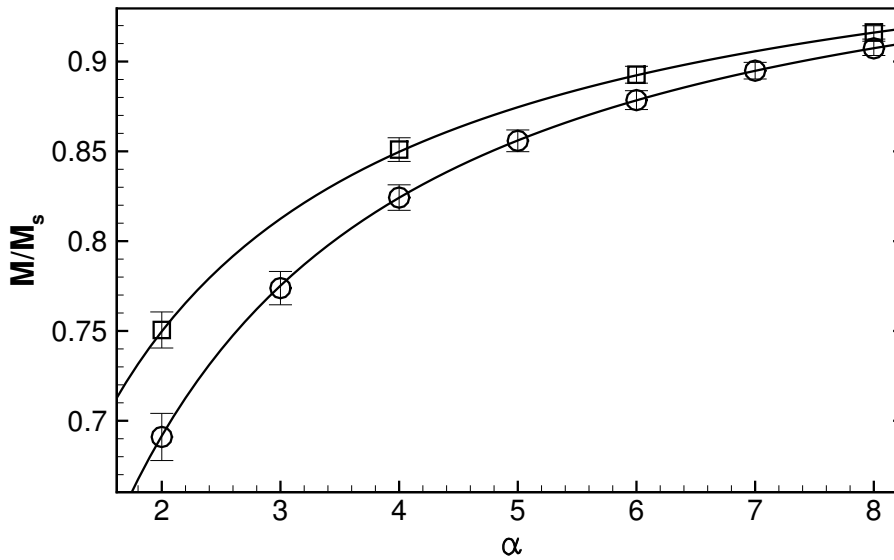


Figura 5.15: Magnetização de equilíbrio em função de  $\alpha$  usando simulações de Dinâmica Browniana. Neste caso  $\phi_m = 0,03$ ,  $\tilde{s} = 0,3$  e  $\tilde{\delta}_l = 0,2$ . O parâmetro de interação dipolar é  $\lambda = 0$  (círculos) e  $\lambda = 4$  (quadrados). As linhas representam o modelo de Ivanov e Kuznetsova para cada caso.

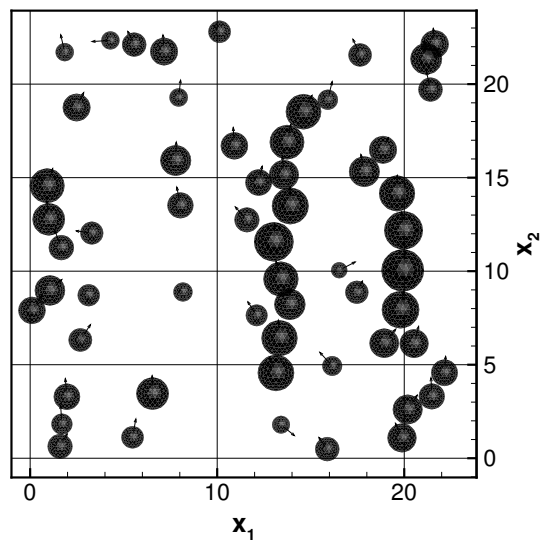


Figura 5.16: Microestrutura do domínio de partículas para  $4 \leq \tilde{x}_3 \leq 6$  usando simulações de Dinâmica Browniana. Aqui  $\alpha = 4$ ,  $\lambda = 4$ ,  $N = 512$ ,  $\phi_m = 0,03$ ,  $\tilde{s} = 0,3$  e  $\tilde{\delta}_l = 0,2$ .

## Capítulo 6

# ESTRUTURA E REOLOGIA DE FERROFLUIDOS NA PRESENÇA DE CISALHAMENTO

Neste capítulo são apresentados os resultados das simulações de FFs em escoamento permanente, usando simulações baseadas na Dinâmica Browniana. Os comportamentos da magnetização, da viscosidade, das componentes do tensor de tensões e das diferenças de tensões normais são estudados em função do campo magnético aplicado e da taxa de cisalhamento. O foco maior está em tentar entender os efeitos causados pela fração volumétrica, pelas interações dipolares e pelo grau de polidispersidade da suspensão magnética na presença de um cisalhamento simples permanente.

Todas as simulações apresentadas aqui são para  $N = 512$ ,  $\tilde{\xi}_l = 100$ ,  $\tilde{\delta}_l = 0, 2$  e  $\tilde{A}_H = 10$ . Para analisar os efeitos da fração volumétrica e da polidispersidade são examinados 4 FFs diferentes, como mostra a tabela (6.1). Para estudar o efeito das interações dipolares, é considerado primeiro o caso em que  $\lambda = 0$ , na seção (6.1), e em seguida o caso com  $\lambda = 4$ , na seção (6.2). Para cada situação, os FFs são estudados em função do campo magnético adimensional  $\alpha$  (com  $\alpha$  entre 0 e 15) e depois em função da taxa de cisalhamento adimensional  $Pe$  (com  $Pe$  entre 0 e 35).

Em todas as simulações o passo de tempo é  $\Delta\tilde{t} = 0,001$  e o número total de passos de tempo é de 70000. O campo magnético é ligado em  $\tilde{t} = 0$  e o cisalhamento é iniciado em  $\tilde{t} = 10$ . As propriedades são calculadas a partir do passo de tempo 20000: a simulação é dividida em 5 experimentos diferentes com 10000 passos, cada um com um valor médio, tomados como independentes. O valor da propriedade é calculado como uma média desses 5 valores. A variação da magnetização em função do tempo para uma simulação típica é

Tabela 6.1: Frações volumétricas e polidispersidade dos FFs examinados.

<b>FF</b>	$\phi_m$	$\tilde{s}$	$\phi$
<b>1</b>	0,03	0	0,082
<b>2</b>	0,03	0,3	0,072
<b>3</b>	0,07	0	0,192
<b>4</b>	0,07	0,3	0,168

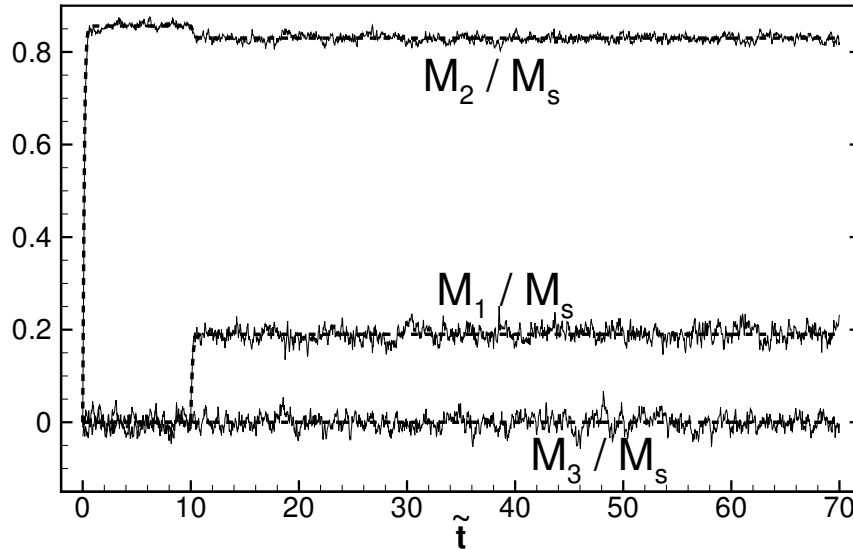


Figura 6.1: Componentes do vetor magnetização em função do tempo para  $\alpha = 5$ ,  $\lambda = 0$  e  $Pe = 3$ . O FF possui  $\phi_m = 0,03$  e  $\tilde{s} = 0,3$ , com  $\tilde{\delta}_l = 0,2$ . As linhas cheias são resultados das simulações e as linhas pontilhadas representam a magnetização calculada pelo modelo MRSh. O campo magnético é ligado em  $\tilde{t} = 0$  e o cisalhamento permanente começa em  $\tilde{t} = 10$ .

mostrada na figura (6.1). A viscosidade rotacional e duas componentes do tensor de tensões são mostradas nas figuras (6.2) e (6.3), respectivamente. As flutuações são intrínsecas ao ruído branco do movimento Browniano e também das colisões entre as partículas, e estão sempre presentes nas simulações. O erro de repetibilidade nos resultados é obtido do desvio-padrão entre os 5 valores médios obtidos. Com  $N = 512$  partículas nas simulações, esse erro é pequeno em muitos casos, comparável ao tamanho dos próprios símbolos usados em cada gráfico para representar os resultados. Assim, a barra de erro não é mostrada em alguns resultados.

Nas figuras (6.1) e (6.2) também é mostrado o resultado obtido pelo modelo de magnetização MRSh, dado pela equação (3.49). Nota-se boa concordância entre o modelo e os resultados das simulações numéricas com Dinâmica Browniana. O modelo MRSh é usado neste capítulo para validar os resultados obtidos com  $\lambda = 0$ , e também para servir como referência para os resultados com  $\lambda = 4$ .

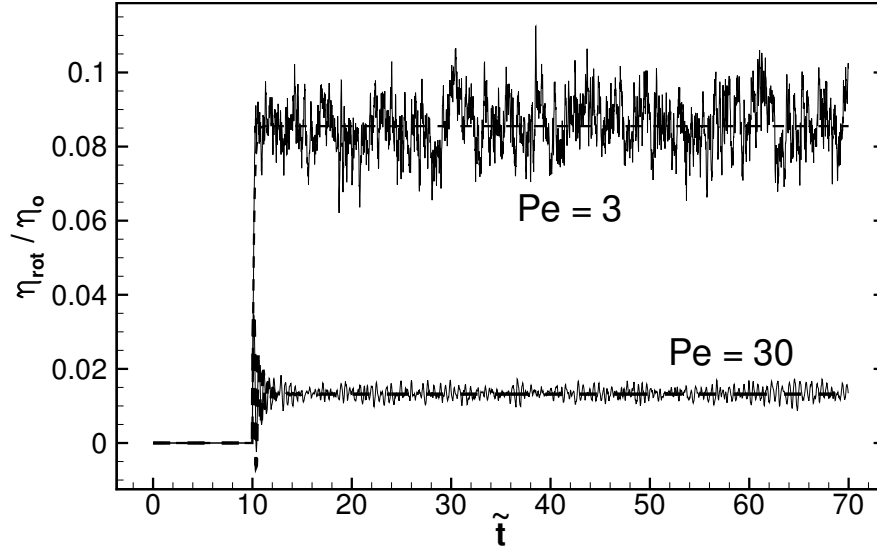


Figura 6.2: Viscosidade rotacional em função do tempo para diferentes números de Péclet. Em  $\tilde{t} = 0$ , o campo magnético é ligado e em  $\tilde{t} = 10$  o cisalhamento é ligado. Nesse caso  $\alpha = 5$  e  $\lambda = 0$  e o FF possui  $\phi_m = 0,03$  e  $\tilde{s} = 0,3$ .

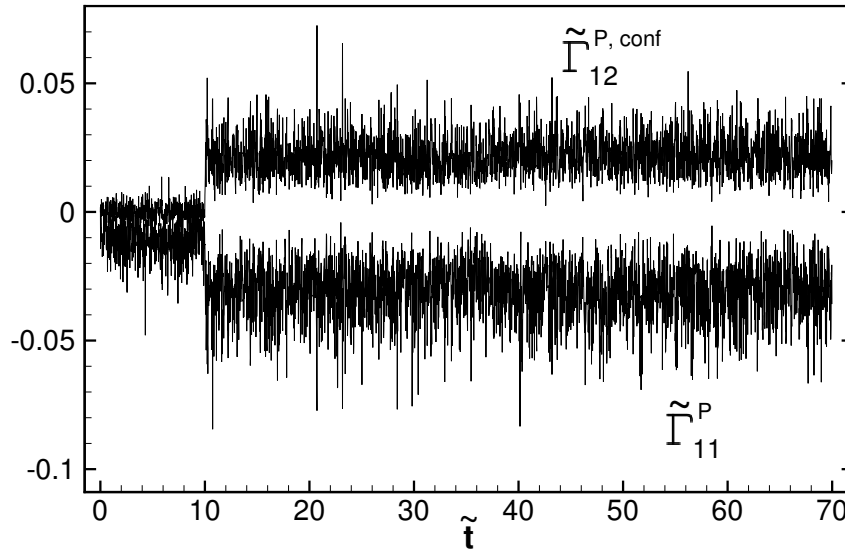


Figura 6.3: Componentes do tensor de tensões configuracional em função do tempo. Em  $\tilde{t} = 0$  o campo magnético é ligado e em  $\tilde{t} = 10$  o cisalhamento é ligado. Nesse caso  $\alpha = 5$ ,  $Pe = 3$  e  $\lambda = 0$  e o FF possui  $\phi_m = 0,03$  e  $\tilde{s} = 0,3$ .

## 6.1 SIMULAÇÕES NA AUSÊNCIA DE INTERAÇÃO DIPOLAR

### 6.1.1 Propriedades em Função do Parâmetro $\alpha$

Primeiramente, considerando-se o caso na ausência de interações dipolares, a figura (6.4) mostra a componente  $M_1$  da magnetização em função de  $\alpha$ , e a figura (6.5) mostra a componente  $M_2$ . Duas taxas de cisalhamento,  $Pe = 3$  e  $Pe = 30$ , são aplicadas. Além disso, são considerados os dois FFs com  $\phi_m = 0,03$ : um monodisperso e outro polidisperso com  $\tilde{s} = 0,3$ . Nota-se que o crescimento de  $M_2$  para  $Pe = 3$  é qualitativamente similar à função de Langevin, com o valor para o FF polidisperso sendo um pouco maior. Com  $Pe = 30$ , no entanto, o crescimento é lento inicialmente e se intensifica para  $\alpha > 8$ . A componente  $M_1$  apresenta um máximo e depois diminui com o aumento de  $\alpha$ , mostrando a competição entre a vorticidade e o efeito de rotação produzido pelo torque magnético. Para  $Pe = 30$ , essa componente aumenta com o parâmetro  $\alpha$ , mostrando que o campo magnético gera um certo alinhamento médio, mas o cisalhamento imposto desvia esse alinhamento da direção do campo aplicado.

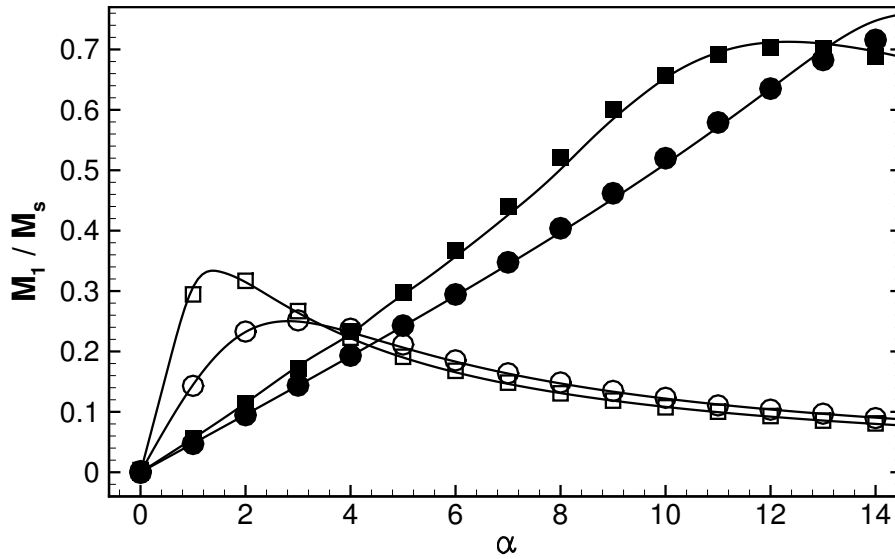


Figura 6.4: Componente  $M_1/M_s$  da magnetização em função de  $\alpha$  para  $\phi_m = 0,03$ . Os FFs possuem  $\tilde{s} = 0$  (círculos) e  $\tilde{s} = 0,3$  (quadrados). A taxa de cisalhamento adimensional é  $Pe = 3$  (símbolos vazios) e  $Pe = 30$  (símbolos cheios). As linhas cheias representam o modelo MRSh para cada caso.

A viscosidade rotacional,  $\eta_{rot}$ , representa o aumento da resistência do fluido ao escoamento causado pelo torque magnético externo exercido nas partículas. Na figura (6.6) é exibido o valor de  $\eta_{rot}$  em função do campo magnético. A viscosidade rotacional para o

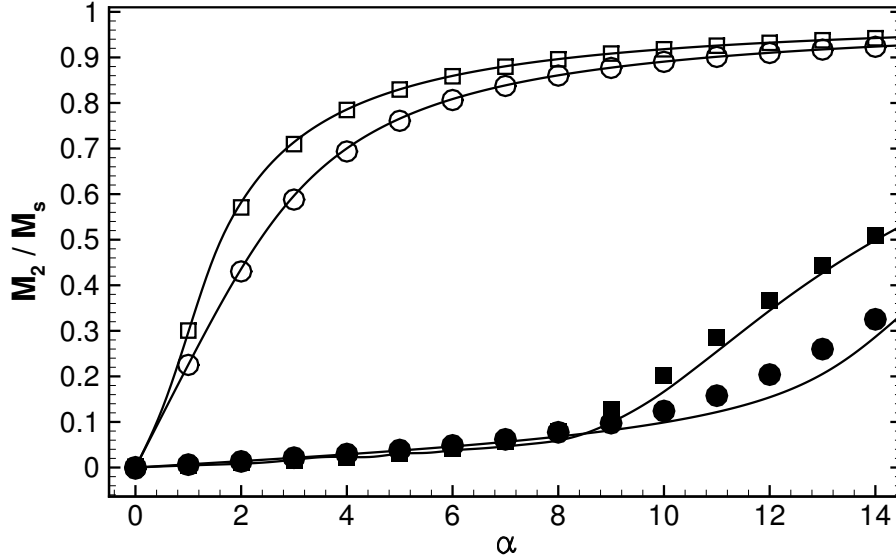


Figura 6.5: Componente  $M_2/M_s$  da magnetização em função de  $\alpha$  para  $\phi_m = 0,03$ . Os FFs possuem  $\tilde{s} = 0$  (círculos) e  $\tilde{s} = 0,3$  (quadrados). A taxa de cisalhamento é  $Pe = 3$  (símbolos vazios) e  $Pe = 30$  (símbolos cheios). As linhas cheias representam o modelo MRSh para cada caso.

FF polidisperso começa maior, devido às partículas maiores, que respondem de forma mais efetiva ao campo magnético e deixam de girar livremente com a vorticidade do escoamento. Porém, com campo altos, todas as partículas passam a ficar alinhadas e a viscosidade é maior para o FF monodisperso. Isso acontece porque a fração volumétrica hidrodinâmica do FF monodisperso é maior que a do FF polidisperso. Em números,  $\phi = 0,082$  para o primeiro e  $\phi = 0,072$  para o segundo. A viscosidade rotacional máxima, quando não há interação dipolar, é de  $1,5\phi\eta_0$ . Assim, quando  $\alpha$  tende para o infinito, a viscosidade rotacional tende para esse valor, sendo maior para o caso monodisperso.

A componente  $\tilde{\Gamma}_{12}^{P,conf}$ , do tensor de tensões configuracional, é mostrada na figura (6.7). Observa-se que essa componente não depende do campo magnético aplicado. Isso acontece porque, na ausência de interação dipolar, os movimentos translacional e rotacional das partículas não estão acoplados. Os efeitos no tensor de tensões configuracional são oriundos apenas das interações de van der Waals e da repulsão causada pela camada de surfactante, e ambas são invariantes com o campo magnético. A contribuição configuracional à viscosidade total, por conseguinte, também não é afetada pelo campo magnético, como mostra a figura (6.8).

Apenas a componente  $\tilde{\Gamma}_{12}^{P,conf}$  é mostrada na figura (6.7) porque a parte configuracional do tensor de tensões de partícula é simétrica, ou seja,  $\tilde{\Gamma}_{pq}^{P,conf} = \tilde{\Gamma}_{qp}^{P,conf}$ . Já a parte rotacional do tensor de tensões é assimétrica, como aponta a equação (I.37). A figura (6.9) mostra as componentes  $\tilde{\Gamma}_{12}^{P,rot}$  e  $\tilde{\Gamma}_{21}^{P,rot}$  da parte rotacional do tensor de tensões de partícula. De



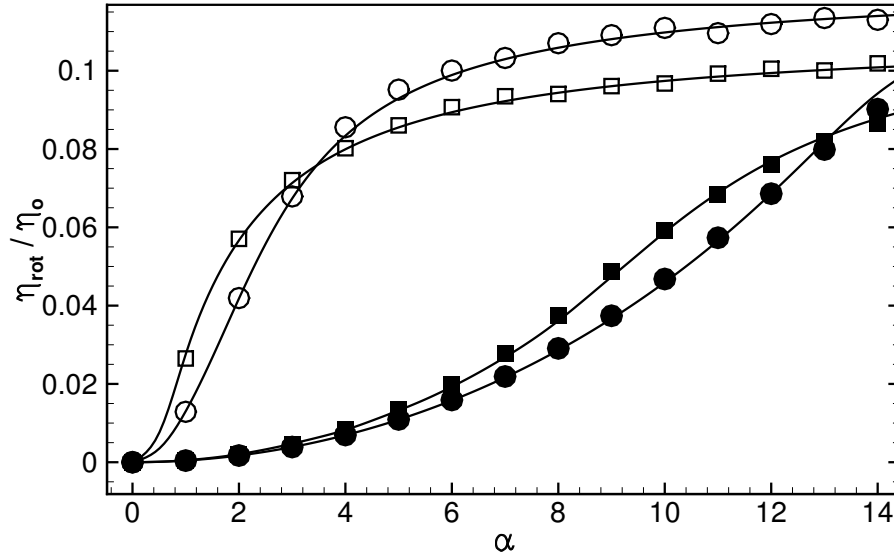


Figura 6.6: Viscosidade rotacional  $\eta_{rot}/\eta_0$  em função de  $\alpha$  para  $\lambda = 0$  e  $\phi_m = 0,03$ . Os FFs possuem  $\tilde{s} = 0$  (círculos) e  $\tilde{s} = 0,3$  (quadrados). A taxa de cisalhamento é  $Pe = 3$  (símbolos vazios) e  $Pe = 30$  (símbolos cheios). As linhas cheias representam o modelo MRSh para cada caso.

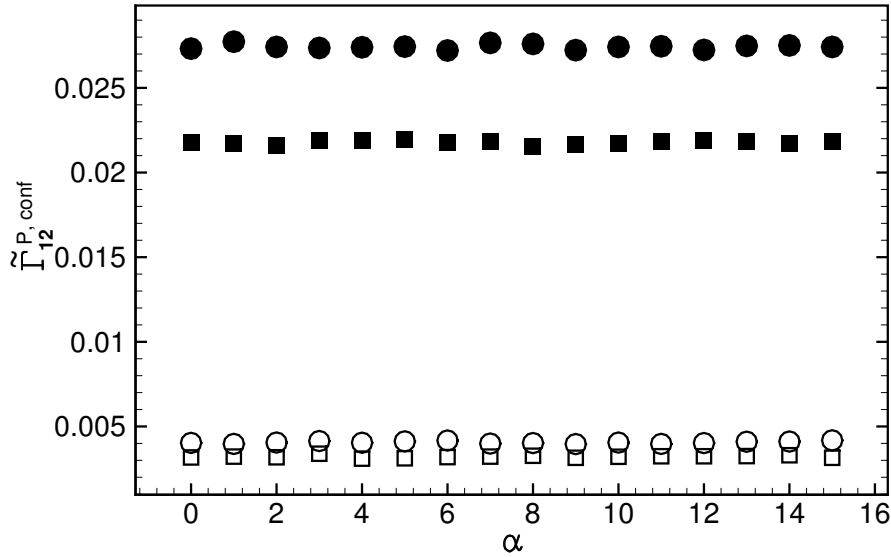


Figura 6.7: Componente  $\tilde{\Gamma}_{12}^{P,conf}$  do tensor de tensões de partícula em função de  $\alpha$  para  $\lambda = 0$  e  $\phi_m = 0,03$ . Os FFs possuem  $\tilde{s} = 0$  (círculos) e  $\tilde{s} = 0,3$  (quadrados). A taxa de cisalhamento é  $Pe = 3$  (símbolos vazios) e  $Pe = 30$  (símbolos cheios).

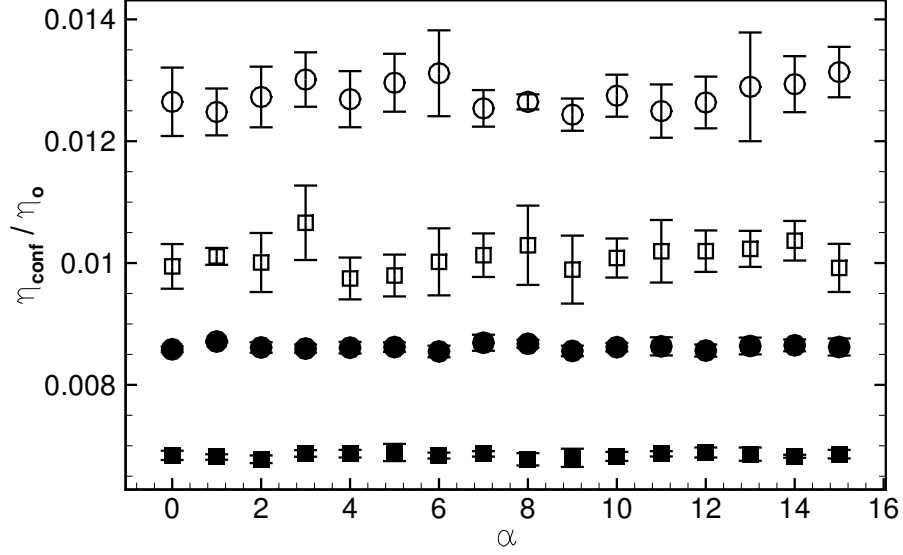


Figura 6.8: Viscosidade configuracional  $\eta_{conf}/\eta_0$  em função de  $\alpha$  para  $\lambda = 0$  e  $\phi_m = 0,03$ . Os FFs possuem  $\tilde{s} = 0$  (círculos) e  $\tilde{s} = 0,3$  (quadrados). A taxa de cisalhamento é  $Pe = 3$  (símbolos vazios) e  $Pe = 30$  (símbolos cheios).

acordo com a equação (I.37) e a figura (6.9), uma componente é a negativa da outra, e ambas crescem em módulo com o campo magnético aplicado. As componentes  $\tilde{\Gamma}_{12}^P$  e  $\tilde{\Gamma}_{21}^P$  do tensor total de partículas são mostradas na figura (6.10). Como a intensidade do tensor configuracional é pequena comparada àquela do tensor rotacional, em altos  $\alpha$ , o gráfico dessa figura em muito se assemelha ao apresentado pela figura (6.9), mostrando explicitamente o caráter assimétrico do tensor de tensões de um FF.

A partir da componente  $\tilde{\Gamma}_{21}^P$  é calculado o incremento de viscosidade  $\eta = \eta_{conf} + \eta_{rot}$ , mostrado na figura (6.11). Nota-se que neste caso, sem interação dipolar e para uma fração volumétrica pequena, a contribuição configuracional é baixa, com a resposta viscosa do FF sendo dominada pelo efeito do torque magnético, que não deixa as partículas girarem livremente com a vorticidade do escoamento.

Quando as interações dipolares são desconsideradas, o campo magnético também não afeta as componentes normais do tensor de tensões. A figura (6.12) mostra a componente  $\tilde{\Gamma}_{11}^P$  em função de  $\alpha$ . As componentes  $\tilde{\Gamma}_{22}^P$  e  $\tilde{\Gamma}_{33}^P$  possuem comportamento similar, como pode ser notado no gráfico da figura (6.13), para o FF com  $\phi_m = 0,03$  e  $\tilde{s} = 0,3$ . As diferenças de tensões normais  $N_1 = \tilde{\Gamma}_{11}^P - \tilde{\Gamma}_{22}^P$  e  $N_2 = \tilde{\Gamma}_{22}^P - \tilde{\Gamma}_{33}^P$ , em função de  $\alpha$ , podem ser visualizadas na figura (6.14). Essa gráfico mostra  $N_1$  sempre positiva e  $N_2$  sempre negativa. Apesar de pequenas, essas diferenças estão presentes mesmo sem interações dipolares. Nesse caso, elas são causadas pela anisotropia gerada pelo cisalhamento, que leva a colisões e possíveis formações de estruturas instantâneas de partículas causadas pelo gradiente de velocidade.

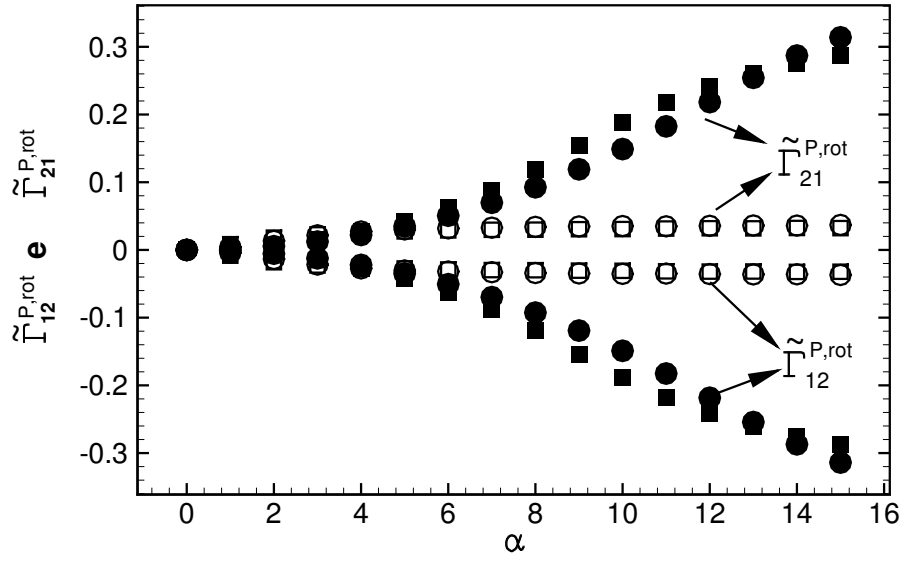


Figura 6.9: Componentes  $\tilde{\Gamma}_{12}^{P,rot}$  e  $\tilde{\Gamma}_{21}^{P,rot}$  do tensor de tensões de partícula rotacional em função de  $\alpha$  para  $\lambda = 0$  e  $\phi_m = 0,03$ . Os FFs possuem  $\tilde{s} = 0$  (círculos) e  $\tilde{s} = 0,3$  (quadrados). A taxa de cisalhamento é  $Pe = 3$  (símbolos vazios) e  $Pe = 30$  (símbolos cheios).

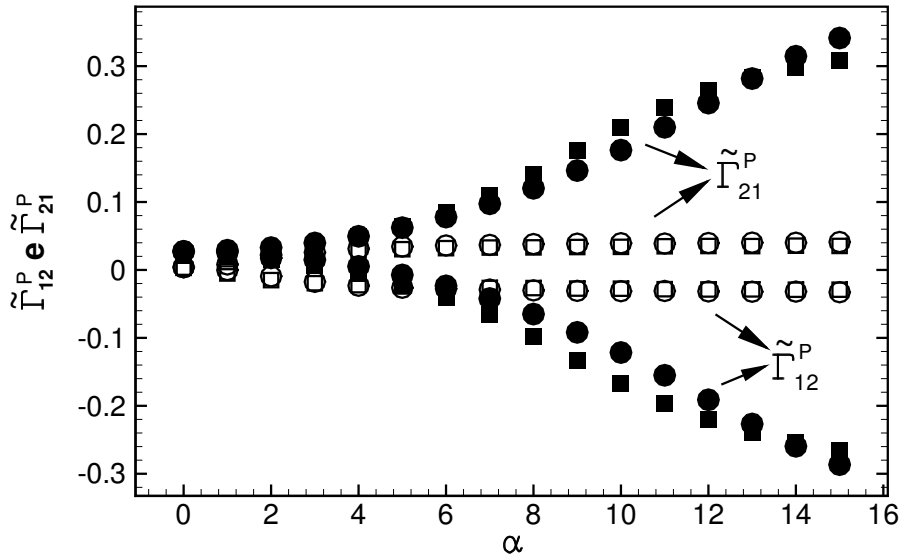


Figura 6.10: Componentes  $\tilde{\Gamma}_{12}^P$  e  $\tilde{\Gamma}_{21}^P$  do tensor de tensões de partícula em função de  $\alpha$  para  $\lambda = 0$  e  $\phi_m = 0,03$ . Os FFs possuem  $\tilde{s} = 0$  (círculos) e  $\tilde{s} = 0,3$  (quadrados). A taxa de cisalhamento é  $Pe = 3$  (símbolos vazios) e  $Pe = 30$  (símbolos cheios).

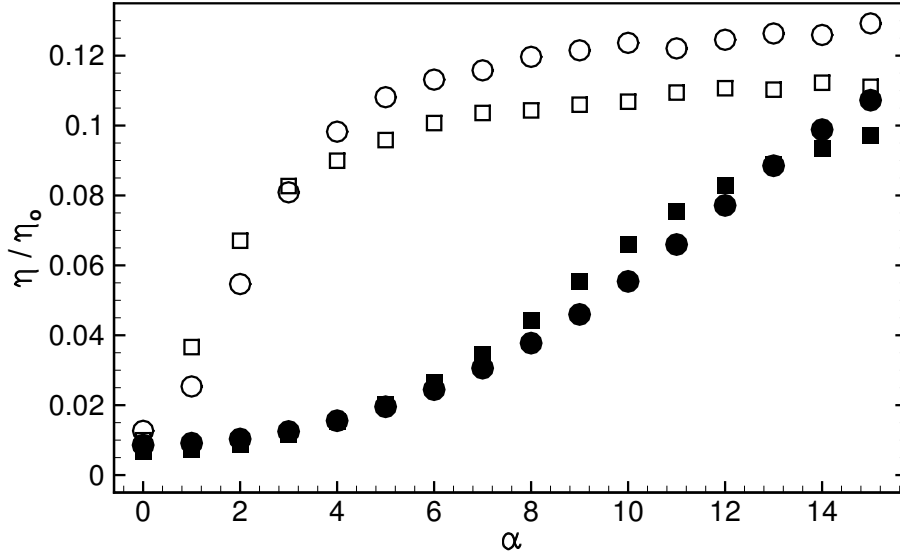


Figura 6.11: Viscosidade  $\eta/\eta_0$  em função de  $\alpha$  para  $\lambda = 0$  e  $\phi_m = 0,03$ . Os FFs possuem  $\tilde{s} = 0$  (círculos) e  $\tilde{s} = 0,3$  (quadrados). A taxa de cisalhamento é  $Pe = 3$  (símbolos vazios) e  $Pe = 30$  (símbolos cheios).

Tem-se a situação de formação de estruturas por cisalhamento. Com o aumento da taxa de cisalhamento, a frequência das colisões aumenta e isso é refletido nos valores de  $N_1$  e  $N_2$ , maiores em módulo para o caso com  $Pe = 30$ .

Interessante notar que os valores de  $N_1$  e  $N_2$  são similares, em módulo, apresentando a mesma ordem de grandeza. Em outros fluidos complexos, como suspensões poliméricas, por exemplo, observa-se normalmente que  $|N_1|$  é muito maior que  $|N_2|$ . Isso acontece porque, em suspensões poliméricas, o mecanismo que gera essas diferenças de tensões vem da elasticidade das macromoléculas, que tentam retornar à condição aproximadamente esférica de equilíbrio e com isso levam a um aumento na componente  $\tilde{\Gamma}_{11}$  do tensor de tensões, com pouca influência nas componentes  $\tilde{\Gamma}_{22}$  e  $\tilde{\Gamma}_{33}$ . No presente caso, de um FF sem interação dipolar (que é simplesmente uma suspensão de partículas rígidas coloidais), as diferenças  $N_1$  e  $N_2$  têm origem nas colisões entre partículas induzidas pelo cisalhamento, com uma representação esquemática dada pela figura (6.15). Assim, o efeito maior está nas componentes relacionadas ao plano  $x_1x_2$ , ou seja,  $\tilde{\Gamma}_{11}$  e  $\tilde{\Gamma}_{22}$ , sendo mais intenso para essa última, como indica a figura (6.13). A componente  $\tilde{\Gamma}_{12}$  também é afetada por essas colisões, dando origem à  $\eta_{conf}$ .

O comportamento dos FFs com  $\phi_m = 0,07$ , também na ausência de interações dipolares, é bastante similar, qualitativamente, ao comportamento apresentado pelos FFs com  $\phi_m = 0,03$ . As figuras (6.16), (6.17), (6.18) e (6.19) mostram o comportamento de  $\eta_{rot}$ ,  $\eta_{conf}$ ,  $\eta$  e  $N_1$  e  $N_2$ , respectivamente, em função de  $\alpha$  para  $\phi_m = 0,07$ . Quantitativamente,

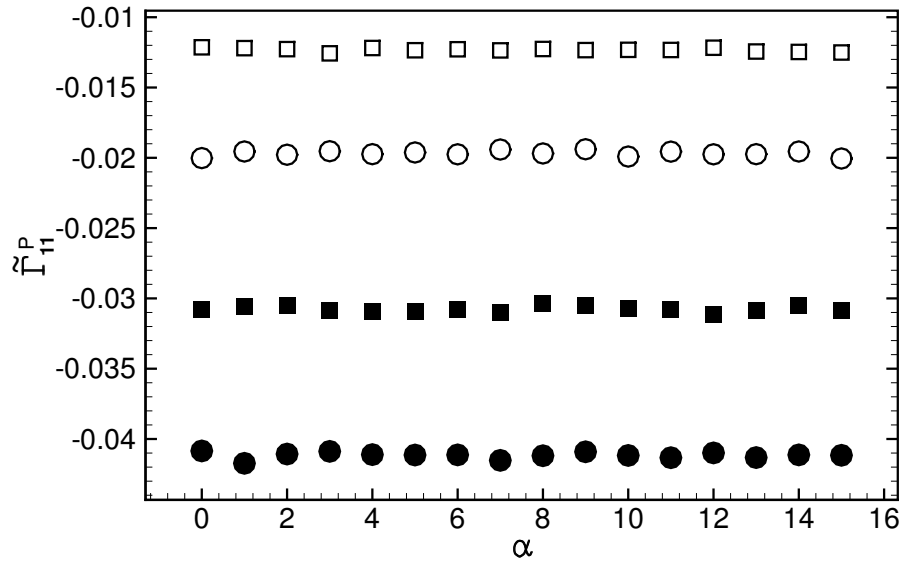


Figura 6.12: Componente  $\tilde{\Gamma}_{11}^P$  do tensor de tensões de partícula em função de  $\alpha$  para  $\lambda = 0$  e  $\phi_m = 0,03$ . Os FFs possuem  $\tilde{s} = 0$  (círculos) e  $\tilde{s} = 0,3$  (quadrados). A taxa de cisalhamento é  $Pe = 3$  (símbolos vazios) e  $Pe = 30$  (símbolos cheios).

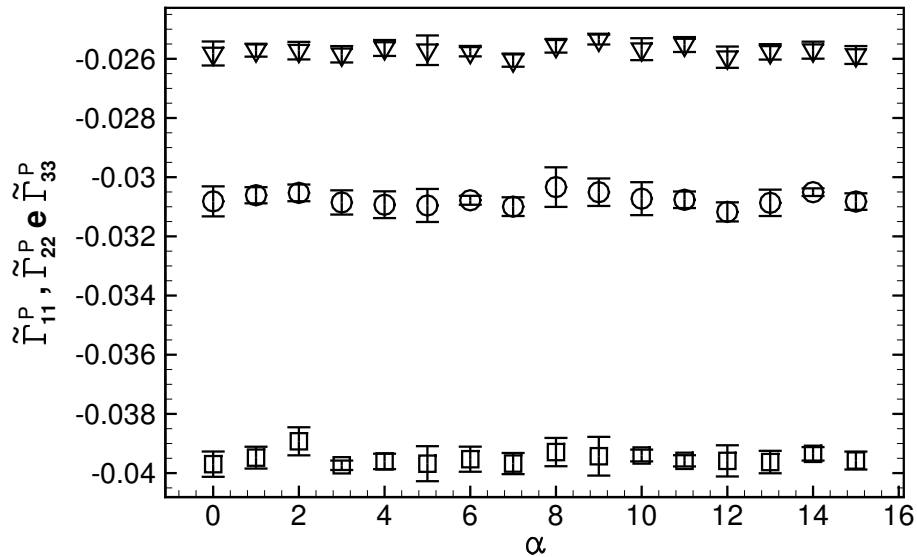


Figura 6.13: Componentes  $\tilde{\Gamma}_{11}^P$  (círculos),  $\tilde{\Gamma}_{22}^P$  (quadrados) e  $\tilde{\Gamma}_{33}^P$  (triângulos) do tensor de tensões de partícula em função de  $\alpha$  para  $\lambda = 0$ ,  $\phi_m = 0,03$ ,  $\tilde{s} = 0,3$  e  $Pe = 30$ .

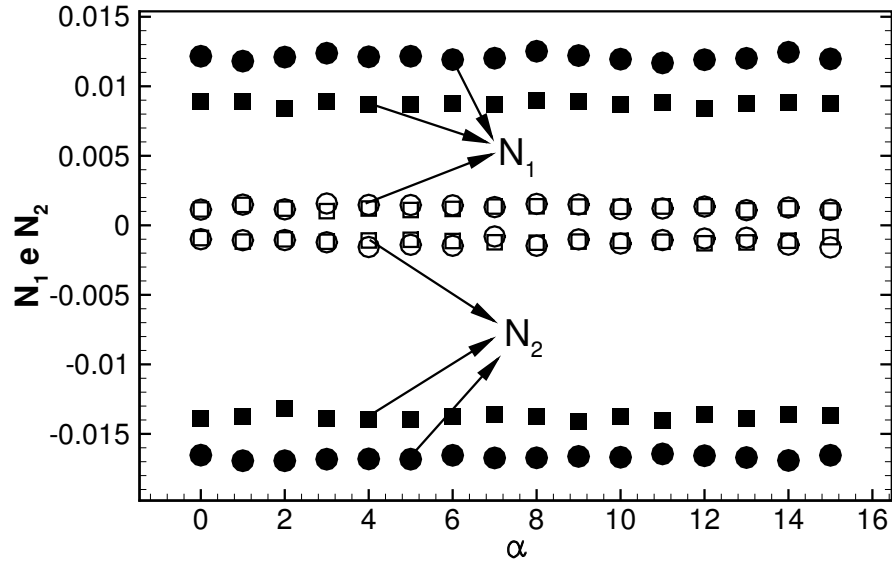


Figura 6.14: Diferenças de tensões normais  $N_1 = \tilde{\Gamma}_{11}^{P,conf} - \tilde{\Gamma}_{22}^{P,conf}$  e  $N_2 = \tilde{\Gamma}_{22}^{P,conf} - \tilde{\Gamma}_{33}^{P,conf}$  em função de  $\alpha$  para  $\lambda = 0$  e  $\phi_m = 0,03$ . Os FFs possuem  $\tilde{s} = 0$  (círculos) e  $\tilde{s} = 0,3$  (quadrados). A taxa de cisalhamento é  $Pe = 3$  (símbolos vazios) e  $Pe = 30$  (símbolos cheios).

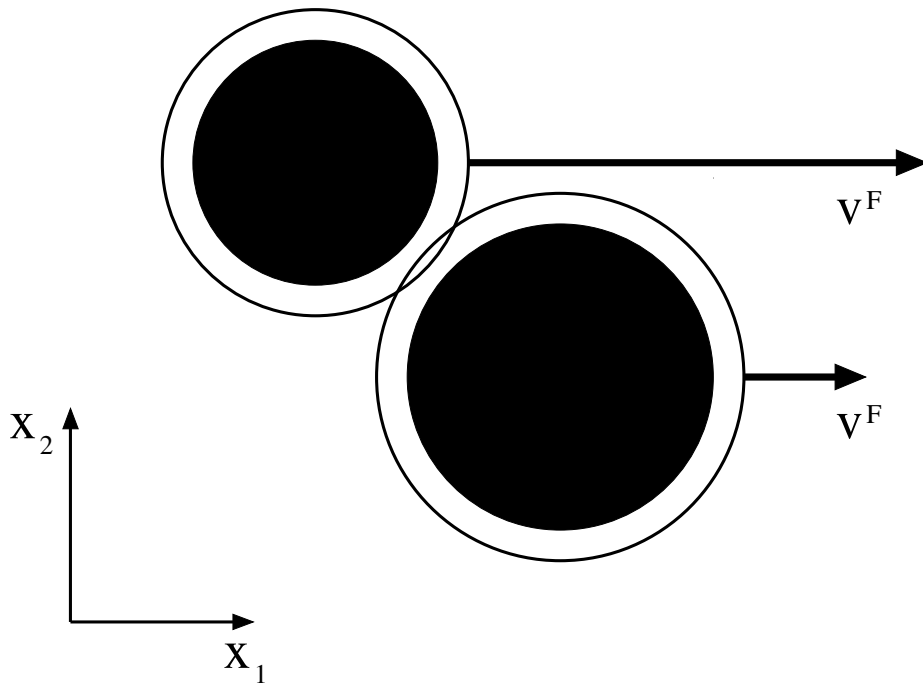


Figura 6.15: Representação esquemática da colisão entre duas partículas causada pelo gradiente de velocidade originado do cisalhamento imposto. A diferença de velocidade  $v^F$  imposta pelo cisalhamento é exagerada na figura para facilitar a visualização.

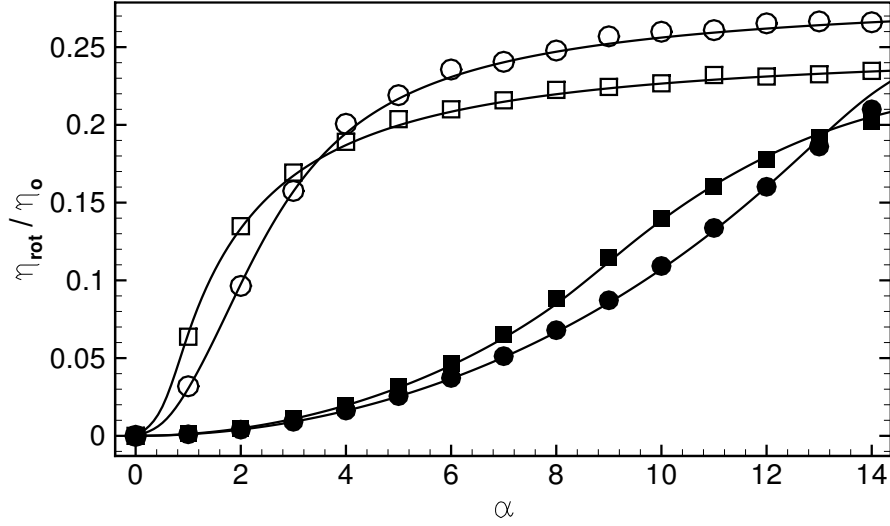


Figura 6.16: Viscosidade rotacional  $\eta_{rot}/\eta_o$  em função de  $\alpha$  para  $\lambda = 0$  e  $\phi_m = 0,07$ . Os FFs possuem  $\tilde{s} = 0$  (círculos) e  $\tilde{s} = 0,3$  (quadrados). A taxa de cisalhamento é  $Pe = 3$  (símbolos vazios) e  $Pe = 30$  (símbolos cheios). As linhas cheias representam o modelo MRSh para cada caso.

as propriedades apresentam valores maiores, em módulo. Isso ocorre porque à maior fração volumétrica corresponde uma frequência mais intensa de colisões entre as partículas, elevando o valor, em módulo, das componentes configuracionais do tensor de tensões. Além disso, a viscosidade rotacional é proporcional à fração volumétrica hidrodinâmica do FF. Esses resultados são importantes pois são comparados, na seção (6.2), com os resultados na presença de interações dipolares.

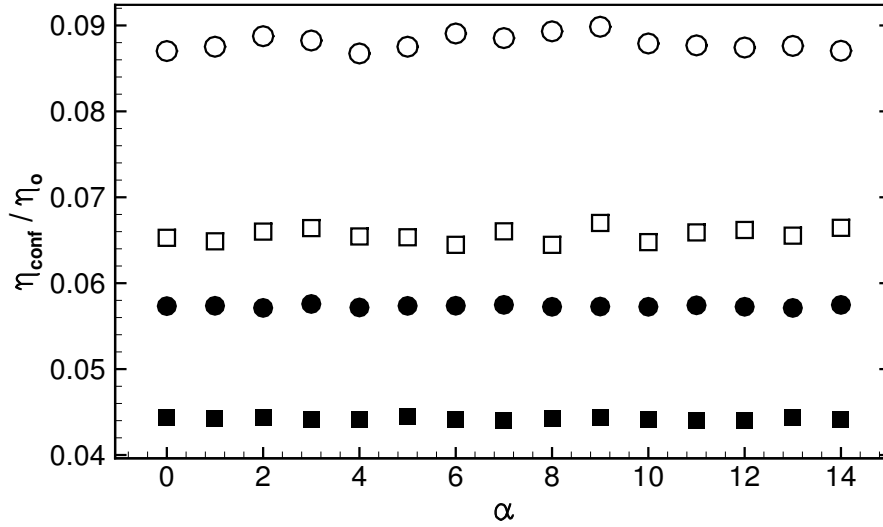


Figura 6.17: Viscosidade configuracional  $\eta_{conf}/\eta_0$  em função de  $\alpha$  para  $\lambda = 0$  e  $\phi_m = 0,07$ . Os FFs possuem  $\tilde{s} = 0$  (círculos) e  $\tilde{s} = 0,3$  (quadrados). A taxa de cisalhamento é  $Pe = 3$  (símbolos vazios) e  $Pe = 30$  (símbolos cheios). As linhas cheias representam o modelo MRSh para cada caso.

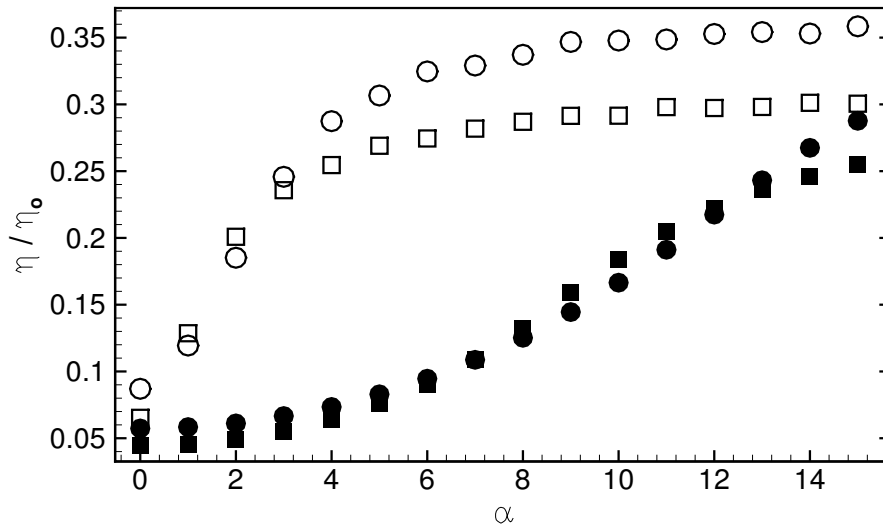


Figura 6.18: Viscosidade  $\eta/\eta_0$  em função de  $\alpha$  para  $\lambda = 0$  e  $\phi_m = 0,07$ . Os FFs possuem  $\tilde{s} = 0$  (círculos) e  $\tilde{s} = 0,3$  (quadrados). A taxa de cisalhamento é  $Pe = 3$  (símbolos vazios) e  $Pe = 30$  (símbolos cheios).



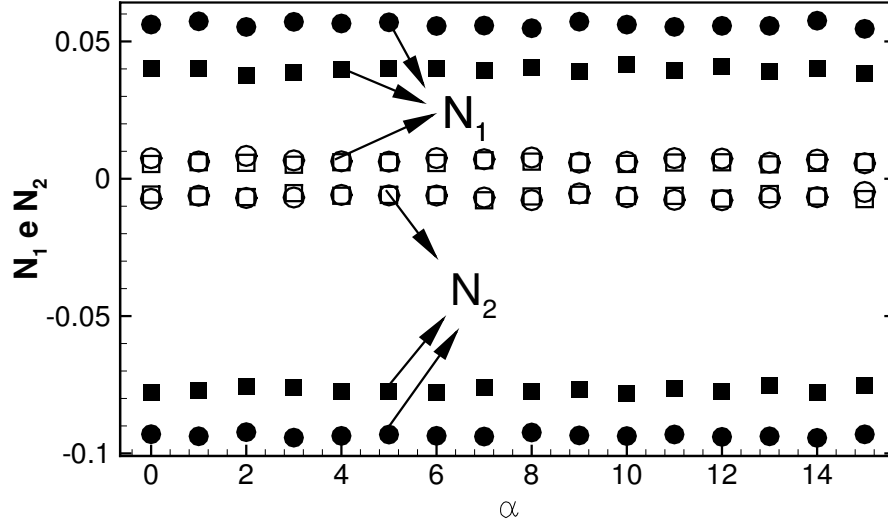


Figura 6.19: Diferenças de tensões normais  $N_1 = \tilde{\Gamma}_{11}^{P,conf} - \tilde{\Gamma}_{22}^{P,conf}$  e  $N_2 = \tilde{\Gamma}_{22}^{P,conf} - \tilde{\Gamma}_{33}^{P,conf}$  em função de  $\alpha$  para  $\lambda = 0$  e  $\phi_m = 0,07$ . Os FFs possuem  $\tilde{s} = 0$  (círculos) e  $\tilde{s} = 0,3$  (quadrados). A taxa de cisalhamento é  $Pe = 3$  (símbolos vazios) e  $Pe = 30$  (símbolos cheios).

### 6.1.2 Propriedades em Função do Número de Péclet

Nesta subsecção é considerado um campo magnético correspondente a  $\alpha = 5$ . As propriedades neste caso são analisadas em função da taxa de cisalhamento adimensional,  $Pe$ .

O efeito de  $Pe$  nas componentes do vetor magnetização é mostrado na figura (6.20) para os dois FFs com  $\phi_m = 0,03$ . Para  $Pe = 0$ , é observada a magnetização de equilíbrio do FF, com  $M_1 = M_3 = 0$  e  $M_2$  dada pela função de Langevin. O cisalhamento começa a girar as partículas e desalinhá-las da direção do campo magnético. Esse efeito é observado na diminuição de  $M_2$  e no aumento de  $M_1$ . Porém, com  $Pe > 20$ , aproximadamente, o campo magnético já não é capaz de manter a partícula fixa e esta começa a girar com o escoamento. Isso leva a uma diminuição da intensidade da magnetização. A magnetização mais intensa para o FF com  $\tilde{s} = 0,3$  mostra o efeito das partículas maiores no comportamento geral da suspensão. Primeiro, com  $Pe$  pequeno, o campo magnético orienta mais efetivamente as partículas maiores, pois o torque magnético é proporcional ao cubo do diâmetro magnético. Disso resulta a componente  $M_2$  ser maior para  $\tilde{s} = 0,3$ . Depois, com o aumento de  $Pe$ , o escoamento gira mais intensamente as partículas maiores também, pois o torque hidrodinâmico é proporcional ao cubo do diâmetro hidrodinâmico. Assim, tanto a magnetização na direção do campo magnético quanto a magnetização na direção do escoamento são mais intensas para o FF polidisperso, assumindo que ambos os FFs possuem o mesmo diâmetro médio  $\langle d_m \rangle$ . Os resultados da magnetização para os FFs com  $\phi_m = 0,07$  são similares, e

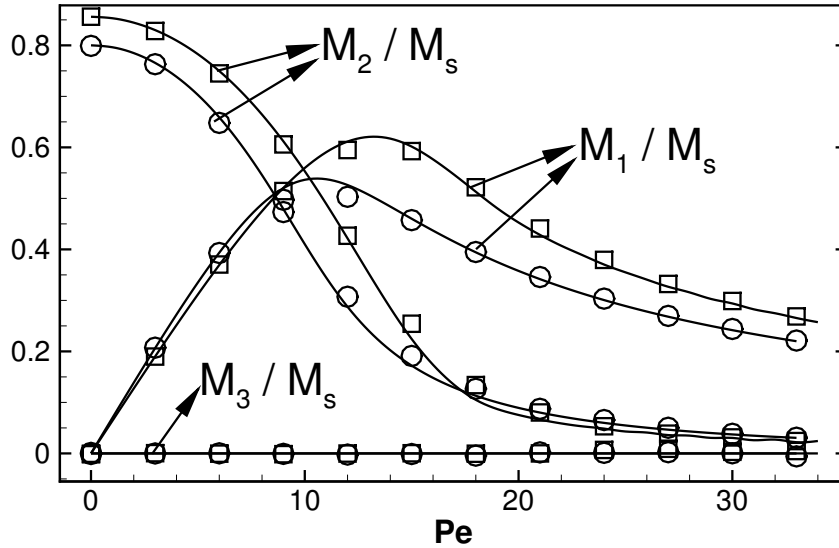


Figura 6.20: Componentes do vetor magnetização  $M_1/M_s$ ,  $M_2/M_s$  e  $M_3/M_s$  em função de  $Pe$  para  $\alpha = 5$ ,  $\lambda = 0$  e  $\phi_m = 0,03$ . A poldispersidade é  $\tilde{s} = 0$  (círculos) e  $\tilde{s} = 0,3$  (quadrados). As linhas representam a magnetização calculada pelo modelo MRSh.

por isso não são mostrados.

Com a componente  $M_1$  da magnetização, é calculada a viscosidade rotacional  $\eta_{rot}$ , mostrada na figura (6.21). Nota-se uma diminuição de  $\eta_{rot}$  com a taxa de cisalhamento, com seu valor tendendo a zero para altas taxas. Com  $Pe$  pequeno, a viscosidade rotacional converge para o valor máximo de  $1,5\eta_o\phi$ , que corresponde ao limite para o caso sem interação dipolar. Como a fração volumétrica hidrodinâmica é maior para o FF monodisperso, neste limite  $\eta_{rot}$  é maior para essa suspensão. No entanto, o cisalhamento gira, com sua vorticidade, de forma mais efetiva as partículas maiores do que as menores. Disso resulta uma magnetização maior na direção perpendicular ao campo magnético, o que pode ser visto pelo fato de  $\eta_{rot}$  passar a ser maior para o FF com  $\tilde{s} = 0,3$ . Com a vorticidade muito intensa, o efeito do torque magnético perde importância e a viscosidade rotacional tende a zero.

A componente  $\tilde{\Gamma}_{12}^{\mathcal{P},conf}$  é mostrada na figura (6.22), em função do número de  $Pe$ , para as duas frações volumétricas:  $\phi_m = 0,03$  e  $\phi_m = 0,07$ . Nota-se o aumento desta componente em função da taxa de cisalhamento. Isso acontece porque na medida em que  $Pe$  aumenta, a frequência das colisões entre as partículas também aumenta. Esse efeito, no entanto, não é linear, como indicado na figura pela comparação dos pontos com uma reta. Disso resulta uma viscosidade configuracional não constante, como mostra a figura (6.23). Na ausência de interação dipolar, o campo magnético não afeta a parte configuracional do tensor de tensões de partículas. Esse resultado, portanto, não depende do campo magnético e mostra

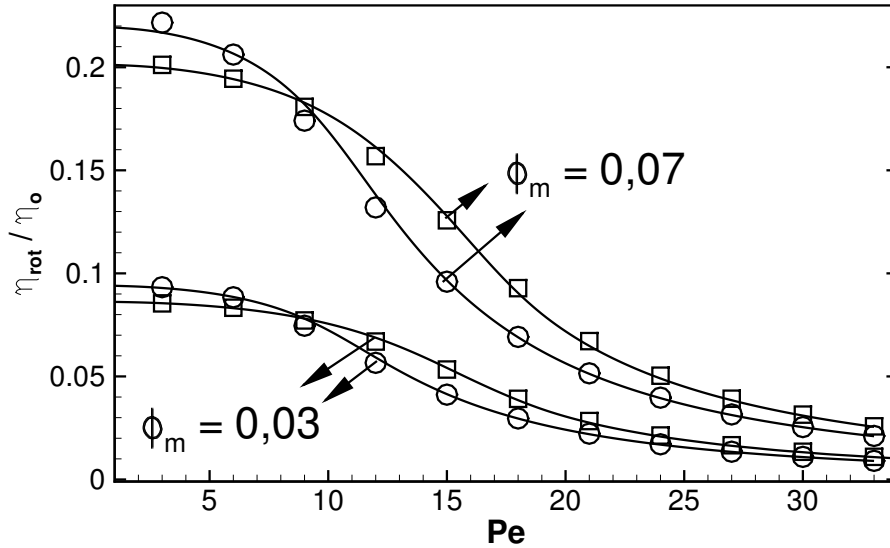


Figura 6.21: Viscosidade rotacional adimensional em função de  $Pe$  para  $\alpha = 5$  e  $\lambda = 0$ . A polidispersidade é  $\tilde{s} = 0$  (círculos) e  $\tilde{s} = 0,3$  (quadrados), e as frações volumétricas de material magnético encontram-se indicadas no gráfico. As linhas representam a viscosidade rotacional calculada pelo modelo MRS.

que o FF possui um comportamento pseudoplástico. A figura mostra que a viscosidade é bem representada por um modelo de lei de potência do tipo  $\eta_{conf}/\eta_o = aPe^b$ , com os valores de  $a$  e  $b$  para cada caso apresentados na legenda da figura. Para  $\eta = \eta_{conf} + \eta_{rot}$ , foi observada uma região em baixos números de  $Pe$  em que a viscosidade parece convergir para um valor constante, como mostra a figura (6.24). Neste caso, nota-se que o aumento total de viscosidade é de aproximadamente 30% para o FF com  $\phi_m = 0,07$ , e de 10% para o FF com  $\phi_m = 0,03$ . Para  $Pe > 10$ , no entanto, o FF apresenta um comportamento pseudoplástico, bem representado por uma lei de potência, como mostra a figura (6.24).

O comportamento da componente  $\tilde{\Gamma}_{21}^P$  do tensor de tensões de partículas é apresentado na figura (6.25) para  $\phi_m = 0,03$  e na figura (6.26) para  $\phi_m = 0,07$ . O comportamento qualitativo é similar, com a componente sendo maior para o caso  $\phi_m = 0,07$ , devido à maior fração volumétrica de partículas. Para números de  $Pe$  pequenos, nota-se um comportamento aproximadamente linear dessa componente, correspondendo ao regime newtoniano apontado no gráfico da figura (6.24). Para valores de  $Pe$  maiores, a tensão diminui, correspondendo a uma diminuição na viscosidade. A componente  $\tilde{\Gamma}_{12}^P$  também é mostrada nas figuras (6.25) e (6.26). Devido ao torque magnético que age nas partículas, as componentes não são iguais para um FF sujeito a um campo magnético aplicado.

A influência da taxa de cisalhamento na componente normal  $\tilde{\Gamma}_{11}^P$  do tensor de tensões de partícula é exibida na figura (6.27) para os 4 FFs. Os comportamentos das três componentes normais, i.e.,  $\tilde{\Gamma}_{11}^P$ ,  $\tilde{\Gamma}_{22}^P$  e  $\tilde{\Gamma}_{33}^P$ , são mostrados para o FF com  $\phi_m = 0,07$  e  $\tilde{s} = 0,3$  na figura

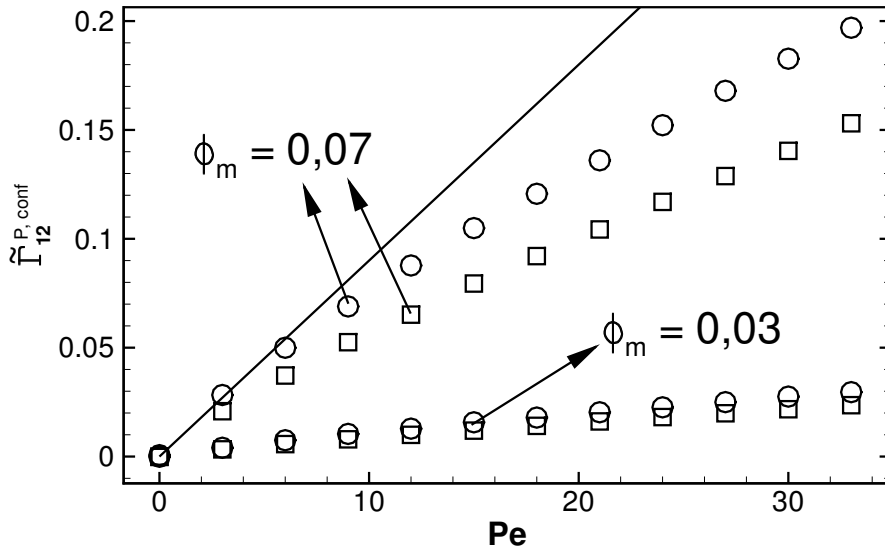


Figura 6.22: Componente  $\tilde{\Gamma}_{12}^{\mathcal{P}, conf}$  da parte configuracional do tensor de tensões de partícula em função de  $Pe$  para  $\alpha = 5$  e  $\lambda = 0$ . As frações volumétricas de material magnético estão indicadas na figura. Os círculos representam  $\tilde{s} = 0$  e os quadrados  $\tilde{s} = 0,3$ .

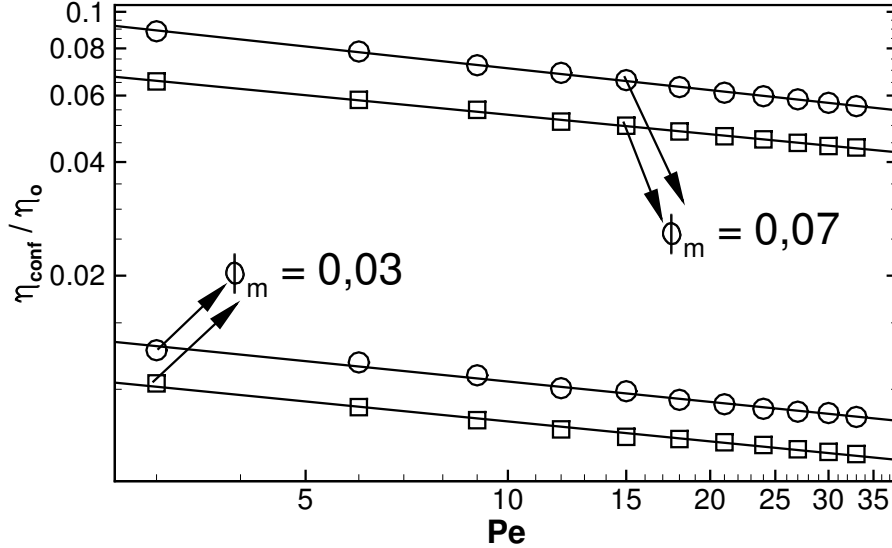


Figura 6.23: Viscosidade configuracional adimensional  $\eta_{conf}/\eta_o$  em função do número de Péclet para  $\alpha = 5$  e  $\lambda = 0$ . As frações volumétricas de material magnético são  $\phi_m = 0,03$  e para  $\phi_m = 0,07$ . A polidispersidade é  $\tilde{s} = 0$  (círculos) e  $\tilde{s} = 0,3$  (quadrados). As linhas representam ajustes do tipo  $aPe^b$ , com os pares  $(a; b)$  dados, partindo da curva inferior para a superior, por:  $(0,0125; -0,18)$ ;  $(0,016; -0,18)$ ;  $(0,078; -0,17)$ ;  $(0,11; -0,19)$ .



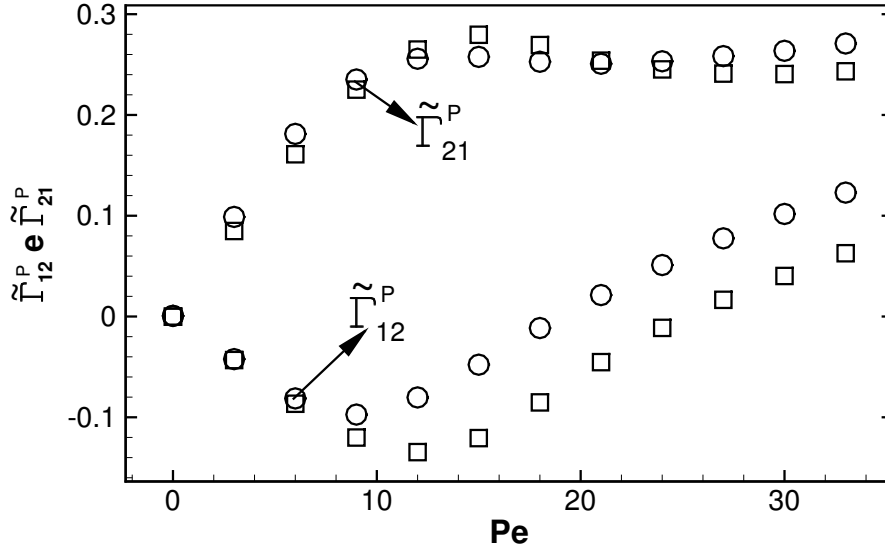


Figura 6.26: Componentes  $\tilde{\Gamma}_{12}^P$  e  $\tilde{\Gamma}_{21}^P$  do tensor de tensões de partícula em função de  $Pe$  para  $\alpha = 5$  e  $\lambda = 0$ . O FF possui  $\phi_m = 0,07$ . Os círculos representam  $\tilde{s} = 0$  e os quadrados  $\tilde{s} = 0,3$ .

(6.28). Nesses casos, como trata-se de simulações na ausência de interações dipolares, o campo magnético não afeta a posição das partículas, pois translação e rotação não estão correlacionadas. O resultado, portanto, independe de  $\alpha$ . Observa-se que o aumento da taxa de cisalhamento induz a uma maior taxa de colisões e encontros entre as partículas, o que aumenta a intensidade das componentes normais do tensor de tensões. Como o processo não é isotrópico, o aumento não é igual em todas as direções, como mostra a figura (6.28) e as diferenças de tensões normais nas figuras (6.29) e (6.30). Ambas as diferenças aumentam, em módulo, com a taxa de cisalhamento, com  $N_1$  sempre positiva e  $N_2$  sempre negativa, na faixa de  $Pe$  considerada. Interessante, também neste caso, é o fato de que a razão  $|N_1|/|N_2|$  diminui com a taxa de cisalhamento, mostrando que  $N_2$ , em módulo, é maior que  $N_1$  para altos  $Pe$ . Isto é mostrado nas figuras (6.31) e (6.32) para  $\phi_m = 0,03$  e  $\phi_m = 0,07$ , respectivamente.

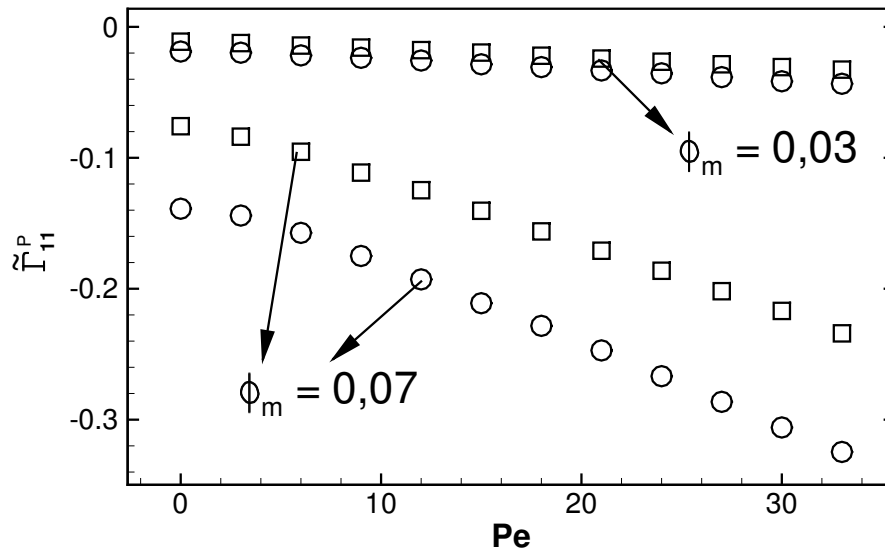


Figura 6.27: Componente  $\tilde{\Gamma}_{11}^{\mathcal{P}}$  do tensor de tensões de partícula em função de  $Pe$  para  $\alpha = 5$  e  $\lambda = 0$ . Duas frações volumétricas são estudadas:  $\phi_m = 0,03$  e  $\phi_m = 0,07$ . Os círculos representam um FF monodisperso e  $\tilde{s} = 0,3$  para os quadrados.

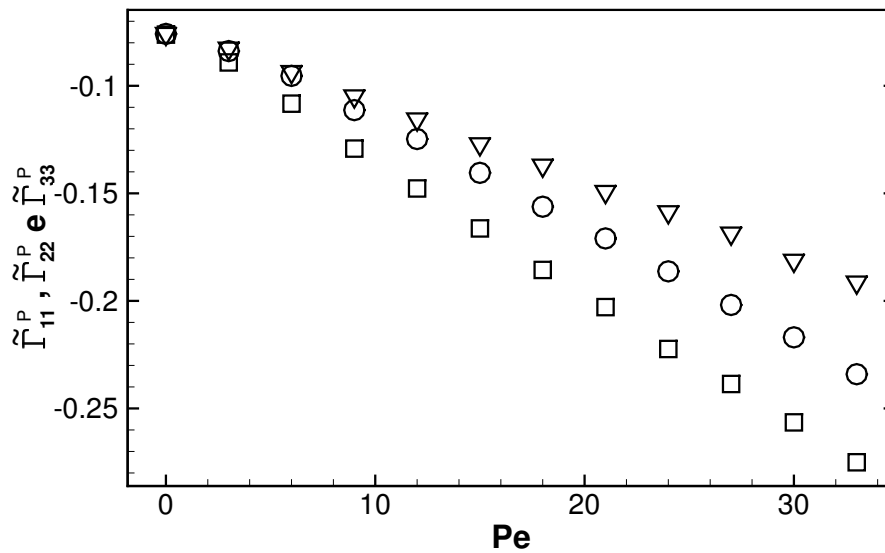


Figura 6.28: Componentes  $\tilde{\Gamma}_{11}^{\mathcal{P}}$  (círculos),  $\tilde{\Gamma}_{22}^{\mathcal{P}}$  (quadrados) e  $\tilde{\Gamma}_{33}^{\mathcal{P}}$  (triângulos) do tensor de tensões de partícula em função de  $Pe$  para  $\alpha = 5$  e  $\lambda = 0$ . Aqui:  $\phi_m = 0,07$  e  $\tilde{s} = 0,3$ .

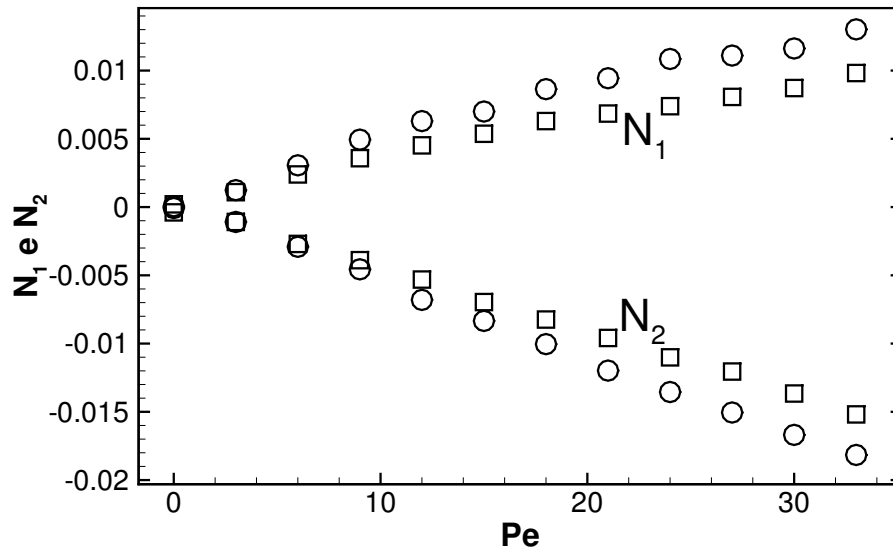


Figura 6.29: Diferenças de tensões normais  $N_1 = \tilde{\Gamma}_{11}^{\mathcal{P}} - \tilde{\Gamma}_{22}^{\mathcal{P}}$  e  $N_2 = \tilde{\Gamma}_{22}^{\mathcal{P}} - \tilde{\Gamma}_{33}^{\mathcal{P}}$  em função de  $Pe$ . Nesse caso  $\alpha = 5$  e  $\lambda = 0$ . A fração volumétrica é  $\phi_m = 0,03$  e  $\tilde{s} = 0$  para círculos e  $\tilde{s} = 0,3$  para quadrados.

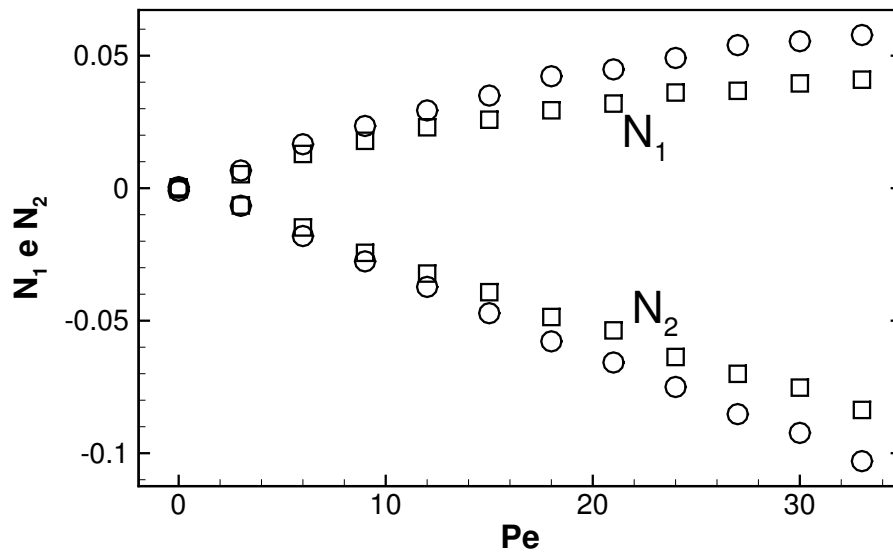


Figura 6.30: Diferenças de tensões normais  $N_1 = \tilde{\Gamma}_{11}^{\mathcal{P}} - \tilde{\Gamma}_{22}^{\mathcal{P}}$  e  $N_2 = \tilde{\Gamma}_{22}^{\mathcal{P}} - \tilde{\Gamma}_{33}^{\mathcal{P}}$  em função de  $Pe$ . Nesse caso  $\alpha = 5$  e  $\lambda = 0$ . A fração volumétrica é  $\phi_m = 0,07$  e  $\tilde{s} = 0$  para círculos e  $\tilde{s} = 0,3$  para quadrados.



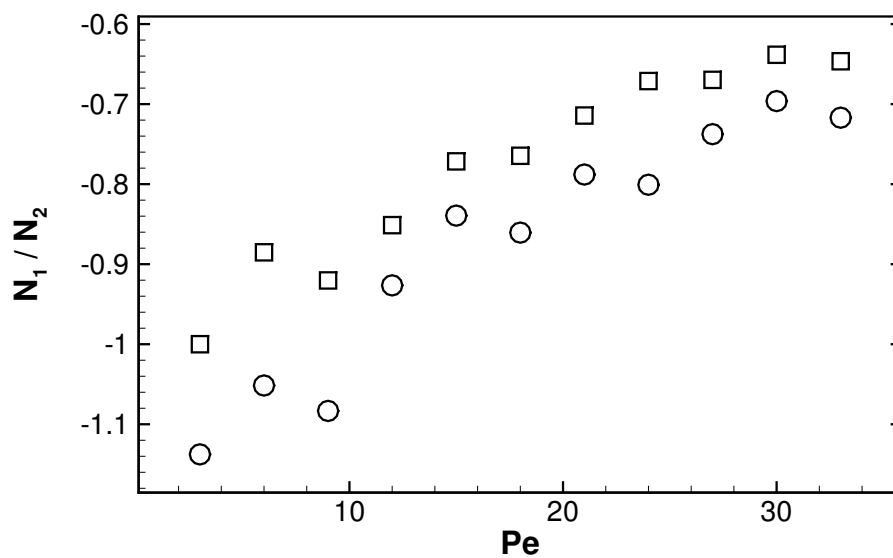


Figura 6.31: Razão entre  $N_1$  e  $N_2$  em função de  $Pe$ . Nesse caso  $\alpha = 5$  e  $\lambda = 0$ . A fração volumétrica é  $\phi_m = 0,03$  e  $\tilde{s} = 0$  para círculos e  $\tilde{s} = 0,3$  para quadrados.

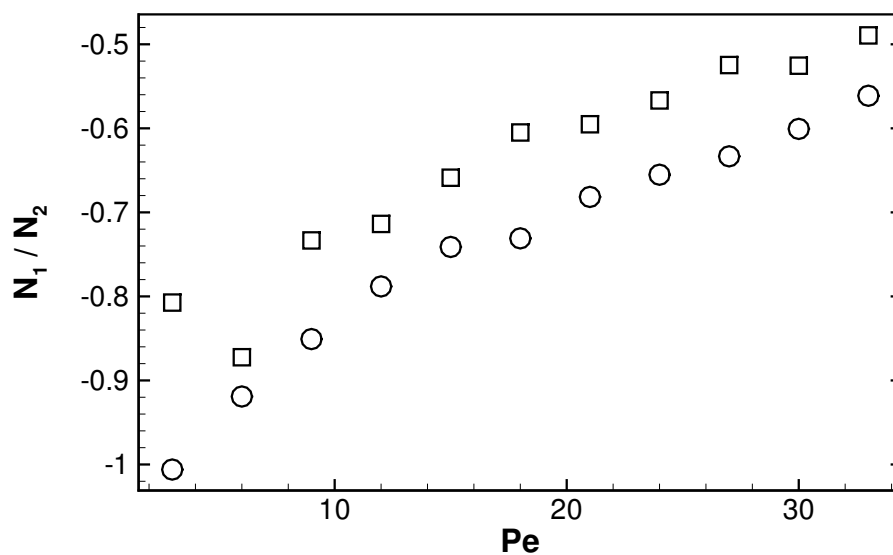


Figura 6.32: Razão entre  $N_1$  e  $N_2$  em função de  $Pe$ . Nesse caso  $\alpha = 5$  e  $\lambda = 0$ . A fração volumétrica é  $\phi_m = 0,07$  e  $\tilde{s} = 0$  para círculos e  $\tilde{s} = 0,3$  para quadrados.

## 6.2 SIMULAÇÕES COM INTERAÇÃO DIPOLAR

Para estudar o efeito das interações dipolares na resposta reológica dos FFs, é considerado  $\lambda = 4$  nesta seção.

### 6.2.1 Propriedades em Função do Parâmetro $\alpha$

A figura (6.33) mostra a viscosidade rotacional em função de  $\alpha$  para os quatro FFs. O modelo MRSh, para  $\lambda = 0$ , é mostrado como referência para os resultados. Nota-se que esse modelo, no caso de  $Pe = 3$ , não prevê bem o comportamento do FF:  $\eta_{rot}$  é maior para o caso com  $\lambda = 4$ . Isso acontece tendo em vista que as interações dipolares contribuem agora para o desalinhamento das partículas. São formadas estruturas de partículas, como cadeias, que são giradas com a vorticidade do cisalhamento, aumentando a componente da magnetização na direção  $x_1$ , o que resulta em uma viscosidade rotacional maior. Por outro lado, a predição do modelo MRSh para  $Pe = 30$  concorda muito bem com os resultados das simulações de Dinâmica Browniana, mesmo considerando  $\lambda = 4$ , que é o caso das simulações da figura (6.33). O cisalhamento é intenso o suficiente para romper ou degradar as cadeias formadas no domínio de simulação. A estrutura da simulação em muito se assemelha àquela do caso com  $\lambda = 0$ , sendo homogênea e isotrópica. Por isso o modelo MRSh calcula bem a viscosidade rotacional.

Outro ponto interessante, na figura (6.33), é que a viscosidade rotacional é sempre maior para o FF polidisperso, com  $Pe = 3$ . Sem interação dipolar, as figuras (6.6) e (6.16) mostram que  $\eta_{rot}$  começa maior para o FF polidisperso, porém, para  $\alpha$  em torno de 4,  $\eta_{rot}$  passa a ser maior para o FF monodisperso, pois este possui maior fração volumétrica hidrodinâmica de partículas. Para  $\lambda = 4$ , o limite teórico de  $\eta_{rot}/\eta_o = 1,5\phi$  não é mais verificado, pois o campo magnético sentido pela partícula é uma soma do campo externo com os campos gerados pelas partículas magnéticas vizinhas. Como o FF polidisperso possui partículas maiores, que tendem a formar agregados mais estáveis, o efeito das interações entre as partículas parece se sobrepor ao fato deste FF ter uma fração volumétrica hidrodinâmica de partículas ( $\phi$ ) menor.

Uma análise qualitativa da formação dessas estruturas e agregados é feita observando-se o domínio da simulação. A figura (6.34) mostra algumas configurações em diferentes condições de  $\alpha$  e  $\tilde{s}$ , com  $Pe = 3$ . Nota-se, da avaliação da mesma figura, que para o FF monodisperso, imagens (a) e (b), não é observada uma formação sistemática de estruturas de partículas nessas condições de taxa de cisalhamento. Para o FF polidisperso, no entanto,

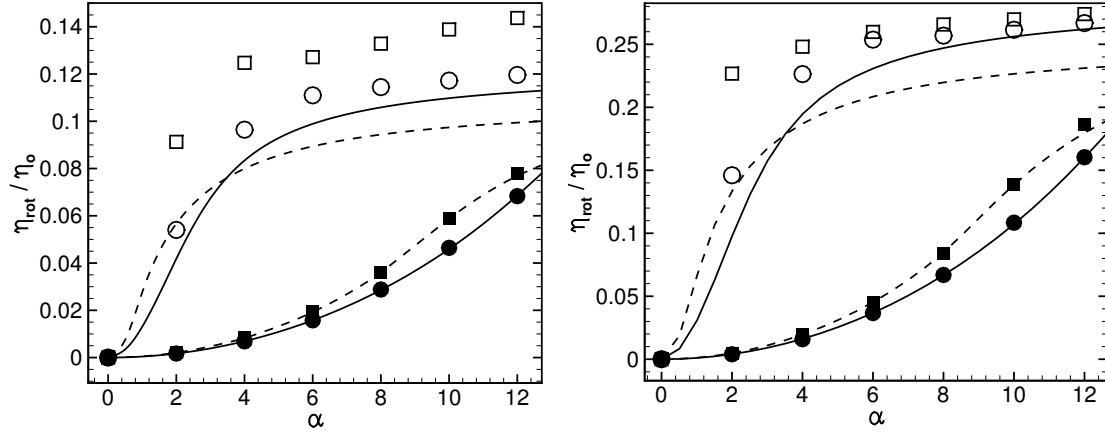
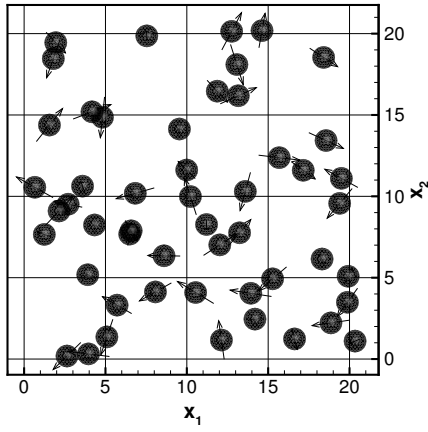


Figura 6.33: Viscosidade rotacional  $\eta_{rot}$  em função de  $\alpha$  para  $\lambda = 4$ .  $\phi_m = 0,03$  para o gráfico da esquerda e  $\phi_m = 0,07$  para o gráfico da direita. Os FFs possuem  $\tilde{s} = 0$  (círculos) e  $\tilde{s} = 0,3$  (quadrados). A taxa de cisalhamento é  $Pe = 3$  (símbolos vazios) e  $Pe = 30$  (símbolos cheios). Para  $\alpha = 0$ ,  $\eta_{rot} = 0$ . A linha contínua é o modelo de MRSh para  $\tilde{s} = 0$  e a linha tracejada para  $\tilde{s} = 0,3$ .

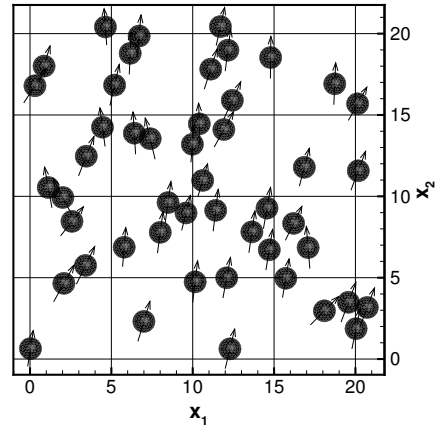
são observadas cadeias formadas com predominância de partículas maiores, quando  $\alpha = 12$ , como mostra a imagem (d). Quando  $\alpha = 0$  também não são observadas formações de estruturas, mesmo no FF polidisperso, como mostra a imagem (c).

Foi observado ainda que o FF polidisperso forma estruturas de partículas mesmo sem campo magnético aplicado. Isso pode ser visto na imagem (a) da figura (6.35). As cadeias formadas com  $\alpha = 0$  não possuem uma direção preferencial, já que não há um campo magnético para dar essa direção. Com  $\alpha = 12$ , como mostra a imagem (b), as cadeias formadas sem cisalhamento orientam-se na direção do campo magnético, originando uma anisotropia no FF. Nas duas imagens mostradas na figura (6.35), observa-se que as estruturas formadas são predominantemente compostas pelas partículas maiores, com as menores não fazendo parte, em geral, dos agregados e ficando dispersas na suspensão.

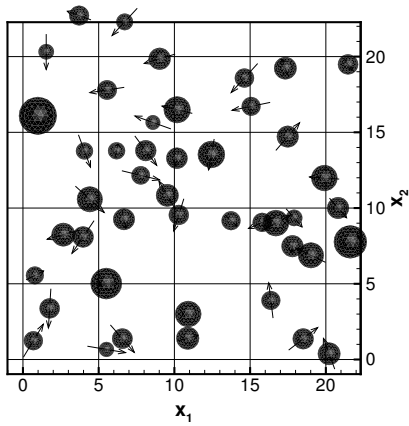
A viscosidade rotacional está relacionada à parte assimétrica do tensor de tensões de partícula. À parte simétrica desse tensor, está relacionada a viscosidade configuracional. O comportamento de  $\eta_{conf}$  em função de  $\alpha$  é mostrado na figura (6.36). Neste caso, como os movimentos translacional e rotacional das partículas estão acoplados pela interação dipolar, o campo magnético externo também vai influenciar a configuração espacial na simulação, como é evidenciado na figura (6.36). O campo magnético orienta as partículas, e essa orientação favorece a formação de agregados devido às interações dipolares. A viscosidade configuracional muda pouco com o campo para  $Pe = 30$ , sendo pouco influenciada por  $\alpha$ . Já para  $Pe = 3$ ,  $\eta_{conf}$  diminui com  $\alpha$  para  $\tilde{s} = 0$ , atingindo um mínimo em torno de  $\alpha = 5$ , e depois aumenta. Esse comportamento também é visto para  $\tilde{s} = 0,3$ , com um mínimo para



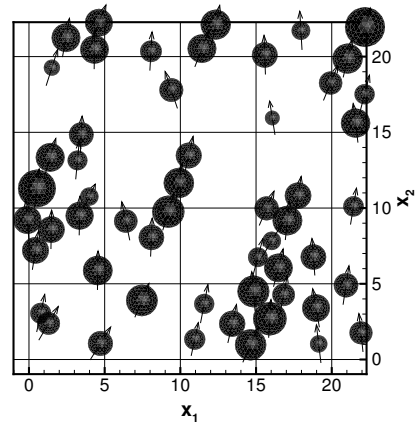
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 6.34: Microestruturas no domínio de simulação para  $\lambda = 4$ ,  $\phi_m = 0,03$  e  $Pe = 3$ . Cada imagem corresponde a um dado valor de  $\alpha$  e  $\tilde{s}$ . Imagem (a):  $\alpha = 0$  e  $\tilde{s} = 0$ ; (b):  $\alpha = 12$  e  $\tilde{s} = 0$ ; (c):  $\alpha = 0$  e  $\tilde{s} = 0,3$ ; (d):  $\alpha = 12$  e  $\tilde{s} = 0,3$ . As figuras mostram o diâmetro hidrodinâmico de cada partícula. O vetor orientação não é unitário apenas por motivos de visualização.

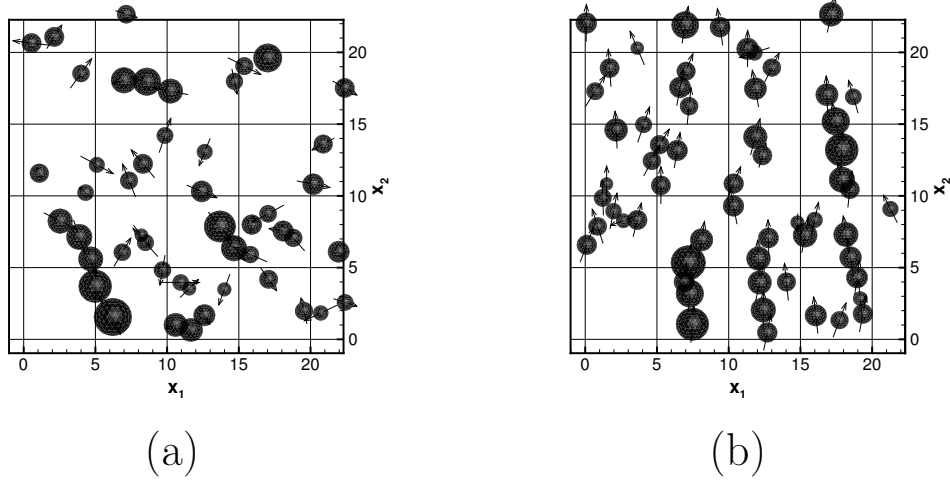


Figura 6.35: Microestruturas no domínio da simulação antes de iniciar o cisalhamento, para  $\tilde{t} = 9$ . Ambas as figuras são para  $\lambda = 4$ ,  $\phi_m = 0,03$  e  $\tilde{s} = 0,3$ . Na imagem (a):  $\alpha = 0$ ; (b):  $\alpha = 12$ .

$\alpha = 2$ . A soma das viscosidades configuracional e rotacional,  $\eta = \eta_{rot} + \eta_{conf}$ , é mostrada na figura (6.37). Nota-se a importância de se considerar a viscosidade configuracional, especialmente para o caso do FF polidisperso com  $Pe = 3$ .

A formação de estruturas e o campo de escoamento cisalhante levam a uma diferença de tensões normais que pode ser vista nas figuras (6.38) e (6.39). Para  $Pe = 3$ ,  $N_1$  é sempre positiva e aumenta com  $\alpha$ . Para  $\tilde{s} = 0$  esse aumento é mais contínuo, enquanto para  $\tilde{s} = 0,3$  esse aumento parece não ser linear. Nota-se que  $N_1$  é significativamente maior para o FF polidisperso em baixos campos aplicados. Para  $Pe = 30$ ,  $N_1$  diminui com o campo magnético e chega a ficar negativo para  $\alpha = 12$ , para  $\tilde{s} = 0$ . O comportamento de  $N_2$  pode ser visto na figura (6.39).  $N_2$  é sempre negativa para os casos investigados, e aumenta, em módulo, com  $\alpha$  para  $Pe = 3$ . Por outro lado,  $N_2$  é pouco influenciada pela ação do campo magnético para  $Pe = 30$ , com uma diminuição em módulo para  $\alpha > 10$ . O comportamento reológico diferente do FF com  $\phi_m = 0,03$  e  $\tilde{s} = 0,3$  parece estar associado à grande formação de estruturas anisotrópicas na simulação. Essa conexão entre a microestrutura complexa (anisotrópica e heterogênea) observada no domínio das simulações e a resposta reológica da suspensão magnética é uma das contribuições mais relevantes da presente tese, já que experimentalmente é muito difícil individualizar os mecanismos físicos examinados em detalhes aqui, associados aos parâmetros  $\alpha$ ,  $\lambda$ ,  $Pe$  e  $\tilde{s}$ .

Poucos resultados de diferenças de tensões normais são encontrados em trabalhos na literatura, teóricos ou experimentais, especialmente nessas condições de taxa de cisalhamento e com os efeitos de polidispersidade e interação dipolar detalhados. Um comportamento

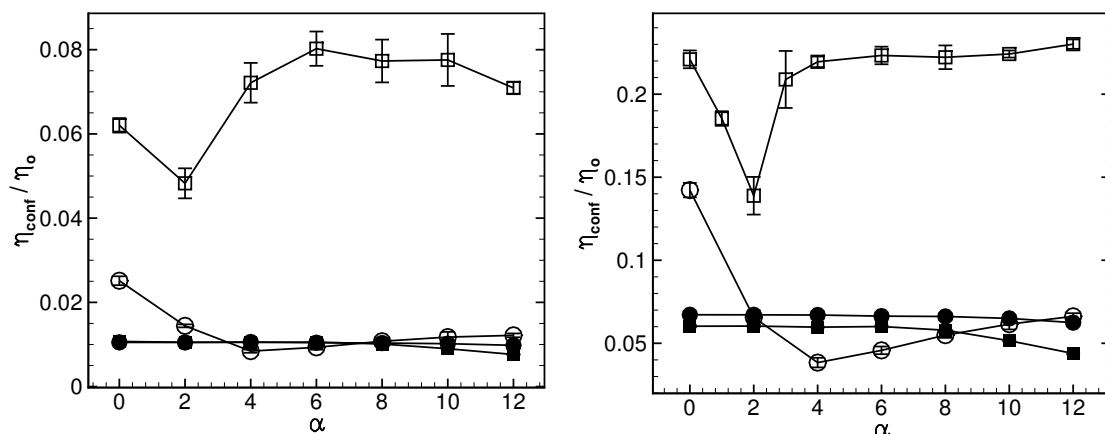


Figura 6.36: Viscosidade configuracional  $\eta_{conf}$  em função de  $\alpha$  para  $\lambda = 4$ .  $\phi_m = 0,03$  para o gráfico da esquerda e  $\phi_m = 0,07$  para o gráfico da direita. Os FFs possuem  $\tilde{s} = 0$  (círculos) e  $\tilde{s} = 0,3$  (quadrados). A taxa de cisalhamento é  $Pe = 3$  (símbolos vazios) e  $Pe = 30$  (símbolos cheios).

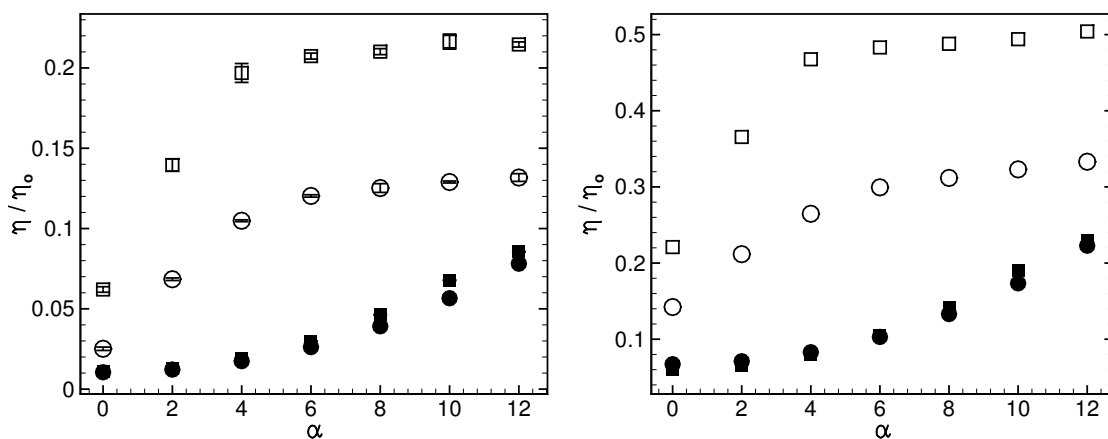


Figura 6.37: Viscosidade  $\eta = \eta_{rot} + \eta_{conf}$  em função de  $\alpha$  para  $\lambda = 4$ .  $\phi_m = 0,03$  para o gráfico da esquerda e  $\phi_m = 0,07$  para o gráfico da direita. Os FFs possuem  $\tilde{s} = 0$  (círculos) e  $\tilde{s} = 0,3$  (quadrados). A taxa de cisalhamento é  $Pe = 3$  (símbolos vazios) e  $Pe = 30$  (símbolos cheios). As linhas ligando os pontos têm como função facilitar a visualização apenas.

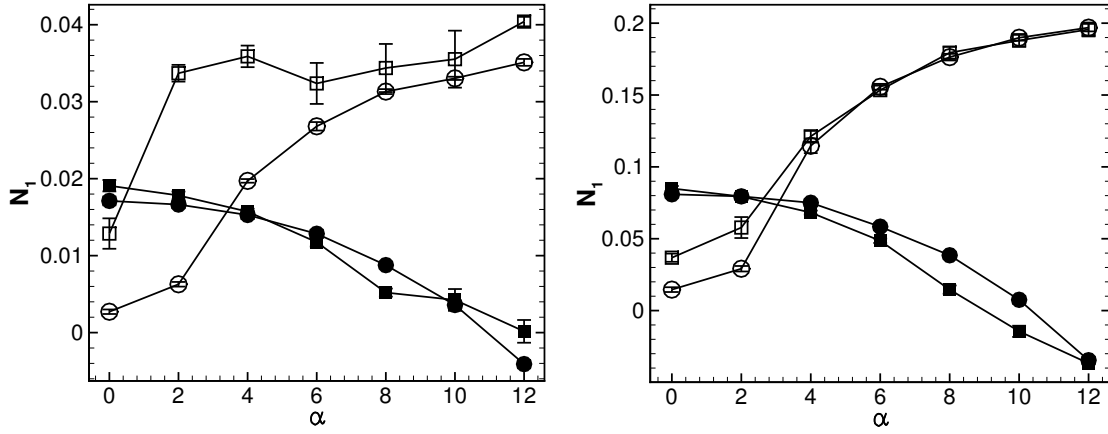


Figura 6.38:  $N_1$  em função de  $\alpha$  para  $\lambda = 4$ .  $\phi_m = 0,03$  para o gráfico da esquerda e  $\phi_m = 0,07$  para o gráfico da direita. Os FFs possuem  $\tilde{s} = 0$  (círculos) e  $\tilde{s} = 0,3$  (quadrados). A taxa de cisalhamento é  $Pe = 3$  (símbolos vazios) e  $Pe = 30$  (símbolos cheios). As linhas ligando os pontos têm como função facilitar a visualização apenas.

muito parecido para  $N_1$  e  $N_2$  em função de  $\alpha$  foi obtido, apenas para FFs monodispersos, por Ilg, Kröger e Hess (2005b). Os autores simularam um FF usando Dinâmica de Langevin, com o potencial de Lennard-Jones, e observaram  $N_1$  positivo e  $N_2$  negativo, ambos crescendo em módulo com o campo magnético.

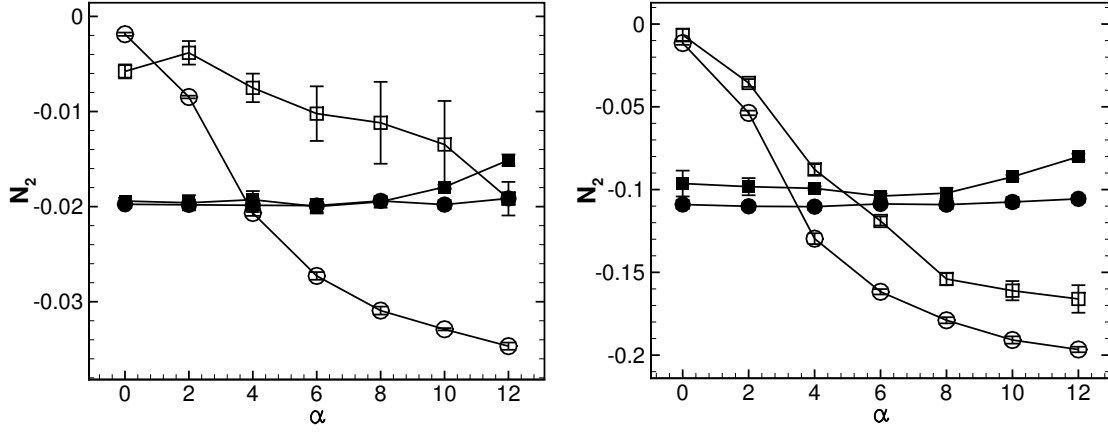


Figura 6.39:  $N_2$  em função de  $\alpha$  para  $\lambda = 4$ .  $\phi_m = 0,03$  para o gráfico da esquerda e  $\phi_m = 0,07$  para o gráfico da direita. Os FFs possuem  $\tilde{s} = 0$  (círculos) e  $\tilde{s} = 0,3$  (quadrados). A taxa de cisalhamento é  $Pe = 3$  (símbolos vazios) e  $Pe = 30$  (símbolos cheios). As linhas ligando os pontos têm como função facilitar a visualização apenas.

## 6.2.2 Propriedades em Função do Número de Péclet

Para analisar a influência da taxa de cisalhamento nas propriedades reológicas de um FF sob a influência de um campo magnético, foi considerado  $\alpha = 5$  em todos os resultados apresentados nessa subseção.

Primeiramente, as componentes  $M_1$  e  $M_2$  da magnetização são mostradas nas figuras (6.40) e (6.41), respectivamente, para os FFs com  $\phi_m = 0,03$ . Como discutido anteriormente, há uma competição entre o torque causado pelo campo magnético e a torque mecânico oriundo da vorticidade do escoamento. O campo magnético gera uma orientação preferencial na direção  $x_2$  e a vorticidade tenta girar as partículas orientadas. O modelo MRSh é também identificado nas figuras, para comparação. Esse modelo acompanha bem, qualitativamente, os resultados das simulações, mas pequenas diferenças podem ser observadas em baixos valores de  $Pe$ . Para  $Pe > 15$ , aproximadamente, o modelo *MRSh* concorda muito bem com as simulações.

Com a componente  $M_1$  da magnetização é obtida a viscosidade rotacional, exibida na figura (6.42). A viscosidade rotacional diminui com a taxa de cisalhamento, com os valores dessa viscosidade para o FF polidisperso quase sempre maiores que os valores para o FF monodisperso, em contraste com o que ocorre na ausência de interações dipolares, como pode ser visto na figura (6.21). Nota-se que para  $Pe$  pequeno o modelo MRSh subestima o valor de  $\eta_{rot}$ .

Antes de prosseguir com a análise da reologia, é feita uma leitura qualitativa da formação de agregados nas simulações, com o propósito de tentar entender um pouco mais a relação



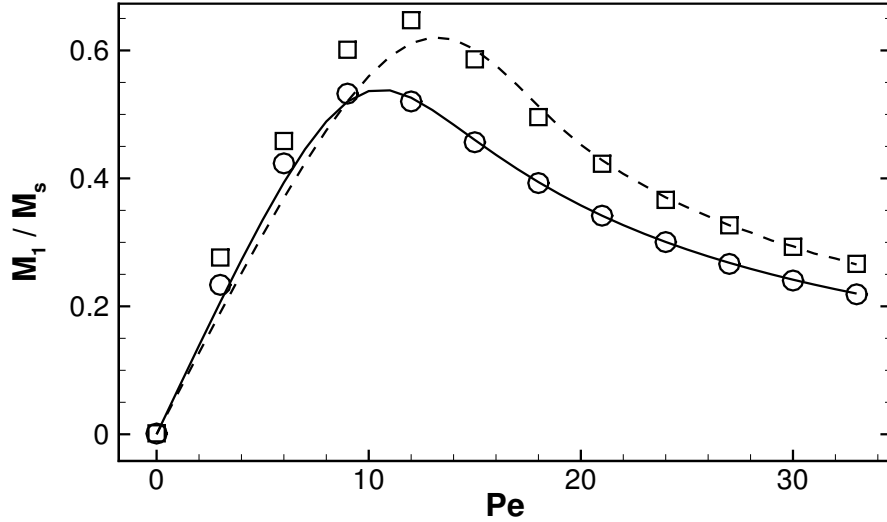


Figura 6.40: Componente  $M_1$  do vetor magnetização em função de  $Pe$  para  $\alpha = 5$ ,  $\phi_m = 0,03$  e  $\lambda = 4$ . Os círculos representam o FF monodisperso com  $\tilde{s} = 0$  e os quadrados o FF polidisperso com  $\tilde{s} = 0,3$ . A linha contínua é o modelo de MRSh para  $\tilde{s} = 0$  e a linha tracejada para  $\tilde{s} = 0,3$ .

entre a microestrutura e a resposta macroscópica dos FFs. A figura (6.43) mostra domínios de diferentes simulações para os FFs monodispersos. São mostradas as simulações em equilíbrio, com  $Pe = 0$ , e as simulações com  $Pe = 3$ . Para o FF com  $\phi_m = 0,03$  são encontradas poucas estruturas, e o mais comum é encontrar partículas isoladas dispersas suspensão. Para o FF com  $\phi_m = 0,07$  algumas estruturas são encontradas com  $Pe = 0$  e com  $Pe = 3$ . No entanto, essas estruturas não são estáveis, e parecem ficar se formando e degradando ao longo da simulação.

Já a figura (6.44) mostra configurações do FF com  $\phi_m = 0,03$  e  $\tilde{s} = 0,3$  para diferentes valores de  $Pe$ . Para  $Pe = 0$  nota-se a formação de grandes cadeias alinhadas com o campo, com tamanho comparável ao próprio tamanho do domínio de simulação. Essas cadeias persistem com  $Pe = 3$ , mas aparentemente menores. O cisalhamento faz com as cadeias fiquem menos estáveis, com um menor número de partículas por cadeia. Para  $Pe = 12$ , são vistas poucas estruturas nas simulações, na maioria dos casos formadas por apenas duas ou três partículas (dímeros e trímeros), evidenciando a ruptura de cadeias causada pelo cisalhamento. Essas estruturas possuem orientação quase sempre na direção  $x_1$ , do escoamento. Para  $Pe = 30$  não houve uma formação sistemática de estruturas nas simulações. As partículas interagem com alta frequência colisional. Para  $Pe = 30$  as imagens do domínio de simulação se assemelham àquelas do caso sem interação dipolar.

Na figura (6.45) são mostradas configurações do domínio de simulação para  $\phi_m = 0,07$  e  $\tilde{s} = 0,3$ . Com fração volumétrica hidrodinâmica de partículas de  $\phi = 0,168$ , as colisões e

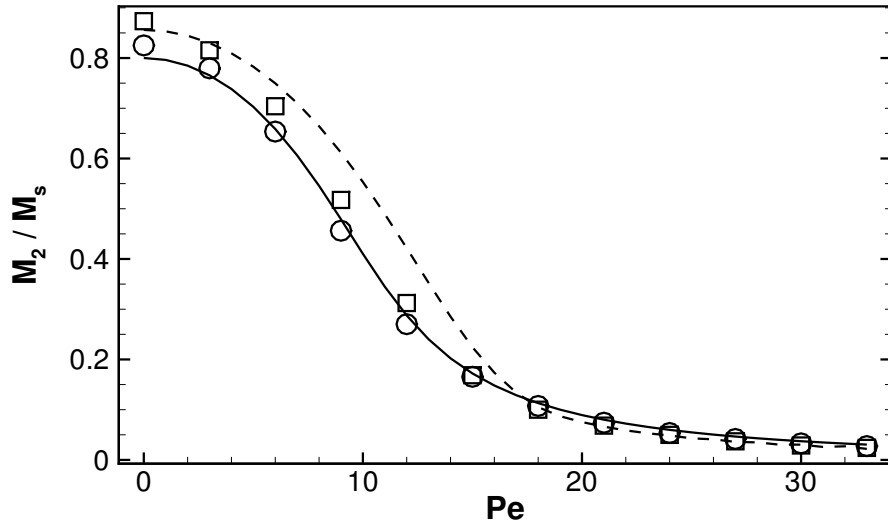


Figura 6.41: Componente  $M_2$  do vetor magnetização em função de  $Pe$  para  $\alpha = 5$ ,  $\phi_m = 0,03$  e  $\lambda = 4$ . Os círculos representam o FF monodisperso com  $\tilde{s} = 0$  e os quadrados o FF polidisperso com  $\tilde{s} = 0,3$ . A linha contínua é o modelo de MRSh para  $\tilde{s} = 0$  e a linha tracejada para  $\tilde{s} = 0,3$ .

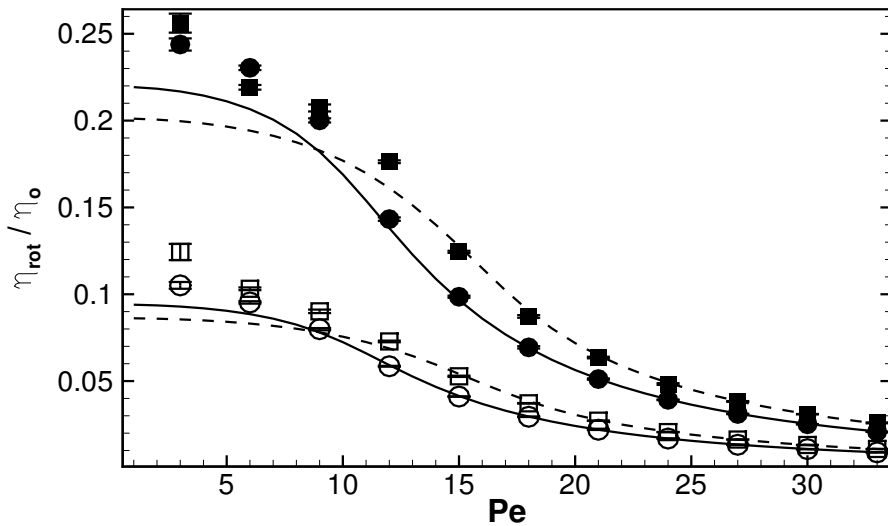
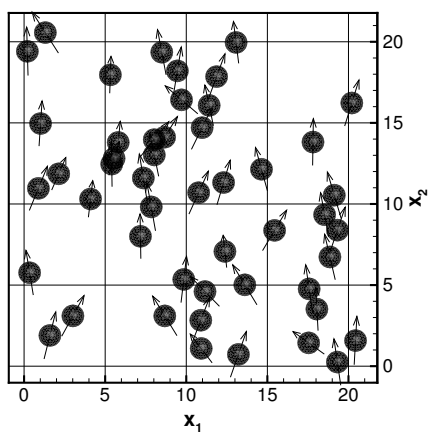
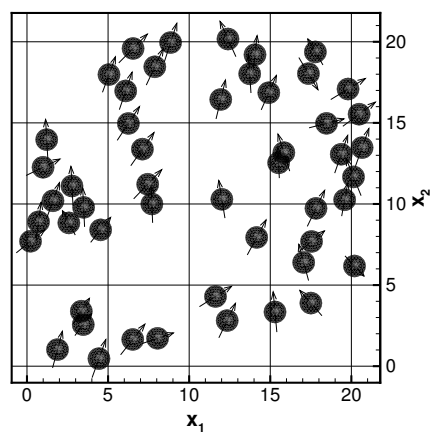


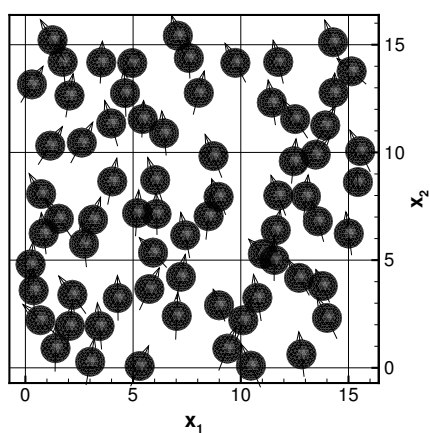
Figura 6.42: Viscosidade rotacional  $\eta_{rot}$  em função de  $Pe$  para  $\alpha = 5$  e  $\lambda = 4$ . Os círculos representam o FF monodisperso com  $\tilde{s} = 0$  e os quadrados o FF polidisperso com  $\tilde{s} = 0,3$ . A linha contínua é o modelo de MRSh para  $\tilde{s} = 0$  e a linha tracejada para  $\tilde{s} = 0,3$ . Os símbolos vazios representam o FF com  $\phi_m = 0,03$  e os símbolos cheios  $\phi_m = 0,07$ .



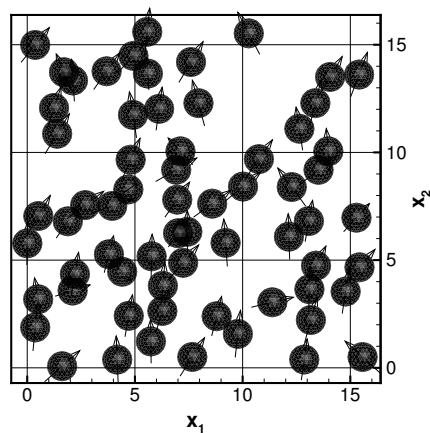
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 6.43: Imagens de microestruturas da suspensão magnética monodispersa no domínio de simulação para  $\alpha = 5$  e  $\lambda = 4$ . Imagem (a):  $Pe = 0$  e  $\phi_m = 0,03$ ; (b):  $Pe = 3$  e  $\phi_m = 0,03$ ; (c):  $Pe = 0$  e  $\phi_m = 0,07$ ; (d):  $Pe = 3$  e  $\phi_m = 0,07$ .

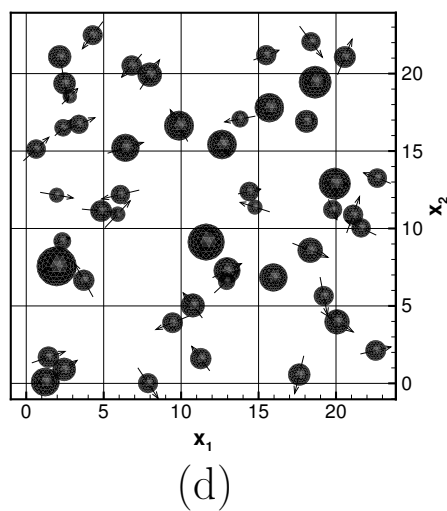
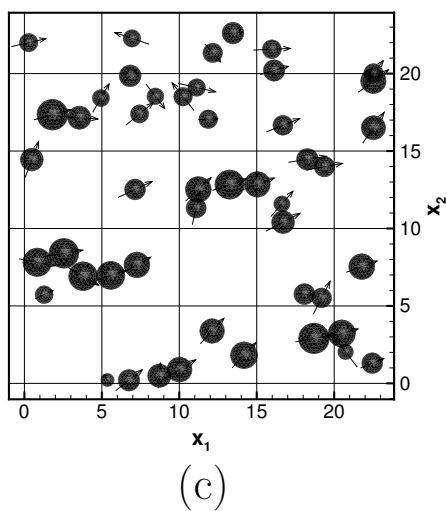
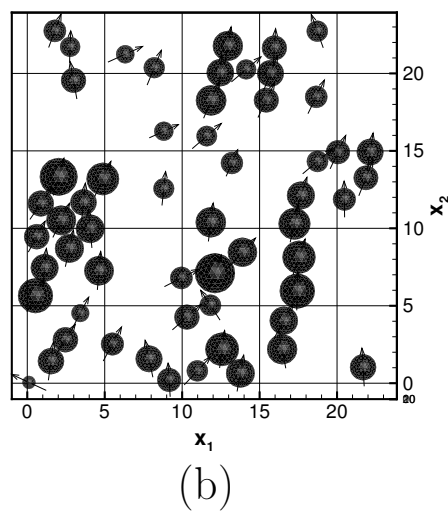
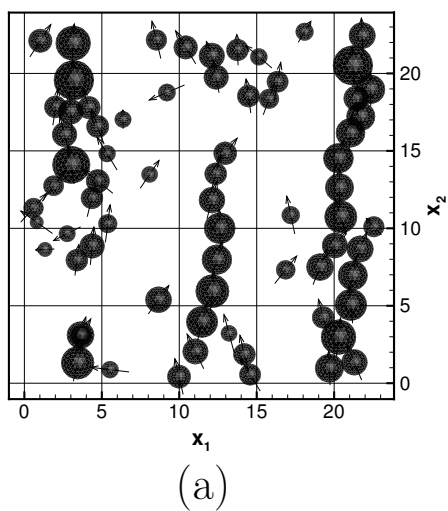


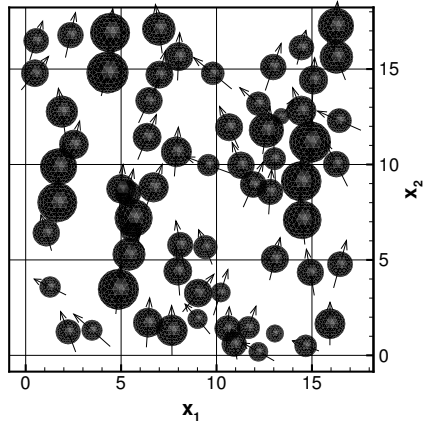
Figura 6.44: Microestruturas do domínio de simulação para  $\alpha = 5$ ,  $\lambda = 4$ ,  $\phi_m = 0,03$  e  $\tilde{s} = 0,3$ . Cada imagem corresponde a um dado valor de  $Pe$ . (a):  $Pe = 0$ ; (b):  $Pe = 3$ ; (c):  $Pe = 12$ ; (d):  $Pe = 30$ .

os contatos entre as partículas são mais frequentes neste caso. Foram observadas estruturas estáveis alinhadas com o campo para  $Pe = 0$ , mas não tão anisotrópicas como no caso de  $\phi_m = 0,03$ . Para  $Pe = 3$  também são observadas estruturas. Com  $Pe = 12$  o número de cadeias é significativamente menor, e estas se orientam cada vez mais na direção  $\hat{e}_1$ . Para  $Pe = 30$  não foram observadas cadeias estáveis devido à taxa de degradação e ruptura de estruturas nesses altos números de  $Pe$ .

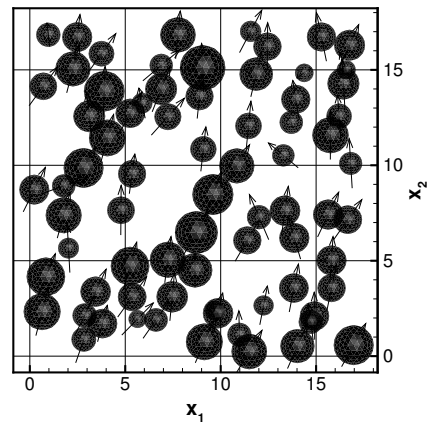
Continuando no estudo da viscosidade, a componente configuracional é exibida na figura (6.46). Neste caso não foi encontrado um ajuste com lei de potência, como no caso para  $\lambda = 0$  (figura 6.23). Isso fica mais evidente observando-se o gráfico em escalas logarítmicas, mostrado na figura (6.47). Para os FFs com  $\tilde{s} = 0$ ,  $\eta_{conf}$  aumenta com a taxa de cisalhamento, atinge um máximo, e depois diminui. Isso ocorre para ambas as frações volumétricas, com diferenças nos valores das viscosidades, sempre maiores para  $\phi_m = 0,07$ . O efeito da polidispersidade pode ser visto no gráfico. Para  $Pe$  baixos,  $\eta_{conf}$  é consideravelmente maior para os FFs polidispersos. Mas para  $Pe$  maiores essa diferença diminui e os valores passam a ser próximos.

A soma das viscosidades rotacional e configuracional é apresentada na figura (6.48). Para  $\phi_m = 0,07$  nota-se um aumento de quase 50% na viscosidade do FF, comparando à viscosidade do fluido base. Nesse caso, a diferença entre a viscosidade do FF polidisperso e do FF monodisperso chega a  $0,2\eta_o$ . O comportamento pode ser melhor visto na figura (6.49), em escalas logarítmicas. Nessa figura são identificados dois regimes pseudoplásticos do FF, ambos bem representados pela lei de potência, mas com coeficientes diferentes. Primeiro, a viscosidade é influenciada tanto pela viscosidade rotacional quanto pela viscosidade configuracional, o que caracteriza o primeiro regime, com  $Pe$  até 12, aproximadamente. Com o aumento da taxa de cisalhamento, a viscosidade rotacional vai para zero numa taxa mais rápida que a viscosidade configuracional, além dos efeitos das interações dipolares serem menos intensos. Essa segunda região, para  $Pe > 12$ , também é representada na figura.

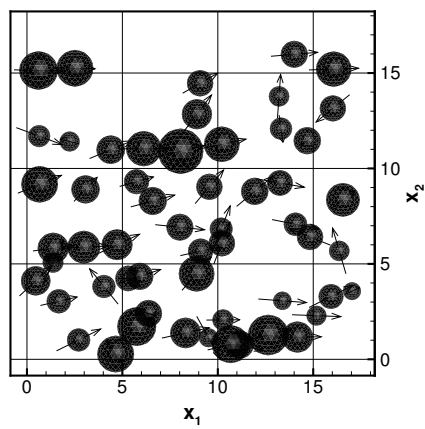
Por fim, as figuras (6.50) e (6.51) mostram as diferenças de tensões normais,  $N_1$  e  $N_2$ , e a razão,  $N_1/N_2$ , em função de  $Pe$ . As interações dipolares levam a uma mudança no comportamento monotônico de  $N_1$  e  $N_2$ , como pode ser observado ao analisar as figuras (6.29) e (6.30).  $N_1$  e  $N_2$  inicialmente diminuem, em módulo, com  $Pe$ . Um mínimo é atingido em torno de  $Pe = 12$  para todos os FFs, com exceção do FF com  $\phi_m = 0,03$  e  $\tilde{s} = 0,3$ , que possui comportamento diferente em baixos  $Pe$  e atinge o mínimo em  $Pe = 18$ . Para  $Pe$  alto, o comportamento em muito se assemelha aos casos com  $\lambda = 0$ , mostrando que a influência das interações dipolares nesse regime não se faz muito perceptível.  $N_2$  em todos os casos é negativa, mas  $N_1$  chega a zero para  $\phi_m = 0,03$  e  $\tilde{s} = 0$  e se torna negativo no caso para o



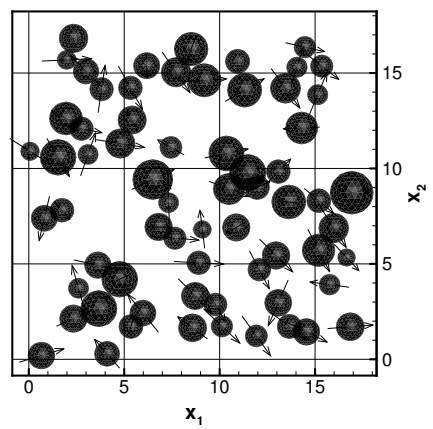
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 6.45: Imagens do domínio de simulação para  $\alpha = 5$ ,  $\lambda = 4$ ,  $\phi_m = 0,07$  e  $\tilde{s} = 0,3$ . Cada imagem corresponde a um dado valor de  $Pe$ . (a):  $Pe = 0$ ; (b):  $Pe = 3$ ; (c):  $Pe = 12$ ; (d):  $Pe = 30$ .

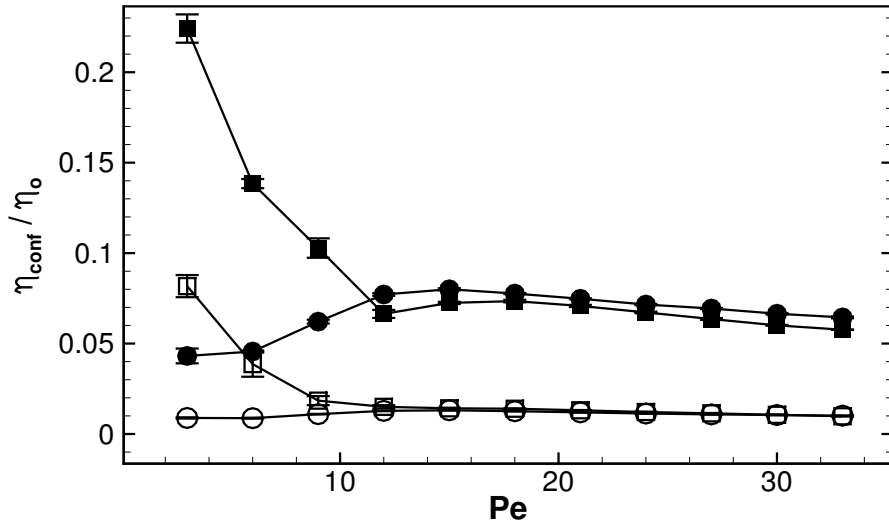


Figura 6.46: Viscosidade configuracional  $\eta_{conf}$  em função de  $Pe$  para  $\alpha = 5$  e  $\lambda = 4$ . Os círculos representam o FF monodisperso com  $\tilde{s} = 0$  e os quadrados o FF polidisperso com  $\tilde{s} = 0,3$ . Os símbolos vazios representam o FF com  $\phi_m = 0,03$  e os símbolos cheios  $\phi_m = 0,07$ .

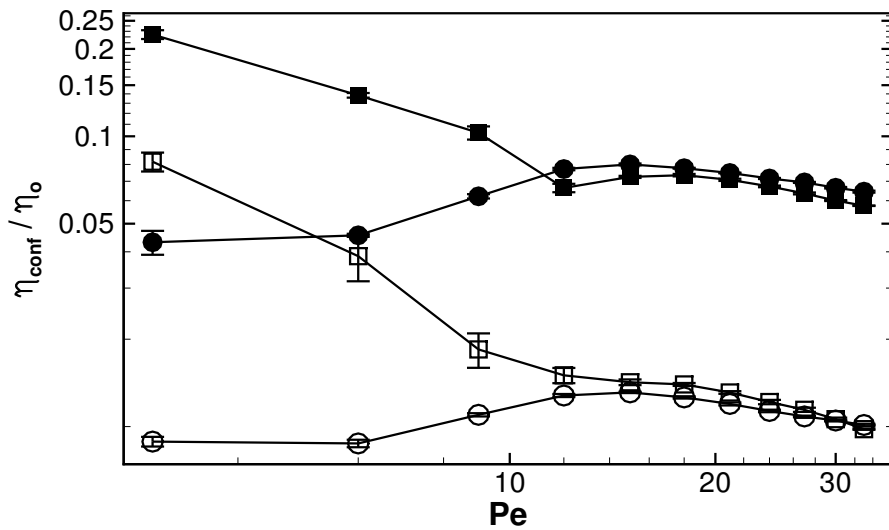


Figura 6.47: Viscosidade configuracional  $\eta_{conf}$  em função de  $Pe$  para  $\alpha = 5$  e  $\lambda = 4$ , em escala logarítmica. Os círculos representam o FF monodisperso com  $\tilde{s} = 0$  e os quadrados o FF polidisperso com  $\tilde{s} = 0,3$ . Os símbolos vazios representam o FF com  $\phi_m = 0,03$  e os símbolos cheios  $\phi_m = 0,07$ .

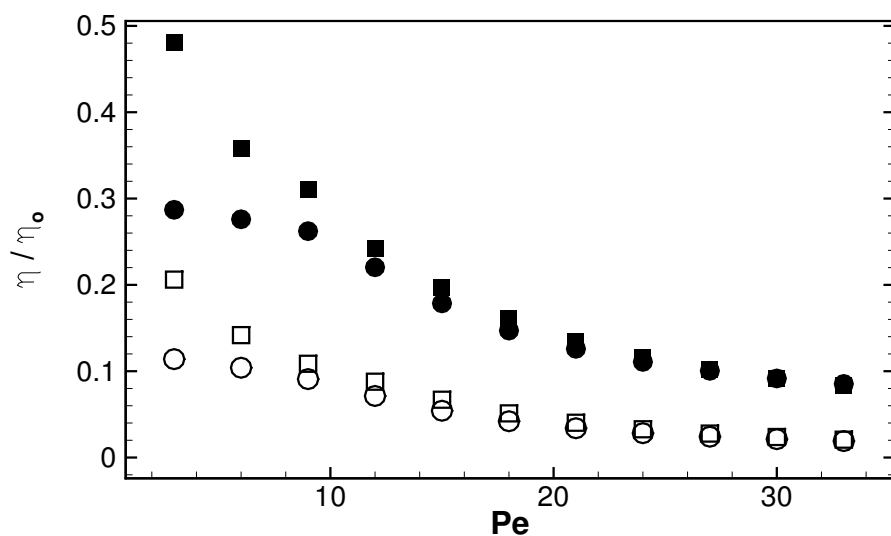


Figura 6.48: Viscosidade  $\eta = \eta_{rot} + \eta_{conf}$  em função de  $Pe$  para  $\alpha = 5$  e  $\lambda = 4$ . Os círculos representam o FF monodisperso com  $\tilde{s} = 0$  e os quadrados o FF polidisperso com  $\tilde{s} = 0,3$ . Os símbolos vazios representam o FF com  $\phi_m = 0,03$  e os símbolos cheios  $\phi_m = 0,07$ .

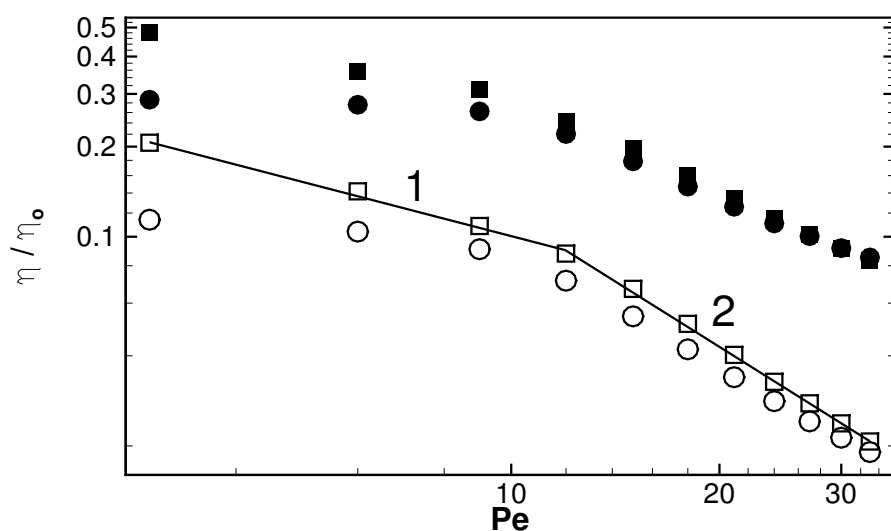


Figura 6.49: Viscosidade  $\eta = \eta_{rot} + \eta_{conf}$  em função de  $Pe$  para  $\alpha = 5$  e  $\lambda = 4$ , com escalas logarítmicas. Os círculos representam o FF monodisperso com  $\tilde{s} = 0$  e os quadrados o FF polidisperso com  $\tilde{s} = 0,3$ . Os símbolos vazios representam o FF com  $\phi_m = 0,03$  e os símbolos cheios  $\phi_m = 0,07$ . A curva 1 é  $\eta/\eta_0 = 0,4Pe^{-0,6}$  e a curva 2 é  $\eta/\eta_0 = 3,3Pe^{-1,45}$ .



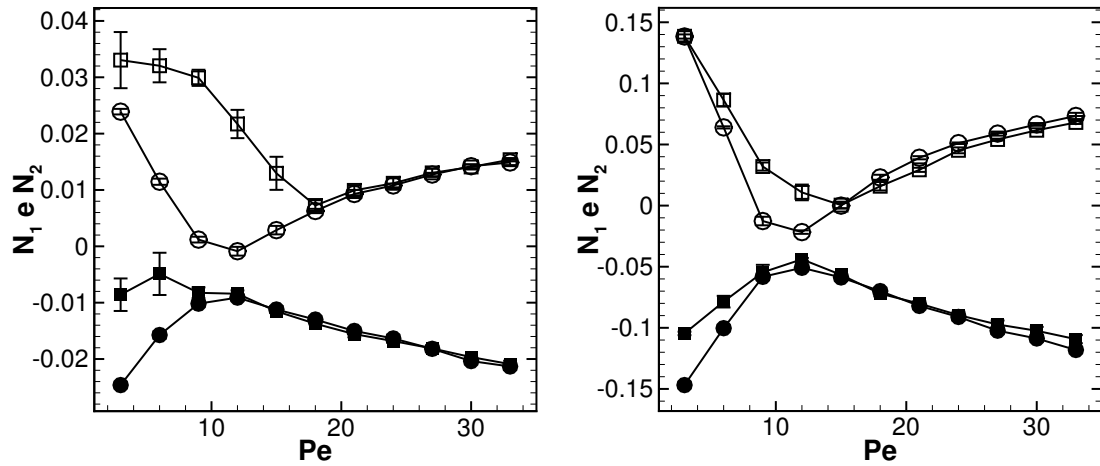


Figura 6.50:  $N_1$  (símbolos vazios) e  $N_2$  (símbolos cheios) em função de  $Pe$  para  $\alpha = 5$  e  $\lambda = 4$ . O gráfico da esquerda representa os FFs com  $\phi_m = 0,03$ , e o da direita  $\phi_m = 0,07$ . Os círculos representam o FF monodisperso com  $\tilde{s} = 0$  e os quadrados o FF polidisperso com  $\tilde{s} = 0,3$ . As linhas ligando os pontos têm como função facilitar a visualização apenas.

FF com  $\phi_m = 0,07$  e  $\tilde{s} = 0$ . Para  $\phi_m = 0,07$  e  $\tilde{s} = 0,3$  o valor de  $N_1$  também chega a zero em  $Pe = 15$ . O comportamento da razão  $N_1/N_2$  apresenta-se mais complexo, com o FF com  $\phi_m = 0,03$  e  $\tilde{s} = 0,3$  apresentando novamente um comportamento significativamente diferente dos outros FFs.

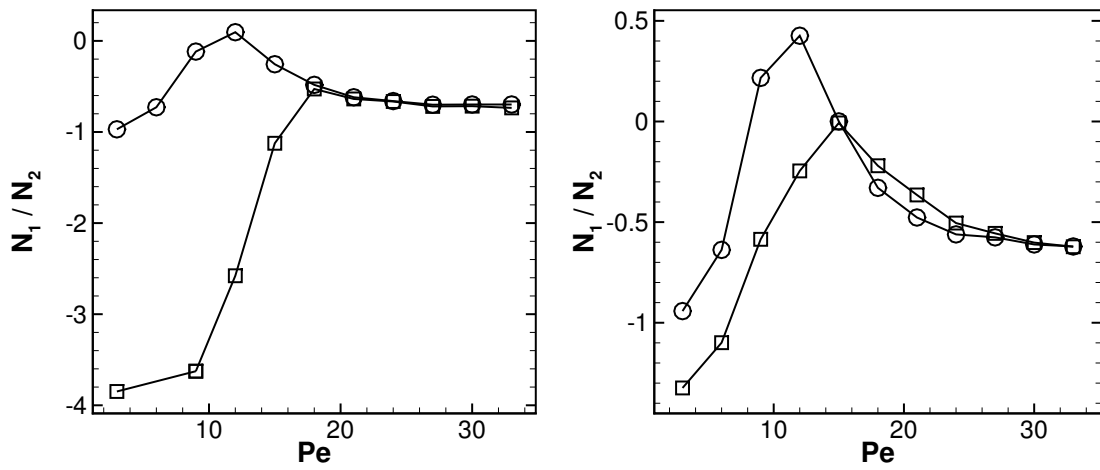


Figura 6.51:  $N_1/N_2$  em função de  $Pe$  para  $\alpha = 5$  e  $\lambda = 4$ . O gráfico da esquerda representa os FFs com  $\phi_m = 0,03$ , e o da direita  $\phi_m = 0,07$ . Os círculos representam o FF mono-disperso com  $\tilde{s} = 0$  e os quadrados o FF polidisperso com  $\tilde{s} = 0,3$ . As linhas ligando os pontos têm como função facilitar a visualização apenas.

## Capítulo 7

# CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS FINAIS

Entender o comportamento de um ferrofluido ainda é uma questão em aberto. São diversas variáveis influenciando no comportamento final. Algumas, em determinadas situações, são controláveis, como o campo magnético e a vorticidade do escoamento. Outras, por sua vez, são específicas de um determinado fluido, como o tamanho das partículas, a fração volumétrica, as características da camada de surfactante e a possível formação de estruturas internas. É fundamental entender a ação desses fatores, isoladamente e em conjunto, se o propósito é desenvolver aplicações novas ou otimizar as já existentes, que não são poucas. Uma lacuna, na aplicação relacionada à magnetohipertermia, por exemplo, está em saber se as interações dipolares aumentam ou diminuem a variação de temperatura final, que é o resultado último desejado.

Com o propósito de entender um pouco mais esse material, investigou-se nesta tese, por meio de simulações numéricas e modelos teóricos, a resposta magnética e reológica de um ferrofluido.

Para começar, foi feito um estudo de modelos de magnetização em equilíbrio, quando não há cisalhamento. O modelo clássico de Langevin, usado quando as interações dipolares são desprezíveis, foi comparado a modelos mais recentes, conhecidos na literatura, que levam em consideração a interação dipolar e a formação de estruturas: o modelo de campo efetivo, o de campo efetivo modificado, o de Buyevich e Ivanov e, por fim, o de Ivanov e Kuznetsova. A primeira conclusão, amparada em resultados experimentais, foi que as interações dipolares aumentam sempre a magnetização, pois intensificam o campo magnético sentido por uma partícula isolada.

Depois, ainda usando modelos teóricos, foi considerado o caso com cisalhamento, mas sem levar em conta as interações dipolares. O modelo mais usado na literatura, o de Shliomis, foi comparado aos modelos MRSh e Shen-Doi. Foi também desenvolvida, e resolvida numericamente, a equação de Smoluchowski para a densidade de probabilidade de orientação de uma partícula isolada, que seria a solução correta, mas com alto custo computacional. A ideia era encontrar um modelo que funcionasse bem, com resultados semelhantes aos da equação de Smoluchowski, mas com custo menor. Foi observado que o modelo de Shliomis não é tão bom em altas taxas de cisalhamento, além de demorar mais para atingir a convergência temporal. Os modelos MRSh e Shen-Doi apresentaram bons resultados, nos casos estudados, com o primeiro sendo um pouco melhor. Por isso, o modelo MRSh foi escolhido para ser usado como comparação com os resultados das simulações numéricas.

Entre os resultados físicos observados, notou-se que a magnetização demora mais para convergir com o tempo para camadas de surfactante mais espessas. O valor final, porém, não é afetado. Além disso, foi encontrada uma flutuação da magnetização para convergir no tempo, em determinadas situações com altas taxas de cisalhamento aplicadas. Observou-se, ainda, o efeito da taxa de cisalhamento nas componentes da magnetização, ficando evidente a ação da vorticidade na diminuição da componente da magnetização na direção do campo magnético.

Com esses resultados, extremamente interessantes mas já conhecidos e explorados na literatura, foi possível entender um pouco melhor alguns efeitos isolados no comportamento do ferrofluido. Mas o que ainda não é completamente conhecido é como o ferrofluido responde a todas essas influências combinadas: campo magnético aplicado com cisalhamento imposto e interação dipolar, levando em conta ainda a polidispersidade.

Para estudar esses casos, foi usada a simulação direta de partículas, assumindo que a partir da média obtida de um número suficiente de partículas seria possível obter a resposta macroscópica do ferrofluido. Primeiramente, foi usado o método de Monte Carlo. Um pouco mais fácil de implementar e com menor custo computacional que a Dinâmica Browniana, esse método permite obter as propriedades em equilíbrio do ferrofluido, explicitando as energias envolvidas no modelo: da interação com o campo magnético externo, das interações dipolares, da repulsão estérica gerada pela camada de surfactante e da atração de van der Waals. Os resultados obtidos com Monte Carlo foram importantes para estudar o efeito da polidispersidade do ferrofluido na magnetização de equilíbrio, e também como forma de validar a Dinâmica Browniana sem cisalhamento.

Os principais resultados desta tese foram obtidos com Dinâmica Browniana. Trata-se da integração temporal das equações de Langevin no limite em que a contribuição inercial é ir-

relevante. O escoamento considerado foi o de Couette entre placas planas paralelas, com um campo magnético uniforme aplicado na direção do gradiente de velocidade. Inicialmente, foi considerado o caso sem interação dipolar. Essa é uma das vantagens de simulações numéricas: os efeitos podem ser facilmente isolados. Com isso, os resultados para magnetização e viscosidade rotacional foram comparados com o modelo MRSh e mostraram excelente concordância, funcionando como uma validação nessa situação. Foi mostrado também que neste caso o campo magnético não afeta propriedades estruturais, como a viscosidade configuracional e a diferença de tensões normais. A taxa de cisalhamento, por sua vez, diminui a viscosidade e aumenta, em módulo, ambas as diferenças de tensões. Foi observado que a primeira diferença é sempre positiva e a segunda é sempre negativa.

Acrescentando as interações dipolares às simulações, foi notado que o modelo MRSh já não predizia tão bem os resultados de magnetização e viscosidade rotacional. Tanto a viscosidade configuracional quanto as diferenças de tensões normais, nesse caso, mostraram-se fortemente dependentes da intensidade do campo magnético aplicado, apresentando comportamentos complexos de acordo com o grau de polidispersidade do fluido e da taxa de cisalhamento aplicada. Foram observados dois regimes de comportamento da viscosidade em função da taxa de cisalhamento: um para baixas taxas de cisalhamento, com influência direta das interações dipolares, e outro para altas taxas de cisalhamento. Por fim, foi constatado um comportamento não monotônico para as diferenças de tensões normais quando as interações dipolares estão presentes, além de ter sido mostrada a influência da polidispersidade das partículas nesses efeitos não newtonianos.

Esses resultados serviram para compreender um pouco melhor o efeito tanto da polidispersidade quanto das interações dipolares na magnetização, na viscosidade e nas diferenças de tensões normais de ferrofluidos em cisalhamento simples, podendo ser usados na construção de modelos teóricos.

Como última contribuição, foi desenvolvido, a partir de princípios da hidrodinâmica, o tensor de tensões para um ferrofluido, com as contribuições das tensões internas, das forças interpartículas e do campo externo. A dedução deste tensor ainda não é consenso na literatura, apesar da forma final utilizada pelos autores da área ser (quase) sempre a mesma.

## 7.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com a finalidade de melhorar e ampliar os resultados obtidos nessa tese, o autor deixa três sugestões para trabalhos futuros:

- na parte de implementação, seria interessante otimizar o código computacional usando, por exemplo, lista de Verlet para as interações de curto alcance. Para as interações de longo alcance, testar o método de campo de reação e ver se este leva a resultados condizentes com o método das somas de Ewald e se seu custo computacional é significativamente menor. Também, em busca de tentar aumentar o número de partículas nas simulações, poderia ser interessante paralelizar o código.
- na parte de melhorias do modelo, o efeito das interações hidrodinâmicas entre as partículas poderia ser analisado. Esse efeito pode ser significativo em altas taxas de cisalhamento. Além disso, poderia ser incluída a correlação entre os pares de partículas na intensidade do movimento browniano. Ainda, seria interessante ver o efeito de ter, na mesma simulação, partículas com momento magnético que relaxa com o mecanismo de Néel e outras partículas, maiores, com momento fixo à sua estrutura cristalina (que foi o caso estudado nesta tese). Para isso seria necessário definir um diâmetro crítico de transição entre os dois mecanismos.
- na parte voltada diretamente para aplicações práticas, poderia ser imposto um campo oscilatório no domínio de simulação para estudar um modelo de magnetohipertermia. O efeito das interações dipolares e da formação de agregados no aumento de temperatura do fluido ainda é questão em aberto, mostrando comportamentos diversos para diferentes intensidades e frequências do campo magnético oscilatório imposto.

Há muito a ser feito nessa área de pesquisa, para levar a mais e melhores aplicações usando ferrofluidos. O objetivo final é proporcionar melhorias na qualidade de vida da população. Nessa perspectiva, o intuito neste trabalho foi tentar avançar um pequeno passo buscando um melhor entendimento do comportamento desse material tão complexo e, por essa razão, tão interessante.

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABADE, G. C.; CUNHA, F. R. Computer simulation of particle aggregates during sedimentation. *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.*, v. 196, p. 4597–4612, 2007. [Citado na página 16.]

ADAMS, D. J. Computer simulation study of polar liquids: static and dynamic properties. *Proc. R. Soc. Lond. A*, v. 394, p. 137–160, 1984. [Citado nas páginas 12 and 74.]

ALBERNAZ, D. L.; CUNHA, F. R. Oscillatory motion of a spherical bubble in a non-Newtonian fluid. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 191, p. 35–44, 2013. [Citado na página 16.]

ALEXIOU, C. et al. Targeted tumor therapy with magnetic drug targeting: therapeutic efficacy of ferrofluid bound mitoxantrone. *Lecture Notes on Physics*, v. 594, p. 233–251, 2002. [Citado na página 3.]

ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford: Oxford University Press, 1987. [Citado nas páginas 32, 68, 69, 71, and 77.]

AMIRABADIZADEH, A. et al. Synthesis of ferrofluids based on cobalt ferrite nanoparticles: Influence of reaction time on structural, morphological and magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 434, p. 78–85, 2017. [Citado na página 5.]

ANDHARIYA, N. et al. Field induced rotational viscosity of ferrofluid: Effect of capillary size and magnetic field direction. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 323, n. 1, p. 153–157, 2008. ISSN 00219797. [Citado na página 10.]

BACRI, J. C. et al. Negative-viscosity effect in a magnetic fluid. *Physical Review Letters*, v. 75, n. 11, p. 2128–2131, 1995. [Citado na página 2.]

BARKER, J. A.; WATTS, R. O. Monte carlo studies of the dielectric properties of water-like models. *Molecular Physics*, v. 26, p. 789–792, 1973. [Citado na página 73.]

BATCHELOR, G. K. *An Introduction to Fluid Dynamics*. Cambridge: Cambridge University Press, 1967. [Citado na página 28.]

BATCHELOR, G. K. The stress system in a suspension of force-free particles. *Journal of Fluid Mechanics*, v. 41, p. 545–570, 1970. [Citado na página 173.]

BATCHELOR, G. K. The effect of brownian motion on the bulk stress in a suspension of spherical particles. *Journal of Fluid Mechanics*, v. 83, p. 97–117, 1977. [Citado na página 174.]

- BERKOVSKY, B.; BASHTOVOY, V. *Magnetic Fluids and Applications Handbook*. New York: Begel House, 1996. [Citado na página 3.]
- BIRD, R. B.; ARMSTRONG, R. C.; HASSAGER, O. *Dynamics of Polymeric Liquids. Volume I: Fluid Mechanics*. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1987. [Citado na página 10.]
- BLUMS, E.; CEBERS, A.; MAIOROV, M. M. *Magnetic Fluids*. 1. ed. Berlim: Walter de Gruyter, 1997. [Citado na página 5.]
- BOX, G. E. P.; MULLER, M. E. A note on the generation of random normal deviates. *The Annals of Mathematical Statistics*, v. 29, p. 610–611, 1958. [Citado na página 87.]
- BOYD, J. P. *Chebyshev and Fourier Spectral Methods*. New York: Dover Publications, Inc., 2000. [Citado na página 181.]
- BRANQUINHO, L. C. et al. Effect of magnetic dipolar interactions on nanoparticle heating efficiency: implications for cancer hyperthermia. *Scientific reports*, v. 3, p. 2887, 2013. [Citado na página 4.]
- BRENNER, H. Rheology of a very dilute suspension of dipolar spherical particles in an external field. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 32, n. 1, p. 141–158, 1970. [Citado na página 30.]
- BRENNER, H. Rheology of two-phase systems. *Annual Review of Fluid Mechanics*, v. 2, p. 137–176, 1970. [Citado na página 47.]
- BRENNER, H.; WEISSMAN, M. H. Rheology of a very dilute suspension of dipolar spherical particles in an external field. ii. effects of rotary brownian motion. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 41, n. 3, p. 499–531, 1972. [Citado na página 47.]
- BROWN, W. F. Thermal fluctuations of a single-domain particle. *Physical Review*, v. 130, n. 5, p. 1677–1686, 1963. [Citado na página 26.]
- BUYEVICH, Y. A.; IVANOV, A. O. Equilibrium properties of ferrocolloids. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 190, n. 3-4, p. 276–294, 1992. [Citado na página 43.]
- CASTRO, L. L. et al. Role of surfactant molecules in magnetic fluid: comparison of Monte Carlo simulation and electron magnetic resonance. *Physical Review E*, v. 78, p. 061507, 2008. [Citado nas páginas 13 and 36.]
- CASTRO, L. L. et al. Aggregate formation on polydisperse ferrofluids: A monte carlo analysis. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 293, p. 553–558, 2005. [Citado nas páginas 13, 35, and 62.]
- CENICEROS, H. D. Notes on spherical harmonics and their use in the numerical solution of the Smoluchowski equations in  $s^2$ . *Comunicação Interna - UCSB*, p. 1–6, 2015. [Citado na página 183.]
- CUNHA, F.; GONTIJO, R.; SOBRAL, Y. Symmetry breaking of particle trajectories due to magnetic interactions in a dilute suspension. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 326, p. 240–250, jan 2013. [Citado na página 16.]



CUNHA, F.; LOEWENBERG, M. A study of emulsion expansion by a boundary integral method. *Mechanics Research Communications*, v. 30, n. 6, p. 639–649, nov 2003. [Citado na página 16.]

CUNHA, F. R. On the fluctuations in a random suspension of sedimenting particles. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Science and Engineering*, v. 19, p. 474–495, 1997. [Citado nas páginas 173 and 175.]

CUNHA, F. R. Fundamentos da hidrodinâmica de fluidos magnéticos. In: *Turbulência Volume 8*. Poli-USP-ABCM, São Paulo: ISBN: 978-85-85769-49-9, p. 257-339, 2012. [Citado na página 4.]

CUNHA, F. R.; COUTO, H. L. G. Transverse gradient diffusion in a polydisperse dilute suspension of magnetic spheres during sedimentation. *Journal of Physics Condensed Matter*, v. 20, n. 20, p. 204129, 2008. [Citado na página 16.]

CUNHA, F. R.; COUTO, H. L. G. On the influence of the hydrodynamic interactions on the aggregation rate of magnetic spheres in a dilute suspension. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 323, n. 1, p. 77–82, 2011. [Citado na página 16.]

CUNHA, F. R.; ROSA, A. P.; DIAS, N. J. Rheology of a very dilute magnetic suspension with micro-structures of nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 397, p. 266–274, 2016. [Citado nas páginas 17 and 41.]

CUNHA, F. R.; SOBRAL, Y. D. Characterization of the physical parameters in a process of magnetic separation and pressure-driven flow of a magnetic fluid. *Physica A*, v. 343, p. 36–64, 2004. [Citado nas páginas 4 and 17.]

CUNHA, F. R.; SOBRAL, Y. D. Asymptotic solution for pressure-driven flows of magnetic fluids in pipes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 289, p. 314–317, 2005. [Citado na página 17.]

CUNHA, F. R.; SOBRAL, Y. D.; GONTIJO, R. G. Stabilization of concentration waves in fluidized beds of magnetic particles. *Powder Technology*, v. 24, p. 219–229, 2013. [Citado na página 16.]

CUNHA, F. R.; SOUSA, A. J.; MORAIS, P. C. The dynamic behavior of a collapsing bubble in a magnetic fluid. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 252, n. 1-3 SPEC. ISS., p. 271–275, 2002. [Citado na página 16.]

DEATSCH, A. E.; EVANS, B. A. Heating efficiency in magnetic nanoparticle hyperthermia. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 354, p. 163–172, 2014. [Citado nas páginas 4 and 27.]

DHONT, J. K. *An Introduction to Dynamics of Colloids*. Amsterdam: Elsevier Science, 1996. [Citado nas páginas 90 and 92.]

DOI, M. *Soft Matter Physics*. Oxford: Oxford University Press, 2013. [Citado nas páginas 46 and 47.]

- DUBINA, S. H.; WEDGEWOOD, L. E. Brownian dynamics study on ferrofluid colloidal dispersions using an iterative constraint method to satisfy maxwell's equations. *Physics of Fluids*, v. 28, p. 072001, 2016. [Citado na página 14.]
- EINSTEIN, A. *Investigations on the Theory of the Brownian Movement*. New York: Dover Publications, 1956. [Citado na página 90.]
- ELMORE, W. C. Ferromagnetic colloid for studying magnetic structures. *Physical Review*, v. 54, p. 309–310, 1938. [Citado na página 1.]
- ELMORE, W. C. The magnetization of ferromagnetic colloids. *Physical Review*, v. 54, p. 1092–1095, 1938. [Citado na página 1.]
- ERMAK, D. A computer simulation of charged particles in solution. I. Technique and equilibrium properties. *The Journal of Chemical Physics*, v. 62, n. 10, p. 4189–4196, 1975. [Citado nas páginas 81 and 82.]
- ERMAK, D. L.; MCCAMMON, J. A. Brownian dynamics with hydrodynamic interactions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 69, p. 1351–1360, 1978. [Citado na página 81.]
- EWALD, P. Die berechnung optischer und elektrostatischer gitterpotentiale. *Ann. Phys.*, v. 64, p. 253–287, 1921. [Citado na página 73.]
- FELDERHOF, B. U. Magnetoviscosity and relaxation of ferrofluids. *Phys. Rev. E*, v. 62, n. 3, p. 3848–3854, 2000. [Citado nas páginas 8 and 50.]
- FELDERHOF, B. U. Reply to “Comment on ‘Magnetoviscosity and relaxation in ferrofluids’ ”. *Physical Review E*, v. 64, p. 063502, 2001. [Citado na página 8.]
- GANGULY, R. et al. Analysing ferrofluid transport for magnetic drug targeting. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 289, p. 331–334, 2005. [Citado na página 3.]
- GHASEMI, E.; MIRHABIBI, A.; EDRISSI, M. Magnetoviscous effect in a maghemite ferrofluid. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 11, n. 6, p. 5285–5291, 2011. [Citado na página 10.]
- GHASEMI, E. et al. Study on the Magnetorheological Properties of Maghemite-Kerosene Ferrofluid. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 9, n. 7, p. 4273–4278, 2009. [Citado na página 10.]
- GONTIJO, R. G.; CUNHA, F. R. Numerical simulations of magnetic suspensions with hydrodynamic and dipole-dipole magnetic interactions. *Physics of Fluids*, v. 29, p. 062004, 2017. [Citado na página 16.]
- GRANTS, A. et al. Rheological properties of magnetite magnetic fluid. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 85, p. 129–132, 1990. [Citado na página 9.]
- GRAY, C. G. et al. Computer simulation of dipolar fluids. dependence of the dielectric constant on system size: A comparative study of ewald sum and reaction field approaches. *The Journal of Chemical Physics*, v. 85, n. 3, p. 1502–1504, 1986. [Citado na página 73.]
- GRIFFITHS, D. J. *Introduction to Electrodynamics*. 3. ed. New Jersey: Prentice-Hall, 1999. [Citado nas páginas 21 and 23.]

- GUAZZELLI, E.; MORRIS, J. *A Physical Introduction to Suspension Dynamics*. 1. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2012. [Citado nas páginas 175 and 178.]
- GUEDES, M. H. A. et al. Effects of AC magnetic field and carboxymethyl-dextran-coated magnetite nanoparticles on mice peritoneal cells. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 293, n. 1, p. 283–286, 2005. [Citado na página 4.]
- GUO, T.; BIAN, X.; YANG, C. A new method to prepare water based  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ferrofluid with high stabilization. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 438, p. 560–567, 2015. [Citado na página 5.]
- HALL, W. F.; BUSENBERG, S. N. Viscosity of magnetic suspensions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 51, n. 1, p. 137–144, 1969. [Citado nas páginas 8 and 30.]
- HAMAKER, H. C. London-van der waals attraction between spherical particles. *Physica*, v. 4, p. 1058–1072, 1937. [Citado na página 35.]
- HILGER, I. In vivo applications of magnetic nanoparticle hyperthermia. *International Journal of Hyperthermia*, v. 29, n. 8, p. 828–834, 2013. [Citado na página 4.]
- HINCH, E. J. Application of the langevin equation to fluid suspensions. *Journal of Fluid Mechanics*, v. 72, n. 3, p. 499–511, 1975. [Citado na página 34.]
- HUANG, W. et al. Study on the synthesis of  $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$  - based magnetic fluid. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 307, p. 198–204, 2006. [Citado na página 6.]
- ILG, P.; COQUELLE, E.; HESS, S. Structure and rheology of ferrofluids: simulation results and kinetic models. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 18, p. S2757–S2770, 2006. [Citado na página 59.]
- ILG, P.; HESS, S. Nonequilibrium dynamics and magnetoviscosity of moderately concentrated magnetic liquids: a dynamic mean-field study. *Z. Naturforsch.*, v. 58a, p. 589–600, 2003. [Citado nas páginas 8 and 59.]
- ILG, P.; KRÖGER, M.; HESS, S. Anisotropy of the magnetoviscous effect in ferrofluids. *Physical Review E*, v. 71, p. 051201, 2005. [Citado nas páginas 9, 13, and 59.]
- ILG, P.; KRÖGER, M.; HESS, S. Magnetoviscosity of semidilute ferrofluids and the role of dipolar interactions: comparison of molecular simulations and dynamical mean-field theory. *Physical Review E*, v. 71, p. 031205, 2005. [Citado nas páginas 13, 32, 33, 59, 77, 143, and 178.]
- ILG, P.; ODENBACH, S. Ferrofluid structure and rheology. *Lectures Notes on Physics*, v. 763, p. 249–325, 2009. [Citado nas páginas 8, 33, and 59.]
- IRVING, J. H.; KIRKWOOD, J. G. The Statistical Mechanical Theory of Transport Processes. IV. The Equations of Hydrodynamics. *The Journal of Chemical Physics*, v. 18, n. 6, p. 817, 1950. [Citado na página 178.]
- IVANOV, A. O. et al. Magnetic properties of polydisperse ferrofluids: a critical comparison between experiment, theory, and computer simulation. *Physical Review E*, v. 75, p. 061405, 2007. [Citado nas páginas 7, 13, 44, and 63.]

- IVANOV, A. O.; KUZNETSOVA, O. B. Magnetic properties of dense ferrofluids: an influence of interparticle correlations. *Physical Review E*, v. 64, p. 041405, 2001. [Citado nas páginas 7, 43, and 110.]
- JACKSON, J. D. *Classical Electrodynamics*. 3. ed. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1998. [Citado na página 21.]
- KAMIYAMA, S.; KOIKE, K.; OYAMA, T. Pipe flow resistance of magnetic fluids in a nonuniform transverse magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 39, p. 23–26, 1983. [Citado na página 9.]
- KAMIYAMA, S.; SATOH, A. Rheological properties of magnetic fluids with the formation of clusters: Analysis of simple shear flow in a strong magnetic field. *Journal of Colloidal and Interface Science*, v. 127, n. 1, p. 173–188, 1988. [Citado na página 14.]
- KODAMA, S. *Ferrofluid Sculpture*. Disponível em: <<http://sachikokodama.com>>, Acesso em 26 de setembro de 2016. [Citado nas páginas xi and 3.]
- KRISTOF, T.; SZALAI, I. Magnetic properties and structure of polydisperse ferrofluid models. *Physical Review E*, v. 68, p. 041109, 2003. [Citado na página 12.]
- KRUSE, T.; SPANOUDAKI, A.; PELSTER, R. Monte-Carlo simulations of polydisperse ferrofluids: cluster formation and field-dependent microstructure. *Physical Review B*, v. 68, p. 054208, 2003. [Citado nas páginas 12, 35, and 64.]
- LACAVA, Z. et al. Toxic effects of ionic magnetic fluids in mice. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 194, n. 1-3, p. 90–95, 1999. [Citado na página 4.]
- LAHERISHETH, Z.; PAREKH, K.; UPADHYAY, R. V. The Effect of Magnetic Field on the Structure Formation in an Oil-Based Magnetic Fluid with Multicore Iron Oxide Nanoparticles. *Journal of Nanofluids*, v. 7, n. 2, p. 1–8, 2018. [Citado na página 10.]
- LANGEVIN, P. Sur la théorie du magnétisme. *J. Phys. Theor. Appl.*, v. 4, n. 1, p. 678–693, 1905. [Citado nas páginas 6 and 41.]
- LEES, A. W.; EDWARDS, S. F. The computer study of transport processes under extreme conditions. *J. Phys.*, C5, p. 1921–1929, 1972. [Citado nas páginas xiii and 83.]
- LEEuw, S. W.; PERRAM, J. W.; SMITH, E. R. Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions. i. lattice sums and dielectric constants. *Proc. R. Soc. Lond. A*, v. 373, p. 27–56, 1980. [Citado nas páginas 12 and 74.]
- LEEuw, S. W.; PERRAM, J. W.; SMITH, E. R. Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions. ii. equivalence of boundary conditions. *Proc. R. Soc. Lond. A*, v. 373, p. 57–66, 1980. [Citado nas páginas 12 and 74.]
- LEEuw, S. W.; PERRAM, J. W.; SMITH, E. R. Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions. iii. further theory and applications. *Proc. R. Soc. Lond. A*, v. 388, p. 177–193, 1983. [Citado nas páginas 12 and 74.]
- LINKE, J. M.; ODENBACH, S. Anisotropy of the magnetoviscous effect in a cobalt ferrofluid with strong interparticle interaction. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 396, p. 85–90, 2015. [Citado na página 9.]

- LINKE, J. M.; ODENBACH, S. Anisotropy of the magnetoviscous effect in a ferrofluid with weakly interacting magnetite nanoparticles. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 27, p. 176001, 2015. [Citado nas páginas 9 and 24.]
- LÓPEZ-LÓPEZ, M. T. et al. Colloids on the frontier of ferrofluids. Rheological properties. *Langmuir*, v. 28, n. 15, p. 6232–6245, 2012. [Citado na página 10.]
- LÜBBE, A. S.; ALEXIOU, C.; BERGEMANN, C. Clinical applications of magnetic drug targeting. *Journal of Surgical Research*, v. 95, p. 200, 2001. [Citado na página 3.]
- MAHLE, S.; ILG, P.; LIU, M. Hydrodynamic theory of polydisperse chain-forming ferrofluids. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, v. 77, n. 1, p. 1–6, 2008. ISSN 15393755. [Citado na página 59.]
- MALDONADO-CAMARGO, L. et al. Estimating the contribution of brownian and néel relaxation in a magnetic fluid through dynamic magnetic susceptibility measurements. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 412, p. 223–233, 2016. [Citado na página 27.]
- MALVAR, S.; GONTIJO, R. G.; CUNHA, F. R. Pattern identification on the nonlinear motion of an oscillating bubble. *Latin American Journal of Solids and Structures*, v. 13, n. 13, p. 2464–2489, 2016. [Citado na página 16.]
- MARTSENYUK, M. A.; RAIKHER, Y. L.; SHLIOMIS, M. I. On the kinetics of magnetization of suspensions of ferromagnetic particles. *Soviet Physics JETP*, v. 38, n. 2, 1974. [Citado nas páginas 7, 8, 13, 15, and 49.]
- MCQUAIRE, D. A. *Statistical Mechanics*. New York: Harper and Row, 1976. [Citado na página 34.]
- MCTAGUE, J. P. Magnetoviscosity of magnetic colloids. *The Journal of Chemical Physics*, v. 51, p. 133, 1969. [Citado nas páginas 1, 8, and 9.]
- MEFFORD, O. T. et al. Field-induced motion of ferrofluids through immiscible viscous media: Testbed for restorative treatment of retinal detachment. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 311, p. 347–353, 2007. [Citado na página 3.]
- METROPOLIS, N. et al. Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics*, v. 21, n. 6, p. 1087–1092, 1953. [Citado na página 69.]
- METROPOLIS, N.; ULAM, S. The Monte Carlo Method. *Journal of American Statistical Association*, v. 44, n. 247, p. 335–341, 1949. [Citado na página 69.]
- MIESOWICZ, M. The three coefficients of viscosity of anisotropic liquids. *Nature*, v. 158, p. 27, 1946. [Citado na página 14.]
- MORAIS, P. C. et al. Synthesis and characterization of size-controlled cobalt-ferrite-based ionic ferrofluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 225, p. 37–40, 2001. [Citado na página 4.]
- MULLER, H. W.; LIU, M. Structure of ferrofluid dynamics. *Phys. Rev. E*, v. 64, p. 61405, 2001. [Citado nas páginas 8 and 50.]

- MULLER, H. W.; LIU, M. Reply to “Comment on ‘Structure of ferrofluid dynamics’ ”. *Phys. Rev. E*, v. 67, p. 043202, 2003. [Citado na página 8.]
- MUNOZ-MENENDEZ, C. et al. The role of size polydispersity in magnetic fluid hyperthermia: average vs. local infra/over-heating effects. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 17, n. 41, p. 27812–27820, 2015. ISSN 1463-9076. [Citado na página 4.]
- NEMATI, Z. et al. Superparamagnetic iron oxide nanodiscs for hyperthermia therapy: Does size matter? *Journal of Alloys and Compounds*, v. 714, n. October, p. 709–714, 2017. [Citado na página 4.]
- NEURINGER, J. L.; ROSENSWEIG, R. E. Ferrohydrodynamics. *Physics of Fluids*, v. 7, n. 12, p. 1927–1937, 1964. [Citado na página 1.]
- NOORJAHAN et al. Dipolar Interaction and Magneto-Viscoelasticity in Nanomagnetic Fluid. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 18, n. 4, p. 2746–2751, 2018. [Citado na página 11.]
- NYMAND, T. M.; LINSE, P. Ewald summation and reaction field methods for potentials with atomic charges, dipoles, and polarizabilities. *The Journal of Chemical Physics*, v. 112, p. 6152–6160, 2000. [Citado nas páginas 72 and 97.]
- NÄGELE, G. Brownian dynamics simulations. In: *Lecture Manuscripts of the 37<sup>th</sup> Spring School of the Institute of Solid State Research - Section of Computational Condensed Matter Physics - Centro de Pesquisa Julich - Alemanha*, 2006. [Citado nas páginas 31, 33, 78, and 82.]
- NÉEL, L. Theorie du trainage magnetique des ferromagnetiques en grain fins avec applications aux terres cuites. *Ann. Geophys.*, v. 5, p. 99–136, 1949. [Citado na página 26.]
- OBAIDAT, I.; ISSA, B.; HAIK, Y. Magnetic Properties of Magnetic Nanoparticles for Efficient Hyperthermia. *Nanomaterials*, v. 5, n. 1, p. 63–89, 2015. [Citado na página 4.]
- ODENBACH, S. Recent progress in magnetic fluid research. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 16, p. R1135–R1150, 2004. [Citado nas páginas xi and 2.]
- ODENBACH, S.; RAJ, K. The influence of large particles and agglomerates on the magnetoviscous effect in ferrofluids. *Magnetohydrodynamics*, v. 36, n. 4, p. 312–319, 2000. [Citado na página 9.]
- ODENBACH, S.; RYLEWICZ, T.; RATH, H. Investigation of the weissenberg effect in suspensions of magnetic nanoparticles. *Physics of Fluids*, v. 11, n. 10, p. 2901–2905, 1999. [Citado na página 10.]
- OLIVEIRA, T. F.; CUNHA, F. R. Emulsion rheology for steady and oscillatory shear flows at moderate and high viscosity ratio. *Rheologica Acta*, *Rheologica Acta*, v. 54, n. 11-12, p. 951–971, 2015. [Citado na página 16.]
- ONSAGER, L. Electric moments of molecules in liquids. *Journal of the American Chemical Society*, v. 58, p. 1486–1493, 1936. [Citado na página 73.]

PAPADOPOULOS, P. K.; VAFEAS, P.; HATZIKONSTANTINOY, P. M. Ferrofluid pipe flow under the influence of the magnetic field of a cylindrical coil. *Physics of Fluids*, v. 24, n. 12, 2012. [Citado na página 7.]

PAPELL, S. *Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles*. Google Patents, 1965. US Patent 3,215,572. Disponível em: <<http://www.google.tl/patents/US3215572>>. [Citado na página 1.]

POLYAKOV, A. Y. et al. Large-scale ferrofluid simulations on graphics processing units. *Computer Physics Communications*, v. 184, n. 6, p. 1483–1489, 2013. [Citado na página 71.]

POP, L. M.; ODENBACH, S. Capillary viscosimetry on ferrofluids. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 20, p. 1–5, 2008. [Citado na página 10.]

PSHENICHNIKOV, A. F. Equilibrium magnetization of concentrated ferrocolloids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 145, p. 319–326, 1995. [Citado nas páginas 6, 42, and 95.]

PSHENICHNIKOV, A. F.; MEKHONOSHIN, V. V. Equilibrium magnetization and microstructure of the system of superparamagnetic interacting particles : numerical simulation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 213, p. 357–369, 2000. [Citado nas páginas 7 and 43.]

PSHENICHNIKOV, A. F.; MEKHONOSHIN, V. V.; LEBEDEV, A. V. Magneto-granulometric analysis of concentrated ferrocolloids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 161, p. 94–102, 1996. [Citado nas páginas 6, 7, and 43.]

RAJ, K.; MOSKOWITZ, R. Commercial applications of ferrofluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 85, p. 233–245, 1990. [Citado na página 3.]

RAMOS, D. M. et al. Computer simulations of magnetic fluids in laminar pipe flows. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 289, p. 238–241, mar 2005. [Citado na página 17.]

RAPAPORT, D. C. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. Cambridge: Cambridge University Press, 2004. [Citado na página 196.]

RASA, M. Magnetic properties and magneto-birefringence of magnetic fluids. *The European Physical Journal E*, v. 2, p. 265–275, 2000. [Citado nas páginas 6 and 95.]

REGMI, R. et al. Effects of fatty acid surfactants on the magnetic and magnetohydrodynamic properties of ferrofluids. *Journal of Applied Physics*, v. 106, n. 11, 2009. [Citado na página 5.]

RESLER, E. L.; ROSENSWEIG, R. E. Magnetocaloric power. *AIAA Journal*, v. 2, p. 1418–1422, 1964. [Citado na página 1.]

RILEY, K. F.; HOBSON, M. P.; BENCE, S. J. *Mathematical Methods for Physics and Engineering*. Cambridge: Cambridge University Press, 2006. [Citado na página 63.]

RINALDI, C.; BRENNER, H. Body versus surface forces in continuum mechanics: Is the maxwell stress tensor a physically objective cauchy stress? *Physical Review E*, v. 65, p. 036615, 2002. [Citado na página 173.]

- RINALDI, C. et al. Magnetic fluid rheology and flows. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, v. 10, p. 141–157, 2005. [Citado nas páginas 8 and 26.]
- ROSA, A. P. *Análise Numérica e Experimental da Reologia e Microestrutura de Suspensões Magnéticas*. Dissertação de Mestrado: Universidade de Brasília, 2014. [Citado na página 95.]
- ROSA, A. P.; ABADE, G. C.; CUNHA, F. R. Computer simulations of equilibrium magnetization and microstructure. *Physics of Fluids*, v. 29, p. 092006, 2017. [Citado nas páginas 12, 44, and 95.]
- ROSA, A. P.; CUNHA, F. R. Calculation of the flow of a magnetic fluid in capillaries tubes with varying magnetization by vorticity. In: *Proceedings of 22nd International Congress of Mechanical Engineering (COBEM 2013) - Ribeirão Preto - SP - Brazil*, 2013. [Citado na página 16.]
- ROSA, A. P.; CUNHA, F. R. Análise numérica do comportamento viscoelástico de um ferrofluido sujeito a cisalhamento oscilatório usando dinâmica browniana. In: *13th Congresso Ibero-Americano de Engenharia Mecânica (COBEM 2017) - Lisboa - Portugal*, 2017. [Citado na página 15.]
- ROSA, A. P.; CUNHA, F. R.; CENICEROS, H. D. On minimal energy dipole moment distributions in regular polygonal agglomerates. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 421, p. 269–282, 2017. [Citado na página 17.]
- ROSA, A. P.; GONTIJO, R. G.; CUNHA, F. R. Laminar pipe flow with drag reduction induced by a magnetic field gradient. *Applied Mathematical Modelling*, v. 40, p. 5415–5421, 2016. [Citado na página 16.]
- ROSENSWEIG, R. E. *Ferrohydrodynamics*. Cambridge: Cambridge University Press, 1985. [Citado nas páginas 5, 26, 36, 41, and 173.]
- ROSENSWEIG, R. E. Negative viscosity in a magnetic fluid. *Science*, v. 271, p. 614–615, 1996. [Citado na página 2.]
- ROSENSWEIG, R. E. Heating magnetic fluid with alternating magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 252, p. 370–374, 2002. [Citado nas páginas 4, 24, and 27.]
- RUSETSKI, A. N.; RUUGE, E. K. Magnetic fluid as a possible drug carrier for thrombosis treatment. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 85, p. 299–302, 1990. [Citado na página 3.]
- RUSSEL, W. B.; SAVILLE, D. A.; SCHOWALTER, W. R. *Colloidal Dispersions*. 1. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1989. [Citado na página 35.]
- SANTIAGO-QUINONES, D. I.; RAJ, K.; RINALDI, C. A comparison of the magnetorheology of two ferrofluids with different magnetic field-dependent chaining behavior. *Rheologica Acta*, v. 52, p. 719–726, 2013. [Citado nas páginas 10 and 11.]
- SATOH, A.; CHANTRELL, R. W.; COVERDALE, G. N. Brownian dynamics simulations of ferromagnetic colloidal dispersions in a simple shear flow. *Journal of Colloidal and Interface Science*, v. 209, p. 44–59, 1999. [Citado nas páginas 14 and 15.]



- SATOH, A.; CHANTRELL, R. W.; COVERDALE, G. N. Stokesian dynamics simulations of ferromagnetic colloidal dispersions subjected to a sinusoidal shear flow. *Journal of Colloidal and Interface Science*, v. 231, p. 238–246, 2000. [Citado na página 15.]
- SATOH, A. et al. Stokesian dynamics simulations of ferromagnetic colloidal dispersions in a simple shear flow. *Journal of Colloidal and Interface Science*, v. 203, p. 233–248, 1998. [Citado na página 14.]
- SATOH, A. et al. Three dimensional monte carlo simulations of thick chainlike clusters composed of ferromagnetic fine particles. *Journal of Colloidal and Interface Science*, v. 181, p. 422–428, 1996. [Citado na página 14.]
- SCHERER, C.; NETO, A. M. F. Ferrofluids: properties and applications. *Braz. J. Phys.*, v. 35, p. 718–727, 2005. [Citado na página 3.]
- SELIMEFENDIGIL, F.; ÖZTOP, H. F. Forced convection of ferrofluids in a vented cavity with a rotating cylinder. *International Journal of Thermal Sciences*, v. 86, p. 258–275, 2014. [Citado na página 7.]
- SHEN, J. P.; DOI, M. Effective viscosity of magnetic fluids. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 59, n. 1, p. 111–117, 1990. [Citado nas páginas 8, 47, 49, 50, and 181.]
- SHLIOMIS, M. I. Hydrodynamics of a liquid with intrinsic rotation. *Soviet Physics JETP*, v. 24, p. 173–177, 1967. [Citado na página 1.]
- SHLIOMIS, M. I. Effective viscosity of magnetic suspensions. *Soviet Physics JETP*, v. 34, n. 6, p. 1291–1294, 1972. [Citado nas páginas 1, 7, 8, and 50.]
- SHLIOMIS, M. I. Comment on “Magnetoviscosity and relaxation in ferrofluids”. *Physical Review E*, v. 64, p. 063501, 2001. [Citado na página 8.]
- SHLIOMIS, M. I. Ferrohydrodynamics: testing a third magnetization equation. *Physical Review E*, v. 64, p. 060501, 2001. [Citado nas páginas 50 and 173.]
- SHLIOMIS, M. I. Ferrohydrodynamics: Retrospective and issues. *Lecture Notes on Physics*, v. 594, p. 85–111, 2002. [Citado na página 8.]
- SHLIOMIS, M. I. Comment on “structure of ferrofluid dynamics”. *Phys. Rev. E*, v. 67, p. 043201, 2003. [Citado na página 8.]
- SHLIOMIS, M. I.; MOROZOV, K. I. Negative viscosity of ferrofluid under alternating magnetic field. *Physics of Fluids*, v. 6, n. 8, p. 2855–2861, 1994. [Citado na página 2.]
- SINGH, C.; DAS, A. K.; DAS, P. K. Flow restrictive and shear reducing effect of magnetization relaxation in ferrofluid cavity flow. *Physics of Fluids*, v. 28, n. 8, p. 087103, 2016. [Citado na página 7.]
- SOBRAL, Y. D.; CUNHA, F. R. A stability analysis of a magnetic fluidized bed. *J. Magnetism and Magnetic Materials*, v. 258, p. 464–467, 2003. [Citado na página 16.]
- SOLOVYOVA, A. Y. et al. Modified mean-field theory of the magnetic properties of concentrated, high-susceptibility, polydisperse ferrofluids. *Physical Review E*, v. 96, n. 5, p. 052609, 2017. [Citado nas páginas 7 and 43.]

- SOTO-AQUINO, D.; RINALDI, C. Magnetoviscosity in dilute ferrofluids from rotational brownian dynamics simulations. *Phys. Rev. E*, v. 82, p. 046310, 2009. [Citado nas páginas 8 and 33.]
- SOTO-AQUINO, D.; RINALDI, C. Transient magnetoviscosity of dilute ferrofluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 323, p. 1319–1323, 2011. [Citado nas páginas 15 and 55.]
- SOTO-AQUINO, D.; ROSSO, D.; RINALDI, C. Oscillatory shear response of dilute ferrofluids: Predictions from rotational brownian dynamics simulations and ferrohydrodynamics. *Physical Review E*, v. 84, p. 056306, 2011. [Citado na página 15.]
- SREEKUMARI, A.; ILG, P. Anisotropy of magnetoviscous effect in structure-forming ferrofluids. *Physical Review E*, v. 92, p. 012306, 2015. [Citado nas páginas 8, 14, 33, 59, and 173.]
- STEIN, C. R. et al. Structural and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation at increasing temperatures. *AIP Advances*, v. 8, n. 5, p. 056303, 2018. [Citado na página 5.]
- STIERSTADT, K.; LIU, M. Maxwell’s stress tensor and the forces in magnetic liquids. *ZAMM Zeitschrift fur Angewandte Mathematik und Mechanik*, v. 95, n. 1, p. 4–37, 2015. [Citado na página 173.]
- STRATTON, J. A. *Electromagnetic Theory*. 1. ed. New York: McGraw-Hill, 1941. [Citado na página 190.]
- THIESEN, B.; JORDAN, A. Clinical applications of magnetic nanoparticles for hyperthermia. *International Journal of Hyperthermia*, v. 24, n. 6, p. 467–474, 2008. [Citado na página 4.]
- TORRES-DÍAZ, I.; RINALDI, C. Recent progress in ferrofluids research: novel applications of magnetically controllable and tunable fluids. *Soft Matter*, v. 10, p. 8584–8602, 2014. [Citado na página 3.]
- TSEBERS, A. O. Thermodynamic stability of magnetofluids. *Magneto hydrodynamics*, v. 18, p. 137–142, 1982. [Citado nas páginas 7 and 42.]
- VERSELY, F. J. N-particle dynamics of polarizable stockmayer-type molecules. *Journal of Computational Physics*, v. 24, p. 361–371, 1976. [Citado na página 73.]
- VICENTE, J. de; KLINGENBERG, D. J.; HIDALGO-ALVAREZ, R. Magnetorheological fluids: a review. *Soft Matter*, v. 7, p. 3701, 2011. [Citado na página 6.]
- von NEUMANN, J. Various techniques used in connection with random digits. *US Nat. Bur. stand. appl. Math.*, v. 12, p. 36–38, 1951. [Citado na página 68.]
- WANG, Z.; HOLM, C. Estimate of the cutoff errors in the ewald summation for dipolar systems. *The Journal of Chemical Physics*, v. 115, p. 6351–6359, 2001. [Citado nas páginas 72, 97, and 196.]
- WANG, Z.; HOLM, C.; MULLER, H. W. Molecular dynamics study on equilibrium magnetization properties and structure of ferrofluids. *Physical Review E*, v. 66, p. 021405, 2002. [Citado nas páginas 12, 33, 44, and 77.]

- WANG, Z.; HOLM, C.; MULLER, H. W. Boundary condition effects in the simulation study of equilibrium properties of magnetic dipolar fluids. *The Journal of Chemical Physics*, v. 119, n. 1, 2003. [Citado na página 197.]
- WEISS, P. L'hypothèse du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique. *J. Phys. Theor. Appl.*, v. 6, n. 1, p. 661–690, 1907. [Citado nas páginas 7 and 42.]
- WEISSENBERG, K. A Continuum Theory of Rheological Phenomena. *Nature*, v. 159, n. 1, p. 310–311, 1947. [Citado na página 10.]
- ZEUNER, A.; RICHTER, R.; REHBERG, I. Experiments on negative and positive magnetoviscosity in an alternating magnetic field. *Physical Review E*, v. 58, n. 5, p. 6287–6293, 1998. [Citado na página 2.]
- ZUBAREV, A. Y.; ISKAKOVA, L. Y. Effects of chainlike aggregates on dynamical properties of magnetic liquids. *Physical Review E*, v. 61, n. 5, p. 5415–5421, 2000. [Citado nas páginas 8 and 59.]
- ZWANZIG, R. *Nonequilibrium Statistical Mechanics*. New York: Oxford University Press, 2001. [Citado na página 34.]

# ANEXOS

# I. TENSOR DE TENSÕES

Muita discussão pode ser encontrada na literatura em torno da dedução e da forma do tensor de tensões para um ferrofluido. Essa discussão começou com a monografia de Rosensweig (1985) e continua até hoje (SHLIOMIS, 2001b; RINALDI; BRENNER, 2002; CUNHA, 1997; STIERSTADT; LIU, 2015). Neste anexo é feita uma tentativa de dedução simples, a partir de conceitos da microhidrodinâmica. O resultado final é um tensor que leva em consideração a força de campo de Kelvin, o efeito do torque magnético e os incrementos no tensor de tensões devido às forças entre as partículas, como as forças dipolares e as de repulsão estérica. Esse tensor resultante é comumente utilizado em pesquisas mais recentes e concorda bem com resultados experimentais (SREEKUMARI; ILG, 2015).

Seja o tensor de tensões  $\Gamma_{pq}$  uma média volumétrica de um tensor local  $\sigma_{pq}$  num elemento de fluido que contém líquido e partículas magnéticas. O tensor de tensões newtoniano local que atua no fluido é dado por:

$$\sigma_{pq} = -p\delta_{pq} + e_{pq} , \quad (\text{I.1})$$

em que  $p$  é a pressão hidrodinâmica e

$$e_{pq} = \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial v_q}{\partial x_p} + \frac{\partial v_p}{\partial x_q} \right] \quad (\text{I.2})$$

é o tensor taxa de deformação. Assim, o tensor de tensões médio é:

$$\Gamma_{pq} = \frac{1}{V} \int_V \sigma_{pq} dV . \quad (\text{I.3})$$

Aqui  $V = V_F + V_{\mathcal{P}}$  é o volume total, sendo  $V_F$  o volume ocupado pelo fluido base e

$$V_{\mathcal{P}} = \sum_{i=1}^N V_{\mathcal{P},i} = \sum_{i=1}^N \frac{\pi d_i^3}{6} \quad (\text{I.4})$$

o volume hidrodinâmico total ocupado pelas partículas. A integral em (I.3) se divide, então, em duas partes (BATCHELOR, 1970; CUNHA, 1997):

$$\begin{aligned} \Gamma_{pq} &= \frac{1}{V} \int_V [-p\delta_{pq} + 2\eta_o e_{pq}] dV = \frac{1}{V} \int_{V_F} [-p\delta_{pq} + 2\eta_o e_{pq}] dV \\ &\quad + \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \int_{V_{\mathcal{P},i}} \sigma_{pq} dV . \end{aligned} \quad (\text{I.5})$$

Aqui já foi ignorado o termo de fluxo de momento no tensor de tensões médio, considerando que as partículas estão livres de inércia. Dentro da partícula (sólida) temos que  $e_{pq} = 0$ . Assim:

$$\int_{V_F} e_{pq} dV = \int_V e_{pq} dV \quad (\text{I.6})$$

Para a pressão:

$$\int_V p dV = \int_{V_F} p dV + \sum_{i=1}^N \int_{V_{P,i}} p dV . \quad (\text{I.7})$$

A pressão dentro da partícula  $i$  é a pressão magnética  $p_{m,i}$ , que é dada por:

$$p_{m,i} = \frac{\mu_o m_r H_r}{V_{P,i}} . \quad (\text{I.8})$$

Fisicamente, essa é a energia por unidade de volume que o campo transfere para o fluido por meio da partícula. Nessa analogia, a força de Kelvin aparece nesse termo como uma pressão de partícula. Esse termo isotrópico no tensor de tensões não contribui para a viscosidade e reologia do ferrofluido (BATCHELOR, 1977). Assim:

$$\int_{V_F} p dV = \int_V p dV + \sum_{i=1}^N \int_{V_{P,i}} \frac{\mu_o m_r H_r}{V_{P,i}} dV . \quad (\text{I.9})$$

Substituindo todas essas contribuições de volta na equação (I.5) resulta:

$$\Gamma_{pq} = \frac{1}{V} \int_V [-p\delta_{pq} + 2\eta_o e_{pq}] dV + \Gamma_{pq}^P = -\langle p \rangle \delta_{pq} + 2\eta_o e_{pq} + \Gamma_{pq}^P . \quad (\text{I.10})$$

Aqui,

$$\Gamma_{pq}^P = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \int_{V_{P,i}} \left[ \frac{\mu_o m_r H_r}{V_{P,i}} \delta_{pq} + \sigma_{pq} \right] dV \quad (\text{I.11})$$

é a contribuição das partículas ao tensor de tensões médio. O foco deste trabalho está nessa contribuição.

Escrevendo o tensor local  $\sigma_{pq}$  como uma soma de uma parte simétrica e uma parte assimétrica, resulta:

$$\begin{aligned} \Gamma_{pq}^P = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \int_{V_{P,i}} \frac{\mu_o m_r H_r}{V_{P,i}} \delta_{pq} dV + \frac{1}{2V} \sum_{i=1}^N \int_{V_{P,i}} [\sigma_{pq} + \sigma_{qp}] dV \\ + \frac{1}{2V} \sum_{i=1}^N \int_{V_{P,i}} [\sigma_{pq} - \sigma_{qp}] dV . \end{aligned} \quad (\text{I.12})$$

Usando as identidades

$$\sigma_{pq} = \frac{\partial}{\partial x_r} (x_p \sigma_{rq}) - x_p \frac{\partial \sigma_{rq}}{\partial x_r} \quad (\text{I.13})$$

e

$$\sigma_{qp} = \frac{\partial}{\partial x_r} (x_q \sigma_{rp}) - x_q \frac{\partial \sigma_{rp}}{\partial x_r}, \quad (\text{I.14})$$

a parte simétrica pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2V} \int_{V_{\mathcal{P},i}} [\sigma_{pq} + \sigma_{qp}] dV &= \frac{1}{2V} \int_{V_{\mathcal{P},i}} \left[ \frac{\partial}{\partial x_r} (x_p \sigma_{rq}) + \frac{\partial}{\partial x_r} (x_q \sigma_{rp}) \right] dV \\ &\quad - \frac{1}{2V} \int_{V_{\mathcal{P},i}} \left[ x_p \frac{\partial \sigma_{rq}}{\partial x_r} + x_q \frac{\partial \sigma_{rp}}{\partial x_r} \right] dV. \end{aligned} \quad (\text{I.15})$$

Usando o teorema da divergência (CUNHA, 1997):

$$\frac{1}{V} \int_{V_{\mathcal{P},i}} \frac{\partial}{\partial x_r} (x_p \sigma_{rq}) dV = \frac{1}{V} \int_{S_{\mathcal{P},i}} x_p \sigma_{rq} n_r dS \quad (\text{I.16})$$

e

$$\frac{1}{V} \int_{V_{\mathcal{P},i}} \frac{\partial}{\partial x_r} (x_q \sigma_{rp}) dV = \frac{1}{V} \int_{S_{\mathcal{P},i}} x_q \sigma_{rp} n_r dS. \quad (\text{I.17})$$

Aqui  $S_{\mathcal{P},i}$  é a superfície da partícula  $i$ . Com isso, a parte simétrica pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2V} \int_{V_{\mathcal{P},i}} [\sigma_{pq} + \sigma_{qp}] dV &= \frac{1}{2V} \int_{S_{\mathcal{P},i}} [x_p \sigma_{rq} + x_q \sigma_{rp}] n_r dS \\ &\quad - \frac{1}{2V} \int_{V_{\mathcal{P},i}} \left[ x_p \frac{\partial \sigma_{rq}}{\partial x_r} + x_q \frac{\partial \sigma_{rp}}{\partial x_r} \right] dV. \end{aligned} \quad (\text{I.18})$$

Já a parte assimétrica está relacionada com o torque externo  $\mathbf{T}$  agindo sobre a partícula (GUAZZELLI; MORRIS, 2012):

$$\int_{V_{\mathcal{P},i}} [\sigma_{pq} - \sigma_{qp}] dV = - \int_{V_{\mathcal{P},i}} \frac{1}{V_{\mathcal{P},i}} \epsilon_{pqr} T_{r,i} dV. \quad (\text{I.19})$$

Esse torque é dado pela segunda lei de Faxén:

$$\mathbf{T}_i = \pi \eta_o d_i^3 \left( \boldsymbol{\omega}_i - \frac{1}{2} \boldsymbol{\Omega} \right), \quad (\text{I.20})$$

em que  $\boldsymbol{\omega}_i$  é a velocidade angular da partícula  $i$  e  $\boldsymbol{\Omega} = \nabla \times \mathbf{v}$  é o campo de vorticidade local do fluido. O único torque externo agindo sobre a partícula  $i$  é o torque causado pelo

campo magnético  $\mathbf{H}$ . Este torque é dado pela equação (2.15):

$$\mathbf{T}_i = \mathbf{T}_i^H = -\hat{\mathbf{u}}_i \times \nabla \hat{\mathbf{u}}_i U_i = \mu_o \mathbf{m}_i \times \mathbf{H} . \quad (\text{I.21})$$

Note que se não tem torque agindo sobre a partícula, o tensor de tensões das partículas  $\Gamma^{\mathcal{P}}$  resultante é simétrico.

Colocando todas essas contribuições de volta na equação (I.12), resulta:

$$\begin{aligned} \Gamma_{pq}^{\mathcal{P}} = & \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \int_{V_{\mathcal{P},i}} \frac{\mu_o m_r H_r}{V_{\mathcal{P},i}} \delta_{pq} dV + \frac{1}{2V} \sum_{i=1}^N \int_{S_{\mathcal{P},i}} [x_p \sigma_{rq} + x_q \sigma_{rp}] n_r dS \\ & - \frac{1}{2V} \sum_{i=1}^N \int_{V_{\mathcal{P},i}} \left[ x_p \frac{\partial \sigma_{rq}}{\partial x_r} + x_q \frac{\partial \sigma_{rp}}{\partial x_r} \right] dV - \frac{1}{2V} \sum_{i=1}^N \int_{V_{\mathcal{P},i}} \frac{1}{V_{\mathcal{P},i}} \epsilon_{pqr} T_r dV . \end{aligned} \quad (\text{I.22})$$

Esse é o tensor de tensões médio atuando em um volume do ferrofluido levando em consideração os efeitos das interações entre as partículas, a força de Kelvin e o torque externo.

Considerando que as partículas são pequenas e que as propriedades podem ser aproximadas como constantes dentro das integrais da equação (I.22), resulta:

$$\frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \int_{V_{\mathcal{P},i}} \frac{\mu_o m_r H_r}{V_{\mathcal{P},i}} \delta_{pq} dV \approx \frac{1}{V} \mu_o \sum_{i=1}^N m_{i,r} H_r \delta_{pq} . \quad (\text{I.23})$$

Considerando também que as partículas possuem inércia desprezível, o que significa que as forças agindo sobre a partícula são iguais a zero quando somadas:

$$- \int_{V_{\mathcal{P},i}} \frac{\partial \sigma_{rp}}{\partial x_r} dV + F_{i,p} = 0 . \quad (\text{I.24})$$

O sinal negativo aparece para indicar que se trata da força que o fluido exerce sobre a partícula. A força agindo na partícula  $i$  é a soma de todas as interações, com todas as outras partículas da suspensão:

$$F_{i,p} = \sum_{j=1}^N ' F_{ij,p} . \quad (\text{I.25})$$

A aspa indica que o termo com  $i = j$  é nulo. Assim:

$$\int_{V_{\mathcal{P},i}} x_q \frac{\partial \sigma_{rp}}{\partial x_r} dV \approx x_q \int_{V_{\mathcal{P},i}} \frac{\partial \sigma_{rp}}{\partial x_r} dV = x_q F_{i,p} . \quad (\text{I.26})$$

Portanto, aproximando os valores dentro da integral no volume da partícula como constantes



(partícula muito pequena), temos:

$$\frac{1}{2V} \int_{V_p} x_q \frac{\partial \sigma_{rp}}{\partial x_r} dV \approx \frac{1}{2V} \sum_{i=1}^N F_{i,p} x_{i,q} = \frac{1}{2V} \sum_{i=1}^N x_{i,q} \sum_{j=1}^N F_{ij,p} . \quad (\text{I.27})$$

Mas  $F_{ij,p} = -F_{ji,p}$  e  $r_{ij,p} = x_{i,p} - x_{j,p}$ . Então:

$$\frac{1}{2V} \sum_{i=1}^N x_{i,q} \sum_{j=1}^N F_{ij,p} = \frac{1}{2V} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} F_{ij,p} r_{ij,q} . \quad (\text{I.28})$$

Assim:

$$\frac{1}{2V} \sum_{i=1}^N \int_{V_{p,i}} \left[ x_p \frac{\partial \sigma_{rq}}{\partial x_r} + x_q \frac{\partial \sigma_{rp}}{\partial x_r} \right] dV \approx \frac{1}{2V} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} [r_{ij,p} F_{ij,q} + F_{ij,p} r_{ij,q}] . \quad (\text{I.29})$$

Como também não tem inércia rotacional, o torque magnético é igual ao torque hidrodinâmico agindo na partícula,

$$\begin{aligned} \frac{1}{2V} \sum_{i=1}^N \int_{V_{p,i}} \frac{1}{V_{p,i}} \epsilon_{pqr} T_r dV &\approx \frac{1}{2V} \sum_{i=1}^N \epsilon_{pqr} T_{i,r} = \frac{1}{2V} \sum_{i=1}^N \mu_o [m_p H_q - m_q H_p] = \\ &= \frac{\mu_o}{2} \left[ H_q \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N m_p - H_p \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N m_q \right] = \frac{1}{2} \mu_o (M_p H_q - H_p M_q) . \end{aligned} \quad (\text{I.30})$$

Portanto, a contribuição total das partículas para o tensor de tensões fica:

$$\begin{aligned} \Gamma_{pq}^{\mathcal{P}} &= \frac{1}{V} \mu_o \sum_{i=1}^N m_{i,r} H_r \delta_{pq} + \frac{1}{2V} \int_{S_p} [x_p \sigma_{rq} + x_q \sigma_{rp}] n_r dS \\ &- \frac{1}{2V} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} [r_{ij,p} F_{ij,q} + F_{ij,p} r_{ij,q}] - \frac{1}{2V} \sum_{i=1}^N \epsilon_{pqr} T_r , \end{aligned} \quad (\text{I.31})$$

ou

$$\begin{aligned} \Gamma_{pq}^{\mathcal{P}} &= \frac{1}{V} \mu_o \sum_{i=1}^N m_{i,r} H_r \delta_{pq} + \frac{1}{2V} \int_{S_p} [x_p \sigma_{rq} + x_q \sigma_{rp}] n_r dS \\ &- \frac{1}{2V} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} [r_{ij,p} F_{ij,q} + F_{ij,p} r_{ij,q}] - \frac{1}{2} \mu_o (M_p H_q - H_p M_q) . \end{aligned} \quad (\text{I.32})$$

O primeiro termo do lado direito da equação (I.31) é um termo isotrópico. É a pressão magnética. É daí que aparece a força de campo de Kelvin. Do divergente deste termo surge

a força magnética na equação de Cauchy:

$$\frac{\partial}{\partial x_s} (\mu_o m_r H_r) \delta_{pq} \delta_{sp} = \frac{\partial}{\partial x_p} (\mu_o m_r H_r) \delta_{pq} = \mu_o m_r \frac{\partial H_r}{\partial x_q} \quad (\text{I.33})$$

Usando a identidade

$$\nabla (\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}) = \mathbf{A} \times (\nabla \times \mathbf{B}) + \mathbf{B} \times (\nabla \times \mathbf{A}) + (\mathbf{A} \cdot \nabla) \mathbf{B} + (\mathbf{B} \cdot \nabla) \mathbf{A} , \quad (\text{I.34})$$

com  $\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{0}$ , e sabendo que para o momento de dipolo  $\nabla \mathbf{m} = \mathbf{0}$  e  $\nabla \times \mathbf{m} = \mathbf{0}$ , conclui-se que

$$m_r \frac{\partial H_r}{\partial x_q} = m_r \frac{\partial H_q}{\partial x_r} , \quad (\text{I.35})$$

ou seja, a força Kelvin. Mas como o campo magnético externo utilizado nas simulações é uniforme, essa força é sempre zero nos casos investigados nesta tese.

O segundo termo no lado direito da equação (I.31) <sup>1</sup> está relacionado, no caso diluído e sem interação entre as partículas, com o aumento de  $5\phi\eta_o/2$  na viscosidade do fluido. No entanto, a presença de mais partículas altera esse termo e ele passa a depender das interações hidrodinâmicas. Neste trabalho, é considerada que a influência das interações hidrodinâmicas é pequena comparada à influência dos outros termos da equação. Assim, o efeito deste termo será apenas o aumento de  $5\phi\eta_o/2$  na viscosidade do fluido base.

O foco neste trabalho é analisar a reologia do FF. Mais especificamente, o interesse está no terceiro e quarto termos da equação (I.31). O terceiro termo, que é a parte simétrica do tensor virial ou de Irving-Kirkwood (IRVING; KIRKWOOD, 1950), representa a troca de quantidade de movimento entre duas partículas e está relacionado com a energia potencial de interação entre duas partículas. O quarto termo representa o efeito que um torque magnético causado pelo campo externo tem no aumento das tensões do fluido. Note que o tensor de tensões de partícula é simétrico se não houver um torque externo atuando nas partículas.

Seguindo Ilg, Kröger e Hess (2005b), pode-se definir

$$\Gamma_{pq}^{\mathcal{P},conf} = -\frac{1}{2V} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{2} [r_{ij,p} F_{ij,q} + F_{ij,p} r_{ij,q}] \quad (\text{I.36})$$

como sendo a parte configuracional, relacionada com às forças internas entre as partículas,

---

<sup>1</sup>Esse termo é denominado *stresslet*, em inglês (GUAZZELLI; MORRIS, 2012).

e

$$\Gamma_{pq}^{\mathcal{P},rot} = -\frac{1}{2V} \sum_{i=1}^N \epsilon_{pqr} T_r = -\frac{1}{2} \mu_o (M_p H_q - H_p M_q) \quad (\text{I.37})$$

como sendo a parte rotacional do tensor de tensões de partícula, relacionada com o torque magnético externo causado pelo campo magnético e com a assimetria do tensor de tensões.

No experimento do escoamento de Couette entre placas planas, como esquematizado na figura (2.3), a viscosidade de cisalhamento é dada por:

$$\eta_{total} = \frac{\Gamma_{21}}{\dot{\gamma}} = \eta_o + \eta = \eta_o + \frac{5\phi}{2} \eta_o + \eta_{conf} + \eta_{rot} . \quad (\text{I.38})$$

Neste caso, define-se a viscosidade configuracional como sendo

$$\eta_{conf} = \frac{\Gamma_{21}^{\mathcal{P},conf}}{\dot{\gamma}} , \quad (\text{I.39})$$

e a viscosidade rotacional, relacionada com o torque magnético, é dada por:

$$\eta_{rot} = \frac{\Gamma_{21}^{\mathcal{P},rot}}{\dot{\gamma}} . \quad (\text{I.40})$$

O incremento total na viscosidade é:

$$\eta = \eta_{conf} + \eta_{rot} . \quad (\text{I.41})$$

A parte configuracional do tensor de tensões pode ser responsável também por uma diferença de tensões normais do fluido, quantificadas por:

$$N_1 = \Gamma_{11}^{\mathcal{P},conf} - \Gamma_{22}^{\mathcal{P},conf} \quad (\text{I.42})$$

e

$$N_2 = \Gamma_{22}^{\mathcal{P},conf} - \Gamma_{33}^{\mathcal{P},conf} . \quad (\text{I.43})$$

A parte rotacional do tensor de tensões não causa uma diferença de tensões normais.

Por fim, o efeito magnetoviscoso (MVE) <sup>2</sup> é a diferença entre a viscosidade com um dado campo magnético  $H$  e a viscosidade na ausência de campo magnético, ou seja,

$$\text{MVE} = \eta_{total}(H) - \eta_{total}(H = 0) . \quad (\text{I.44})$$

---

<sup>2</sup>Do inglês, *magnetoviscous effect*.

Trata-se do aumento da viscosidade total devido à aplicação de um campo magnético. Essa quantidade é muito utilizado nas medições experimentais de reologia de FFs. Das simulações em cisalhamento desenvolvidas nesta tese, o MVE pode ser obtido a partir da diferença entre  $\eta(H)$  e  $\eta(H = 0)$ , já que o efeito de  $5\phi/2$  está presente tanto com campo magnético como na ausência deste.

## II. SOLUÇÃO NUMÉRICA DA EQUAÇÃO DE SMOLUCHOWSKI

Neste anexo é apresentada a metodologia numérica para a solução da equação (3.44):

$$\frac{\partial \Psi_i}{\partial \tilde{t}} = \frac{3}{\tilde{d}_i^3} \mathcal{R}_i \cdot \left[ \mathcal{R}_i \Psi_i + \alpha \tilde{d}_i^3 \left( \hat{\mathbf{H}} \times \hat{\mathbf{u}}_i \right) \Psi_i \right] - \frac{1}{2} P e \mathcal{R}_i \cdot \left( \hat{\mathbf{\Omega}} \Psi_i \right) . \quad (\text{II.1})$$

Trata-se da equação de Smoluchowski para a orientação de uma partícula magnética  $i$  com a presença de um campo magnético  $\mathbf{H}$  e uma vorticidade  $\mathbf{\Omega}$ . Para evitar uma notação muito densa, o subíndice  $i$  é ocultado no desenvolvimento das equações deste anexo.

A ideia da solução é passar o problema para coordenadas esféricas e resolver a equação (3.44) usando métodos espectrais. Para isso  $\Psi$  é expandida em termos de uma série de esféricos harmônicos (SHEN; DOI, 1990; BOYD, 2000)

$$\Psi = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \Psi_l^m Y_l^m(\theta, \phi) , \quad (\text{II.2})$$

em que  $\Psi_l^m$  são os coeficientes que serão calculados,

$$Y_l^m = N_l^m P_l^m(\cos \theta) e^{im\phi} \quad (\text{II.3})$$

são os esféricos harmônicos e os ângulos  $\theta$  e  $\phi$  representam a colatitude e a longitude, respectivamente, com  $0 \leq \theta < \pi$  e  $0 \leq \phi < 2\pi$ . Os valores dos índices  $m$  variam entre  $-l$  a  $l$ , formando uma estrutura triangular. Para o índice  $l$ , é definido um limite  $l_{max}$  que representa o truncamento quando se está resolvendo numericamente o problema. A vantagem desse método está na acurácia espectral e na resolução aproximadamente constante ao longo da superfície da esfera. Em (II.3),  $P_l^m(\cos \theta)$  representa o polinômio associado de Legendre e

$$N_l^m = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} . \quad (\text{II.4})$$

Os primeiros esféricos harmônicos são dados por:

$$\begin{aligned}
Y_0^0 &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{\pi}} \\
Y_1^0 &= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{\pi}} \cos \theta & Y_1^1 &= -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \sin \theta e^{i\phi} \\
Y_2^0 &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{5}{2\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) & Y_2^1 &= -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin \theta \cos \theta e^{i\phi} & Y_2^2 &= -\frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta e^{2i\phi} .
\end{aligned} \tag{II.5}$$

Os esféricos com índices negativos em  $m$  são obtidos pela relação

$$Y_l^{-m} = (-1)^m (Y_l^m)^* , \tag{II.6}$$

em que o asterisco representa o conjugado do respectivo esférico harmônico. Essa relação é consequência da propriedade dos polinômios associados de Legendre:

$$P_l^{-m} = (-1)^m \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m . \tag{II.7}$$

Uma propriedade fundamental dos esféricos harmônicos é que os mesmos são ortonormais, ou seja:

$$\int_S (Y_l^m)^* (Y_{l'}^{m'}) dS = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi (Y_l^m)^* (Y_{l'}^{m'}) \sin \theta d\theta d\phi = \delta_{mm'} \delta_{ll'} . \tag{II.8}$$

Para obter uma equação em função dos coeficientes  $\Psi_l^m$ , procede-se com os seguintes passos:  $\Psi$  em (II.1) é substituída pela série dada na equação (II.2); multiplica-se a equação resultante por  $(Y_l^m)^*$ ; integra-se em  $S$ ; e, por fim, utiliza-se da propriedade de ortonormalidade dos esféricos harmônicos. O resultado é:

$$\frac{\partial \Psi_l^m}{\partial t} = \frac{3}{\tilde{d}^3} \{-l(l+1) \Psi_l^m + \alpha \tilde{d}^3 P[\Psi_l^m]\} - \frac{1}{2} P e A[\Psi_l^m] . \tag{II.9}$$

Portanto, não é calculada diretamente a função  $\Psi$  ao longo do tempo, mas sim os coeficientes  $\Psi_l^m$  através da equação (II.9). Também foi utilizada a propriedade

$$\mathcal{R} \cdot \mathcal{R} Y_l^m = \mathcal{R}^2 Y_l^m = \hat{\mathbf{u}} \cdot \nabla \times (\hat{\mathbf{u}} \times \nabla Y_l^m) = -l(l+1) Y_l^m . \tag{II.10}$$

Na equação (II.9) as funções  $A[\Psi_l^m]$  e  $P[\Psi_l^m]$  são dadas por

$$A[\Psi_l^m] = \int_S (Y_l^m)^* \mathcal{R} \cdot (\hat{\Omega} \Psi) dS \tag{II.11}$$

e

$$P[\Psi_l^m] = \int_S (Y_l^m)^* \mathcal{R} \cdot \left[ \Psi \left( \hat{\mathbf{H}} \times \hat{\mathbf{u}} \right) \right] dS \quad (\text{II.12})$$

É necessário, pois, encontrar expressões para  $A[\Psi_l^m]$  e  $P[\Psi_l^m]$  em função dos coeficientes  $\Psi_l^m$ . Para isso são usadas diversas identidades e propriedades dos esféricos harmônicos (CENICEROS, 2015). Os passos utilizados na obtenção dessas integrais são apresentados em detalhes na seção (II.1) deste anexo. Aqui é apresentado apenas o resultado final:

$$\begin{aligned} A[\Psi_l^m] = & \Psi_l^{m-1} \left[ \frac{1}{2} i \hat{\Omega}_1 a_l^{m-1} + \frac{1}{2} \hat{\Omega}_2 a_l^{m-1} \right] + \Psi_l^m \left[ \hat{\Omega}_3 i m \right] \\ & + \Psi_l^{m+1} \left[ \frac{1}{2} i \hat{\Omega}_1 b_l^{m+1} - \frac{1}{2} \hat{\Omega}_2 b_l^{m+1} \right] \end{aligned} \quad (\text{II.13})$$

e

$$\begin{aligned} P[\Psi_l^m] = & \frac{1}{2} \Psi_{l+1}^{m+1} \left[ (m+1) H^+ c_{l+1}^{-m-1} + H^+ b_{l+1}^{m+1} h_{l+1}^m - 2H^+ c_{l+1}^{-m-1} \right] \\ & + \frac{1}{2} \Psi_{l+1}^m \left[ -a_{l+1}^m \hat{H}_3 c_{l+1}^{-m-1} - b_{l+1}^m \hat{H}_3 c_{l+1}^{m-1} + 4\hat{H}_3 h_{l+1}^m \right] \\ & + \frac{1}{2} \Psi_{l+1}^{m-1} \left[ (m-1) H^- c_{l+1}^{m-1} - H^- a_{l+1}^{m-1} h_{l+1}^m + 2H^- c_{l+1}^{m-1} \right] \\ & + \frac{1}{2} \Psi_{l-1}^{m+1} \left[ -(m+1) H^+ d_{l-1}^{-m-1} + H^+ b_{l-1}^{m+1} h_l^m + 2H^+ d_{l-1}^{-m-1} \right] \\ & + \frac{1}{2} \Psi_{l-1}^m \left[ a_{l-1}^m \hat{H}_3 d_{l-1}^{-m-1} + b_{l-1}^m \hat{H}_3 d_{l-1}^{m-1} + 4\hat{H}_3 h_l^m \right] \\ & + \frac{1}{2} \Psi_{l-1}^{m-1} \left[ -(m-1) H^- d_{l-1}^{m-1} - H^- a_{l-1}^{m-1} h_l^m - 2H^- d_{l-1}^{m-1} \right] . \end{aligned} \quad (\text{II.14})$$

Nessas equações,  $\hat{\mathbf{\Omega}} = \hat{\Omega}_1 \hat{\mathbf{e}}_1 + \hat{\Omega}_2 \hat{\mathbf{e}}_2 + \hat{\Omega}_3 \hat{\mathbf{e}}_3$ ,  $\hat{\mathbf{H}} = \hat{H}_1 \hat{\mathbf{e}}_1 + \hat{H}_2 \hat{\mathbf{e}}_2 + \hat{H}_3 \hat{\mathbf{e}}_3$  e  $H^\pm = \hat{H}_1 \pm i \hat{H}_2$ .

Com todos os termos determinados, a equação (II.9) é então integrada no tempo. Usando o método de Euler de primeira ordem, por exemplo, essa integração é dada por:

$$(\Psi_l^m)^{\mathcal{N}+1} = (\Psi_l^m)^{\mathcal{N}} + \frac{3\Delta\tilde{t}}{\tilde{d}^3} \left[ -l(l+1)(\Psi_l^m)^{\mathcal{N}} + \alpha \tilde{d}^3 P[(\Psi_l^m)^{\mathcal{N}}] \right] - \frac{\Delta\tilde{t}}{2} Pe A[(\Psi_l^m)^{\mathcal{N}}] . \quad (\text{II.15})$$

Aqui  $\Delta\tilde{t}$  é o passo de tempo numérico e o sobrescrito  $\mathcal{N}$  é o valor da variável no passo de tempo  $\tilde{t} = \mathcal{N}\Delta\tilde{t}$ . Os parâmetros de entrada aqui são o campo magnético e a taxa de cisalhamento adimensionais  $\alpha$  e  $Pe$ , respectivamente, além dos vetores unitários  $\hat{\mathbf{H}}$  e  $\hat{\mathbf{\Omega}}$  e do diâmetro hidrodinâmico  $\tilde{d}$  da partícula  $i$ . Para o caso do escoamento estudado neste trabalho, apresentado no capítulo 2,  $\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{e}}_2$  e  $\hat{\mathbf{\Omega}} = -\hat{\mathbf{e}}_3$  (o que corresponde a  $\hat{H}_1 = \hat{H}_3 = \hat{\Omega}_1 = \hat{\Omega}_2 = 0$  e  $\hat{H}_2 = -\hat{\Omega}_3 = 1$ ).

Por fim, a orientação média da partícula  $i$  em cada passo de tempo, é calculada por:

$$\langle \hat{\mathbf{u}} \rangle = \int_S \Psi \hat{\mathbf{u}} dS . \quad (\text{II.16})$$

Mas, da definição, as componentes do vetor orientação do momento de dipolo podem ser escritas como funções dos primeiros esféricos harmônicos:

$$\begin{aligned} \hat{u}_1 &= \sin \theta \cos \phi = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} (Y_1^{-1} - Y_1^1) , \\ \hat{u}_2 &= \sin \theta \sin \phi = i\sqrt{\frac{2\pi}{3}} (Y_1^{-1} + Y_1^1) \quad \text{e} \\ \hat{u}_3 &= \cos \theta = \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^0 . \end{aligned} \quad (\text{II.17})$$

Substituindo na equação (II.16) as componentes dados por (II.17), obtém-se:

$$\begin{aligned} \langle \hat{u}_1 \rangle &= \sqrt{\frac{2\pi}{3}} [\Psi_1^{-1} - \Psi_1^1] \\ \langle \hat{u}_2 \rangle &= -i\sqrt{\frac{2\pi}{3}} [\Psi_1^{-1} + \Psi_1^1] \\ \langle \hat{u}_3 \rangle &= \sqrt{\frac{4\pi}{3}} [\Psi_1^0] . \end{aligned} \quad (\text{II.18})$$

Portanto, a magnetização é obtida diretamente dos coeficientes integrados ao longo do tempo, não sendo necessário qualquer tipo de transformação.

Para os resultados apresentados no capítulo 3 foi utilizado um método de Runge-Kutta de quarta ordem com um passo de tempo  $\Delta\tilde{t} = 10^{-3}$ . Para o truncamento nos esféricos harmônicos foi utilizado o valor máximo de  $l_{max} = 12$ .

## II.1 DETALHES DA OBTENÇÃO DAS FUNÇÕES $A[\Psi_l^m]$ E $P[\Psi_l^m]$

Como apresentado na seção anterior, para obter uma solução numérica para a equação de Smoluchowski adimensional, equação (II.1), é necessário resolver as seguintes integrais

$$A[\Psi_l^m] = \int_S (Y_l^m)^* \mathcal{R} \cdot (\hat{\Omega} \Psi) dS \quad (\text{II.19})$$



e

$$P[\Psi_l^m] = \int_S (Y_l^m)^* \mathcal{R} \cdot \left[ \Psi \left( \hat{\mathbf{H}} \times \hat{\mathbf{u}} \right) \right] dS . \quad (\text{II.20})$$

Os detalhes da solução dessas integrais em função dos coeficientes dos esféricos harmônicos são apresentados a seguir. Usando a propriedade da derivada do produto, a equação (II.20) pode ser escrita como:

$$P[\Psi_l^m] = P_1[\Psi_l^m] + P_2[\Psi_l^m] , \quad (\text{II.21})$$

com

$$P_1[\Psi_l^m] = \int_S (Y_l^m)^* \Psi \mathcal{R} \cdot \left( \hat{\mathbf{H}} \times \hat{\mathbf{u}} \right) dS \quad (\text{II.22})$$

e

$$P_2[\Psi_l^m] = \int_S (Y_l^m)^* \left( \hat{\mathbf{H}} \times \hat{\mathbf{u}} \right) \cdot \mathcal{R} \Psi dS . \quad (\text{II.23})$$

São calculadas então as integrais  $P_1[\Psi_l^m]$ ,  $P_2[\Psi_l^m]$  e  $A[\Psi_l^m]$ , nessa ordem.

As componentes do operador rotacional  $\mathcal{R} = \mathcal{R}_1 \hat{\mathbf{e}}_1 + \mathcal{R}_2 \hat{\mathbf{e}}_2 + \mathcal{R}_3 \hat{\mathbf{e}}_3$  são dadas por

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_1 &= -\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cos \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \\ \mathcal{R}_2 &= \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \sin \phi \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \\ \mathcal{R}_3 &= \frac{\partial}{\partial \phi} \end{aligned} \quad (\text{II.24})$$

e o produto vetorial entre  $\hat{\mathbf{H}}$  e  $\hat{\mathbf{u}}$  é

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{H}} \times \hat{\mathbf{u}} &= \begin{vmatrix} \hat{\mathbf{e}}_1 & \hat{\mathbf{e}}_2 & \hat{\mathbf{e}}_3 \\ \hat{H}_1 & \hat{H}_2 & \hat{H}_3 \\ \hat{u}_1 & \hat{u}_2 & \hat{u}_3 \end{vmatrix} = \hat{\mathbf{e}}_1 \left( \hat{H}_2 \hat{u}_3 - \hat{H}_3 \hat{u}_2 \right) + \\ &\quad \hat{\mathbf{e}}_2 \left( \hat{H}_3 \hat{u}_1 - \hat{H}_1 \hat{u}_3 \right) + \hat{\mathbf{e}}_3 \left( \hat{H}_1 \hat{u}_2 - \hat{H}_2 \hat{u}_1 \right) . \end{aligned} \quad (\text{II.25})$$

Assim o produto vetorial  $\hat{\mathbf{H}} \times \hat{\mathbf{u}}$  dado pela equação (II.25) pode ser escrito em função dos primeiros esféricos harmônicos:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{H}} \times \hat{\mathbf{u}} &= \hat{\mathbf{e}}_1 \left[ \hat{H}_2 \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^o - i \hat{H}_3 \sqrt{\frac{2\pi}{3}} (Y_1^{-1} + Y_1^1) \right] + \\ &\quad \hat{\mathbf{e}}_2 \left[ \hat{H}_3 \sqrt{\frac{2\pi}{3}} (Y_1^{-1} - Y_1^1) - \hat{H}_1 \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^o \right] + \\ &\quad \hat{\mathbf{e}}_3 \left[ i \hat{H}_1 \sqrt{\frac{2\pi}{3}} (Y_1^{-1} + Y_1^1) - \hat{H}_2 \sqrt{\frac{2\pi}{3}} (Y_1^{-1} - Y_1^1) \right] . \end{aligned} \quad (\text{II.26})$$

Aplicando o operador rotacional a um esférico harmônico  $Y_l^m$  resulta

$$\begin{aligned}\mathcal{R}_1 Y_l^m &= \frac{1}{2}i (a_l^m Y_l^{m+1} + b_l^m Y_l^{m-1}) \\ \mathcal{R}_2 Y_l^m &= \frac{1}{2} (a_l^m Y_l^{m+1} - b_l^m Y_l^{m-1}) \\ \mathcal{R}_3 Y_l^m &= im Y_l^m .\end{aligned}\tag{II.27}$$

$a_l^m$  e  $b_l^m$  são definidos na equação (II.34). Utilizando as equações (II.26) e (II.27) obtém-se o produto triplo que aparece na integral  $P_1 [\Psi_l^m]$ :

$$\mathcal{R} \cdot (\hat{H} \times \hat{u}) = \sqrt{\frac{8\pi}{3}} (H^+ Y_1^{-1} - H^- Y_1^1) + 2\sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^0 H_3 .\tag{II.28}$$

Aqui  $H^+ = \hat{H}_1 + i\hat{H}_2$  e  $H^- = \hat{H}_1 - i\hat{H}_2$ . Portanto pode-se escrever  $P_1 [\Psi_l^m]$  como:

$$P_1 [\Psi_l^m] = \int_S (Y_l^m)^* \Psi \left[ \sqrt{\frac{8\pi}{3}} (H^+ Y_1^{-1} - H^- Y_1^1) + 2\sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^0 H_3 \right] dS .\tag{II.29}$$

Agora a função densidade de probabilidade é escrita como uma expansão em termos de uma série de esféricos harmônicos

$$\Psi = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \Psi_l^m Y_l^m(\theta, \phi)\tag{II.30}$$

e substituída de volta na equação (II.29):

$$\begin{aligned}P_1 [\Psi_l^m] &= \int_S (Y_l^m)^* \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \Psi_l^m Y_l^m(\theta, \phi) \\ &\quad \left[ \sqrt{\frac{8\pi}{3}} (H^+ Y_1^{-1} - H^- Y_1^1) + 2\sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^0 H_3 \right] dS .\end{aligned}\tag{II.31}$$

Das seguintes relações válidas para os polinômios associados de Legendre:

$$\begin{aligned}\sin \theta P_l^m &= \frac{1}{2l+1} [(l-m+1)(l-m+2) P_{l+1}^{m-1} - (l+m-1)(l+m) P_{l-1}^{m-1}] \\ \sin \theta P_l^m &= \frac{1}{2l+1} [P_{l-1}^{m+1} - P_{l+1}^{m+1}] \\ \cos \theta P_l^m &= \frac{1}{2l+1} [(l+1-m) P_{l+1}^m + (l+m) P_{l-1}^m] ,\end{aligned}\tag{II.32}$$

são desenvolvidas relações para a multiplicação entre um esférico harmônico qualquer  $Y_l^m$

e um dos primeiros esféricos  $Y_1^0$ ,  $Y_1^1$  e  $Y_1^{-1}$ :

$$\begin{aligned}
\sqrt{\frac{4\pi}{3}}Y_1^0Y_l^m &= h_l^mY_{l-1}^m + h_{l+1}^mY_{l+1}^m \\
\sqrt{\frac{8\pi}{3}}Y_1^1Y_l^m &= -c_l^mY_{l-1}^{m+1} + d_l^mY_{l+1}^{m+1} \\
\sqrt{\frac{8\pi}{3}}Y_1^{-1}Y_l^m &= -c_l^{-m}Y_{l-1}^{m-1} + d_l^{-m}Y_{l+1}^{m-1} .
\end{aligned} \tag{II.33}$$

Nas equações acima os termos  $a_l^m$ ,  $b_l^m$ ,  $c_l^m$ ,  $d_l^m$  e  $h_l^m$  são dados por:

$$\begin{aligned}
a_l^m &= \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} , \\
b_l^m &= \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} , \\
c_l^m &= \sqrt{\frac{(l-1-m)(l-m)}{(2l+1)(2l-1)}} , \\
d_l^m &= \sqrt{\frac{(l+1+m)(l+2+m)}{(2l+1)(2l+3)}} \quad \text{e} \\
h_l^m &= \sqrt{\frac{(l-m)(l+m)}{(2l+1)(2l-1)}} .
\end{aligned} \tag{II.34}$$

Da substituição das relações dadas em (II.33) na equação (II.31) juntamente com a utilização da propriedade de ortonormalidade dos esféricos harmônicos (ver equação II.8) resulta:

$$\begin{aligned}
P_1 [\Psi_l^m] &= H^+ \left[ d_{l-1}^{-(m+1)}\Psi_{l-1}^{m+1} - c_{l+1}^{-(m+1)}\Psi_{l+1}^{m+1} \right] + \\
& H^- \left[ c_{l+1}^{m-1}\Psi_{l+1}^{m-1} - d_{l-1}^{m-1}\Psi_{l-1}^{m-1} \right] + \\
& 2\hat{H}_3 \left[ h_{l+1}^m\Psi_{l+1}^m + h_l^m\Psi_{l-1}^m \right] .
\end{aligned} \tag{II.35}$$

Obtém-se, portanto,  $P_1 [\Psi_l^m]$  em função dos coeficientes da expansão em esféricos harmônicos.

Seja agora calcular a integral de  $P_2 [\Psi_l^m]$ . Utilizando a identidade de produtos triplos

$$\mathcal{R}\Psi \cdot (\hat{H} \times \hat{u}) = \hat{u} \cdot (\mathcal{R}\Psi \times \hat{H}) \tag{II.36}$$

e a expansão de  $\Psi$  em esféricos harmônicos, a equação (II.23) pode ser escrita como:

$$P_2 [\Psi_l^m] = \int_S (Y_l^m)^* \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \Psi_l^m \hat{u} \cdot (\mathcal{R}Y_l^m \times \hat{H}) dS . \tag{II.37}$$

A partir das relações dadas pela equação (II.27), o produto na equação (II.37) envolvendo

$Y_l^m$  pode ser escrito como

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{u}} \cdot (\mathcal{R}Y_l^m \times \hat{\mathbf{H}}) = & \sqrt{\frac{2\pi}{3}} Y_1^{-1} \left[ \hat{H}_3 a_l^m Y_l^{m+1} - H^+ m Y_l^m \right] + \\ & \sqrt{\frac{2\pi}{3}} Y_1^1 \left[ \hat{H}_3 b_l^m Y_l^{m-1} - H^- m Y_l^m \right] + \\ & \frac{1}{2} \sqrt{\frac{4\pi}{3}} Y_1^0 \left[ H^+ b_l^m Y_l^{m-1} - H^- a_l^m Y_l^{m+1} \right] . \end{aligned} \quad (\text{II.38})$$

Usando a equação (II.33) resulta:

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{u}} \cdot (\mathcal{R}Y_l^m \times \hat{\mathbf{H}}) = & Y_{l-1}^{m-1} \left[ \frac{1}{2} m H^+ c_l^{-m} + \frac{1}{2} H^+ b_l^m h_l^{m-1} \right] + \\ & Y_{l-1}^m \left[ -\frac{1}{2} a_l^m \hat{H}_3 c_l^{-(m+1)} - \frac{1}{2} \hat{H}_3 b_l^m c_l^{m-1} \right] + \\ & Y_{l-1}^{m+1} \left[ \frac{1}{2} m H^- c_l^m - \frac{1}{2} H^- a_l^m h_l^{m+1} \right] + \\ & Y_{l+1}^{m-1} \left[ -\frac{1}{2} m H^+ d_l^{-m} + \frac{1}{2} H^+ b_l^m h_{l+1}^{m-1} \right] + \\ & Y_{l+1}^m \left[ \frac{1}{2} a_l^m \hat{H}_3 d_l^{-(m+1)} + \frac{1}{2} \hat{H}_3 b_l^m d_l^{m-1} \right] + \\ & Y_{l+1}^{m+1} \left[ -\frac{1}{2} m H^- d_l^m - \frac{1}{2} H^- a_l^m h_{l+1}^{m+1} \right] . \end{aligned} \quad (\text{II.39})$$

A substituição do resultado dado por (II.39) de volta em (II.37) e a utilização da propriedade de ortonormalidade permitem obter uma expressão para  $P_2[\Psi_l^m]$ :

$$\begin{aligned} P_2[\Psi_l^m] = & \frac{1}{2} \Psi_{l+1}^{m+1} \left[ (m+1) H^+ c_{l+1}^{-m-1} + H^+ b_{l+1}^{m+1} h_{l+1}^m \right] \\ & + \frac{1}{2} \Psi_{l+1}^m \left[ -a_{l+1}^m \hat{H}_3 c_{l+1}^{-m-1} - b_{l+1}^m \hat{H}_3 c_{l+1}^{m-1} \right] \\ & + \frac{1}{2} \Psi_{l+1}^{m-1} \left[ (m-1) H^- c_{l+1}^{m-1} - H^- a_{l+1}^{m-1} h_{l+1}^m \right] \\ & + \frac{1}{2} \Psi_{l-1}^{m+1} \left[ -(m+1) H^+ d_{l-1}^{-m-1} + H^+ b_{l-1}^{m+1} h_l^m \right] \\ & + \frac{1}{2} \Psi_{l-1}^m \left[ a_{l-1}^m \hat{H}_3 d_{l-1}^{-m-1} + b_{l-1}^m \hat{H}_3 d_{l-1}^{m-1} \right] \\ & + \frac{1}{2} \Psi_{l-1}^{m-1} \left[ -(m-1) H^- d_{l-1}^{m-1} - H^- a_{l-1}^{m-1} h_l^m \right] . \end{aligned} \quad (\text{II.40})$$

Por fim, para calcular a integral de  $A[\Psi_l^m]$ , dada pela equação (II.19), utiliza-se primeiro a relação:

$$\mathcal{R} \cdot (\hat{\Omega} \Psi) = \hat{\Omega} \cdot \mathcal{R} \Psi . \quad (\text{II.41})$$

Assim:

$$A[\Psi_l^m] = \int_S (Y_l^m)^* \hat{\Omega} \cdot \mathcal{R}\Psi dS = \int_S (Y_l^m)^* \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \Psi_l^m \left( \hat{\Omega} \cdot \mathcal{R}Y_l^m \right) dS \quad (\text{II.42})$$

Usando a equação (II.27):

$$\begin{aligned} \hat{\Omega} \cdot \mathcal{R}Y_l^m = & Y_l^{m+1} \left[ \frac{1}{2} \hat{\Omega}_1 i a_l^m + \frac{1}{2} \hat{\Omega}_2 a_l^m \right] + \\ & Y_l^m \left[ \hat{\Omega}_3 i m \right] + \\ & Y_l^{m-1} \left[ \frac{1}{2} \hat{\Omega}_1 i b_l^m - \frac{1}{2} \hat{\Omega}_2 b_l^m \right]. \end{aligned} \quad (\text{II.43})$$

Substituindo esse resultado em (II.42) e usando a ortonormalidade resulta:

$$\begin{aligned} A[\Psi_l^m] = & \Psi_l^{m-1} \left[ \frac{1}{2} i \hat{\Omega}_1 a_l^{m-1} + \frac{1}{2} \hat{\Omega}_2 a_l^{m-1} \right] + \Psi_l^m \left[ \hat{\Omega}_3 i m \right] \\ & + \Psi_l^{m+1} \left[ \frac{1}{2} i \hat{\Omega}_1 b_l^{m+1} - \frac{1}{2} \hat{\Omega}_2 b_l^{m+1} \right]. \end{aligned} \quad (\text{II.44})$$

Foram obtidas, portanto, as expressões para  $A[\Psi_l^m]$  e para  $P[\Psi_l^m]$ . Com isso torna-se possível integrar a equação (II.9) no tempo e obter a magnetização e a viscosidade rotacional do ferrofluido em cisalhamento simples e sob a ação de um campo magnético uniforme aplicado. O resultado final é dado pelas equações (II.13) e (II.14).

### III. SOMAS DE EWALD

Aqui é feito o desenvolvimento detalhado das equações para força e torque dipolares usando somas de Ewald, apresentadas na subseção (4.2.2). O método de Ewald é mais facilmente desenvolvido para cargas elétricas. A energia potencial final pode ser derivada e obtém-se a energia dipolar. Assim, a um sistema com  $N$  cargas pontuais  $q_i$  centradas em  $\mathbf{r}_i$  com densidade de cargas

$$\rho_1 = \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \sum_{i=1}^N q_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i,\mathbf{n}}) \quad (\text{III.1})$$

adiciona-se duas distribuições de cargas gaussianas

$$\rho_2 = \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \sum_{i=1}^N -q_i \frac{\xi^3}{(\pi)^{3/2}} \exp(-\xi^2 |\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i,\mathbf{n}}|^2) \quad (\text{III.2})$$

e

$$\rho_3 = \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \sum_{i=1}^N q_i \frac{\xi^3}{(\pi)^{3/2}} \exp(-\xi^2 |\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i,\mathbf{n}}|^2) . \quad (\text{III.3})$$

Aqui  $\mathbf{r}_{i,\mathbf{n}} = \mathbf{r}_i + \mathbf{n}L$  é o vetor que faz a soma nos boxes replicados. Como as cargas se cancelam, elas não alteram a distribuição final. A função Delta de Dirac é representada por  $\delta(\mathbf{r})$ . A carga  $\rho_2$  é adicionada à carga  $\rho_1$  e seu potencial resultante é calculado. Já a carga  $\rho_3$  é calculada no espaço inverso, através da transformada de Fourier. A figura (III.1) mostra os detalhes. O parâmetro  $\xi$  define a largura das distribuições adicionadas, e é importante para obter uma taxa de convergência ótima.

No espaço real a distribuição de cargas passa a ser  $\rho_1 + \rho_2$ . Assim, a equação de Poisson para o potencial eletrostático do espaço real é dada por (STRATTON, 1941):

$$\nabla^2 \Phi^r = -4\pi(\rho_1 + \rho_2) . \quad (\text{III.4})$$

Usando a relação para o delta de Dirac

$$\nabla^2 \frac{1}{r} = -4\pi\delta(\mathbf{r}) , \quad (\text{III.5})$$

o potencial  $\Phi^{r1}$  relacionado a carga  $\rho_1$  é resulta em:

$$\Phi^{r1}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \sum_{i=1}^N \frac{q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i,\mathbf{n}}|} . \quad (\text{III.6})$$

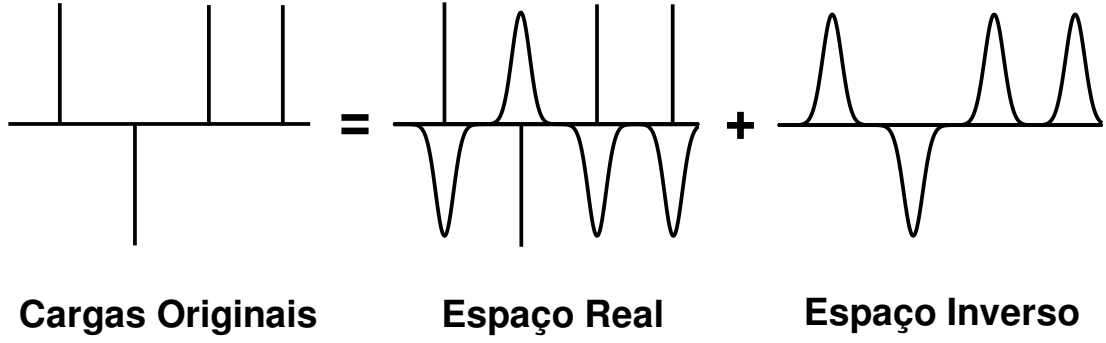


Figura III.1: Distribuição de cargas no método das somas de Ewald. às cargas pontuais originais são adicionadas duas distribuições gaussianas.

O potencial  $\Phi^{r2}$  correspondente à distribuição  $\rho_2$  é obtido integrando-se a equação em coordenadas esféricas:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\Phi^{r2}) = -4\pi\rho_2 . \quad (\text{III.7})$$

Disso resulta:

$$\Phi^{r2} = \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \sum_{i=1}^N \frac{q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i,\mathbf{n}}|} \text{erf}(\xi|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i,\mathbf{n}}|) , \quad (\text{III.8})$$

em que  $\text{erf}(x)$  representa a função erro dada por:

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\zeta^2} d\zeta . \quad (\text{III.9})$$

O potencial resultante no espaço real é dado por:

$$\Phi^r = \Phi^{r1} + \Phi^{r2} = \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \sum_{i=1}^N \frac{q_i \text{erfc}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i,\mathbf{n}}|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i,\mathbf{n}}|} , \quad (\text{III.10})$$

em que  $\text{erfc}(x) = 1 - \text{erf}(x)$  é a função erro complementar. A energia eletrostática  $U_{carga}^r$  no espaço real obtida das cargas é dada por:

$$U_{carga}^r = q_j \Phi^r(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{2} \sum'_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j \text{erfc}(|\mathbf{r}_{ij,\mathbf{n}}|)}{|\mathbf{r}_{ij,\mathbf{n}}|} . \quad (\text{III.11})$$

Assim, nota-se que a energia eletrostática decai com  $\exp(-r^2)/r$  quando  $r \rightarrow \infty$ , tornando-se de curto alcance no espaço real. A energia de interação dipolar é obtida substituindo  $q_i$

por  $m_i \hat{\mathbf{u}}_i \cdot \nabla_{\mathbf{r}_{ij}}$  na equação (III.11). Assim:

$$U^r = -\frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{\mu_o m_i m_j}{4\pi} (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \nabla_{\mathbf{r}_{ij}}) (\hat{\mathbf{u}}_j \cdot \nabla_{\mathbf{r}_{ij}}) \left( \frac{\text{erfc}(\xi |\mathbf{r}_{ij,\mathbf{n}}|)}{|\mathbf{r}_{ij,\mathbf{n}}|} \right). \quad (\text{III.12})$$

Usando a derivada da função erro

$$\frac{d}{dr} \text{erf}(\xi r) = \frac{2\xi}{\sqrt{\pi}} e^{-\xi^2 r^2}, \quad (\text{III.13})$$

obtém-se a energia dipolar no espaço real:

$$U^r = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \frac{\mu_o m_i m_j}{4\pi} \left[ (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j) B(|\mathbf{r}_{ij,\mathbf{n}}|) - (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot |\mathbf{r}_{ij,\mathbf{n}}|) (\hat{\mathbf{u}}_j \cdot |\mathbf{r}_{ij,\mathbf{n}}|) C(|\mathbf{r}_{ij,\mathbf{n}}|) \right], \quad (\text{III.14})$$

em que

$$B(r) = \frac{\text{erfc}(\xi r)}{r^3} + \frac{2\xi e^{-\xi^2 r^2}}{r^2 \sqrt{\pi}} \quad (\text{III.15})$$

e

$$C(r) = \frac{6\xi e^{-\xi^2 r^2}}{r^4 \sqrt{\pi}} + \frac{4\xi^3 e^{-\xi^2 r^2}}{r^2 \sqrt{\pi}} + \frac{3 \text{erfc}(\xi r)}{r^5}. \quad (\text{III.16})$$

Essa somatória tripla em  $i$ ,  $j$  e  $\mathbf{n}$  é que faz com que o custo computacional seja alto. A vantagem desse método é poder escolher um valor de  $\xi$  tal que a soma no espaço real convirja rapidamente, podendo ser usado o método da mínima imagem no espaço real. Isso é vantajoso porque a soma no espaço inverso é mais simples, como mostrado a seguir. Aplicando um raio de distância máxima de interação  $r_c = L/2$  (que corresponde à mínima imagem na parte real), a energia é dada por:

$$U^r = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{\mu_o m_i m_j}{4\pi} \left[ (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j) B(r_{ij}) - (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \mathbf{r}_{ij}) (\hat{\mathbf{u}}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}) C(r_{ij}) \right]. \quad (\text{III.17})$$

A partir dessa equação é calculada a força e o torque correspondente ao espaço real. A força que age na partícula  $i$  causada pela partícula  $j$  é obtida a partir de  $U_{ij}^r$  por:

$$\mathbf{F}_{ij}^r = -\frac{\partial U_{ij}^r}{\partial \mathbf{r}_{ij}}. \quad (\text{III.18})$$



Resultando:

$$\mathbf{F}_{ij}^r = -\frac{\mu_o m_i m_j}{4\pi} \left[ (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j) \frac{B'(r_{ij})}{r_{ij}} \mathbf{r}_{ij} - \hat{\mathbf{u}}_i (\hat{\mathbf{u}}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}) C(r_{ij}) - (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \mathbf{r}_{ij}) \hat{\mathbf{u}}_j C(r_{ij}) - (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \mathbf{r}_{ij}) (\hat{\mathbf{u}}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}) \frac{C'(r_{ij})}{r_{ij}} \mathbf{r}_{ij} \right]. \quad (\text{III.19})$$

Aqui a aspa representa a derivada da função com relação a  $r$ . Assim:

$$B'(r) = \frac{d}{dr} B(r) = -\frac{6\xi e^{-\xi^2 r^2}}{r^3 \sqrt{\pi}} - \frac{4\xi^3 e^{-\xi^2 r^2}}{r \sqrt{\pi}} - \frac{3 \operatorname{erfc}(\xi r)}{r^4} = -C(r)r \quad (\text{III.20})$$

e

$$C'(r) = \frac{d}{dr} C(r) = -\frac{20\xi^3 e^{-\xi^2 r^2}}{r^3 \sqrt{\pi}} - \frac{30\xi e^{-\xi^2 r^2}}{r^5 \sqrt{\pi}} - \frac{8\xi^5 e^{-\xi^2 r^2}}{r \sqrt{\pi}} - \frac{15 \operatorname{erfc}(\xi r)}{r^6}. \quad (\text{III.21})$$

Definindo

$$D(r) = -\frac{C'(r)}{r}, \quad (\text{III.22})$$

resulta:

$$\mathbf{F}_{ij}^r = \frac{\mu_o m_i m_j}{4\pi} \left[ (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j) C(r_{ij}) \mathbf{r}_{ij} + (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \mathbf{r}_{ij}) \hat{\mathbf{u}}_j C(r_{ij}) + \hat{\mathbf{u}}_i (\hat{\mathbf{u}}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}) C(r_{ij}) - (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \mathbf{r}_{ij}) (\hat{\mathbf{u}}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}) \mathbf{r}_{ij} D(r_{ij}) \right]. \quad (\text{III.23})$$

E a força total que age na partícula  $i$  é dada por:

$$\mathbf{F}_i^r = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{\mu_o m_i m_j}{4\pi} \left[ (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \hat{\mathbf{u}}_j) C(r_{ij}) \mathbf{r}_{ij} + (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \mathbf{r}_{ij}) \hat{\mathbf{u}}_j C(r_{ij}) + \hat{\mathbf{u}}_i (\hat{\mathbf{u}}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}) C(r_{ij}) - (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \mathbf{r}_{ij}) (\hat{\mathbf{u}}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}) \mathbf{r}_{ij} D(r_{ij}) \right]. \quad (\text{III.24})$$

O torque na partícula  $i$  devido a interação da parte real com a partícula  $j$  é dado por:

$$\mathbf{T}_{ij}^r = -\hat{\mathbf{u}}_i \times \frac{\partial U_{ij}^r}{\partial \hat{\mathbf{u}}_i}. \quad (\text{III.25})$$

Assim:

$$\mathbf{T}_{ij}^r = -\frac{\mu_o m_i m_j}{4\pi} \left[ B(r_{ij}) (\hat{\mathbf{u}}_i \times \hat{\mathbf{u}}_j) - C(r_{ij}) (\hat{\mathbf{u}}_i \times \mathbf{r}_{ij}) (\hat{\mathbf{u}}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right]. \quad (\text{III.26})$$

E o torque total agindo na partícula  $i$  é dado por:

$$\mathbf{T}_i^r = - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \frac{\mu_o m_i m_j}{4\pi} \left[ B(r_{ij}) (\hat{\mathbf{u}}_i \times \hat{\mathbf{u}}_j) - C(r_{ij}) (\hat{\mathbf{u}}_i \times \mathbf{r}_{ij}) (\hat{\mathbf{u}}_j \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right]. \quad (\text{III.27})$$

Essas são as equações para força e torque relacionadas à parte real da energia dipolar. Para calcular a energia eletrostática correspondente ao espaço inverso, o potencial  $\Phi^k$  é obtido a partir da equação de Poisson para a distribuição de carga  $\rho_3$

$$\nabla^2 \Phi^k = -4\pi \rho_3. \quad (\text{III.28})$$

Usando a transformada de Fourier

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \tilde{f}(\mathbf{k}) \exp\left(\frac{i2\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}{L}\right) \quad (\text{III.29})$$

com

$$\tilde{f}(\mathbf{k}) = \int_V f(\mathbf{r}) \exp\left(\frac{-i2\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}{L}\right) d\mathbf{r}, \quad (\text{III.30})$$

em que  $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$  com  $k_x$ ,  $k_y$  e  $k_z$  sendo números inteiros, reescreve-se a equação (III.28) no espaço inverso:

$$\tilde{\Phi}^k = \frac{1}{k^2} \tilde{\rho}_3(\mathbf{k}). \quad (\text{III.31})$$

Como

$$\tilde{\rho}_3 = \int_V \rho_3(\mathbf{r}) \exp\left(\frac{-i2\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}{L}\right) d\mathbf{r}, \quad (\text{III.32})$$

a substituição de  $\rho_3$  da equação (III.3) resulta:

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}_3 &= \int_V d\mathbf{r} \exp\left(\frac{-i2\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}{L}\right) \sum_{\mathbf{n} \in \mathbb{Z}^3} \sum_{i=1}^N q_i \frac{\xi^3}{(\pi)^{3/2}} \exp(-\xi^2 |\mathbf{r} - \mathbf{r}_{i,\mathbf{n}}|^2) \\ &= \sum_{i=1}^N q_i \exp\left(\frac{-i2\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i}{L}\right) \exp\left(\frac{-\pi^2 k^2}{\xi^2 L^2}\right). \end{aligned} \quad (\text{III.33})$$

No desenvolvimento acima foi usada a transformada de Fourier da função gaussiana. Com isso, o potencial de interação no espaço inverso é dado por:

$$\Phi^k = \frac{L^2}{\pi k^2} \sum_{i=1}^N q_j \exp\left(\frac{-i2\pi \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i}{L}\right) \exp\left(\frac{-\pi^2 k^2}{\xi^2 L^2}\right). \quad (\text{III.34})$$

Assim, o potencial pode ser escrito como:

$$\begin{aligned}\Phi^k(\mathbf{r}) &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \tilde{\Phi}^k \exp\left(\frac{i2\pi\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}{L}\right) \\ &= \frac{1}{\pi L} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \frac{1}{k^2} \sum_{i=1}^N q_i \exp\left(\frac{-i2\pi\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r})}{L}\right) \exp\left(\frac{-\pi^2 k^2}{\xi^2 L^2}\right).\end{aligned}\quad (\text{III.35})$$

Finalmente, a energia eletrostática  $U_{carga}^k$  no espaço inverso obtida das interações entre as cargas é possui a seguinte forma:

$$U_{carga}^k = \frac{1}{2\pi L} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{k^2} \exp\left(\frac{i2\pi\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}}{L}\right) \exp\left(\frac{-\pi^2 k^2}{\xi^2 L^2}\right).\quad (\text{III.36})$$

Essa é a energia de interação entre cargas elétricas pontuais. A energia de interação dipolar decorrente da soma no espaço inverso é obtida como:

$$\begin{aligned}U^k &= -\frac{1}{2\pi L} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{\mu_o m_i m_j}{4\pi} (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \nabla \mathbf{r}_{ij}) \\ &\quad (\hat{\mathbf{u}}_j \cdot \nabla \mathbf{r}_{ij}) \left[ \frac{1}{k^2} \exp\left(\frac{i2\pi\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}}{L}\right) \exp\left(\frac{-\pi^2 k^2}{\xi^2 L^2}\right) \right].\end{aligned}\quad (\text{III.37})$$

Calculando

$$U^k = \frac{1}{2L^3} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \frac{4\pi}{k^2} \exp\left(-(\pi k/\xi L)^2\right) \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{\mu_o m_i m_j}{4\pi} (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \mathbf{k}) (\hat{\mathbf{u}}_j \cdot \mathbf{k}) \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}/L).\quad (\text{III.38})$$

Aqui nota-se também uma somatória tripla em  $\mathbf{k}$ ,  $i$  e  $j$ . Mas a somatória em  $i$  e em  $j$  pode ser simplificada para uma somatória em  $i$  apenas. Notando que  $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ , obtém-se:

$$\begin{aligned}U^k &= \frac{1}{2L^3} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \frac{4\pi}{k^2} \exp\left(-(\pi k/\xi L)^2\right) \sum_{i=1}^N \frac{\mu_o m_i}{4\pi} (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \mathbf{k}) \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i/L) \\ &\quad \times \sum_{j=1}^N m_j (\hat{\mathbf{u}}_j \cdot \mathbf{k}) \exp(-2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j/L).\end{aligned}\quad (\text{III.39})$$

Vale notar que o valor final não depende do referencial escolhido para os vetores posição  $\mathbf{r}_i$  e  $\mathbf{r}_j$ . Simplificando:

$$U^k = \frac{\mu_o}{4\pi} \frac{1}{2L^3} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \frac{4\pi}{k^2} \exp\left[-(\pi k/\xi L)^2\right] \left| \sum_{i=1}^N m_i (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \mathbf{k}) \exp(2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i/L) \right|^2.\quad (\text{III.40})$$

Ou (RAPAPORT, 2004):

$$U^k = \left( \frac{\mu_o \pi M_d^2}{144} \right) \frac{2\pi}{L^3} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \frac{1}{k^2} \exp \left[ -\frac{\pi^2 k^2}{\xi^2 L^2} \right] [C(\mathbf{k})^2 + S(\mathbf{k})^2] , \quad (\text{III.41})$$

em que

$$C(\mathbf{k}) = \sum_{j=1}^N \sigma_{m,j}^3 (\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{u}}_j) \cos \left( \frac{2\pi}{L} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j \right) \quad (\text{III.42})$$

e

$$S(\mathbf{k}) = \sum_{j=1}^N \sigma_{m,j}^3 (\mathbf{k} \cdot \hat{\mathbf{u}}_j) \sin \left( \frac{2\pi}{L} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j \right) . \quad (\text{III.43})$$

Na soma no espaço inverso as cargas que estão anulando interação com suas próprias imagens. Essa interação deve ser subtraída da energia encontrada no espaço de Fourier. Essa interação é dada por:

$$U^{self} = -\frac{2}{3} \frac{\xi^3}{\sqrt{\pi}} \frac{\mu_o}{4\pi} \sum_{i=1}^N \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_i . \quad (\text{III.44})$$

Essa última interação não tem influência na força e no torque. A força relacionada à energia do espaço inverso é dada por:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_i^k = & \left( \frac{\mu_o \pi M_d^2}{144} \right) \frac{8\pi^2}{L^4} \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \frac{1}{k^2} \exp \left( -\frac{\pi^2 k^2}{\xi^2 L^2} \right) (\hat{\mathbf{u}}_i \cdot \mathbf{k}) \mathbf{k} \left[ \sigma_{m,i}^3 C(\mathbf{k}) \sin \left( \frac{2\pi}{L} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i \right) \right. \\ & \left. - \sigma_{m,i}^3 S(\mathbf{k}) \cos \left( \frac{2\pi}{L} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i \right) \right] . \end{aligned} \quad (\text{III.45})$$

E o torque:

$$\begin{aligned} \mathbf{T}_i^k = & \left( \frac{\mu_o \pi M_d^2}{144} \right) \left( -\frac{4\pi}{L^3} \right) \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \frac{1}{k^2} \exp \left( -\frac{\pi^2 k^2}{\xi^2 L^2} \right) (\hat{\mathbf{u}}_i \times \mathbf{k}) \left[ \sigma_{m,i}^3 C(\mathbf{k}) \cos \left( \frac{2\pi}{L} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i \right) \right. \\ & \left. + \sigma_{m,i}^3 S(\mathbf{k}) \sin \left( \frac{2\pi}{L} \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i \right) \right] . \end{aligned} \quad (\text{III.46})$$

Existe ainda uma contribuição à energia do sistema devido ao meio que cerca o domínio de simulação e suas réplicas, chamada de energia de superfície (WANG; HOLM, 2001). Essa energia é dada por:

$$U^{surf} = \frac{\mu_o}{2(2\epsilon' + 1)L^3} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j . \quad (\text{III.47})$$

O torque que atua na partícula  $i$  devido essa contribuição resulta:

$$\mathbf{T}_i^{surf} = -\frac{\mu_o}{(2\epsilon' + 1)L^3} \sum_{j=1}^N \mathbf{m}_i \times \mathbf{m}_j . \quad (\text{III.48})$$

Não há contribuição na força desse termo da energia. Nessa formulação da energia de superfície é considerado que o meio que cerca o box é uniforme com permissividade dielétrica relativa  $\epsilon'$ . Para o vácuo  $\epsilon' = 1$  e para um meio metálico  $\epsilon' = \infty$ . Esse termo exerce pouca influência sobre o comportamento do FF (WANG; HOLM; MULLER, 2003), por isso quase sempre considera-se o meio circundante como sendo metálico de modo a desprezar energia e torque superfície. Nesse trabalho optou-se por seguir essa metodologia. Assim, nas equações finais apresentadas na subseção (4.2.2), esse termo já é desconsiderado.

Foram desenvolvidas, portanto, as expressões para a força e o torque de interação dipolar entre as partículas magnéticas, que são usadas nas equações de Langevin, na seção (2.4).