



CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, DINÂMICA E REOLÓGICA DE SUSPENSÕES COLOIDAIIS VIA SIMULAÇÃO MOLECULAR

Fellipe Carvalho de Oliveira

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Frederico Wanderley Tavares
João Manuel Luís Lopes Maia

Rio de Janeiro
Maio de 2016

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, DINÂMICA E REOLÓGICA DE
SUSPENSÕES COLOIDAIS VIA SIMULAÇÃO MOLECULAR

Fellipe Carvalho de Oliveira

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO
ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE
ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE
JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

Prof. João Manuel Luís Lopes Maia, D.Sc.

Prof. Márcio Nele de Souza, D.Sc.

Prof. Luca Roberto Augusto Moriconi , D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
MAIO DE 2016

Oliveira, Fellipe Carvalho de

Caracterização estrutural, dinâmica e reológica de suspensões coloidais via simulação molecular/Fellipe Carvalho de Oliveira. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

XIII, 78 p.: il.; 29, 7cm.

Orientadores: Frederico Wanderley Tavares

João Manuel Luís Lopes Maia

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 62 – 67.

1. Simulação Molecular. 2. Suspensão Coloidal.
3. Gelificação. I. Tavares, Frederico Wanderley *et al.*
II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*Dedico este trabalho a meus
professores, amigos e família.*

Agradecimentos

Aqui deixarei meus agradecimentos a estes sem os quais não teria sido possível a realização desta dissertação.

Primeiramente a meu orientador Frederico Tavares que consegue reunir muitas qualidades em si. Gostaria de agradecer-lhe antes de qualquer coisa pelo imenso apoio intelectual, também pelo carinho que tem para com seus estudantes o que nos faz sentir à vontade no desenvolvimento de nossos trabalhos e finalmente por acreditar em mim mesmo quando nem eu mais acreditava.

Manifesto igualmente minha gratidão ao professor Charles Abreu, que sempre me auxiliou com muita disposição e paciência quando lhe procurei.

Agradeço também a minha família Régia, Camila, Rafael e Arthur que em todos os momentos de saudades me escutaram e trouxeram-me o conforto da alma. À minha mãe Régia com quem eu aprendi o real sentido de amor incondicional e a lutar pelos meus sonhos. À minha irmã Camila que sempre esteve ao meu lado apoiando-me. A meu cunhado Rafael que nos ensina a sorrir nos momentos de adversidade. A meu sobrinho Arthur pelos sorrisos que já me ofereceu, lembro-me deles com imenso carinho. A Beatriz e Carolina minhas afilhadas que me dão muito orgulho na vida. A minhas irmãs de coração Jeanne, Pâmela, Poliane e tantos outros primos, primas e tios e tias que estiveram a meu lado durante toda a vida sem os quais não estaria aqui hoje.

A meu mais que amigo Marcus Vinícius que há muito tempo me acompanha, mesmo longe um do outro nossos corações estão conectados.

A todos os meus amigos de Fortaleza, do laboratório ATOMS, do Programa de Engenharia Química da COPPE (PEQ) e do clã de dota NeverDies que me trouxeram merecidos momentos de descontração.

Agradeço a Capes, PEQ e a Escola de Química pelo apoio financeiro e de infraestrutura.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL, DINÂMICA E REOLÓGICA DE SUSPENSÕES COLOIDAIAS VIA SIMULAÇÃO MOLECULAR

Fellipe Carvalho de Oliveira

Maio/2016

Orientadores: Frederico Wanderley Tavares
João Manuel Luís Lopes Maia

Programa: Engenharia Química

Na indústria de petróleo, a deposição das frações mais pesadas, parafinas e asfaltenos, causa problemas relacionados à garantia de escoamento. Nos estágios iniciais do processo de precipitação desses sólidos, há a formação de géis e/ou suspensões coloidais. Estudar a dinâmica de agregação destas partículas é fundamental para entender os mecanismos dinâmicos de formação de precipitados de parafinas e asfaltenos. O objetivo do trabalho é implementar e validar algoritmos de cálculo de propriedades estruturais (Função de Distribuição Radial e Fator de Estrutura), propriedades dinâmicas (Coeficiente de Difusão e Viscosidade) e reológicas (G' e G'') de suspensões coloidais em diferentes condições. As validações e testes dos algoritmos são realizados por comparações com resultados obtidos da literatura para o fluido de Lennard-Jones em diferentes condições. A metodologia é usada para calcular as propriedades estruturais e dinâmicas de sistemas em processo de agregação (gelificação) obtidos via dinâmica browniana. A dinâmica browniana é usada para permitir maiores escalas de tempo de observação e incluir o efeito do solvente. A análise estrutural mostra que os géis se estruturam continuamente durante a escala de tempo da simulação. O coeficiente de difusão diminui ao longo do tempo (gelificação) e tende a um valor constante, o que pressupõe a formação de agregados grandes, confirmado pelo fator de estrutura. Em termos de comportamento reológico, ensaios oscilatórios mostram que as suspensões apresentam comportamento viscoelástico, tendendo a prevalecer o comportamento elástico à medida que se aumenta a frequência de oscilação e o comportamento viscoso a baixas frequências. A análise reológica mostra também o envelhecimento do gel ao longo do tempo simulado pelo aumento dos módulos G' e G'' .

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

STRUCTURAL, DYNAMICAL AND RHEOLOGICAL CHARACTERIZATION OF COLLOIDAL SUSPENSIONS VIA MOLECULAR SIMULATION

Fellipe Carvalho de Oliveira

May/2016

Advisors: Frederico Wanderley Tavares

João Manuel Luís Lopes Maia

Department: Chemical Engineering

In the oil industry, the deposition of heavier fractions, paraffins and asphaltenes, cause problems related to flow assurance. In the early stages of solid precipitation process gels and/or colloidal suspensions are formed. It is necessary studying the particle aggregation dynamics to understanding the dynamic mechanisms of paraffins and asphaltenes precipitation. The goal of this work was the implementation of algorithms that calculate structural (Radial Distribution function (RDF) and Structure Factor), dynamical (diffusion coefficient and viscosity) and rheological (G' and G'') properties under different conditions. The validation and tests of these algorithms are made by comparing with literature results of a Lennard-Jones fluid under different conditions. The methods are used to calculate structural and dynamic properties of systems in aggregation process (gelation) obtained via Brownian Dynamics. Brownian dynamics was used, because it allows to insert the solvent influence in the simulation as well as it permits larger timescales. Structural analysis showed that the gels structure continuously on the simulation timescale. The diffusion coefficient decreased along with the time (gelification) and tends towards a constant value, this means that the system does indeed form large aggregates which is confirmed by the Structure Factor. Rheological analysis was performed by oscillatory test which shows that the suspensions exhibit viscoelastic behavior. Elastic behavior prevails at high oscillation frequencies while viscous behavior prevails at low frequencies. Rheological analysis also demonstrated that the gel ages over the simulated time by the increase of the modules G' and G'' .

Sumário

Agradecimentos	v
Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xiii
1 Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Objetivo	2
1.3 Organização da Dissertação	3
2 Revisão de Literatura	4
2.1 Abordagem Microscópica	5
2.2 Estados Microscópicos e Conjuntos Estatísticos (Ensembles)	6
2.2.1 Ensemble Microcanônico (<i>NVE</i>)	7
2.2.2 Ensemble Canônico (<i>NVT</i>)	7
2.2.3 Ensemble Isotérmico-Isobárico (<i>NPT</i>)	8
2.3 Simulação Computacional	8
2.3.1 Dinâmica Molecular	8
2.3.2 Dinâmica Browniana	15
2.3.3 Software de Simulação - <i>LAMMPS</i>	17
3 Métodos de Análise Para Obtenção de Propriedades Físicas	18
3.1 Propriedades Estruturais	19
3.1.1 Função de Distribuição Radial	19
3.1.2 Fator de Estrutura - $S(q)$	23
3.2 Propriedades Dinâmicas	28
3.2.1 Deslocamento Quadrático Médio e Coeficiente de Difusão	28
3.2.2 Viscosidade	31
3.2.3 Propriedades Reológicas	35

4	Estudo do Processo de Gelificação	43
4.1	Modelo	43
4.2	Estrutura durante a Gelificação	45
4.3	Propriedades Dinâmicas	51
4.3.1	Propriedades Reológicas durante o processo de Gelificação	55
5	Conclusões e Perspectivas Futuras	60
5.1	Conclusões	60
5.2	Perspectivas Futuras	61
	Referências Bibliográficas	62
	Apêndice A Propriedades Estruturais	68
A.1	Função de Distribuição Radial	68
A.2	Fator de Estrutura	70
	Apêndice B Propriedades Dinâmicas	72
B.1	Deslocamento Quadrático Médio	72
B.2	Viscosidade	74
	Apêndice C Propriedades Reológicas	77

Lista de Figuras

1.1	Figuras esquemáticas de géis : à esquerda a estrutura típica de um gel forte (WEITZ e OLIVERIA, 1984), à direita de um gel fraco (HSIAO <i>et al.</i> , 2012)	2
2.1	Representação dos estados: (a) sólido e (b) fluido	4
2.2	Potencial 12-6 de LJ. ϵ e σ são os parâmetros de energia e tamanho respectivamente.	12
3.1	Diagrama de fases de um fluido de Lennard-Jones (NICOLAS <i>et al.</i> , 1979), $T^* = \frac{kT}{\epsilon}$, $\rho^* = \rho\sigma^3$. Ponto crítico $T_c^* = 1.326$, $\rho_c^* = 1.360$, $P_c^* = 0.140$ segundo (CAILLOL <i>et al.</i> , 1998). Ponto triplo $T_t^* = 0.694$, $\rho_t^*(sólido) = 0.840$, $\rho_t^*(líquido) = 0.960$ segundo (MASTNY e DE PABLO, 2007) e $P_t^* = 0.0086$ segundo (BIZJAK <i>et al.</i> , 2009)	18
3.2	Esquema de cascas concêntricas para contagem de partículas	20
3.3	Função de Distribuição Radial extraída de (TUCKERMAN, 2010) à esquerda e o calculado à direita para um fluido de Lennard-Jones com $\sigma = 3.405\text{Å}$ e $\epsilon/k = 119.8K$	21
3.4	Função de Distribuição Radial para o fluido de LJ em estado de líquido subresfriado (quase sólido ou gel), $T^* = 1.0$ $\rho^* = 1.2$	21
3.5	Função de Distribuição Radial para o fluido de LJ em estado líquido, $T^* = 1.0$ $\rho^* = 0.8$	22
3.6	Função de Distribuição Radial para o fluido de LJ em estado de líquido-vapor instável, $T^* = 1.0$ $\rho^* = 0.4$	22
3.7	Função de Distribuição Radial para o fluido de LJ em estado gasoso, $T^* = 1.3$ $\rho^* = 0.1$	23
3.8	Estruturas típicas de um fluido de Lennard-Jones: (a) líquido subresfriado (quase sólido ou gel) , (b) líquido , (c) líquido-vapor instável e (d) gás	24
3.9	Fator de estrutura para um fluido de LJ na na condição de líquido subresfriado (quase sólido ou gel), $T^* = 1.0$ $\rho^* = 1.2$	25

3.10	Fator de estrutura para um fluido de LJ na na condição de líquido, $T^* = 1.0$ $\rho^* = 0.8$	26
3.11	Fator de estrutura para um fluido de LJ na na condição de líquido-vapor instável, $T^* = 1.0$ $\rho^* = 0.4$	26
3.12	Fator de estrutura para um fluido de LJ na na condição de gás, $T^* = 1.3$ $\rho^* = 0.1$	27
3.13	Fator de estrutura extraído de (TUCKERMAN, 2010) à esquerda e o calculado à direita para um fluido de Lennard-Jones com $\sigma = 3.405\text{\AA}$ e $\epsilon/k = 119.8K$	27
3.14	Movimentos aleatórios típicos e suas respectivas curvas de MSD. Da esquerda pra direita: Movimento aleatório isotrópico, confinado e parcialmente confinado. Imagem obtida e adaptada de (SCHWEIZER, 2007)	29
3.15	Curva de MSD para um fluido de Lennard-Jones a $T^* = 4.0$ e $\rho^* = 1.0$.	30
3.16	Comparação dos dados de coeficiente de difusão calculados e extraídos da literatura (ROWLEY e PAINTER, 1997). Os pontos estão em diferentes temperaturas, conforme indicados na Tabela 3.1.	31
3.17	Comparação dos dados de viscosidade de cisalhamento calculados e extraídos da literatura (ROWLEY e PAINTER, 1997). Os pontos são compatíveis com os mostrados na Tabela 3.2	34
3.18	Curvas de tensão e deformação para ensaio oscilatório. O ângulo de fase δ está relacionado com o tempo de observação dado por $\delta = \omega(t_2 - t_1)$	37
3.19	Deformação no tempo para um fluido de Lennard-Jones a $T^* = 0.8$ e $\rho^* = 0.7$, submetido a uma deformação oscilatória com $\gamma_0 = 0.169$ e $\omega = 0.767$	38
3.20	1 período de tensão resposta, deformação com $\gamma_0 = 0.169$, $\omega = 0.767$. Para o fluido de Lennard-Jones a $T^* = 0.8$ e $\rho^* = 0.7$	39
3.21	Média sobre 100 períodos de tensão resposta, deformação com $\gamma_0 = 0.169$, $\omega = 0.767$. Para o fluido de Lennard-Jones a $T^* = 0.8$ e $\rho^* = 0.7$.	39
3.22	Média sobre 500 períodos de tensão resposta, deformação com $\gamma_0 = 0.169$, $\omega = 0.767$. Para o fluido de Lennard-Jones a $T^* = 0.8$ e $\rho^* = 0.7$.	40
3.23	Média sobre 1000 períodos de tensão resposta, deformação com $\gamma_0 = 0.169$, $\omega = 0.767$. Para o fluido de Lennard-Jones a $T^* = 0.8$ e $\rho^* = 0.7$.	40
3.24	Tensão resposta e ajustada, deformação com $\gamma_0 = 0.169$, $\omega_0 = 0.767$. Para o fluido de Lennard-Jones a $T^* = 0.8$ e $\rho^* = 0.7$	41
3.25	Tensão e deformação em função do tempo para um fluido de Lennard-Jones a $T^* = 0.8$ e $\rho^* = 0.7$, submetido a uma deformação oscilatória com $\gamma_0 = 0.169$ e $\omega = 0.767$	41

3.26	Tensão e deformação no tempo para líquido subresfriado de Lennard-Jones a $T^* = 1.0$ e $\rho^* = 1.2$, submetido a uma deformação oscilatória com $\gamma_0 = 0.0845$ e $\omega = 0.767$. A tensão foi multiplicada por 0.1 para que estivesse na escala da deformação.	42
4.1	Simulação browniana de suspensão de LJ, $T^* = 0.5$, $\phi = 0.05$, $\hat{t} = 0$.	44
4.2	Simulação browniana de suspensão de LJ, $T^* = 0.5$, $\phi = 0.05$, $\hat{t} = 40$. Formação de agregados.	44
4.3	Simulação browniana de suspensão de LJ, $T^* = 0.5$, $\phi = 0.05$, $\hat{t} = 80$. Formação de agregados.	45
4.4	Função de Distribuição Radial $g(r)$, $T^* = 0.3$, $\phi = 0.16$, $\hat{t} = 80$	45
4.5	Função de Distribuição Radial $g(r)$, $T^* = 0.5$, $\phi = 0.16$, $\hat{t} = 80$	46
4.6	Função de Distribuição Radial $g(r)$, $T^* = 0.3$, $\phi = 0.05$, $\hat{t} = 80$	46
4.7	Função de Distribuição Radial $g(r)$, $T^* = 0.5$, $\phi = 0.05$, $\hat{t} = 80$	47
4.8	Fator de Estrutura, $T^* = 0.3$, $\phi = 0.16$, $\hat{t} = 80$	47
4.9	Fator de Estrutura, $T^* = 0.5$, $\phi = 0.16$, $\hat{t} = 80$	48
4.10	Fator de Estrutura, $T^* = 0.3$, $\phi = 0.05$, $\hat{t} = 80$	48
4.11	Fator de Estrutura, $T^* = 0.5$, $\phi = 0.05$, $\hat{t} = 80$	49
4.12	Processo de gelificação mostrado por meio do crescimento do pico do fator de estrutura $T^* = 0.3$, $\phi = 0.05$. Para $\hat{t} = 80$, $q^{max} = 0.63$. Para $\hat{t} = 26$, $q^{max} = 0.81$. Para $\hat{t} = 10$, $q^{max} = 1.00$	50
4.13	Processo de gelificação mostrado por meio do crescimento do pico do fator de estrutura $T^* = 0.5$, $\phi = 0.05$. Para $\hat{t} = 80$, $q^{max} = 0.63$. Para $\hat{t} = 26$, $q^{max} = 0.75$. Para $\hat{t} = 10$, $q^{max} = 1.12$	50
4.14	Dependência temporal do coeficiente de difusão, $D(t^*)$, para $T^* = 0.5, 0.3$ e fração volumétrica, $\phi = 0.05$	51
4.15	Dependência temporal do coeficiente de difusão, $D(t^*)$, para $T^* = 0.5, 0.3$ e fração volumétrica, $\phi = 0.16$	52
4.16	Função de autocorrelação da tensão C_s em função do tempo browniano \hat{t} , para as diferentes temperaturas $T^* = 0.5, 0.3$ e fração volumétrica, $\phi = 0.16$ no tempo $\hat{t} = 80a/D_0$	53
4.17	Função de autocorrelação da tensão C_s em função do tempo browniano \hat{t} , para as diferentes temperaturas $T^* = 0.5, 0.3$ e fração volumétrica, $\phi = 0.05$ no tempo $\hat{t} = 80a/D_0$	53
4.18	Esquema de deformação na caixa de simulação	56
4.19	$G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ para $T^* = 0.3$, $\phi = 0.05$ e $\gamma_0^* = \frac{\gamma_0}{a} = 0.01$	57
4.20	$G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ para $T^* = 0.3$, $\phi = 0.16$ e $\gamma_0^* = \frac{\gamma_0}{a} = 0.01$	57
4.21	$G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ para $T^* = 0.5$, $\phi = 0.05$ e $\gamma_0^* = \frac{\gamma_0}{a} = 0.01$	58
4.22	$G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ para $T^* = 0.5$, $\phi = 0.16$ e $\gamma_0^* = \frac{\gamma_0}{a} = 0.01$	58

Lista de Tabelas

3.1	Comparação dos coeficiente de difusão D calculados e extraídos da literatura (ROWLEY e PAINTER, 1997).	30
3.2	Comparação dos dados de viscosidade de cisalhamento calculados e extraídos da literatura (ROWLEY e PAINTER, 1997).	34
3.3	Módulos de relaxação $G(t)$ para modelos viscoelásticos lineares simples. δ é a função delta de Dirac.	36
3.4	Comparação de parâmetros reológicos entre líquido e líquido subresfriado de Lennard-Jones.	42
4.1	G_∞ e η_s em $\hat{t} = 10$	54
4.2	G_∞ e η_s em $\hat{t} = 40$	54
4.3	G_∞ e η_s em $\hat{t} = 80$	55
4.4	Valores de G' para $\hat{t} = 10$	55
4.5	Valores de G' para $\hat{t} = 40$	56
4.6	Valores de G' para $\hat{t} = 80$	56

(envelhecimento)

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação

Géis viscoelásticos têm surgido nos últimos anos como um material bastante promissor, com aplicações em diversas áreas. Na medicina têm sido usado na reconstituição de tecidos e no encapsulamento de fármacos devido a sua possível biocompatibilidade, versatilidade a diferentes meios terapêuticos e por ser um meio minimamente invasivo (LANGER e TIRRELL, 2004). Géis coloidais fazem parte de uma importante classe de materiais que podem ser manipulados como líquidos, mas atuam, em certas condições, como sólidos (DEVOLDER e KONG, 2010).

Na extração e processamento de petróleo há uma elevada preocupação com as frações mais pesadas do óleo chamadas parafinas e asfaltenos. No Brasil, os investimentos têm aumentado no sentido de desenvolver novas tecnologias para mitigar a precipitação de sólidos e, assim, garantir a produção e processamento de petróleo (LEITE *et al.*, 2006). Asfaltenos e parafinas são conhecidos por causar problemas relacionados a deposição ((ROGEL *et al.*, 2001),(CARAUTA *et al.*, 2005)).

No estágio inicial do processo de precipitação, esses sólidos formam uma estrutura gelificada que vai "envelhecendo" e, com o tempo, passa a sólido e entope tubulações e unidades de processamento. Embora existam muitos estudos termodinâmicos sobre precipitação de asfaltenos e parafinas, ainda são poucos os trabalhos envolvendo a parte cinética, principalmente no que diz respeito ao mecanismo de envelhecimento de géis de parafinas e asfaltenos.

Microscopicamente, géis coloidais são formados por partículas sólidas interconectadas imersas em um solvente formando uma rede. As conexões desta rede podem ser permanentes ou reversíveis, dependendo da natureza e da força das interações interpartículas (ZIA *et al.*, 2014). Se a razão entre a profundidade do poço potencial de interação interpartículas e o produto da temperatura pela constante de Boltzmann, V/kT , for $\gg 1$ o gel é dito forte (gel fractal) (WEITZ e OLIVERIA, 1984)

e suas propriedades mecânicas podem ser descritas por teorias, tais como, como escalonamento fractal (KRALL e WEITZ, 1998) ou teoria poroelástica (BUSCALL e WHITE, 1987). Quando as interações interpartículas são da ordem de kT estas interações se formam e se rompem, dinamicamente, em diferentes regiões do sistema (LU *et al.*, 2008) e esse gel é dito fraco. A Figura 1.1 mostra estruturas típicas de géis fortes e fracos.

Neste trabalho serão simuladas partículas esféricas não carregadas, imersas em um solvente, de tamanho pequeno e com interações interpartículas características de géis fracos. Pretende-se estudar os estágios iniciais do processo de "envelhecimento" de géis.

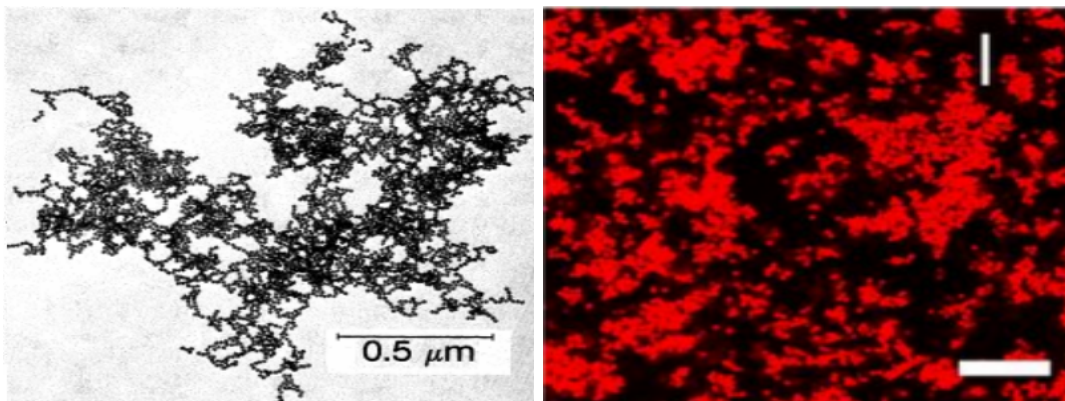


Figura 1.1: Figuras esquemáticas de géis : à esquerda a estrutura típica de um gel forte (WEITZ e OLIVERIA, 1984), à direita de um gel fraco (HSIAO *et al.*, 2012)

1.2 Objetivo

O objetivo deste trabalho é a caracterização estrutural, dinâmica e reológica (via simulação molecular) de géis fracos devido a possibilidade de relacionar os resultados com o processo de formação de parafinas. Dentre os principais objetivos podemos citar:

1. Implementação dos algoritmos dos cálculos de propriedades estruturais (Função de Distribuição Radial e Fator de Estrutura) , dinâmicas (Coeficiente de difusão e Viscosidade de Cisalhamento) e reológicas (Módulo de Armazenamento e Perda);
2. Validação destes códigos para o fluido de Lennard-Jones utilizando dinâmica molecular;
3. Aplicação destes métodos de análise para fluidos com partículas em agregação em diferentes condições de temperatura, frações volumétricas e tempo de envelhecimento;

1.3 Organização da Dissertação

Este documento é composto de cinco capítulos seguidos dos apêndices. Os objetivos e a motivação são apresentados no Capítulo 1.

No Capítulo 2 é apresentada a revisão de literatura sobre os aspectos básicos da simulação molecular aplicada a suspensões coloidais. Serão apresentadas também aplicações em Dinâmica Browniana.

O Capítulo 3 será dedicado a apresentação das propriedades de interesse, os métodos implementados de cálculo e suas análises. Resultados de simulações usando fluidos de Lennard-Jones serão usados para validação dos algoritmos implementados neste trabalho.

No Capítulo 4 serão apresentados os resultados dos métodos de análise desenvolvidos no Capítulo 3 para géis coloidais, em diferentes condições de temperatura e frações de partículas.

As conclusões e as sugestões para trabalhos futuros estarão no Capítulo 5.

Nos apêndices, alguns algoritmos são apresentados em detalhes.

Capítulo 2

Revisão de Literatura

A matéria em seus estados mais simples pode ser encontrada basicamente de duas formas: sólida ou fluida KUNDU e COHEN (2008). O estado sólido é marcado por uma estrutura rígida, forma fixa e por resistir aos esforços mecânicos que causam deformação. O estado fluido apresenta estrutura que permite fluidez, não possui forma definida e sofre deformação contínua quando sujeita a cisalhamento (RICE e GRAY, 1965). Estas diferenças são importantes ao tratar estes sistemas tanto de maneira macroscópica quanto microscópica. Estados mais complexos podem existir, tanto estáveis termodinamicamente como metaestáveis. Exemplos são: sólido amorfo, estado vítreo, géis e etc. A transição de uma forma fluida (ou sólida cristalina) para o estado vítreo (ou gel) tem características bem diferentes de transições de primeira ordem (fusão, vaporização e etc). Os géis (ou os vidros) têm características bem diferentes das fases sólida cristalina e fluida.

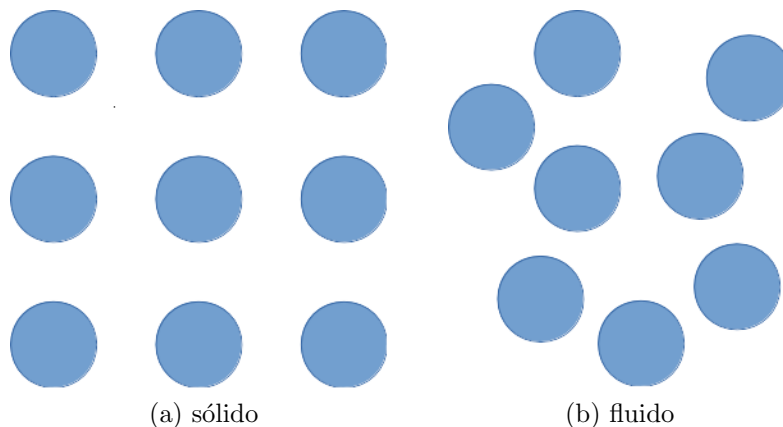


Figura 2.1: Representação dos estados: (a) sólido e (b) fluido

2.1 Abordagem Microscópica

A abordagem microscópica de fluidos é objeto de estudo da mecânica estatística. A abordagem microscópica se faz necessária geralmente nos seguintes casos: quando a hipótese do contínuo falha (o livre caminho médio de colisão entre as moléculas torna-se da mesma ordem de grandeza da menor dimensão característica do problema estudado) ou quando se quer relacionar as propriedades macroscópicas às propriedades individuais das partículas do sistema (BIRD, 1994), (MCQUARRIE, 2000). Alguns aspectos básicos de mecânica estatística clássica serão apresentados para sistemas monoatômicos a seguir.

Do ponto de vista microscópico, todas as propriedades mecânicas do sistema flutuam no tempo, e as propriedades macroscópicas são médias temporais das propriedades microscópicas do sistema. Pode-se analisar, por exemplo, as flutuações de massa específica. Definindo-se um elemento de volume V_1 que contém $N_1(t)$ partículas de massa m em um instante t , a massa específica $\rho_1(t)$ deste elemento de volume, neste instante, é:

$$\rho_1(t) = \frac{N_1(t)m}{V_1} \quad (2.1)$$

Como há um movimento desordenado das partículas que compõe o fluido, $N_1(t)$ não é um valor constante ao longo do tempo, logo $\rho_1(t)$ tampouco o será. Porém é possível definir uma média temporal para $\rho_1(t)$:

$$\bar{\rho}_1 = \langle \rho_1(t) \rangle = \frac{m}{t_{obs} V_1} \int_0^{t_{obs}} N_1(t) dt \quad (2.2)$$

Sendo t_{obs} o tempo de observação

Se o elemento V_1 representar todo o volume de fluido a massa específica macroscópica será:

$$\rho = \bar{\rho}_1 \quad (2.3)$$

Portanto, pode-se definir flutuações microscópicas de massa específica no elemento de volume especificado, calculadas por:

$$\delta\rho_1(t) = \rho_1(t) - \bar{\rho}_1 \quad (2.4)$$

Se os valores de massa específica são altos, significa que há um número considerável de partículas em determinado volume de controle, estas partículas têm um espaço limitado para movimentar-se, o que caracteriza uma fase densa que pode ser um gel. No caso contrário teríamos o estado gasoso.

Para um sistema simples, composto de moléculas monoatômicas onde não há movimentos rotacionais nem vibracionais, a energia total E do sistema é definida

como a soma da energia cinética total E_C e da energia de interação interpartícula total E_I

$$E = E_C + E_I \quad (2.5)$$

Esta energia cinética total é dependente do tempo e esta relação é dada da seguinte forma:

$$E_C(t) = \sum_{A=1}^N \frac{1}{2} m |\mathbf{v}_A(t)|^2 \quad (2.6)$$

Sendo $v_A(t)$ a velocidade de uma partícula A em um determinado instante de tempo.

A partir da energia cinética e usando o teorema da equipartição da energia, calcula-se a temperatura instantânea do sistema, dada por:

$$\tau_i(t) = \frac{2 E_C(t)}{3 N k} \quad (2.7)$$

A temperatura termodinâmica T será a média temporal destas temperaturas instantâneas $T = \bar{\tau}$

A pressão P está relacionada com as interações e variações do momento linear das moléculas durante as colisões interpartículas. Ela é formada de duas contribuições: uma contribuição cinética (de gás ideal) e outra devido às interações interpartículas (virial).

$$P = \frac{NkT}{V} + \frac{1}{3Vt_{obs}} \int_0^{t_{obs}} \sum_{A=1}^N \mathbf{r}_A(t) \cdot \mathbf{F}_A(t) dt \quad (2.8)$$

Sendo que $\mathbf{r}_A(t)$ representa a posição da partícula A e $\mathbf{F}_A(t)$ representa a força total que atua na partícula A devido às interações interpartículas.

2.2 Estados Microscópicos e Conjuntos Estatísticos (Ensembles)

O estado microscópico de um sistema é definido por um conjunto de coordenadas de posição e velocidade de todas as N partículas do sistema. Assim o conjunto $(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_N)$ representa um possível estado microscópico do sistema. O conjunto de estados de um sistema constitui um conjunto estatístico (Ensemble). A seguir três Ensembles comuns serão apresentados:

2.2.1 Ensemble Microcanônico (NVE)

Este conjunto estatístico com E , V , N especificados, chamado de ensemble microcanônico, representa um sistema isolado. A partir deste ensemble, define-se uma função de partição microcanônica Ω (degenerescência), que representa o número de estados microscópicos possíveis do sistema. A hipótese do "igual a priori" de Gibbs afirma que todos os estados microscópicos deste ensemble são igualmente prováveis.

A equação de Boltzmann mostra que a entropia S do sistema está relacionada com esta função de partição microcanônica:

$$S = k \ln \Omega(E, V, N) \quad (2.9)$$

A partir da função de partição, é possível obter outras propriedades termodinâmicas:

$$\frac{1}{T} = k \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{V, N} \quad (2.10)$$

$$\frac{P}{T} = k \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \right)_{E, N} \quad (2.11)$$

$$\frac{\mu}{T} = -k \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N} \right)_{E, V} \quad (2.12)$$

Sendo T , P , μ a temperatura, a pressão e o potencial químico, respectivamente.

2.2.2 Ensemble Canônico (NVT)

Este conjunto é caracterizado por número de partículas N , volume V e temperatura T especificados. A partir deste ensemble, define-se uma função de partição canônica Q , que indica o número de estados microscópicos do sistema. Esta função de partição canônica é dada por:

$$Q(T, V, N) = \sum_E \Omega(E, V, N) \exp \left(-\frac{E(V, N)}{kT} \right) \quad (2.13)$$

$$A(T, V, N) = -kT \ln Q(T, V, N) \quad (2.14)$$

Sendo a soma, na Equação 2.13, sobre todas as energias mecânicas do sistema. A partir da função de partição, pode-se obter as propriedades termodinâmicas macroscópicas do sistema. Para o ensemble canônico elas são:

$$U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V} \quad (2.15)$$

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (2.16)$$

$$S = k \ln Q + kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (2.17)$$

2.2.3 Ensemble Isotérmico-Isobárico (NPT)

Este conjunto é caracterizado por número de partículas N , pressão P e temperatura T especificados. A partir deste ensemble, define-se uma função de partição isotérmica-isobárica Δ , que indica o número de estados microscópicos do sistema. A função de partição Δ é dada por:

$$\Delta(P, T, N) = \sum_V \sum_E \Omega(E, V, N) \exp \left(-\frac{E(V, N)}{kT} \right) \exp \left(-\frac{PV}{kT} \right) \quad (2.18)$$

$$G(T, P, N) = -kT \ln \Delta(T, P, N) \quad (2.19)$$

Para este ensemble obtém-se diretamente as seguintes propriedades termodinâmicas:

$$V = -kT \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial P} \right)_{N,T} \quad (2.20)$$

$$H = kT^2 \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial T} \right)_{N,P} \quad (2.21)$$

$$S = k \ln \Delta + kT^2 \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial T} \right)_{N,P} \quad (2.22)$$

Nas simulações levadas a cabo neste trabalho os ensembles NVT e NVE foram utilizados.

2.3 Simulação Computacional

2.3.1 Dinâmica Molecular

A dinâmica molecular, método desenvolvido por Alder e Wainwright na década de 1950 (ALDER e WAINWRIGHT, 1957), e aprimorado por Rahman na década de 1960 (RAHMAN, 1964), consagrou-se em simulações de física estatística computacional. Desde então, o método tem sido usado na modelagem de sistemas físicos que vão desde fluidos simples como gases nobres diluídos (BRIANT e BURTON, 1975) até sistemas complexos como proteínas (MACKERELL *et al.*, 2004) e vírus (FREDDOLINO *et al.*, 2006).

Na simulação molecular, as partículas se movem de acordo com as equações clássicas de movimento de Newton (DICKINSON e MCCLEMENTS, 1995). Numa dinâmica molecular clássica, as N partículas do sistema são confinadas numa caixa de simulação com condições de contorno periódicas em cada direção para eliminar efeitos de superfície nas bordas da caixa. Este método é mais apropriado para simular sistemas em escalas de comprimento atômicas com interações modeladas por potenciais de interação simples (Esferas Rígidas, Lennard-Jones, Coulombica). Este método permite a obtenção de propriedades de equilíbrio promediadas no tempo. Pode-se calcular propriedades cinéticas como, por exemplo, coeficientes de difusão, condutividade térmica e outras. Na prática, a técnica da dinâmica molecular é eficaz na modelagem de sistemas relativamente simples e sistemas um pouco mais complexos onde a dinâmica de todas as partículas que interagem se dá aproximadamente na mesma escala de tempo. Nestas condições, a dinâmica molecular é eficiente, entretanto, para sistemas coloidais onde há agregação nos quais a escala de tempo do movimento das partículas de soluto é muito diferente da escala de comprimento do movimento do solvente outras alternativas (Dinâmica Browniana, Dinâmica de Partículas Dissipativas entre outras) se mostraram mais eficientes.

A essência da dinâmica molecular é calcular as trajetórias de um conjunto de partículas a partir da intensidade e da direção da força total a que cada partícula é submetida. No começo da simulação, a cada partícula é designada uma velocidade que respeita a distribuição de Maxwell-Boltzmann de tal forma que o momento linear total do sistema é zero e a energia cinética total seja consistente com a temperatura desejada. Para partículas esféricas interagindo por meio de um potencial de interação de pares $U(r)$, em sistema conservativo,

$$F = -\frac{dU(r)}{dr} \quad (2.23)$$

Em que r é a distância entre os centros de massa das partículas. Levando em consideração as forças devido a todas as N partículas de um sistema, as trajetórias das partículas podem ser calculadas integrando-se as equações de Newton do movimento:

$$m\ddot{\mathbf{r}} = -\nabla U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.24)$$

Sendo \mathbf{r}_i a coordenada da i -ésima partícula ($i=1, \dots, N$).

Dentre os métodos de integração destas equações, o mais usado é o algoritmo de Verlet (VERLET, 1967) que será visto mais adiante.

A dinâmica molecular se apresenta de duas formas: A dinâmica molecular de equilíbrio (EMD - *equilibrium molecular dynamics*), e dinâmica molecular de não-equilíbrio (NEMD - *non-equilibrium molecular dynamics*). A EMD baseia seus

cálculos de propriedades a partir de flutuações do estado de equilíbrio e desta maneira as fórmulas de Green-Kubo (KUBO, 1966) podem ser usadas para o cálculo de propriedades de transporte. A NEMD (HOOVER, 1983) baseia-se na aplicação de uma perturbação externa como uma deformação na caixa de simulação ou a imposição de um gradiente de temperatura, por exemplo. Neste caso, as propriedades são calculadas a partir de leis físicas macroscópicas como a lei de Fourier ou a Lei de Newton da viscosidade. A vantagem da NEMD sobre a EMD é que ela permite calcular propriedades de leis lineares (Difusão de Fick, Lei de Fourier) e não-lineares (Reologia de fluidos não Newtonianos).

Algoritmo de Simulação

Em uma simulação de dinâmica molecular, as equações clássicas de Newton para o movimento são resolvidas por integração numérica para um conjunto de partículas que interagem entre si numa caixa de simulação (ALLEN e TILDESLEY, 1989). As equações do movimento são:

$$\mathbf{v}_i(t) = \dot{\mathbf{r}}_i(t) \quad (2.25)$$

$$\mathbf{a}_i(t) = \dot{\mathbf{v}}_i(t) \quad (2.26)$$

$$\mathbf{F}_i(t) = m_i \mathbf{a}_i(t) \quad (2.27)$$

Sendo $\mathbf{r}_i(t)$, $\mathbf{v}_i(t)$, $\mathbf{a}_i(t)$, $\mathbf{F}_i(t)$, respectivamente, os vetores posição, velocidade, aceleração e força resultante sobre cada partícula i , no instante t . Estas equações formam um conjunto de equações diferenciais de primeira ordem.

A força resultante que atua sobre cada partícula está relacionada com o potencial de interação entre uma determinada partícula e todas as demais. Considerando, por simplificação, apenas as interações entre pares de partículas a força resultante $\mathbf{F}_i(t)$ sobre uma partícula i devido a todas as demais j será, em cada passo de integração:

$$\mathbf{F}_i(t) = \sum_{i \neq j} \mathbf{f}_{ij}(t) = \sum_{i \neq j} -\nabla U_{ij}(t) \quad (2.28)$$

O fato de a força resultante sobre cada partícula depender das posições de todas as outras partículas do sistema faz com que as equações do movimento individuais estejam acopladas. Isto implica na necessidade de acúmulo de informações de posições e velocidades de todas as partículas no instante t para calcular as mesmas grandezas em $t + \Delta t$.

Potencial de interação

O potencial de interação ocupa papel central nas simulações de dinâmica molecular, já que, a partir dele, as propriedades do sistema podem ser calculadas. Desta forma, a escolha do modelo do potencial de interação está intimamente relacionada com a qualidade dos resultados obtidos nos cálculos computacionais. É desejável que os modelos de interação escolhidos sejam os mais simples possíveis, mas capazes de representar acuradamente dados termodinâmicos de fluidos puros a fim de se garantir que o número de parâmetros envolvidos seja pequeno, pois ao aumentar o número de parâmetros aumenta-se muito o custo computacional (VRABEC *et al.*, 2001).

Para que os dados termodinâmicos possam ser bem reproduzidos, é importante que o potencial escolhido represente bem as interações eletrônicas do sistema considerando, inclusive, a distribuição de cargas nas moléculas. Dentre os modelos conhecidos de potenciais para interação entre dois corpos, o mais simples para representar espécies moleculares apolares simétricas não ligadas é o potencial Lennard-Jones 12-6 (LJ 12-6 ou simplesmente LJ) (JONES, 1924). Este potencial, que considera apenas interações do tipo atração-repulsão, tem sua origem relacionada à tentativa de estabelecer uma equação de estado para um gás diluído considerando as interações moleculares. Para duas espécies i e j distantes r_{ij} entre si, expressão matemática é conhecida por:

$$U_{ij}(r) = 4\epsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^6\right] \quad (2.29)$$

O potencial LJ contém apenas dois parâmetros, σ e ϵ , sendo σ tem dimensão de comprimento e representa a distância finita para a qual o potencial é nulo tendo alguma relação com o diâmetro molecular, enquanto ϵ tem dimensão de energia e representa a profundidade do poço de potencial associado à interação. Originalmente, tais parâmetros foram obtidos pelo ajuste de dados referentes ao segundo coeficiente do virial para equações de estado propostas (HOLBORN e OTTO, 1924). A Figura 2.2 mostra graficamente o potencial de LJ.

Este potencial consegue representar com boa acurácia muitas características de fluidos reais simples, tais como a transição de fase líquido-vapor, o ponto triplo e o ponto crítico de uma substância, além do equilíbrio líquido-sólido. Além disso, é o modelo mais simples de potencial contínuo e com derivada contínua para a distância, o que permite determinar as forças de interação sem grandes dificuldades numéricas. O potencial LJ apresenta as características de um potencial real para moléculas apolares com simetria esférica: uma forte região repulsiva para distâncias pequenas, um valor mínimo numa zona intermediária e uma região atrativa com inclinação bastante suave para distâncias maiores. Por isso, o potencial LJ consegue

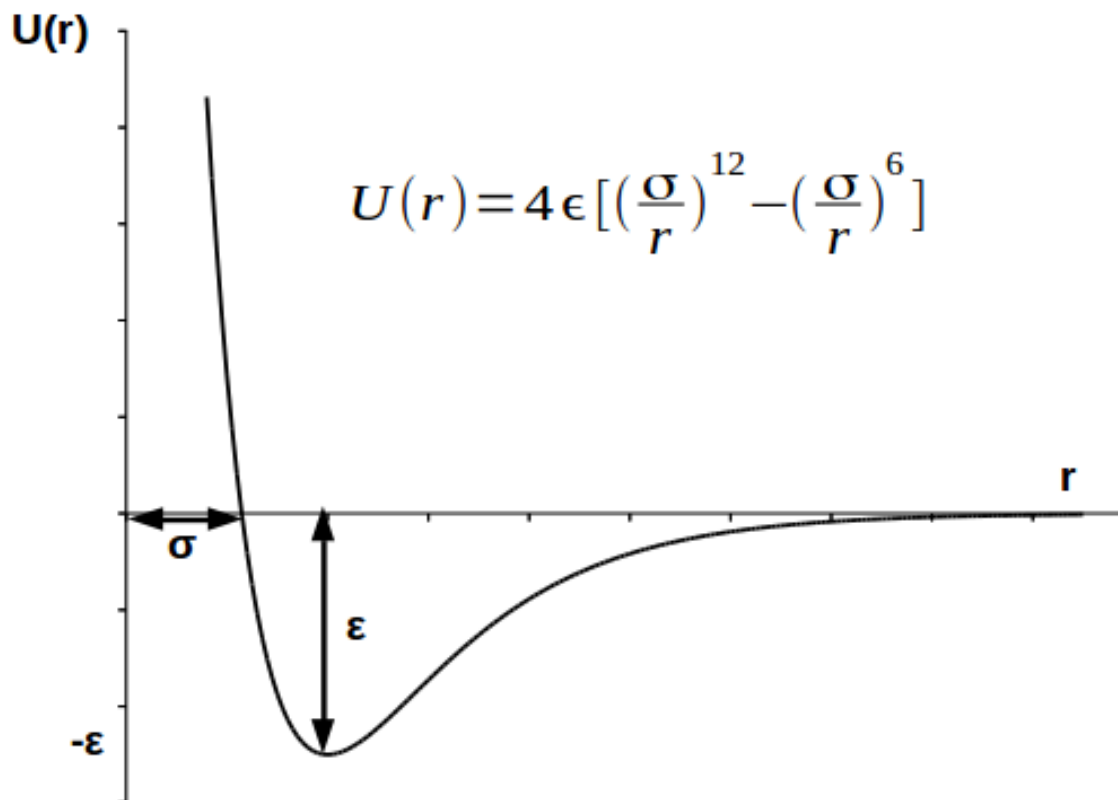


Figura 2.2: Potencial 12-6 de LJ. ϵ e σ são os parâmetros de energia e tamanho respectivamente.

representar bem os gases nobres, tanto em termos de propriedades de transporte como em termos de propriedades configuracionais.

Algoritmo de Integração: Velocity-Verlet

Há na literatura uma grande variedade de métodos consagrados para a integração das equações de movimento utilizadas em Dinâmica Molecular (RAPAPORT, 2004). Tendo em vista que os sistemas estudados neste trabalho não apresentam grande complexidade foi empregado aqui o método Velocity-Verlet, que é o método implementado no software de simulação utilizado neste trabalho.

O método Velocity-Verlet é uma variação do algoritmo tradicional desenvolvido por Loup Verlet (VERLET, 1967). É classificado como um método simplético por sua propriedade de conservar a energia total e a quantidade de movimento do sistema não acumular erros positiva ou negativamente. Sua formulação pode ser obtida por uma sequência simples de manipulações algébricas.

Como a trajetória clássica da partícula é contínua, a posição da partícula i , r_i , num instante de tempo $t + \delta t$, pode ser aproximada por uma expansão em série de Taylor truncada no termo de segunda ordem:

$$\mathbf{r}_i(t_0 + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t_0) + \Delta t \mathbf{v}_i(t_0) + \frac{1}{2} \Delta t^2 \mathbf{a}_i(t_0) + \mathcal{O}(\Delta t^3) \quad (2.30)$$

Em que t_0 um instante presente de referência qualquer, Δt , o passo de tempo e v_i e a_i , a velocidade e a aceleração da partícula i , respectivamente. Isto significa que a posição de uma partícula i no instante $t_0 + \Delta t$ pode ser obtida a partir de r_i , v_i e a_i obtidos no instante t_0 . Para obter a velocidade num instante futuro, é necessário usar um artifício matemático baseado em duas expansões em série de Taylor para a velocidade, de tal forma que o resultado final (TUCKERMAN, 2010) fica:

$$\mathbf{v}_i(t_0 + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t_0) + \frac{1}{2}\Delta t[\mathbf{a}_i(t_0) + \mathbf{a}_i(t_0 + \Delta t)] + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad (2.31)$$

As acelerações tanto em t_0 quanto em $t_0 + \Delta t$ são obtidas pela Segunda Lei de Newton, considerando-se as interações entre a partícula desejada e as partículas vizinhas por meio da expressão:

$$\mathbf{a}_i(t) = \frac{1}{m_i} \sum_{j \neq i} \mathbf{f}_{ij}(r_{ij}, t) \quad (2.32)$$

O cálculo das acelerações torna possível a atualização das posições e das velocidades. Nas simulações de dinâmica molecular, o cálculo das forças de interação entre pares de partículas é a etapa responsável pelo maior consumo de tempo. Como o cálculo das acelerações está diretamente relacionado ao cálculo destes potenciais, métodos do tipo preditor-corretor são evitados, uma vez que, por meio deles a aceleração de cada partícula teria de ser calculada mais de uma vez para cada passo de integração.

Raio de Corte e Lista de Vizinhos

Como a etapa de cálculo dos potenciais de interação entre pares não ligados é a etapa que mais consome recursos computacionais, uma das estratégias mais comuns para reduzir o custo computacional é a definição de um raio de corte, r_c , para o potencial. Acima deste raio, o potencial é truncado, passando a ser considerado nulo. É comum especificar o raio de corte em termos do parâmetro σ . Um valor típico em dinâmica molecular é $2,5 \sigma$. Desta forma, o potencial que efetivamente é empregado nas simulações é:

$$U(r_{ij}) = \begin{cases} 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^6\right] & r_{ij} \leq r_c \\ 0 & r_{ij} \geq r_c \end{cases} \quad (2.33)$$

Esta estratégia, assim como outras semelhantes, inclui um erro no cálculo da energia total de pares. É importante perceber que, considerando o grande número de partículas utilizadas na simulação, o valor deste erro pode afetar significativamente os resultados. Para raios de corte pequenos, da ordem de $2,5\sigma$, costuma-se empregar

correções de longo alcance para o potencial (ALLEN e TILDESLEY, 1989). Tais correções se baseiam no cálculo de um valor médio destas energias a partir do raio de corte até infinito e são somadas à energia total de pares calculado.

Outra estratégia usada para aumentar a eficiência computacional diz respeito à definição das partículas “vizinhas” com as quais o potencial de interação será calculado. Para manter a coerência com o que foi exposto até aqui, via de regra, em cada passo temporal dever-se-ia realizar um procedimento de busca das partículas vizinhas, cujas distâncias à partícula de referência seriam menores que o raio de corte. Essa busca realizada em cada passo permitiria estabelecer uma lista de partículas vizinhas. Considerando que procedimentos de busca ou verificação podem demandar relevante esforço computacional, seria conveniente evitá-los. Neste sentido, a lista de vizinhos pode não ser atualizada em cada passo temporal, fazendo com que as interações sejam calculadas apenas entre as partículas enumeradas em cada lista de vizinhos em intervalos de tempo definidos, múltiplos do passo de tempo.

Para cada passo de tempo, faz-se o cálculo das interações entre partículas vizinhas até uma distância r_c . São consideradas partículas vizinhas as que ficam compreendidas numa distância $r_c + r_s$, onde r_s é geralmente chamado largura da casca (“skin” distance).

Condições de Contorno Periódicas e Convenção de Imagem Mínima

É comum empregar condições de contorno periódicas nas simulações de dinâmica molecular. Estas condições de contorno implicam na repetição indefinida da caixa de simulação básica nas três direções espaciais a fim de formar um sistema artificialmente infinito permitindo, com isso, o cálculo de propriedades volumares (bulk) para um fluido (ALLEN e TILDESLEY, 1989) com menor contribuição de tamanho de caixa.

Nas réplicas da caixa de simulação básica, as partículas se movem identicamente às da caixa original de modo que, ao cruzar o limite da caixa, a partícula ingressa num sistema idêntico ao anterior. A entrada e a saída de partículas é tal que a densidade de partículas (N/V) na caixa permanece fixa. Convém perceber que a repetição das caixas de simulação impõe uma artificialidade que não é característica de sistemas fluidos. Para se reduzir tal artificialidade, duas abordagens são usadas. A primeira é estabelecer uma regra que limite as interações com as cópias do sistema original. A convenção de imagem mínima (*minimum-image convention*) estabelece que cada átomo do sistema só pode interagir com uma única réplica, a mais próxima, de cada outro átomo da caixa central. Tal restrição implica numa restrição do tamanho da caixa de simulação em função do raio de corte dada por:

$$L_{box} \geq 2r_c \tag{2.34}$$

A segunda é descobrir o tamanho mínimo da caixa de simulação para o qual a propriedade calculada seja invariante com o tamanho da caixa.

Minimização e Equilibração

No início da simulação é necessário estabelecer uma configuração inicial para as partículas que é o ponto de partida da simulação. Além das posições, as velocidades iniciais também precisam ser definidas. Isto é feito aleatoriamente definindo-se uma temperatura de referência. Ao final da geração dos valores aleatórios, os valores das velocidades são escalonados para que o sistema seja ajustado à temperatura especificada. Um problema que geralmente ocorre na configuração inicial usando geração aleatória de partículas é a sobreposição atômica. Esta sobreposição ou superproximidade entre alguns pares de átomos faz com que o valor da energia potencial do sistema no início da simulação seja muito alta, devido à alta energia de interação para curtas distâncias num sistema do tipo Lennard-Jones e que resulta em forte repulsão. Esta intensa repulsão faz com que algumas partículas da caixa de simulação sejam projetadas para uma distância além dos limites das condições de contorno periódica de modo que são eliminadas definitivamente. Se o ensemble utilizado na simulação prevê o número de partículas N constante, isto já invalidaria a simulação. Para contornar este problema, é comum que os problemas de dinâmica molecular realizem no início da simulação uma etapa de minimização. Nesta etapa, é minimizada a energia pelo rearranjo iterativo dos átomos. O procedimento pode ser finalizado obedecendo algum critério de parada baseado, por exemplo, nas diferenças de energias ou nos módulos das forças das interações.

2.3.2 Dinâmica Browniana

O movimento browniano é o movimento estocástico de partículas em suspensão. As moléculas do solvente se chocam com as partículas imersas, o que resulta em um movimento caótico e não direcionado. Para uma partícula browniana movendo-se em um fluido, há duas forças principais sobre as partículas: As colisões entre partículas e o solvente, e a fricção viscosa que se opõe ao movimento das partículas. A equação de Langevin descreve o movimento das partículas:

$$m\ddot{\mathbf{r}}_i = \sum_j \mathbf{F}_{ij}(\mathbf{r}_{ij}) + \mathbf{F}_i^B - \mathbf{F}_i^D \quad (2.35)$$

Sendo \mathbf{r}_i a coordenada da i -ésima partícula ($i=1,\dots,N$) e $\mathbf{F}_{ij}(\mathbf{r}_{ij})$ a força sobre a partícula i devido a partícula j separadas de uma distância \mathbf{r}_{ij} . As outras forças, \mathbf{F}_i^B e \mathbf{F}_i^D na equação são a força browniana estocástica que adiciona energia às partículas e a força dissipativa ou viscosa que remove energia das partículas. A aproximação

básica deste método é considerar que as partículas têm a inércia negligenciada. Portanto, como pela segunda lei de Newton $\mathbf{F}_i^{total} = m_i \mathbf{a}_i$, a força resultante em cada partícula é zero e a energia requerida para difusão (termo browniano e interpartícula) é completamente dissipada pela fricção hidrodinâmica (termo viscoso).

Na simulação de partículas esféricas, em que forças brownianas predominam sobre as forças hidrodinâmicas, o termo de dissipação viscosa é aproximado pelo termo de fricção de Stokes:

$$\mathbf{F}_i^D = 6\pi a \eta \mathbf{v}_i = \zeta \mathbf{v}_i \quad (2.36)$$

Em que \mathbf{v}_i é a velocidade da partícula i , ζ é o coeficiente de fricção e η é a viscosidade do meio e a o raio da partícula. A força \mathbf{F}_i^B é considerada como uma variável gaussiana randômica centrada com média zero e variância $2\zeta kT/\Delta t$, sendo Δt o passo de integração da simulação. Este acoplamento entre força browniana e viscosa vem do teorema da flutuação-dissipação (KUBO, 1966).

Quando estas forças hidrodinâmicas podem ser negligenciadas, o deslocamento $\Delta \mathbf{r}_i$ de uma partícula durante um passo de tempo Δt é dado por (ERMAK, 1975):

$$\Delta \mathbf{r}_i = \mathbf{S}_i(D_0, \Delta t) + \left(\frac{D_0}{kT}\right) \mathbf{F}_i^0, \quad D_0 = kT/6\pi\eta a \quad (2.37)$$

Sendo \mathbf{F}_i^0 a força que atua na partícula i no início do passo de tempo, $\mathbf{S}_i(D_0, \Delta t)$ é o deslocamento browniano, e D_0 é o coeficiente de difusão de Stokes-Einstein. Para que o equacionamento seja adequado, o valor de Δt deve ser muito maior que a escala de tempo do movimento do solvente, mas, ao mesmo tempo, pequeno o suficiente para que as forças de interação permaneçam constantes durante o passo de integração. Em simulações onde as partículas primariamente permanecem juntas em agregados rígidos de tamanho crescente, o coeficiente de difusão D_0 pode ser substituído por uma expressão que depende do tamanho do agregado, $D_0 n_a^{-1/d_f}$ em que n_a é o número de partículas no agregado e d_f a dimensão fractal característica do fractal.

(MARTIN *et al.*, 1995) utilizaram Dinâmica Browniana para simular formação de géis de partículas esféricas em concentrações moderadas. Utilizaram o potencial de Lennard-Jones 12:6 para modelar interação inter-partícula. Perceberam a formação de uma rede que se reestrutura e que leva a separação de fases, processo este dependente da massa dos primeiros agregados que se formam e de sua dimensão fractal. As características estruturais encontradas se assemelham a de agregados de proteínas.

Em (LODGE e HEYES, 1999) os autores realizaram Dinâmica Browniana de fluidos de Lennard-Jones. Investigaram a influencia do alcance do potencial de interação, temperatura e fração volumétrica do sistema nas propriedades estruturais,

dinâmica de agregação e propriedades reológicas do sistema.

Em (PUERTAS *et al.*, 2004) os autores utilizaram Dinâmica Browniana como técnica para estudar heterogeneidades dinâmicas no processo de gelificação de sistemas coloidais. Através de funções de correlação perceberam que o ambiente das partículas mais rápidas relaxam mais rápido que o das mais lentas e que em curtas escalas de tempo as ligações entre as partículas mais rápidas se mantêm devido a flexibilidade de sua estrutura.

(JOSHI, 2014) realizaram uma revisão do comportamento reológico de géis, discutiram observações experimentais em comparação com desenvolvimentos teóricos.

2.3.3 Software de Simulação - *LAMMPS*

O software de código aberto LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*) (PLIMPTON, 1995) foi utilizado neste trabalho para realizar os estudos de simulação molecular. É escrito em linguagem C++ e permitem desenvolver cálculos com processamento paralelo, pois empregam sistema MPI (Message Passing Interface). O LAMMPS suporta muitos tipos de potenciais interatômicos, podendo ser aplicado a átomos e a aglomerados de partículas, metais, polímeros, proteínas, DNA, sistemas mesoscópicos, sistemas granulares e combinações diversas entre eles. Embora o LAMMPS funcione de modo eficiente em apenas um processador, ele foi projetado especialmente para realizar cálculos utilizando-se a paralelização. O LAMMPS foi usado para realizar as simulações, porém as propriedades foram calculadas em pós-processamento em linguagem Fortran.

Em (BOLINTINEANU *et al.*, 2014) os autores, usando o LAMMPS, calcularam viscosidade, coeficiente de difusão e microestrutura de suspensões coloidais usando três diferentes métodos de simulação: DPD, MPCD (*Multiparticle Collision Dynamics*) e FLD (*Fluid Particle Dynamics*). Fizeram uma comparação dos métodos e concluíram que métodos nos quais o solvente seja explícito (DPD, MPCD) apresentam um pior desempenho no cálculo de propriedades físicas com relação aos métodos em que o solvente está implícito (por exemplo, FLD).

(SCHUNK *et al.*, 2012) compararam, utilizando o LAMMPS, *Stochastic Rotation Dynamics* - SRD, FLD e DPD entre si e em comparação a resultados experimentais. Calcularam quantidades de equilíbrio (Função de Distribuição Radial), propriedades dinâmicas de equilíbrio (coeficiente de difusão) e resposta dinâmica (tensão cisalhante). Viscosidades foram calculadas para todos os métodos. Os métodos SRD e FLD apresentaram erros dentro da faixa de erro experimental enquanto o método DPD não apresentou resultados satisfatórios.

Capítulo 3

Métodos de Análise Para Obtenção de Propriedades Físicas

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos numéricos implementados nesta dissertação para medir propriedades estruturais, como função de distribuição radial e fator de estrutura, propriedades dinâmicas, como coeficiente de difusão, e propriedades reológicas. Para testar a metodologia desenvolvida/implementada neste trabalho será utilizado o método da dinâmica molecular de partículas descritas pelo potencial de Lennard-Jones.

O diagrama de fases do fluido de Lennard-Jones é descrito na Figura 3.1, em que são apresentadas as regiões estáveis de gás, líquido e sólido.

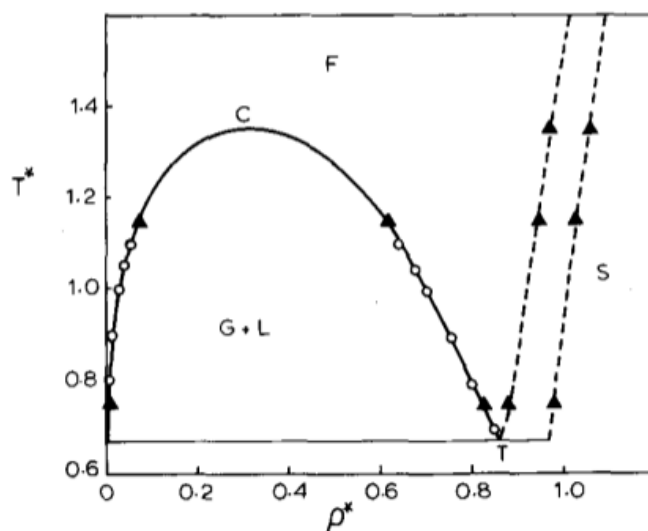


Figura 3.1: Diagrama de fases de um fluido de Lennard-Jones (NICOLAS *et al.*, 1979), $T^* = \frac{kT}{\epsilon}$, $\rho^* = \rho\sigma^3$. Ponto crítico $T_c^* = 1.326$, $\rho_c^* = 1.360$, $P_c^* = 0.140$ segundo (CAILLOL *et al.*, 1998). Ponto triplo $T_t^* = 0.694$, $\rho_t^*(\text{sólido}) = 0.840$, $\rho_t^*(\text{líquido}) = 0.960$ segundo (MASTNY e DE PABLO, 2007) e $P_t^* = 0.0086$ segundo (BIZJAK *et al.*, 2009)

Um sistema de unidades de uso frequente em simulação molecular são as unidades reduzidas de Lennard-Jones, para o qual temperatura, densidade, distância e tempo são:

$$T^* = \frac{kT}{\epsilon}, \quad \rho^* = \rho\sigma^3, \quad L^* = \frac{L}{\sigma}, \quad t^* = t \left(\frac{\epsilon}{m\sigma^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.1)$$

3.1 Propriedades Estruturais

3.1.1 Função de Distribuição Radial

É possível conhecer alguns aspectos das estruturas microscópicas médias dos materiais pelo uso de funções de correlação de pares. Estas funções permitem estabelecer conexões entre estruturas de fluido e com as propriedades termodinâmicas macroscópicas (MCQUARRIE, 2000). Uma das funções de correlação mais simples é a função de distribuição radial (RDF – *radial distribution function*), que descreve a distribuição média de átomos ao redor de um específico. A RDF indica a probabilidade de se encontrar um par de átomos, separados por uma distância r em relação à probabilidade de uma distribuição aleatória. Esta função é comumente representada por $g(r)$.

Em sistemas fluidos a T^* e ρ^* , os átomos e moléculas se movimentam aleatória e continuamente. A RDF é útil para descrever a estrutura média do fluido. Por meio dela é possível determinar o número de coordenação do fluido, que representa o número de partículas vizinhas mais próximas de uma partícula do fluido.

Para a determinação da $g(r)$ em relação a um átomo no sistema, estabelece-se ao redor dele uma série de cascas esféricas concêntricas, separadas por uma pequena distância fixa δr . Em intervalos de tempo descorrelacionados, são obtidas imagens estáticas do sistema e o número de átomos encontrados em cada casca esférica de raio médio r , $N(r)$, é contado. Ao final, o número médio de átomos $N(r)$ em cada casca é calculado. Divide-se $N(r)$ pelo volume da casca esférica V_c para se obter a densidade numérica radial $\rho(r)$,

$$V_c = \frac{4\pi}{3}(R^3 - r^3) \quad (3.2)$$

$$\rho(r) = \frac{N(r)}{V_c} \quad (3.3)$$

Para um sistema homogêneo e monocomponente a RDF será obtida pela normalização de $\rho(r)$ com densidade numérica média de átomos (bulk number density), ρ , do sistema (HIRSCHFELDER *et al.*, 1954).

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho} \quad (3.4)$$

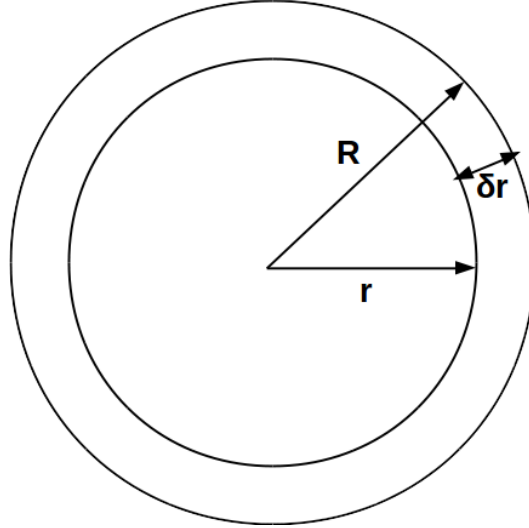


Figura 3.2: Esquema de cascas concêntricas para contagem de partículas

Para o caso em que $g(r) = 1$, existe uma completa aleatoriedade das partículas. A função $g(r)$ indica como as posições das partículas estão correlacionadas, ou seja, como a posição de uma partícula influencia a posição das demais. Naturalmente, conforme r aumenta, as posições das partículas se tornam descorrelacionadas, ou seja $\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1$.

A função de correlação líquida $h(r) = g(r) - 1$ apresenta uma queda exponencial:

$$h(r) = g(r) - 1 \approx \frac{1}{r} \exp -\frac{r}{\xi} \quad (3.5)$$

Onde a constante de decaimento ξ está relacionada ao alcance das correlações (ou das interações) entre as partículas e ξ é chamada de comprimento de correlação. Uma das características das funções de distribuição radial é que elas podem ser usadas para calcular propriedades termodinâmicas macroscópicas, caso seja adotada a hipótese de aditividade dos potenciais de pares. As propriedades termodinâmicas configuracionais são correlacionadas com a função de distribuição radial como, por exemplo, a energia e a pressão do sistema.

$$E = \frac{3}{2}NkT + \frac{1}{2}N\rho \int_0^\infty U(r)g(r)4\pi r^2 dr \quad (3.6)$$

$$P = \frac{NkT}{V} - \frac{N\rho}{6VkT} \int_0^\infty r \frac{dU(r)}{dr} g(r)4\pi r^2 dr \quad (3.7)$$

A partir das propriedades termodinâmicas das fases ou usando simulação molecular diretamente, determina-se o diagrama de fases substanciais.

A Figura 3.3 mostra a comparação entre as funções de distribuição radial de um fluido de Lennard-Jones extraído da literatura e do calculado neste trabalho.

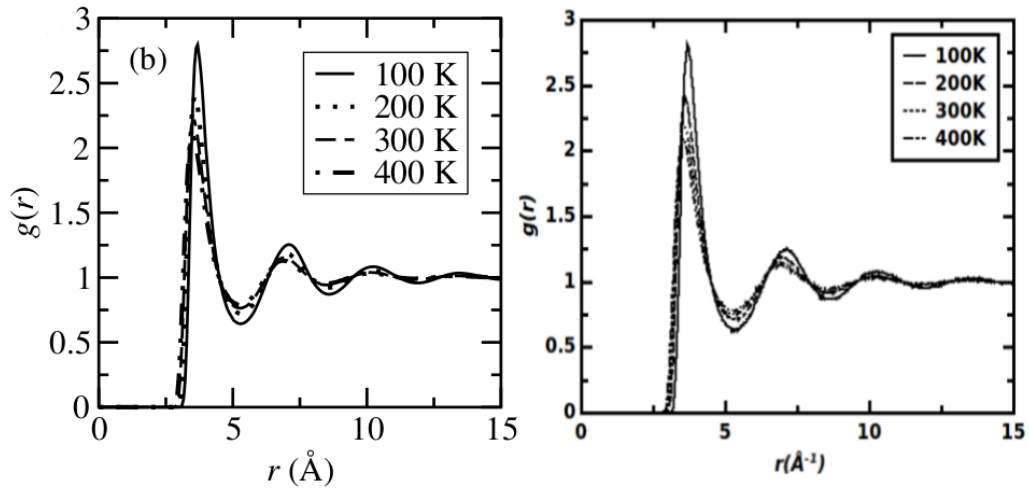


Figura 3.3: Função de Distribuição Radial extraída de (TUCKERMAN, 2010) à esquerda e o calculado à direita para um fluido de Lennard-Jones com $\sigma = 3.405\text{\AA}$ e $\epsilon/k = 119.8K$.

As Figuras 3.4 - 3.7, logo abaixo, apresentam o comportamento da função $g(r)$ para os estados de líquido subresfriado (quase sólido ou gel), líquido, líquido-vapor (instável) e gasoso, de acordo com o diagrama de fases da Figura 3.1.

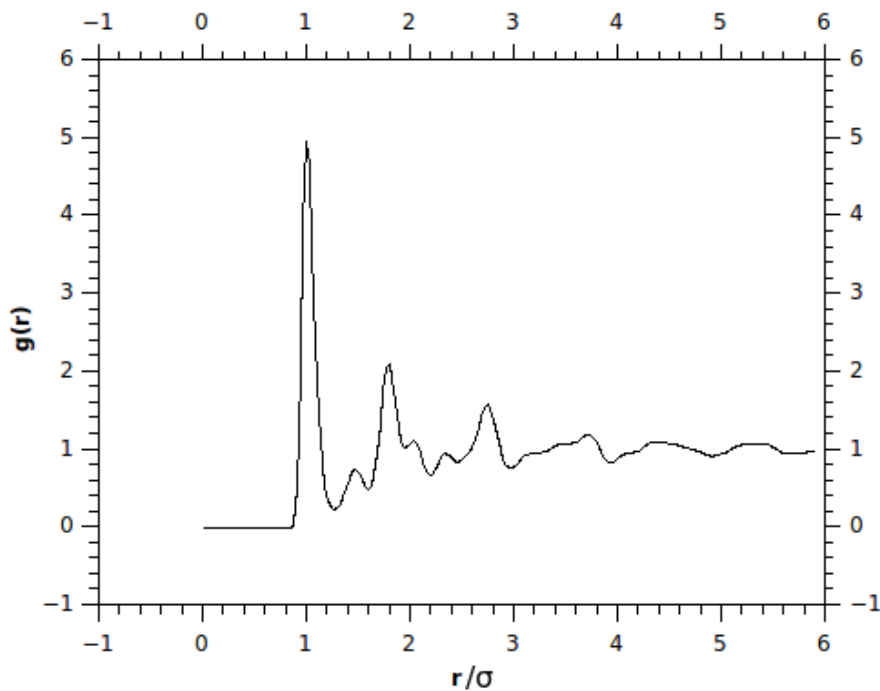


Figura 3.4: Função de Distribuição Radial para o fluido de LJ em estado de líquido subresfriado (quase sólido ou gel), $T^* = 1.0$ $\rho^* = 1.2$

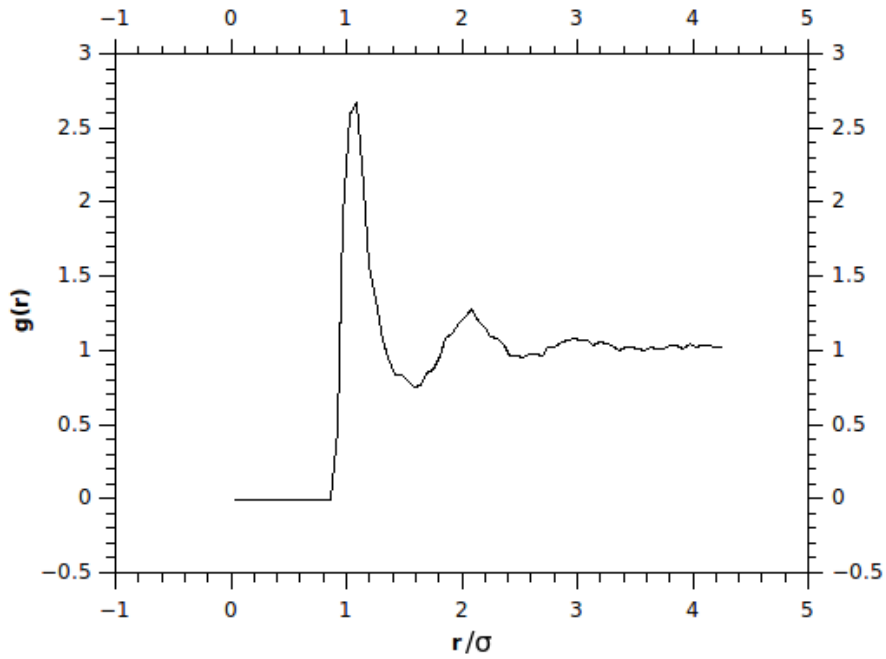


Figura 3.5: Função de Distribuição Radial para o fluido de LJ em estado líquido, $T^* = 1.0$ $\rho^* = 0.8$

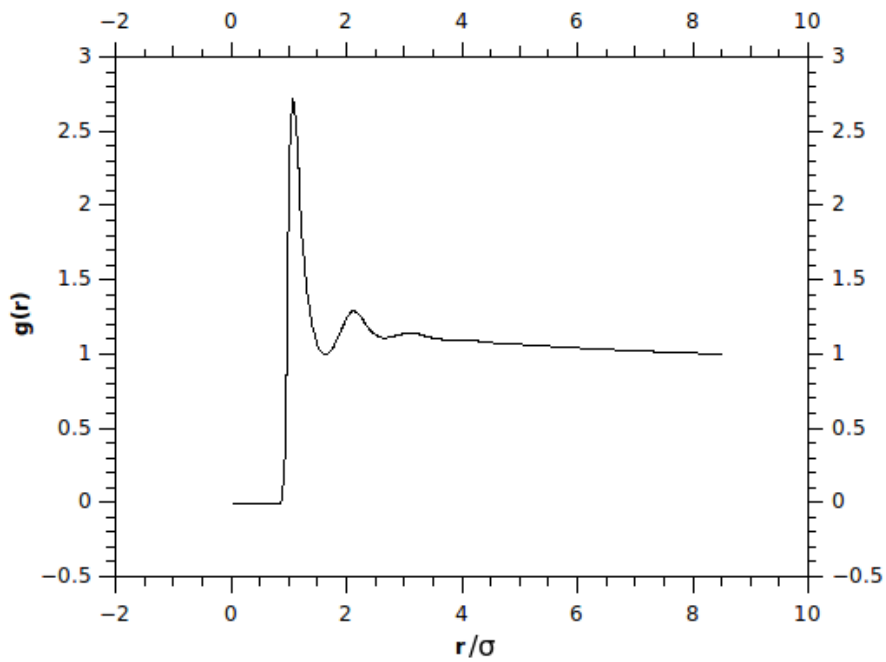


Figura 3.6: Função de Distribuição Radial para o fluido de LJ em estado de líquido-vapor instável, $T^* = 1.0$ $\rho^* = 0.4$

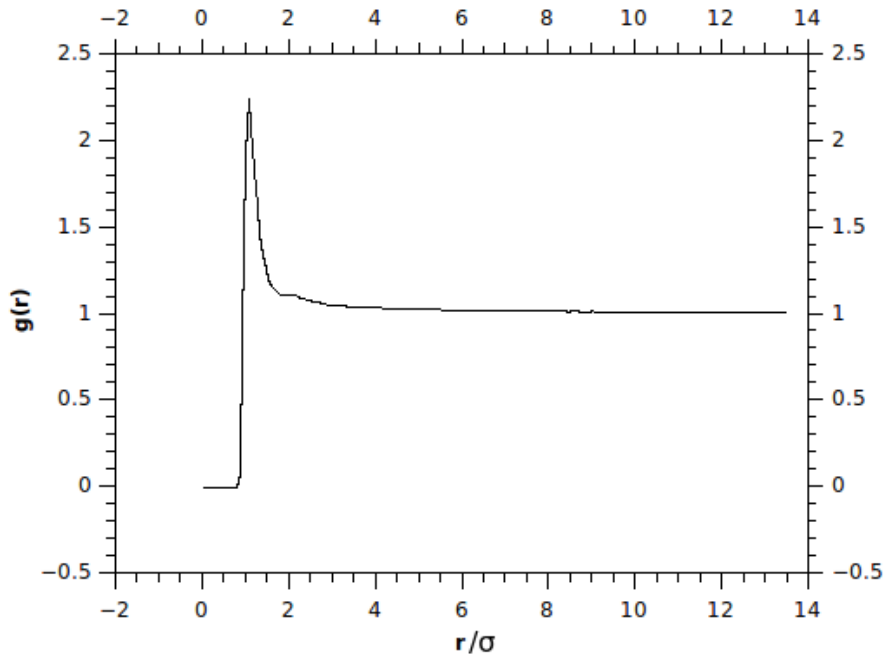
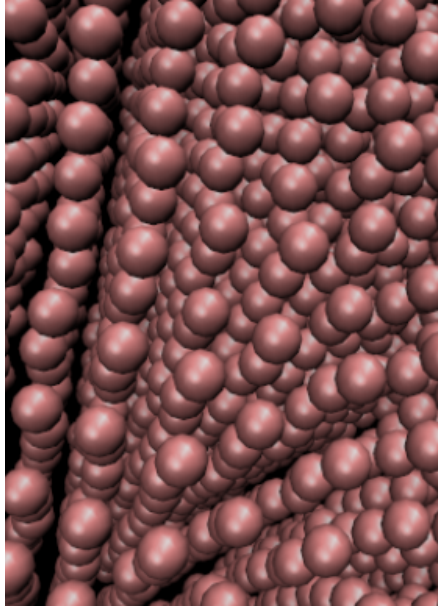


Figura 3.7: Função de Distribuição Radial para o fluido de LJ em estado gasoso, $T^* = 1.3$ $\rho^* = 0.1$

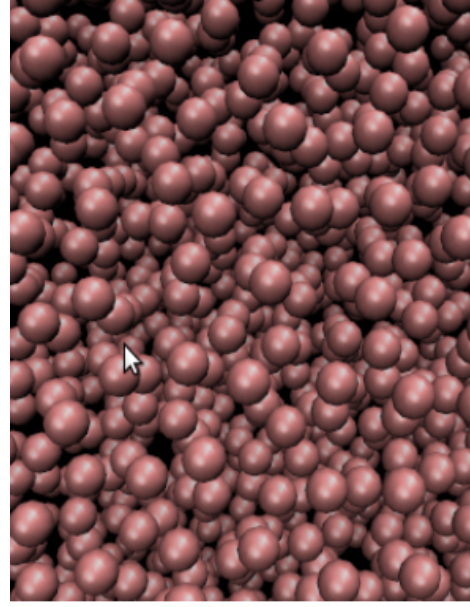
A Figura 3.8 mostra que no sistema, na temperatura e densidade de sólido há um arranjo definido de átomos o que é típico, porém chegar ao estado sólido propriamente dito requer muito tempo de simulação. Na realidade, este estado simulado é de líquido subresfriado. O estudo de reologia vai esclarecer mais acerca das características. No estado líquido as partículas começam a separar-se ficando evidente a desordem. No sistema à temperatura e densidade de equilíbrio líquido-vapor vê-se, nesta imagem, duas fases que coabitam, uma região densa acima e uma rarefeita. Neste caso vale mais uma ressalva, a de que este sistema é instável sendo possível diferentes flutuações de densidade na caixa de simulação. Já no sistema gasoso, percebe-se que as partículas já estão mais afastadas, havendo menor correlação entre elas. Observa-se que a função de distribuição radial do sistema tipo sólido apresenta muitos picos, como esperado. O comportamento do sistema instável, líquido-vapor, é intermediário entre o do líquido e do vapor. A $g(r)$ do gás rapidamente cai a 1, mostrando que a correlação em gás só existe em distâncias curtas quando comparadas às outras fases.

3.1.2 Fator de Estrutura - $S(\mathbf{q})$

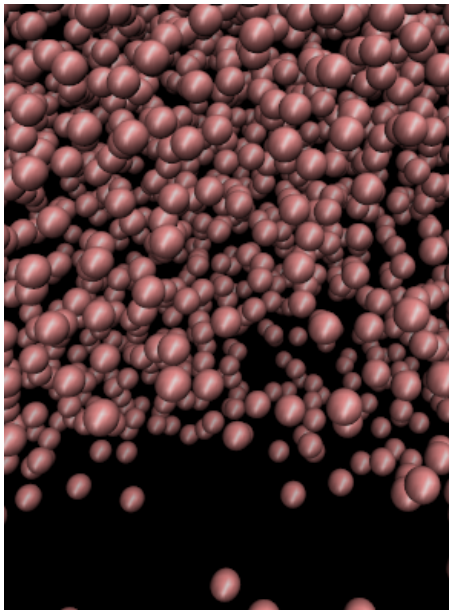
O fator de estrutura estática $S(\mathbf{q})$ descreve flutuações de densidade no espaço recíproco como uma função de \mathbf{q} (vetor de onda) e é definido como:



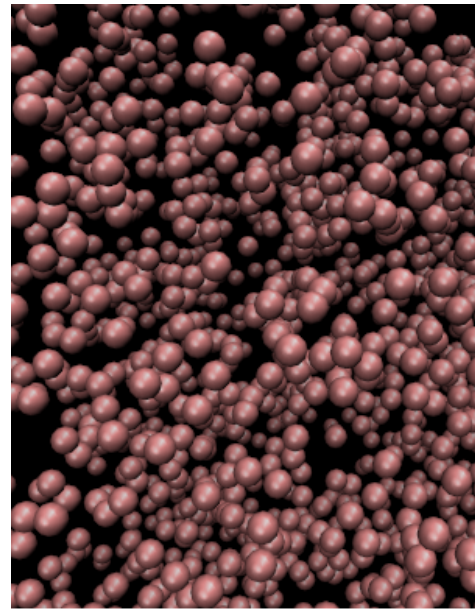
(a) líquido subresfriado (quase sólido ou gel)



(b) líquido



(c) líquido-vapor instável



(d) gás

Figura 3.8: Estruturas típicas de um fluido de Lennard-Jones: (a) líquido subresfriado (quase sólido ou gel) , (b) líquido , (c) líquido-vapor instável e (d) gás

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \sum_i^N \sum_j^N \exp(-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) \quad (3.8)$$

Em que $i = \sqrt{-1}$. Para um sistema com condições de contorno periódicas , $S(\mathbf{q})$ pode ser apenas calculado para um conjunto discreto de vetores de onda, dado por:

$$\mathbf{q} = \frac{2\pi}{L} \begin{pmatrix} \hat{x} \\ \hat{y} \\ \hat{z} \end{pmatrix}, \quad \hat{x} = \hat{y} = \hat{z} = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \quad (3.9)$$

Em que L é o comprimento da aresta da caixa de simulação. Considerou-se a média de valores do fator de estrutura $S(q)$, em que $q = |\mathbf{q}|$, ou seja, os sistemas são considerados isotrópicos. O fator de estrutura é particularmente útil para identificar a presença de um comprimento característico $L_C > 2a$, em que a é o raio da partícula, em sistemas que apresentem heterogeneidade estrutural tais como: separação de fases, gelificação, aglomeração, etc. Esta escala de comprimento produz um pico em $S(q)$ perto de $q = 2\pi/L_C$. Sabe-se que $S(q)$ relaciona-se a $g(r)$ por meio de transformadas de fourier (HANSEN e MCDONALD, 1990).

$$S(q) = 1 + \frac{4\pi\rho}{q} \int_0^\infty (g(r) - 1)r \sin(qr) dr \quad (3.10)$$

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi\rho^2 r} \int_0^\infty (S(q) - 1)q \sin(qr) dq \quad (3.11)$$

Uma característica importante do fator de estrutura é que ele pode ser medido experimentalmente por meio de espalhamento de neutrons ou raios-x.

As Figuras 3.9 - 3.12 mostram os fatores de estrutura correspondentes aos sistemas anteriores, para quais foram calculadas as funções de distribuição radial.

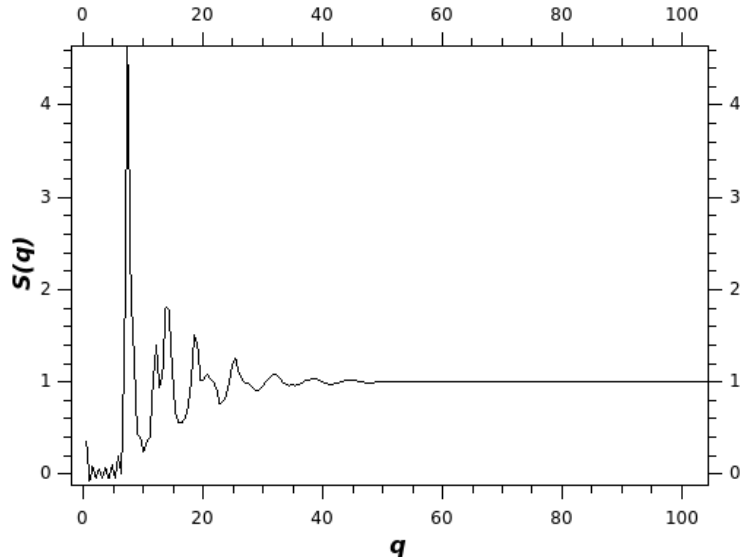


Figura 3.9: Fator de estrutura para um fluido de LJ na na condição de líquido subresfriado (quase sólido ou gel), $T^* = 1.0$ $\rho^* = 1.2$

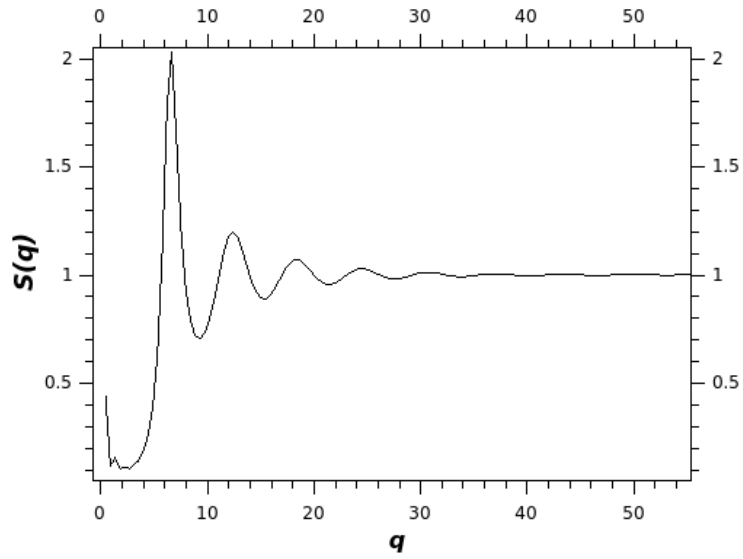


Figura 3.10: Fator de estrutura para um fluido de LJ na na condição de líquido, $T^* = 1.0$ $\rho^* = 0.8$

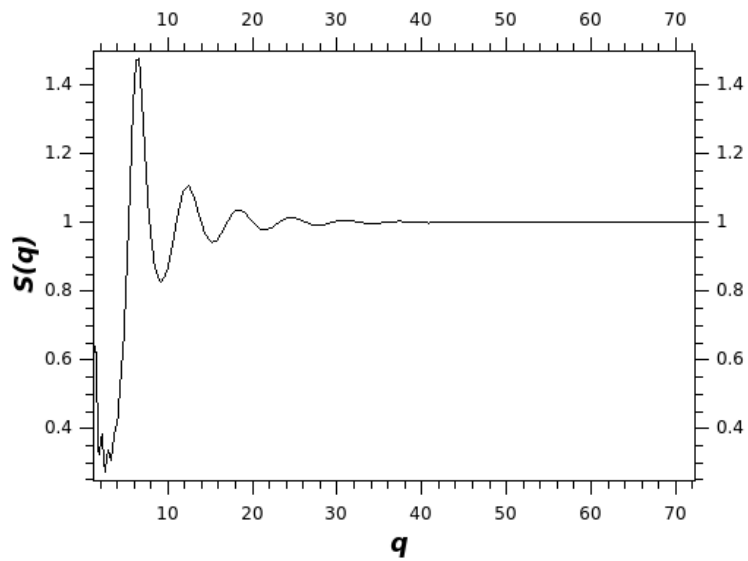


Figura 3.11: Fator de estrutura para um fluido de LJ na na condição de líquido-vapor instável, $T^* = 1.0$ $\rho^* = 0.4$

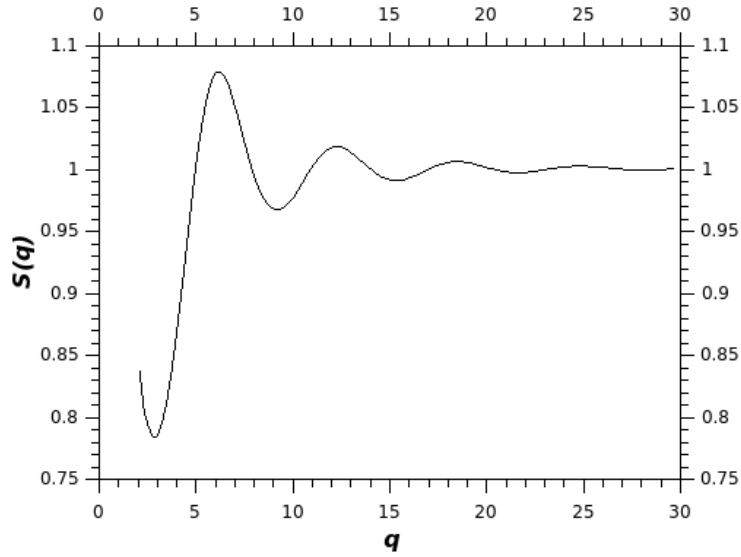


Figura 3.12: Fator de estrutura para um fluido de LJ na na condição de gás, $T^* = 1.3$ $\rho^* = 0.1$

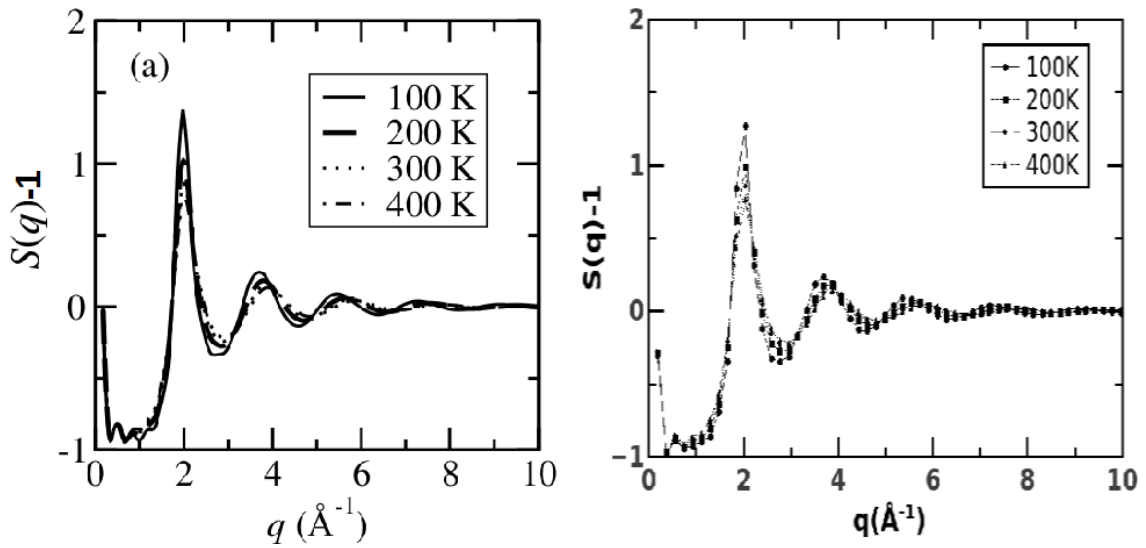


Figura 3.13: Fator de estrutura extraído de (TUCKERMAN, 2010) à esquerda e o calculado à direita para um fluido de Lennard-Jones com $\sigma = 3.405\text{\AA}$ e $\epsilon/k = 119.8K$.

Como esperado, à medida que o sistema vai tendendo ao estado gasoso, o maior pico em $S(q)$ vai diminuindo, indicando que a correlação diminui neste sentido.

A Figura 3.13 mostra uma comparação do fator de estrutura para o fluido de Lennard-Jones em quatro temperaturas diferentes, comparando os resultados com obtidos neste trabalho com aqueles retirados de (TUCKERMAN, 2010). O mesmo foi feito para a função de distribuição radial na Figura 3.3. As comparações mostram exatamente os mesmos resultados. Isso confirma que a implementação dos algoritmos de cálculo de $g(r)$ e $S(q)$ estão corretos.

3.2 Propriedades Dinâmicas

Para estudar melhor as características dinâmicas do processo de gelificação, pretende-se estudar propriedades que tenham informação de tempo de relaxação. Para isso, foram implementadas rotinas para obter informações sobre difusão e reologia

3.2.1 Deslocamento Quadrático Médio e Coeficiente de Difusão

O Deslocamento Quadrático Médio (*Mean Square Displacement - MSD*) é uma medida da mobilidade das partículas de um sistema ao longo do tempo, sua expressão é dada, na direção x , por:

$$MSD(\Delta t) = \langle [x_i(\Delta t + t_0) - x_i(t_0)]^2 \rangle_{N,t_0} = \frac{1}{N t_{max}} \sum_{t_0=0}^{t_{max}} \sum_{i=1}^N [x_i(t_0 + \Delta t) - x_i(t_0)]^2 \quad (3.12)$$

em que $t_{max} = t_{total} - \Delta t$

Sendo N o número de partículas usadas para obter a média, Δt é o intervalo de tempo, t_0 é o tempo da origem, t_{total} é o número total de tempo (de passos) da simulação, t_{max} é o número de origens, $x_i(t = 0)$ significa a posição da origem. O símbolo $\langle \rangle_{N,t_0}$ significa média no número de partículas e no número de origens (função do intervalo de tempo).

Procedimento de cálculo do o cálculo do *MSD*:

1. Escolhe-se Δt ;
2. Calcula-se $t_{max} = t_{total} - \Delta t$;
3. Soma-se os deslocamentos quadráticos médios de todas as partículas em todas as origens t_0 ;
4. Divide-se a soma total pelo número de partículas e pelo número de origens;
5. No meio isotrópico, essa conta pode ser feita para todas as direções x , y , z e obtém-se o valor médio;

O deslocamento quadrático médio (*MSD*) fornece informações do comportamento dinâmico do sistema, além do coeficiente de difusão propriamente dito.

A Figura 3.14 descreve três comportamentos típicos. A Figura 3.14(a) mostra a difusão de um sistema simples, em um meio homogêneo, com difusão típica fickiana. A Figura 3.14(b) indica que o sistema é confinado e existe um desvio natural do comportamento fickiano. A Figura 3.14(c) indica o comportamento esperado

para difusão em estruturas poliméricas concentradas (membranas), em que existem barreiras difusionais e cavidades fechadas, criando dois regimes de difusão bem diferentes.

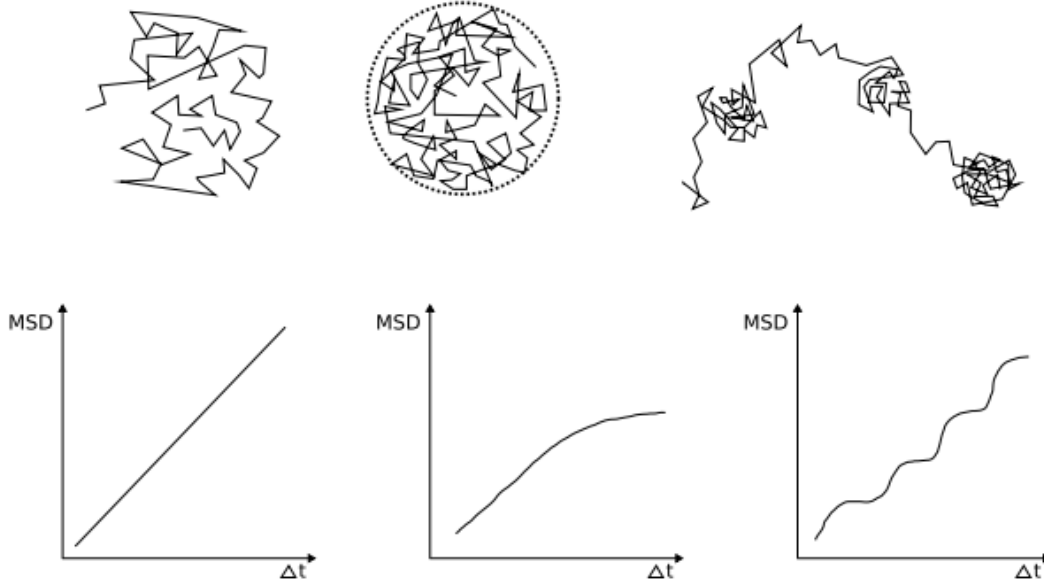


Figura 3.14: Movimentos aleatórios típicos e suas respectivas curvas de MSD. Da esquerda pra direita: Movimento aleatório isotrópico, confinado e parcialmente confinado. Imagem obtida e adaptada de (SCHWEIZER, 2007)

A derivada do MSD no tempo nos dá o coeficiente de difusão D . Para o caso tridimensional o coeficiente de difusão é:

$$D(t) = \frac{1}{6} \frac{d(MSD(t))}{dt} \quad (3.13)$$

A difusão é dita retardada ou restrita quando as partículas difundem num ambiente estruturado como em poros ou dentro de uma célula. Quando as partículas que difundem têm uma forma assimétrica a difusão é dita anisotrópica e o coeficiente de difusão deixa de ser um escalar para ser um vetor.

O coeficiente de difusão de uma partícula esférica movendo-se livremente num fluido isotrópico é dado por (ZIA *et al.*, 2014):

$$D_0 = \frac{kT}{6\pi\eta a} \quad (3.14)$$

Sendo η a viscosidade do meio e $a = \sigma/2$ o raio da partícula em suspensão.

A Figura 3.15 mostra a curva de MSD para um fluido de Lennard-Jones a $T^* = 4.0$ e $\rho^* = 1.0$. A figura mostra um comportamento típico fickiano para o fluido de Lennard-Jones nestas condições (líquido).

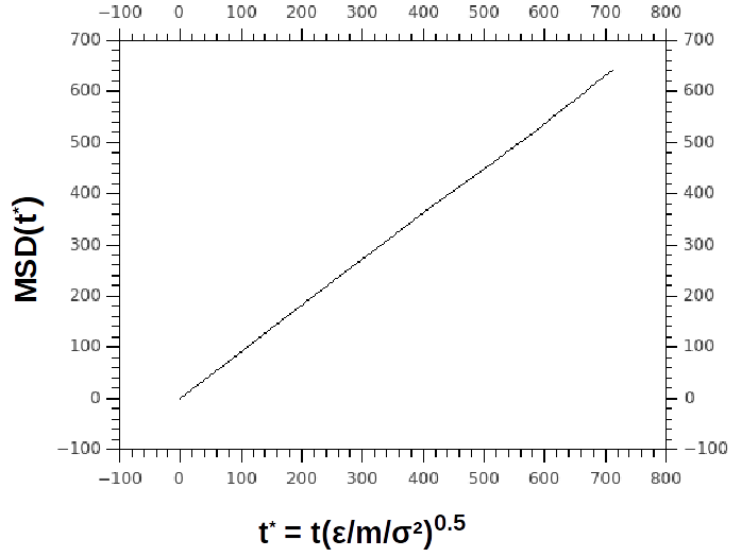


Figura 3.15: Curva de MSD para um fluido de Lennard-Jones a $T^* = 4.0$ e $\rho^* = 1.0$.

A Tabela 3.1 mostra a comparação entre os coeficientes de difusão da literatura (ROWLEY e PAINTER, 1997) e os calculados neste trabalho. Foram realizadas cinco simulações para cada caso para que se pudesse obter a média, erro padrão e desvio padrão. A Figura 3.15 mostra, graficamente, essa comparação. Os resultados apresentados confirmam que a implementação do algoritmo de cálculo de MSD está correto e adequado.

Tabela 3.1: Comparação dos coeficiente de difusão D calculados e extraídos da literatura (ROWLEY e PAINTER, 1997).

$\rho^* T^*$	D calc.	Erro Padrão	Desvio Padrão	D literatura	Desvio Padrão
$\rho^* = 0.15 T^* = 4.0$	2.898	0.006	0.011	2.918	0.005
$\rho^* = 0.20 T^* = 1.0$	0.657	0.002	0.003	0.579	0.004
$\rho^* = 0.30 T^* = 1.2$	0.544	0.001	0.002	0.526	0.001
$\rho^* = 0.40 T^* = 3.5$	0.861	0.002	0.004	0.835	0.006
$\rho^* = 0.50 T^* = 1.0$	0.230	0.0006	0.001	0.216	0.003
$\rho^* = 0.60 T^* = 2.1$	0.314	0.0009	0.002	0.300	0.001
$\rho^* = 0.85 T^* = 3.0$	0.188	0.0004	0.0008	0.179	0.003
$\rho^* = 1.00 T^* = 4.0$	0.151	0.0001	0.0002	0.142	0.002

A análise do erro e do desvio padrão mostra que a estratégia de cálculo implementada fornece resultados confiáveis de acordo com a literatura.

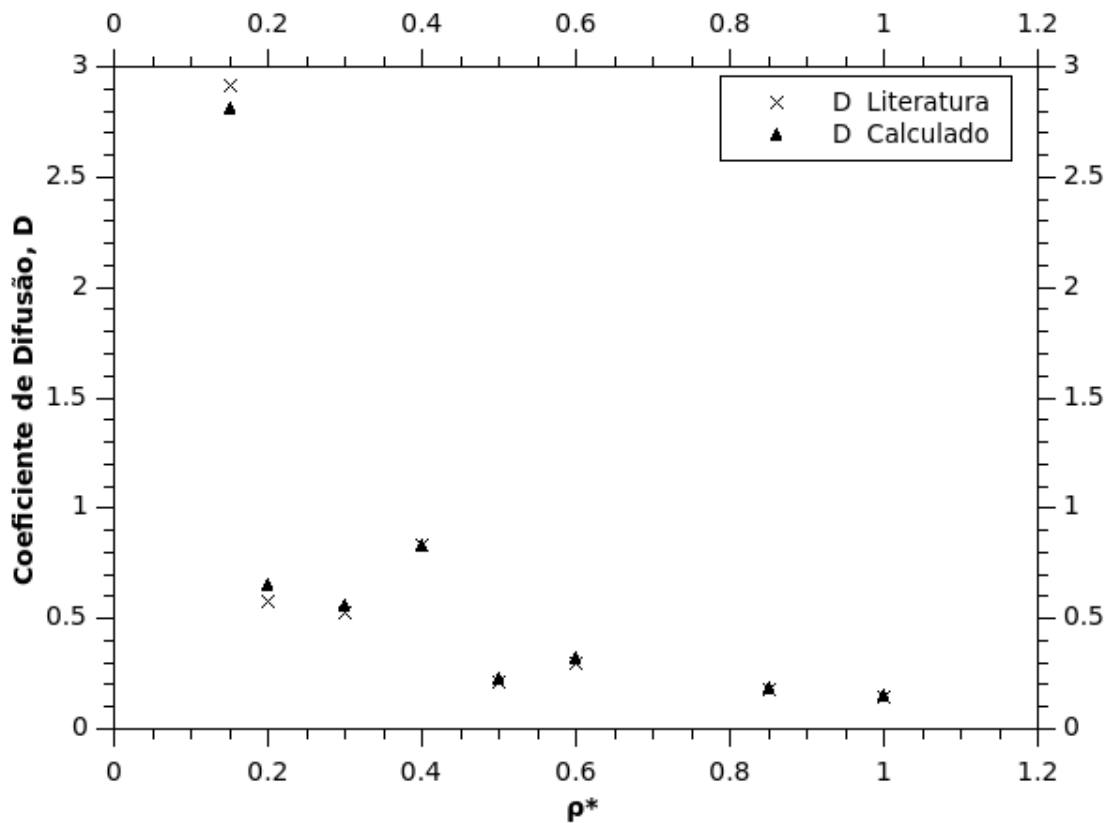


Figura 3.16: Comparação dos dados de coeficiente de difusão calculados e extraídos da literatura (ROWLEY e PAINTER, 1997). Os pontos estão em diferentes temperaturas, conforme indicados na Tabela 3.1.

3.2.2 Viscosidade

Para um fluido newtoniano, a viscosidade de cisalhamento é proporcional à tensão cisalhante sobre o fluido.

Um fluido escoando (fora do equilíbrio) dissipa energia irreversivelmente na forma de energia térmica, suavizando as perturbações aplicadas (flutuações internas reversíveis características dos processos de relaxação internos) até alcançarem novamente o equilíbrio termodinâmico, com aumento da entropia do sistema como um todo (sistema mais vizinhança). Mesmo na ausência de perturbações externas, sistema em equilíbrio, flutuações microscópicas e espontâneas ocorrem naturalmente. Pela observação destas flutuações, é possível determinar as propriedades de transporte de leis lineares como fickiana e newtoniana.

O teorema da flutuação-dissipação (NYQUIST, 1928) e revisitado por (CALLEN e WELTON, 1951), fundamenta que a resposta de um sistema retirado do seu estado de equilíbrio termodinâmico por uma pequena perturbação externa aplicada é idêntica à resposta gerada por suas flutuações internas espontâneas. O teorema relaciona a resposta linear de relaxação de um sistema a partir de um estado de não

equilíbrio às suas flutuações estatísticas no equilíbrio.

Uma consequência deste teorema é que, para sistemas em equilíbrio, os vários coeficientes de transporte podem ser escritos em termos de funções de autocorrelação temporal de variáveis dinâmicas integradas ao longo de um período de tempo suficiente para que as flutuações locais sejam reduzidas, porém curto se comparado ao tempo de relaxação de todo o sistema (BRUSH, 1962) e (KUBO, 1966). Uma função de correlação temporal C para uma variável dinâmica genérica $\phi(t)$, tem a forma:

$$C = \lim_{t_{correl} \rightarrow \infty} K \int_0^{t_{correl}} \langle \phi(0)\phi(t) \rangle dt \quad (3.15)$$

Em que K é uma expressão característica de cada propriedade e $\langle \rangle$ representa a média instantânea obtida no ensemble do produto $\phi(0)\phi(t)$ especificado.

A viscosidade, assim como outras propriedades dos fluidos, tem por origem duas causas distintas do ponto de vista molecular: o movimento das moléculas e a ação das forças intermoleculares. A primeira é mais relevante em gases, estado em que as moléculas estão livres para se moverem ao longo de percursos relativamente longos entre as colisões de umas com as outras. Nesta situação, se no fluido gasoso houver regiões em que velocidade macroscópica média for maior do que em outras regiões, o movimento e as colisões moleculares formam as velocidades macroscópicas médias mais próximas entre elas. Essas flutuações de velocidade em torno da distribuição gaussiana (distribuição de Maxwell-Boltzmann) permitem obter informações de propriedades do fluido (no caso, a viscosidade). Isto significa que, mesmo na ausência de tensões cisalhantes externas, as flutuações do estado de equilíbrio fornecem informações relevantes (GREEN, 1952).

Nos líquidos, entretanto, nos quais pesam mais as interações moleculares, o mecanismo para dissipar o movimento relativo interno ao fluido é essencialmente diferente e necessita de tamanhos de caixa de simulação muito grandes para melhorar a estatística das informações. Cercadas por outras moléculas, cada molécula individual não é capaz de se deslocar livremente entre as distintas regiões do líquido, como num gás. O movimento caótico e limitado das moléculas não é bem adequado à transferência de momento. Na fase líquida as forças de van der Waals, que atuam por atração e repulsão, fazem com que, em duas camadas de líquido adjacentes e com velocidades distintas, as moléculas arrastem umas às outras dissipando o estado de movimento relativo entre elas. Como consequência, a estrutura molecular do líquido é deformada, gerando-se um gradiente de velocidades em todo sistema fluido (GREEN, 1952).

É possível determinar as tensões internas ao fluido em função das velocidades das partículas. Esta grandeza é fundamental, pois a viscosidade está relacionada a estas tensões. Em um sistema isotrópico com apenas uma espécie de átomos,

os elementos da diagonal principal do tensor tensão $\boldsymbol{\tau}$, τ_{ii} , e os elementos fora da diagonal principal, τ_{ij} , podem ser definidos em nível molecular como:

$$\tau_{ii} = \sum_A^N m v_{Ai}^2 - \sum_A^N \sum_{B>A}^N r_{ABi} \frac{\partial U(r_{AB})}{\partial r_{AB}} \quad (3.16)$$

$$\tau_{ij} = \sum_A^N m v_{Ai} v_{Aj} - \sum_A^N \sum_{B>A}^N r_{ABi} \frac{\partial U(r_{AB})}{\partial r_{ABj}} \quad (3.17)$$

Em que A e B indicam partículas diferentes e v_{Ai} as componentes da velocidade translacional da A-ésima partícula nas direções i e j. Se o sistema é isotrópico esse tensor é simétrico.

A viscosidade de cisalhamento (*shear viscosity*), η_s , pode ser calculada pela abordagem microscópica a partir das expressões de Green-Kubo (GREEN, 1954), como uma função de autocorrelação temporal dos elementos do tensor tensão τ_{ij} fora da diagonal principal (HANSEN e MCDONALD, 1990). Desta forma:

$$\eta_s = \frac{1}{VkT} \int_0^\infty \langle \tau_{ij}(0) \tau_{ij}(t) \rangle dt \quad (3.18)$$

Uma versão alternativa baseada no tensor pressão \mathbf{P} , possui a seguinte forma (ALLEN e TILDESLEY, 1989).

$$\eta_s = \frac{V}{kT} \int_0^\infty \langle P_{ij}(0) P_{ij}(t) \rangle dt \quad (3.19)$$

O coeficiente de difusão, calculado na seção anterior, também pode ser obtido como uma função de autocorrelação temporal da velocidade segundo a expressão de Green-Kubo (HANSEN e MCDONALD, 1990):

$$D_x = \int_0^\infty \langle v_x(0) v_x(t) \rangle dt \quad (3.20)$$

Em que o subscrito x pode ser substituído por qualquer direção. É importante frisar que esta média que mencionou-se é também nas partículas.

Utilizando-se a abordagem de Green-Kubo, Equação 3.19, foram calculadas as viscosidades de cisalhamento para o fluido de Lennard-Jones para as mesmas condições de T^* e ρ^* estudados para calcular o coeficiente de difusão. A Figura 3.17 mostra a comparação das viscosidades obtidas neste trabalho com dados retirados da literatura (ROWLEY e PAINTER, 1997) para condições reportadas na Tabela 3.2. As comparações mostram que a implementação do algoritmo de cálculo está correta e é adequada para obtenção de viscosidades de fluidos monoatômicos em diferentes condições de T^* e ρ^* .

Tabela 3.2: Comparação dos dados de viscosidade de cisalhamento calculados e extraídos da literatura (ROWLEY e PAINTER, 1997).

$\rho^* T^*$	η_s calc.	Erro Padrão	Desvio Padrão	η_s literatura	Desvio Padrão
$\rho^* = 0.15 T^* = 4.0$	0.431	0.007	0.014	0.381	0.038
$\rho^* = 0.20 T^* = 1.0$	0.167	0.001	0.003	0.144	0.005
$\rho^* = 0.30 T^* = 1.2$	0.267	0.003	0.006	0.259	0.002
$\rho^* = 0.40 T^* = 3.5$	0.600	0.008	0.016	0.544	0.057
$\rho^* = 0.50 T^* = 1.0$	0.537	0.011	0.021	0.534	0.069
$\rho^* = 0.60 T^* = 2.1$	0.863	0.009	0.017	0.873	0.141
$\rho^* = 0.85 T^* = 3.0$	2.234	0.019	0.038	2.151	0.308
$\rho^* = 1.00 T^* = 4.0$	4.004	0.066	0.131	3.850	0.330

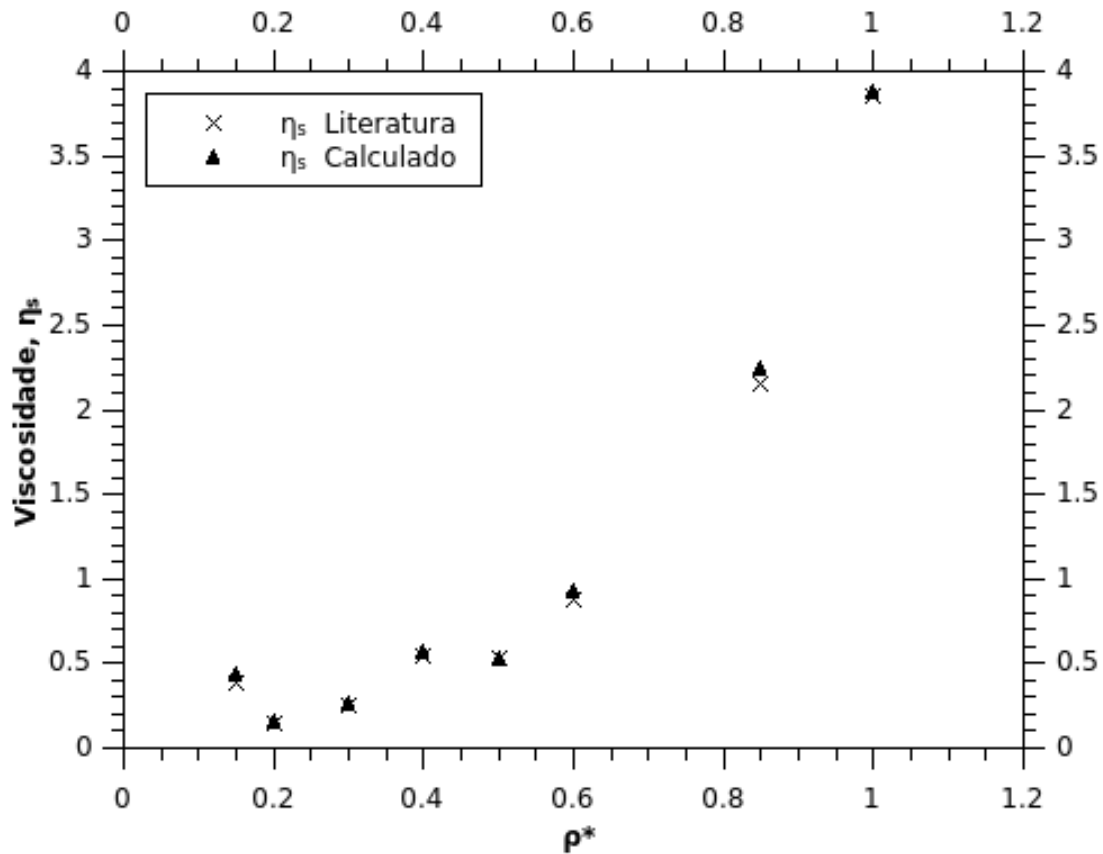


Figura 3.17: Comparação dos dados de viscosidade de cisalhamento calculados e extraídos da literatura (ROWLEY e PAINTER, 1997). Os pontos são compatíveis com os mostrados na Tabela 3.2

3.2.3 Propriedades Reológicas

Materiais viscoelásticos sob tensão apresentam características tanto viscosas quanto elásticas, que têm tempos de relaxação próprios. Quando a tensão é suficientemente pequena, a relação entre a tensão e a deformação é linear e o material é dito no regime viscoelástico linear. Neste regime linear, a relação entre tensão de cisalhamento $\sigma(t)$ e a taxa de deformação $\dot{\gamma}(t)$ é dada pelo modelo viscoelástico linear geral (BIRD *et al.*, 1977):

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-s)\dot{\gamma}(s)ds \quad (3.21)$$

Em que $G(t)$ é o módulo de relaxação e $\dot{\gamma}(t) = \frac{d\gamma(t)}{dt}$ é a taxa de deformação. Nota-se que a tensão responde ao histórico da deformação, portanto, $G(t) = 0$ para $t < 0$. Um material para o qual $G(t)$ decai a zero num tempo longo é chamado fluido viscoelástico. Um material para o qual $G(t)$ tem um valor assintótico diferente de zero, i.e, $G(\infty) = \lim_{t \rightarrow \infty} G(t) = G_0 \neq 0$, é chamado sólido viscoelástico.

Existem muitos modelos de comportamento viscoelástico (BIRD *et al.*, 1977). Nos dois extremos estão o fluido newtoniano e sólido hookeano. O fluido newtoniano é puramente viscoso, com uma viscosidade que chamaremos η_s , o sólido hookeano é puramente elástico, com um módulo de elasticidade G_0 . A Tabela 3.3 mostra $G(t)$ para alguns modelos simples. Embora estes modelos sejam instrutivos para a compreensão dos conceitos básicos de viscoelasticidade linear, os materiais reais apresentam um comportamento mais complexo. Em particular, géis coloidais exibem, frequentemente, dois processos de relaxação, semelhantemente aos materiais vítreos (LARSON, 1999). Enquanto as partículas num material vítreo estão confinadas localmente devido ao *caging*, em um gel elas estão confinadas devido às interações interpartícula. Em escalas de tempo curtos, as partículas estão livres para difundir dentro de seu ambiente confinado e este fenômeno marca o tempo de relaxação β . O tempo necessário para que as partículas difundam para fora do seu ambiente confinado é chamado de tempo de relaxação α . À medida que as forças de atração aumentam, as partículas se tornam mais confinadas e os tempos de relaxação aumentam. Ambos estes processos de relaxação decaem mais lentamente que um decaimento exponencial simples, o que indica a presença de vários modos de relaxação (D'ARJUZON *et al.*, 2003).

Géis são considerados fluidos viscoelásticos em toda a escala de tempo de interesse deste trabalho. Em teoria, a força de atração finita leva a tempos de relaxação finitos e $G(t)$ decai a zero em tempos suficientemente longos, o que os classificaria como fluidos viscoelásticos. No entanto, para géis fortes, estes tempos podem ser significativamente maiores que as escalas de tempo possíveis em termos de simulação computacional. Existem vários testes que podem ser realizados para determinar

Tabela 3.3: Módulos de relaxação $G(t)$ para modelos viscoelásticos lineares simples. δ é a função delta de Dirac.

Modelo	$G(t \geq 0)$
Fluido Newtoniano	$\eta_s \delta(t)$
Sólido Hookeano	G_0
Modelo de Maxwell	$G_0 \exp(-\frac{G_0}{\eta_s} t)$
Modelo de Kelvin-Voigt	$\eta_s \delta(t) + G_0$

$G(t)$ (BIRD *et al.*, 1977). Utilizaremos o ensaio oscilatório.

Ensaio Oscilatório

O cisalhamento oscilatório é feito aplicando-se uma frequência ω e amplitude de deformação máxima γ_0 . A resposta à tensão oscilatória é caracterizada pelo módulo elástico $G'(\omega)$ e pelo módulo viscoso $G''(\omega)$ que dependem da frequência de oscilação. Estes módulos estão relacionados com $G(t)$ por meio de transformadas de Fourier, como será mostrado a seguir. Além de poder medir as propriedades para diferentes frequências, as medidas podem ser comparadas diretamente aos dados experimentais, já que a técnica oscilatória é muito usado experimentalmente. A desvantagem deste método é a necessidade de longos tempos de simulação para permitir obter médias adequadas. Para este teste, a taxa de deformação é dada por:

$$\dot{\gamma}(t) = \omega \gamma_0 \cos(\omega t) \quad (3.22)$$

Para um fluido viscoelástico, a resposta à tensão é dada por:

$$\sigma(t) = \omega \gamma_0 \int_0^\infty G(s) \cos(\omega t - \omega s) ds \quad (3.23)$$

Substituindo a identidade trigonométrica tem-se:

$$\sigma(t) = \omega \gamma_0 \sin(\omega t) \int_0^\infty G(s) \sin(\omega s) ds + \omega \gamma_0 \cos(\omega t) \int_0^\infty G(s) \cos(\omega s) ds \quad (3.24)$$

Define-se $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ como:

$$G'(\omega) = \omega \int_0^\infty G(s) \sin(\omega s) ds \quad (3.25)$$

$$G''(\omega) = \omega \int_0^\infty G(s) \cos(\omega s) ds \quad (3.26)$$

Portanto:

$$\sigma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) G'(\omega) + \gamma_0 \cos(\omega t) G''(\omega) \quad (3.27)$$

De acordo com a Equação 3.27, o módulo viscoso é proporcional à taxa de deformação e o módulo elástico é proporcional à deformação. O módulo viscoso representa a dissipação de energia e é comumente chamado de módulo de perda. O outro representa o armazenamento de energia sob forma de tensão e é chamado de módulo de armazenamento.

O ensaio oscilatório consiste da aplicação de uma frequência (ω), de uma deformação máxima (γ_0) na caixa de simulação. Uma tensão resposta é produzida. A deformação que se aplica é oscilatória. Levando-se em consideração o regime de viscoelasticidade linear, ela é proporcional à tensão, também com característica oscilatória. Porém as duas ondas terão amplitudes diferentes e estarão defasadas de um ângulo δ . A Figura 3.18 mostra a deformação e a tensão resposta em função do tempo.

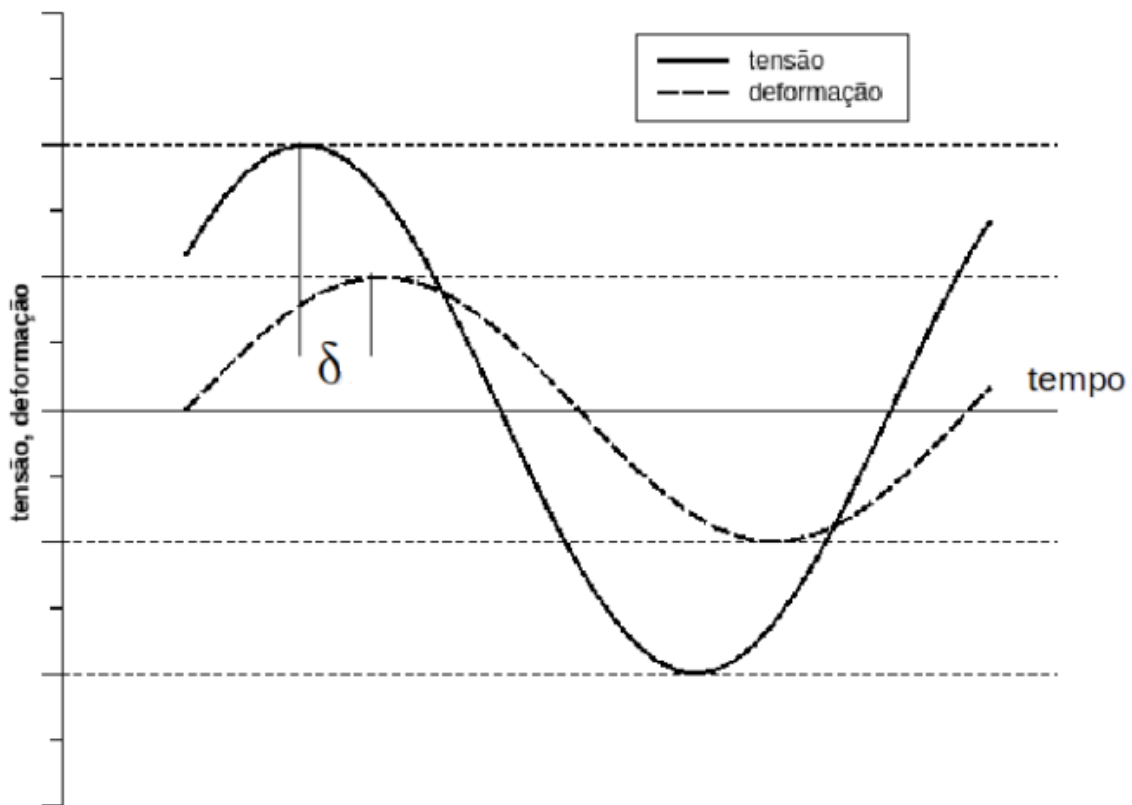


Figura 3.18: Curvas de tensão e deformação para ensaio oscilatório. O ângulo de fase δ está relacionado com o tempo de observação dado por $\delta = \omega(t_2 - t_1)$

A tensão resposta do sistema tem a forma:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) = \sigma_0 \cos(\delta) \sin(\omega t) + \sigma_0 \sin(\delta) \cos(\omega t) \quad (3.28)$$

Comparando-se a Equação 3.28 com a Equação 3.27 encontra-se as expressões de G' e G'' em função do ângulo de fase δ :

$$G'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos(\delta) \quad (3.29)$$

$$G''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin(\delta) \quad (3.30)$$

As Equações 3.27 e 3.28 separam o sinal da tensão em duas partes: uma em fase com a deformação ($\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t)$), isto é $\delta = 0^\circ$, e outra totalmente defasada, isto é $\delta = 90^\circ$. Portanto $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ ponderam o quanto cada uma destas contribuições são importantes.

Alguns testes foram realizados com o fluido de Lennard-Jones. Primeiramente, a um sistema a $T^* = 0.8$ e $\rho^* = 0.7$, aplicou-se uma deformação de amplitude (deformação máxima γ_0) de 0.169 e frequência (ω) de 0.767, conforme a Figura 3.19.

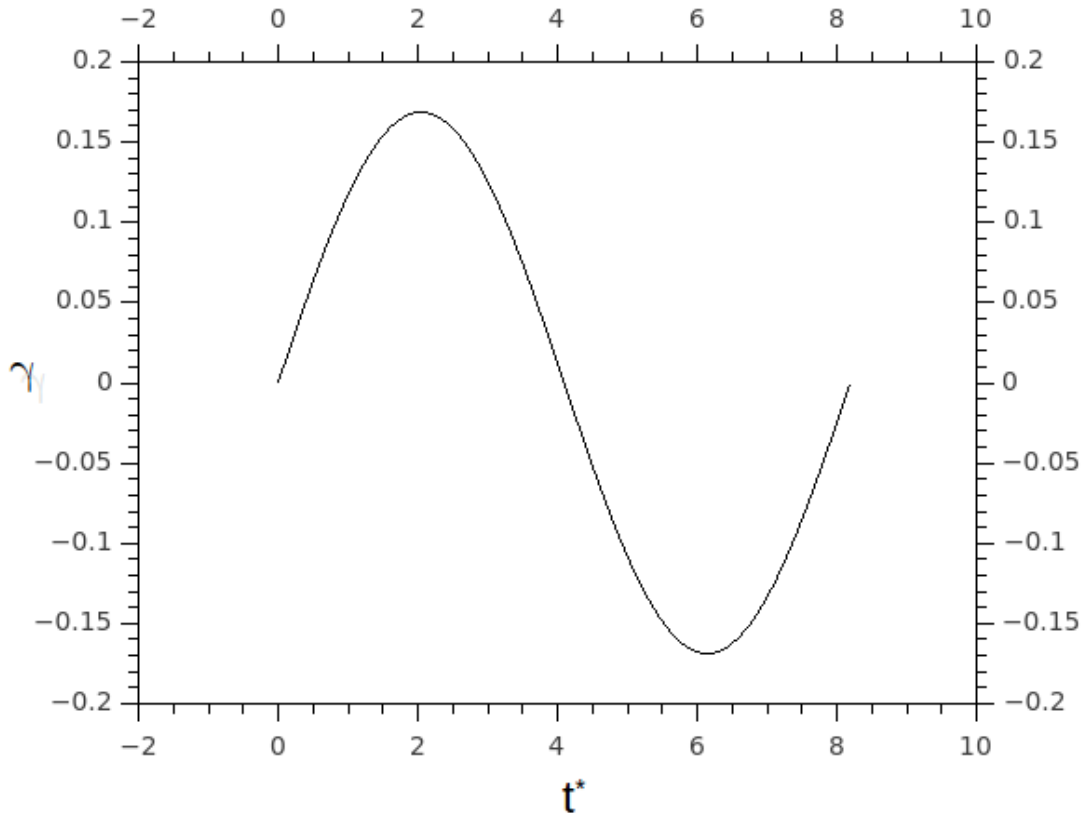


Figura 3.19: Deformação no tempo para um fluido de Lennard-Jones a $T^* = 0.8$ e $\rho^* = 0.7$, submetido a uma deformação oscilatória com $\gamma_0 = 0.169$ e $\omega = 0.767$.

As Figuras 3.20 - 3.23 mostram a análise que foi feita do número de períodos de oscilação necessários para obter uma medida periodica e sem ruídos em resposta à deformação aplicada. Como a deformação é pequena, o sinal deve apresentar ruído (SEN *et al.*, 2005), necessitando vários períodos para melhorar a amostragem.

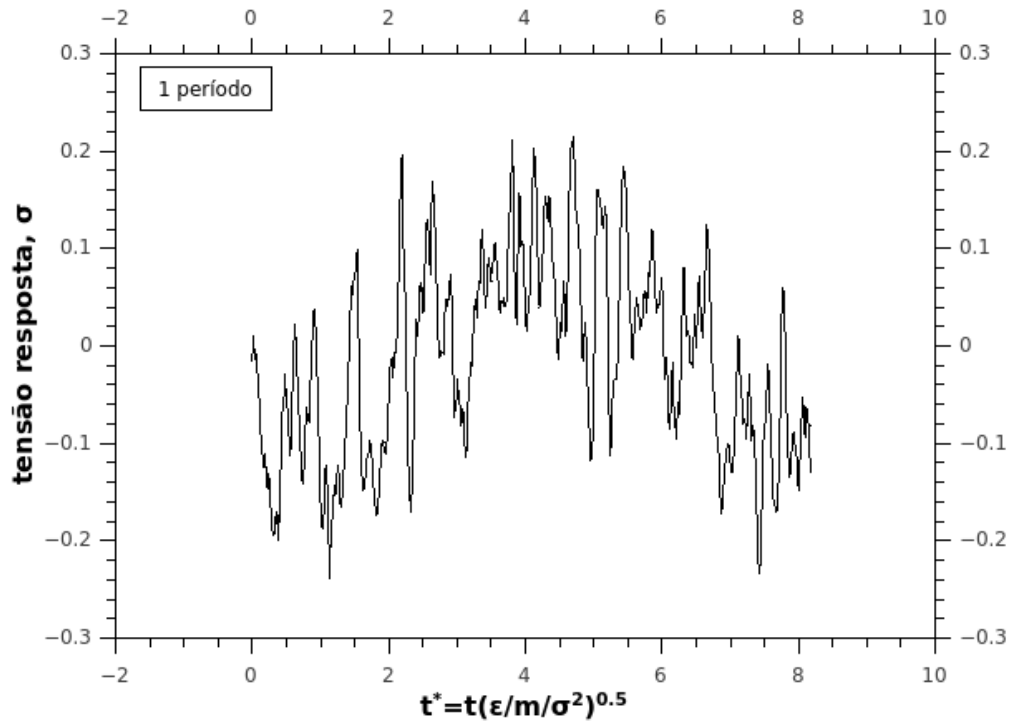


Figura 3.20: 1 período de tensão resposta, deformação com $\gamma_0 = 0.169$, $\omega = 0.767$. Para o fluido de Lennard-Jones a $T^* = 0.8$ e $\rho^* = 0.7$.

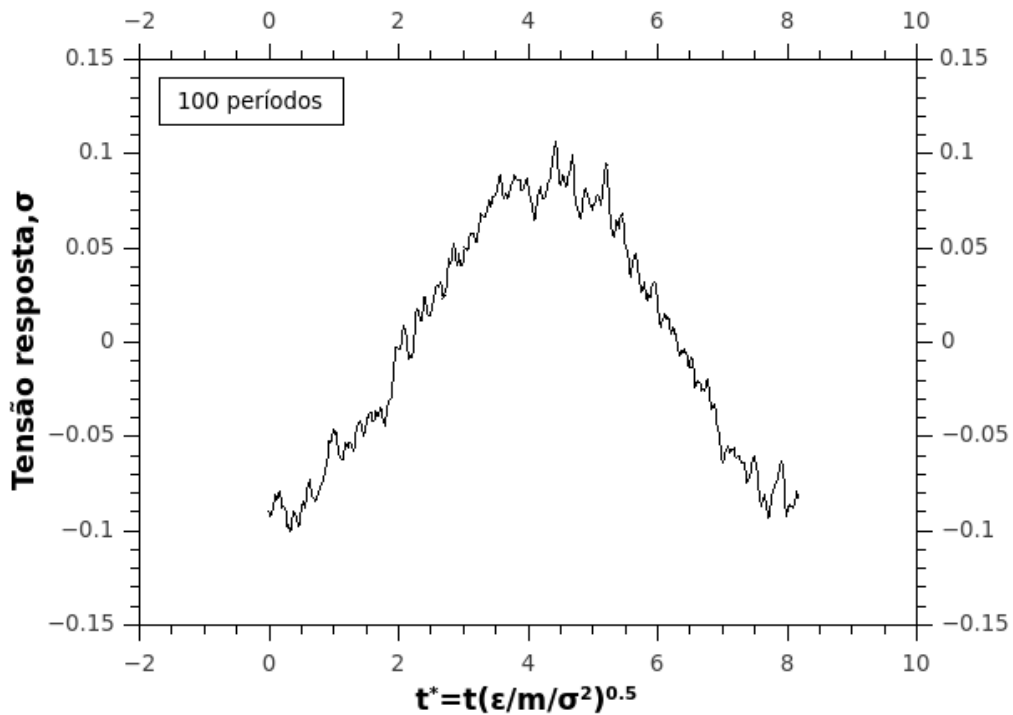


Figura 3.21: Média sobre 100 períodos de tensão resposta, deformação com $\gamma_0 = 0.169$, $\omega = 0.767$. Para o fluido de Lennard-Jones a $T^* = 0.8$ e $\rho^* = 0.7$.

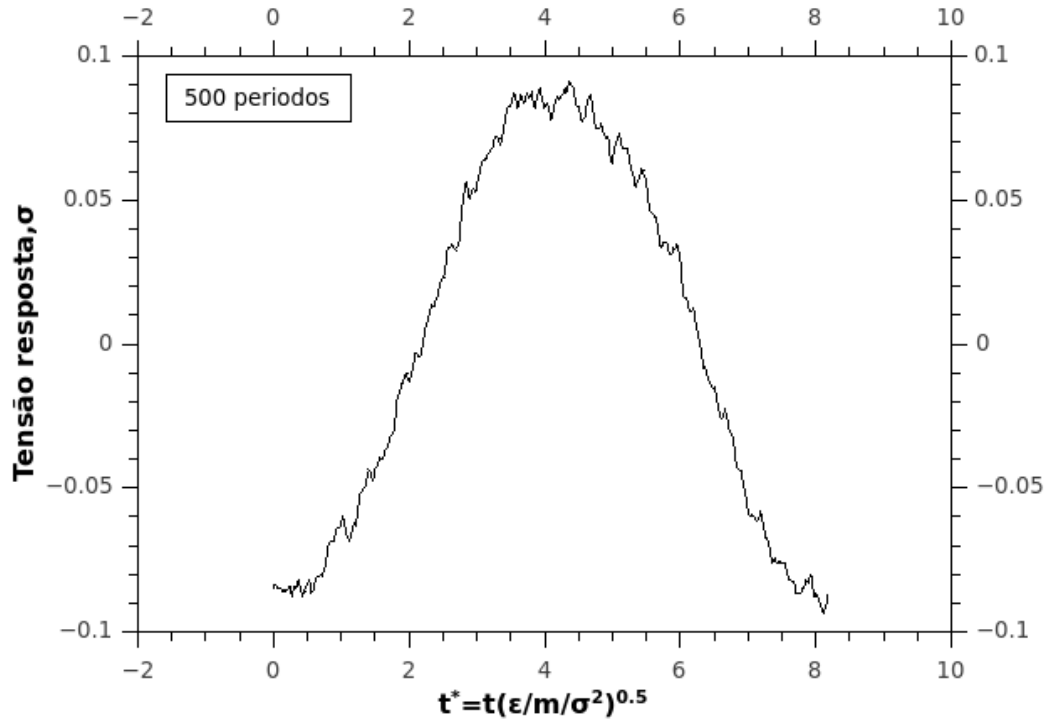


Figura 3.22: Média sobre 500 períodos de tensão resposta, deformação com $\gamma_0 = 0.169$, $\omega = 0.767$. Para o fluido de Lennard-Jones a $T^* = 0.8$ e $\rho^* = 0.7$.

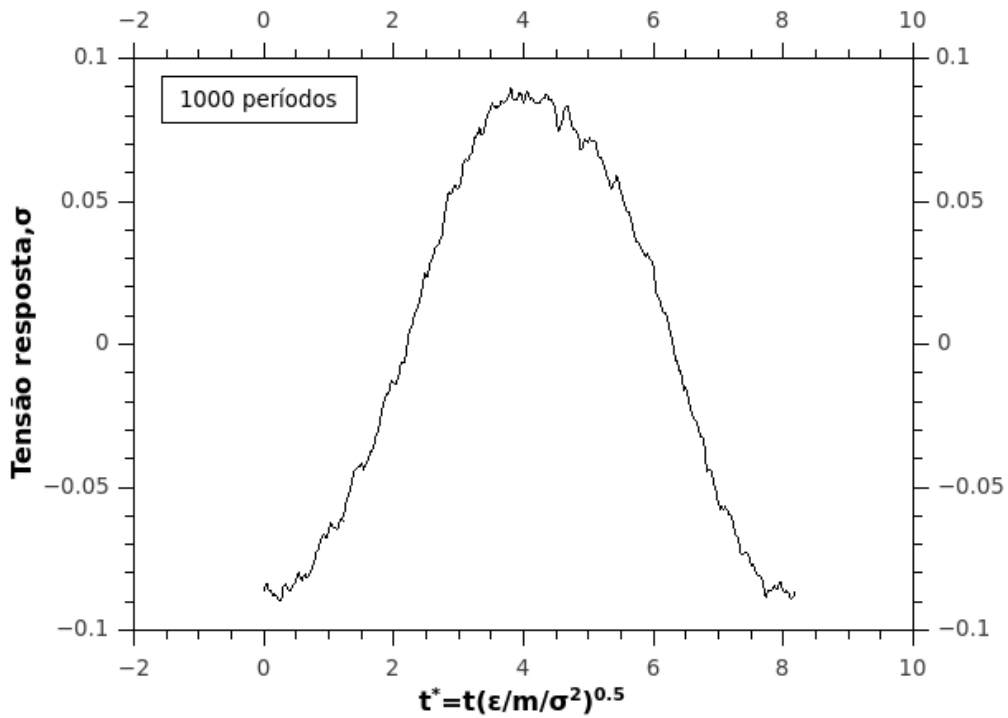


Figura 3.23: Média sobre 1000 períodos de tensão resposta, deformação com $\gamma_0 = 0.169$, $\omega = 0.767$. Para o fluido de Lennard-Jones a $T^* = 0.8$ e $\rho^* = 0.7$.

A partir de 1000 períodos, não observa-se melhoras significativas. A tensão pro-

duzida deve ter a forma $\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$. Portanto de posse do sinal promediado realizou-se um ajuste usando mínimos quadrados para se determinar a amplitude da tensão (σ_0) e o deslocamento de fase (δ) entre tensão e deformação. A Figura 3.24 mostra o ajuste que foi feito nesse caso.

A Figura 3.25 mostra as curvas de tensão e deformação no tempo.

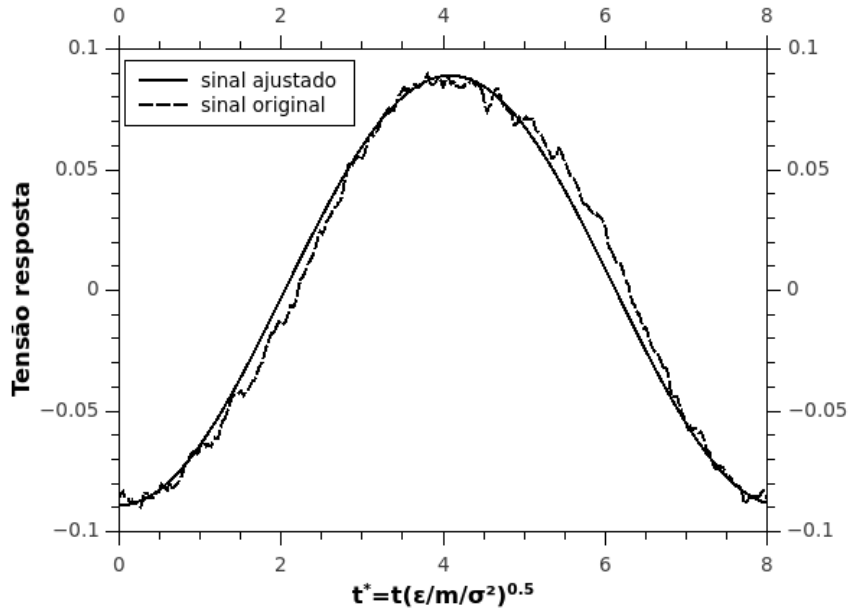


Figura 3.24: Tensão resposta e ajustada, deformação com $\gamma_0 = 0.169$, $\omega_0 = 0.767$. Para o fluido de Lennard-Jones a $T^* = 0.8$ e $\rho^* = 0.7$.

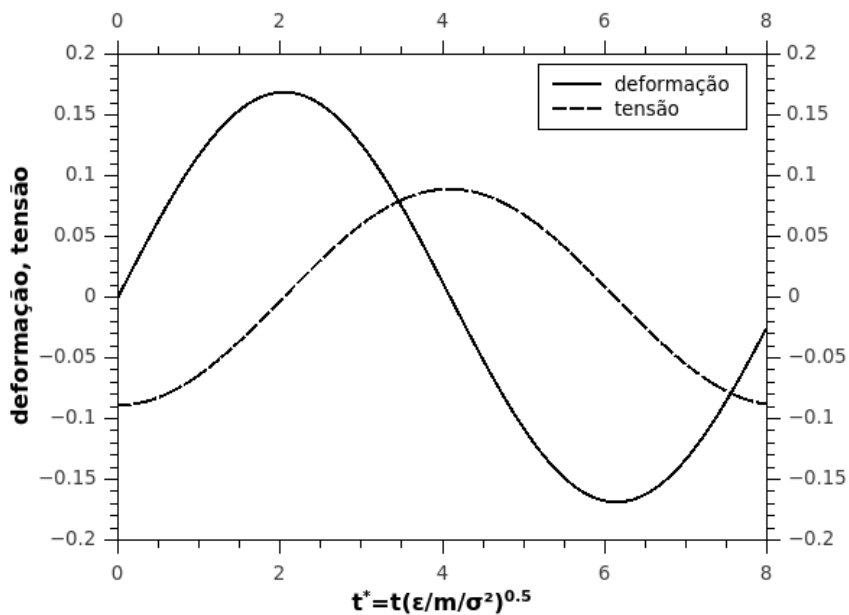


Figura 3.25: Tensão e deformação em função do tempo para um fluido de Lennard-Jones a $T^* = 0.8$ e $\rho^* = 0.7$, submetido a uma deformação oscilatória com $\gamma_0 = 0.169$ e $\omega = 0.767$.

Uma análise similar foi feita para um sistema a temperatura e densidade de sólido de Lennard-Jones a $T^* = 1.0$ e $\rho^* = 1.2$, trata-se na realidade de um líquido subresfriado, aplicando-se $\gamma_0 = 0.0845$, $\omega_0 = 0.767$. A Figura 3.26 mostra a curva de deformação e tensão resposta para este caso.

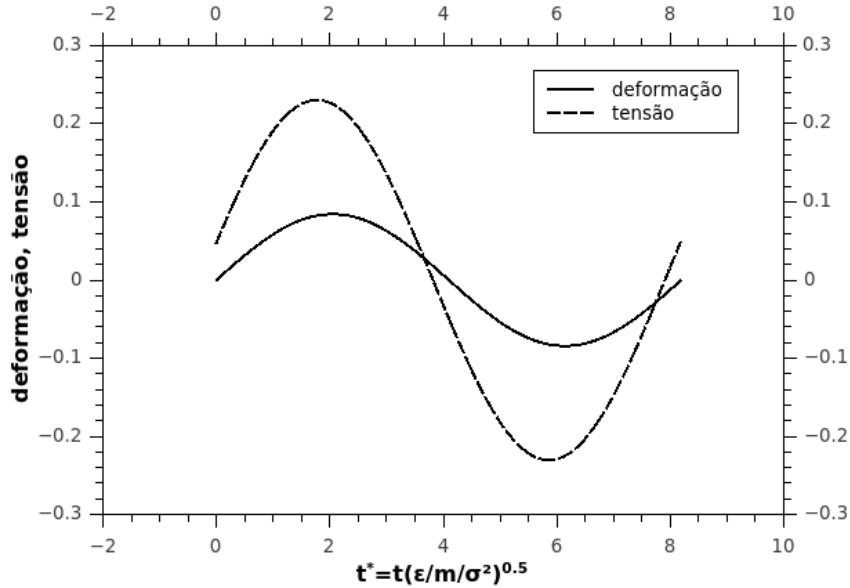


Figura 3.26: Tensão e deformação no tempo para líquido subresfriado de Lennard-Jones a $T^* = 1.0$ e $\rho^* = 1.2$, submetido a uma deformação oscilatória com $\gamma_0 = 0.0845$ e $\omega = 0.767$. A tensão foi multiplicada por 0.1 para que estivesse na escala da deformação.

A Tabela 3.4 mostra um resumo dos resultados. Nota-se que o comportamento do líquido é puramente viscoso, $\delta = 90^\circ$, o que faz todo sentido pois o fluido é simples, não deveria apresentar comportamento viscoelástico. O líquido subresfriado apresenta $\delta \neq 0^\circ$, ou seja, há um pequeno deslocamento de fase entre a deformação aplicada e a tensão resposta.

Tabela 3.4: Comparação de parâmetros reológicos entre líquido e líquido subresfriado de Lennard-Jones.

	Líq. Subresfriado $T^* = 1.0$ $\rho^* = 1.2$	Líquido $T^* = 0.8$ $\rho^* = 0.7$
ω	0.77	0.77
γ_0	0.08	0.17
σ_0	2.31	5.75E-002
δ , em radianos	0.20	1.57
δ , em graus	11.92	90
$G'(\omega)$	26.73	0
$G''(\omega)$	5.64	0.34

Capítulo 4

Estudo do Processo de Gelificação

4.1 Modelo

Logo após implementados e testados os métodos de análise procedeu-se, então, com a simulação de suspensões coloidais. O modelo consiste de N partículas de raio a , dentro de uma caixa de simulação cúbica de volume V e imersas em um solvente de viscosidade η . A fração volumétrica, ϕ , deste sistema é:

$$\phi = \frac{\pi}{48} \frac{Na^3}{V} \quad (4.1)$$

As frações volumétricas usadas foram: 0.05 e 0.16. As interações interpartículas foram representadas pelo potencial de Lennard-Jones 12-6 dado pela equação 2.29. O potencial foi truncado em 2.5 vezes o diâmetro da partícula. As temperaturas usadas foram $T^* = 0.5, 0.3$. A técnica da dinâmica browniana foi utilizada para gerar as trajetórias das partículas coloidais, a partir dela põe-se a influência do solvente no meio. As unidades de tempo escolhidas foram as usuais em suspensões coloidais, a^2/D_0 , em que D_0 é o coeficiente de difusão no limite de diluição infinita. O valor de D_0 é dado pela Equação 3.14, onde o denominador é o coeficiente de fricção e segue uma lei de Stokes, definiu-se o valor deste coeficiente = 1, de forma que $D_0 = T^*$. Utilizou-se diâmetro unitário. O símbolo $\hat{t} = t^*/(a^2/D_0)$ representará o tempo browniano.

A maneira tradicional de se induzir agregação em um sistema de partículas que possuem uma parte atrativa no potencial é baixando-se a temperatura. Portando as simulações começaram a partir de sistemas equilibrados a altas temperaturas $T^* = 2.0$ que foi instantaneamente diminuída até as temperaturas de análise num único passo de tempo. O sistema que era então homogêneo a alta temperatura vai separar-se. Utilizou-se um número $N = 1000$ de partículas, realizou-se 4 simulações com configurações iniciais diferentes para melhorar a média estatística. O comprimento total das simulações foi de $80a^2/D_0$, de onde foram coletados 100 frames igualmente

espaçados. As Figuras 4.1 - 4.3 mostram um exemplo.

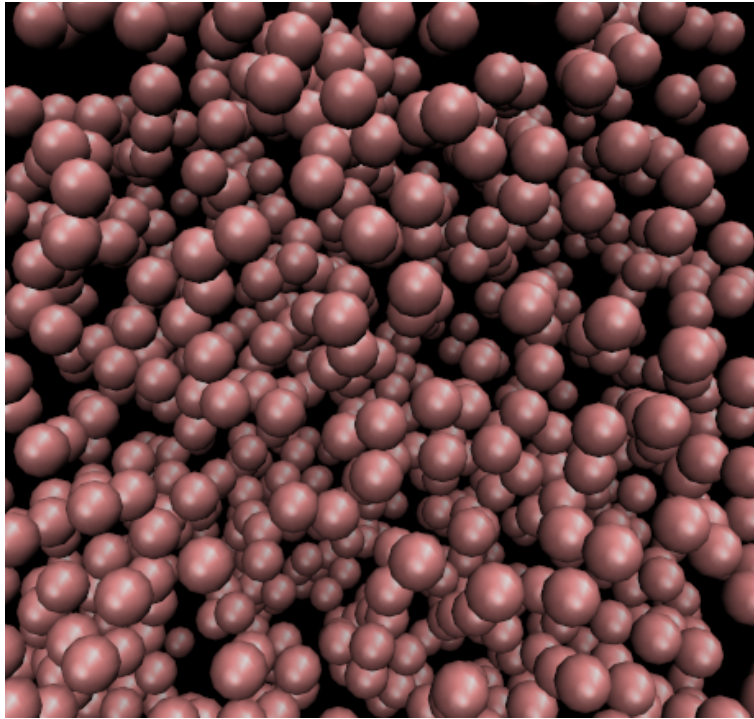


Figura 4.1: Simulação browniana de suspensão de LJ, $T^* = 0.5$, $\phi = 0.05$, $\hat{t} = 0$.

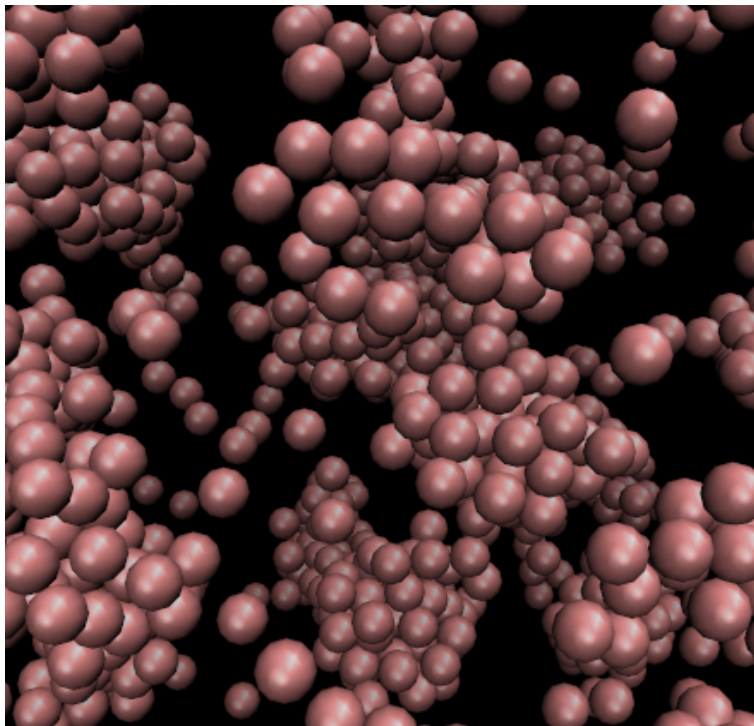


Figura 4.2: Simulação browniana de suspensão de LJ, $T^* = 0.5$, $\phi = 0.05$, $\hat{t} = 40$.
Formação de agregados.

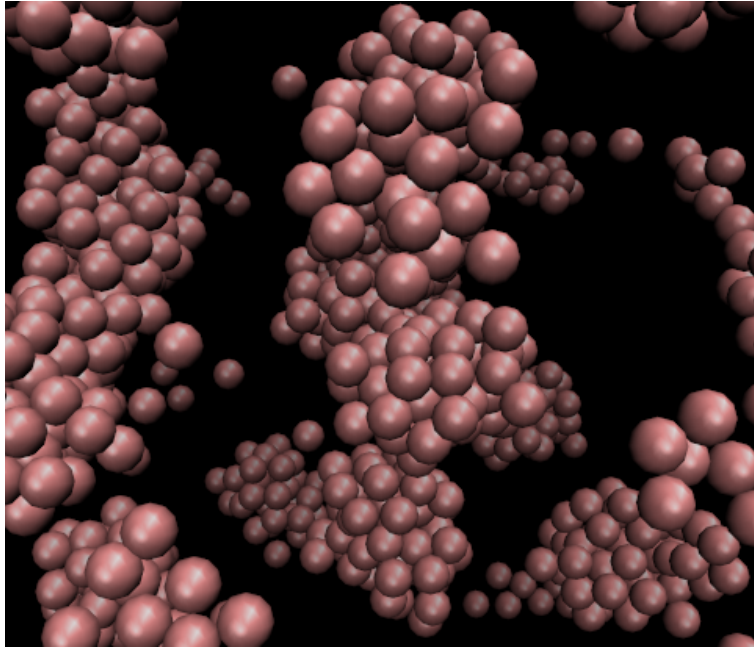


Figura 4.3: Simulação browniana de suspensão de LJ, $T^* = 0.5$, $\phi = 0.05$, $\hat{t} = 80$. Formação de agregados.

4.2 Estrutura durante a Gelificação

A função de distribuição radial indica que há formação de regiões densas de partículas em todos os casos no último tempo de simulação, como se vê na figuras abaixo.

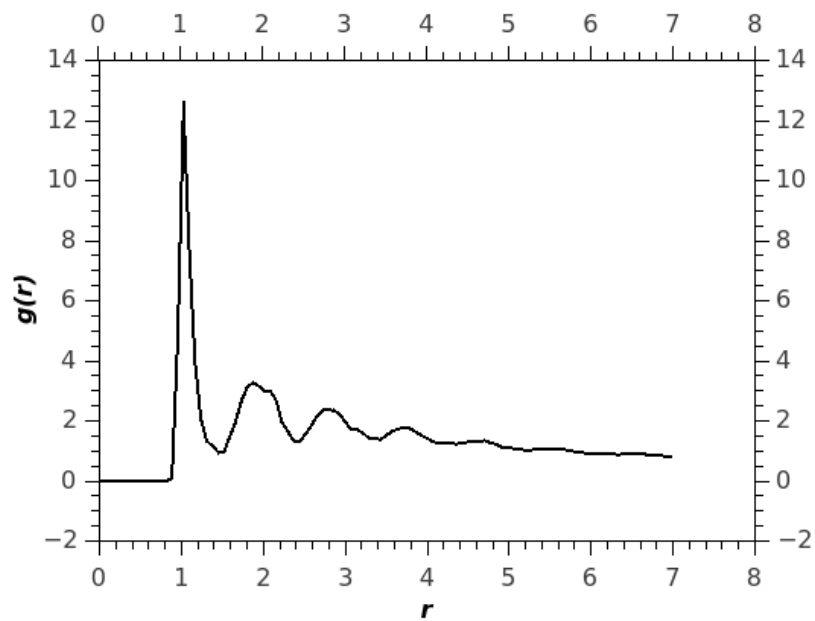


Figura 4.4: Função de Distribuição Radial $g(r)$, $T^* = 0.3$, $\phi = 0.16$, $\hat{t} = 80$.

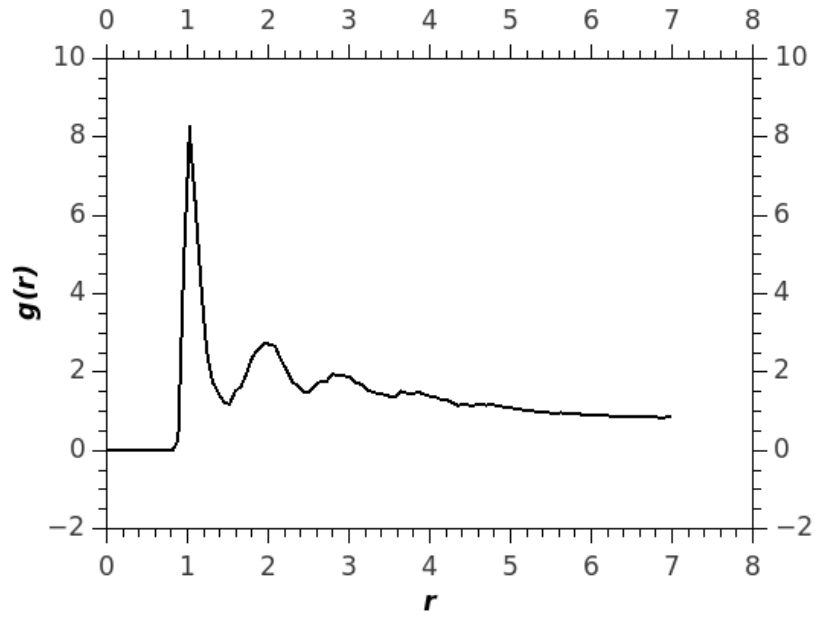


Figura 4.5: Função de Distribuição Radial $g(r)$, $T^* = 0.5$, $\phi = 0.16$, $\hat{t} = 80$.

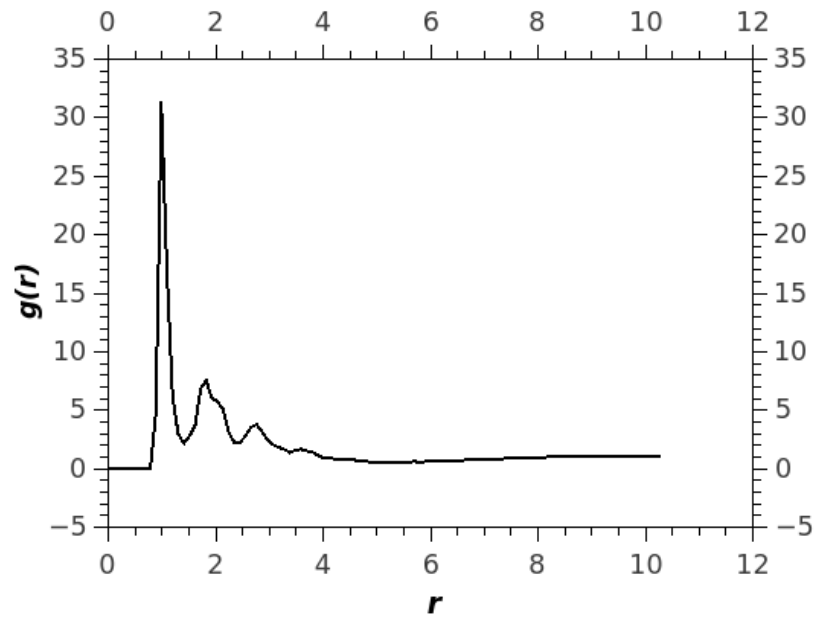


Figura 4.6: Função de Distribuição Radial $g(r)$, $T^* = 0.3$, $\phi = 0.05$, $\hat{t} = 80$.

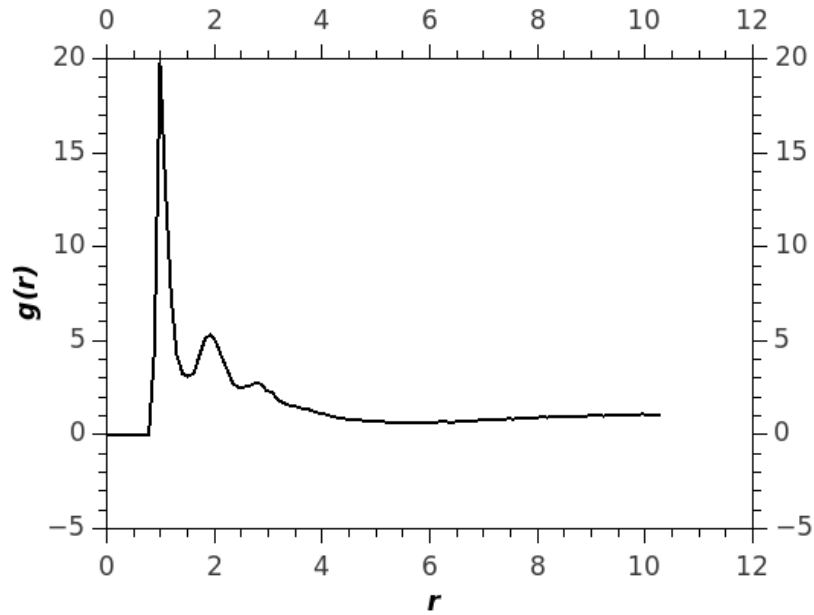


Figura 4.7: Função de Distribuição Radial $g(r)$, $T^* = 0.5$, $\phi = 0.05$, $\hat{t} = 80$.

Observa-se inclusive que na região próxima de $q = 2$, o pico se divide em dois em muitos casos, o que seria indicativo de estado vítreo (HEYES, 1998). Uma das mais importantes características da Função de Distribuição Radial é o seu primeiro pico que decresce à medida que a temperatura aumenta.

Os gráficos dos fatores de estrutura para os últimos estágios da agregação são mostrados nas Figuras 4.8 - 4.11:

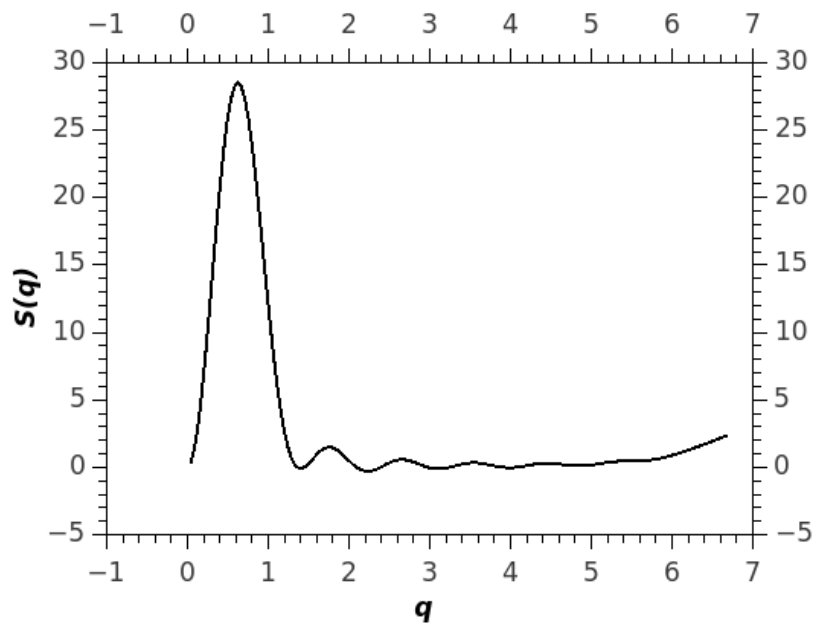


Figura 4.8: Fator de Estrutura, $T^* = 0.3$, $\phi = 0.16$, $\hat{t} = 80$.

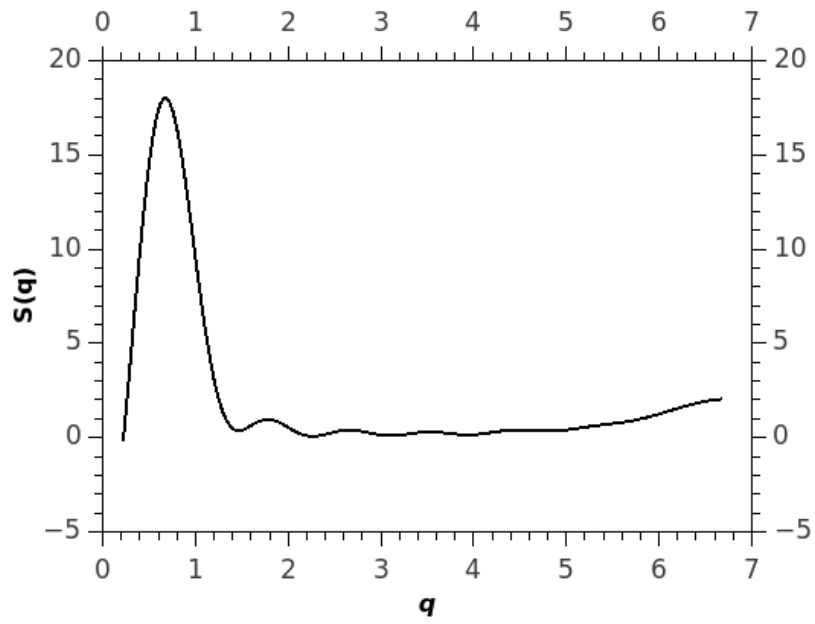


Figura 4.9: Fator de Estrutura, $T^* = 0.5$, $\phi = 0.16$, $\hat{t} = 80$.

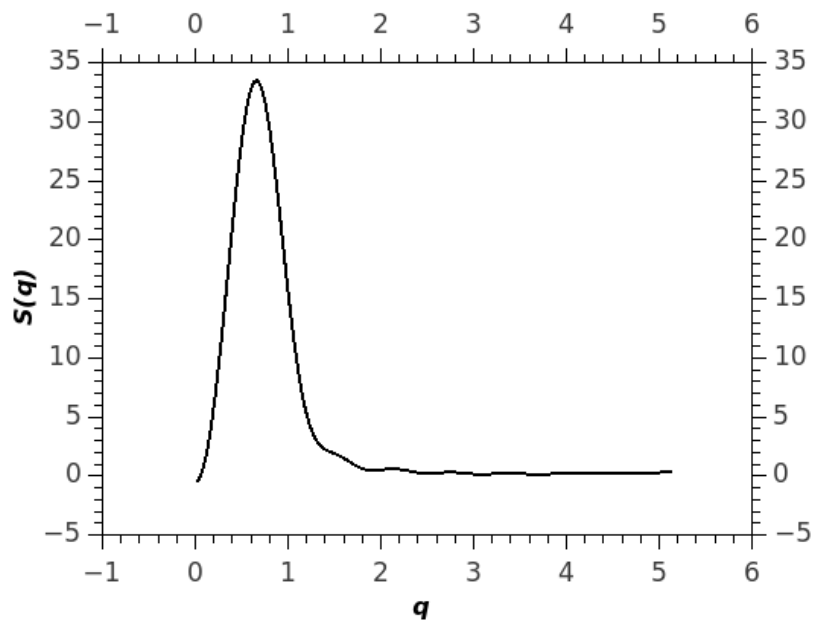


Figura 4.10: Fator de Estrutura, $T^* = 0.3$, $\phi = 0.05$, $\hat{t} = 80$.

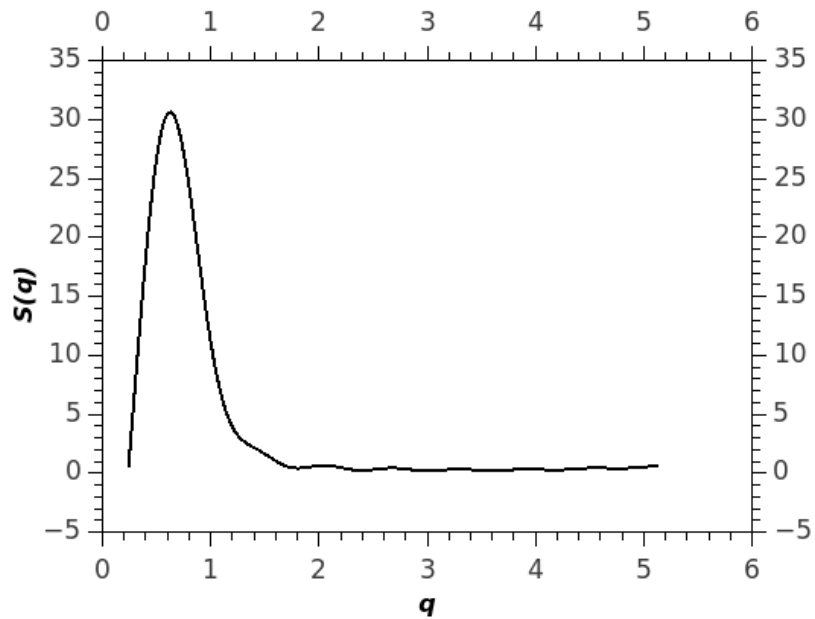


Figura 4.11: Fator de Estrutura, $T^* = 0.5$, $\phi = 0.05$, $\hat{t} = 80$.

A análise dos fatores de estrutura mostrou que estes sistemas apresentam um mecanismo de separação de fases tipo decomposição espinodal, onde o pico do fator de estrutura aumenta com o tempo e diminui em número de onda. As Figuras 4.12 - 4.13 deixam isto mais claro. A evolução do pico do fator de estrutura evidencia também que na escala de tempo estudada o sistema agrega continuamente, ou seja, o gel envelhece continuamente.

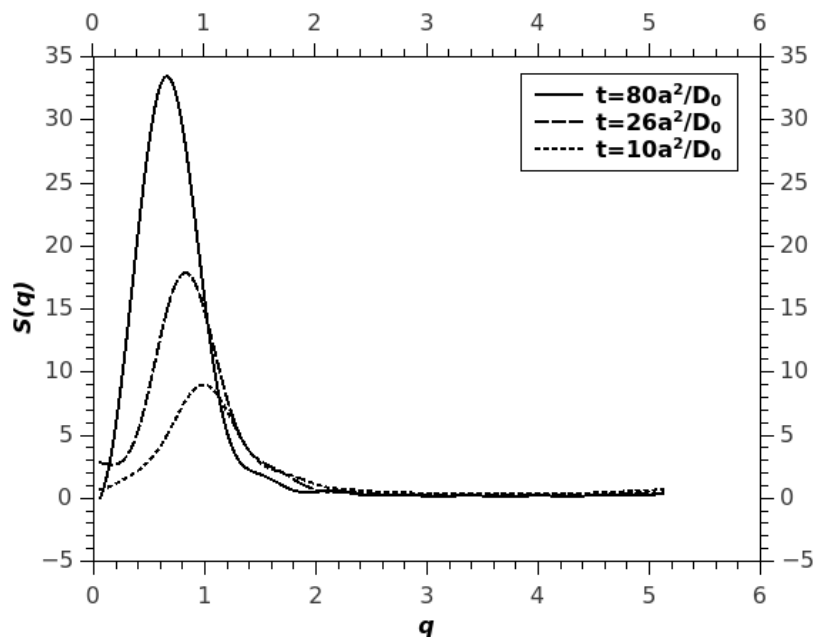


Figura 4.12: Processo de gelificação mostrado por meio do crescimento do pico do fator de estrutura $T^* = 0.3$, $\phi = 0.05$. Para $\hat{t} = 80$, $q^{max} = 0.63$. Para $\hat{t} = 26$, $q^{max} = 0.81$. Para $\hat{t} = 10$, $q^{max} = 1.00$.

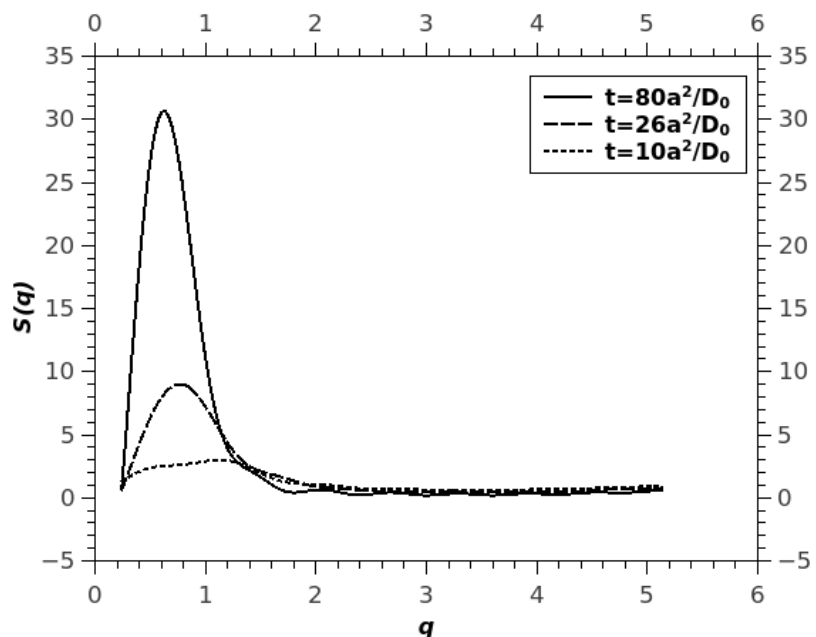


Figura 4.13: Processo de gelificação mostrado por meio do crescimento do pico do fator de estrutura $T^* = 0.5$, $\phi = 0.05$. Para $\hat{t} = 80$, $q^{max} = 0.63$. Para $\hat{t} = 26$, $q^{max} = 0.75$. Para $\hat{t} = 10$, $q^{max} = 1.12$.

4.3 Propriedades Dinâmicas

As Figuras 4.14 - 4.15 mostram a dependência temporal do coeficiente de difusão, $D(\hat{t})$, $\hat{t} = t^*/(a/D_0)$, para os sistemas simulados. A curva do coeficiente de difusão mostra que estes sistemas estão agregando-se o que resulta numa mobilidade restrita das partículas dentro de regiões compactas. O coeficiente de difusão cai com o tempo sendo esta queda mais acentuada quanto menor for a temperatura do sistema ou maior a fração volumétrica do sistema, o aparente *plâteau* que se forma em cada caso indica que iguais quantidades de cada fase vão se formando.

Cada coeficiente de difusão foi calculado a partir do deslocamento quadrático médio de duzentas configurações a partir de cada idade para evitar rearranjos estruturais.

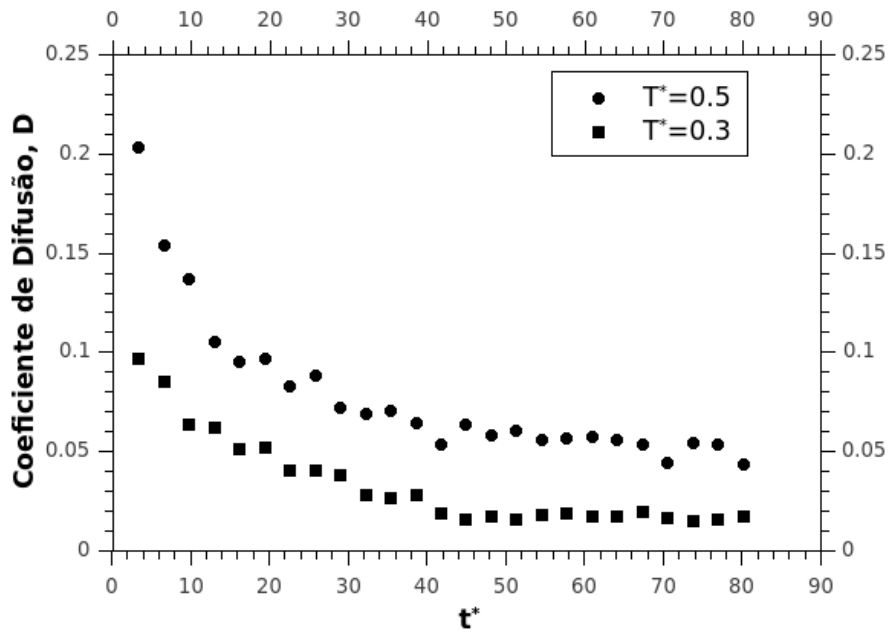


Figura 4.14: Dependência temporal do coeficiente de difusão, $D(t^*)$, para $T^* = 0.5, 0.3$ e fração volumétrica, $\phi = 0.05$.

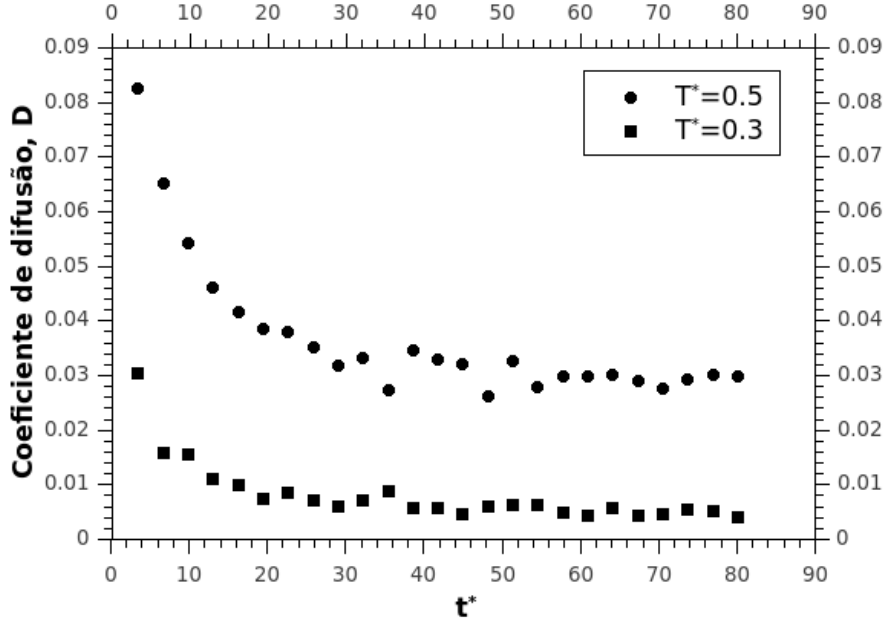


Figura 4.15: Dependência temporal do coeficiente de difusão, $D(t^*)$, para $T^* = 0.5, 0.3$ e fração volumétrica, $\phi = 0.16$.

Define-se a função de autocorrelação da tensão, $C_s(t)$:

$$C_s(t) = \frac{V}{kT} \langle \sigma_{xy}(0)\sigma_{xy}(t) \rangle \quad (4.2)$$

Em que $\langle \rangle$ é uma média sobre as origens temporais. Num sistema em repouso as flutuações de tensão em todas as direções fora da diagonal principal do tensor pressão são equivalentes. Portanto pra melhorar estatisticamente $C_s(t)$ realizou-se a média de σ_{xy} , σ_{xz} e σ_{yz} para cálculo da função de autocorrelação. As Figuras 4.16 - 4.17 mostram $C_s(t)$ para os sistemas estudados no tempo $t^* = 80$.

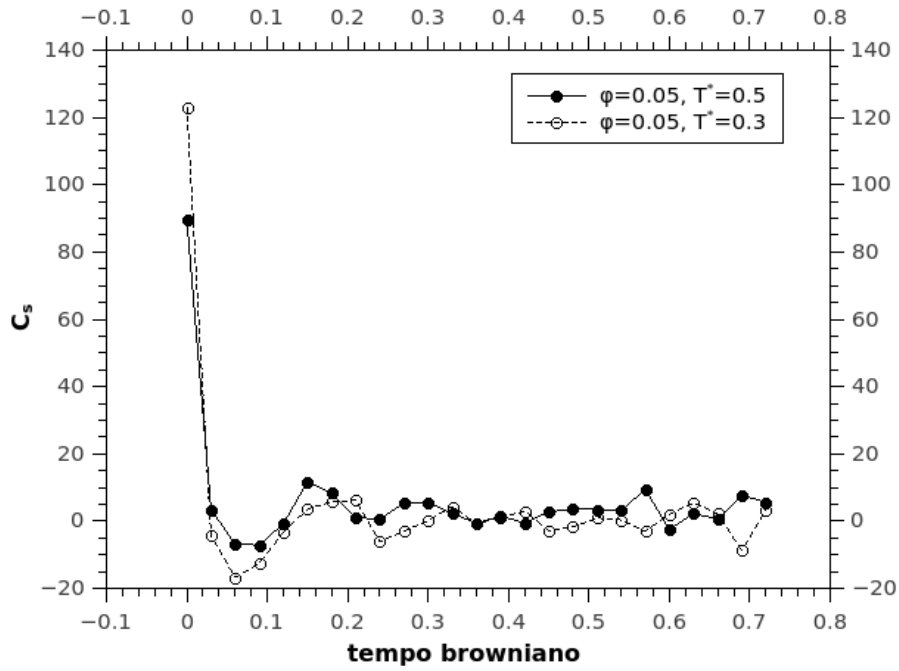


Figura 4.16: Função de autocorrelação da tensão C_s em função do tempo browniano \hat{t} , para as diferentes temperaturas $T^* = 0.5, 0.3$ e fração volumétrica, $\phi = 0.16$ no tempo $\hat{t} = 80a/D_0$.

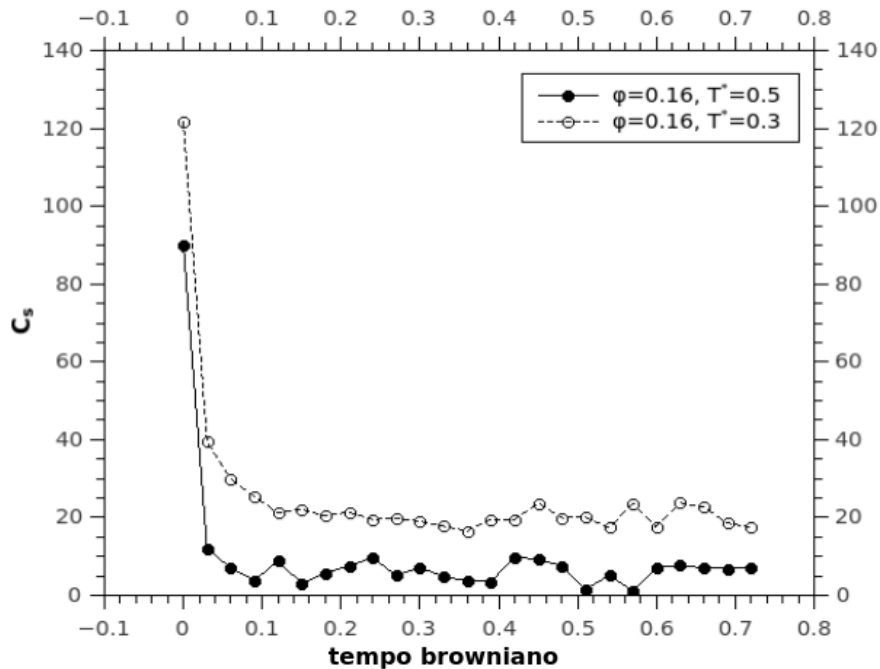


Figura 4.17: Função de autocorrelação da tensão C_s em função do tempo browniano \hat{t} , para as diferentes temperaturas $T^* = 0.5, 0.3$ e fração volumétrica, $\phi = 0.05$ no tempo $\hat{t} = 80a/D_0$.

Nota-se que para as simulações com maior fração volumétrica, $C_s(t)$ não cai

rapidamente a zero. Observa-se a existência de um aparente *plâteau* em $C_s(t)$ que está relacionado com um módulo de equilíbrio G_{eq} . Este módulo de equilíbrio está relacionado com uma tensão cisalhante média diferente de zero na escala de tempo do passo de integração. Se o sistema simulado for uma única fase estável o módulo de equilíbrio é zero e a função de autocorrelação da tensão cai rapidamente a zero. Segundo (LODGE e HEYES, 1999) a existência de um módulo de equilíbrio diferente de zero indica que possivelmente há uma resistência a tensão cisalhante devido a uma distribuição uniforme de partículas de mesma densidade, ou seja, o aparecimento de G_{eq} é um bom indicador da presença de um gel.

Para o cálculo da viscosidade de cisalhamento η_s recorre-se à Equação 3.19 que é reescrita como:

$$\eta_s = \int_0^\infty C_s(t)dt = C_s(0) \int_0^\infty \frac{C_s(t)}{C_s(0)}dt = G_\infty \int_0^\infty \frac{C_s(t)}{C_s(0)}dt \quad (4.3)$$

Em que $G_\infty = C_s(0) = \frac{V}{kT} \langle \sigma^2(0) \rangle$, é o módulo de rigidez a frequência cisalhante infinita que só depende da estrutura média do fluido, pois é uma propriedade estática. Esta outra forma é útil, pois nem sempre as funções de correlação da tensão cisalhante caem rapidamente a zero na escala de tempo de interesse.

As Tabelas 4.1 - 4.3 mostram G_∞ e η_s para os sistemas estudados nos tempos $\hat{t} = 10, 40, e 80$.

Tabela 4.1: G_∞ e η_s em $\hat{t} = 10$

ϕ	T^*	G_∞	η_s
$\phi = 0.16$	$T^* = 0.3$	3.98	2.39
$\phi = 0.16$	$T^* = 0.5$	3.40	1.02
$\phi = 0.05$	$T^* = 0.3$	2.17	0.29
$\phi = 0.05$	$T^* = 0.5$	1.53	0.02

Tabela 4.2: G_∞ e η_s em $\hat{t} = 40$

ϕ	T^*	G_∞	η_s
$\phi = 0.16$	$T^* = 0.3$	89.79	10.33
$\phi = 0.16$	$T^* = 0.5$	28.70	2.86
$\phi = 0.05$	$T^* = 0.3$	70.73	1.34
$\phi = 0.05$	$T^* = 0.5$	15.66	0.65

Tabela 4.3: G_∞ e η_s em $\hat{t} = 80$

ϕ	T^*	G_∞	η_s
$\phi = 0.16$	$T^* = 0.3$	123.60	17.05
$\phi = 0.16$	$T^* = 0.5$	90.90	5.82
$\phi = 0.05$	$T^* = 0.3$	120.62	3.04
$\phi = 0.05$	$T^* = 0.5$	89.22	1.04

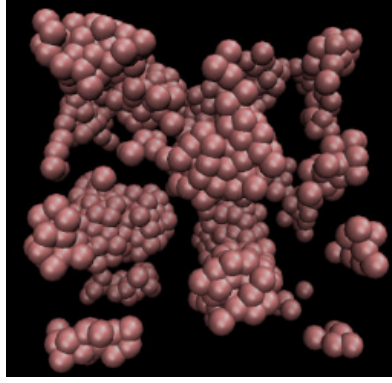
Percebe-se que ao aumentar-se a fração volumétrica ou diminuir-se a temperatura a viscosidade aumenta. A diminuição da temperatura aumenta $G(\infty)$ que é o valor para o qual tende $G'(\omega)$ quando $\omega \rightarrow \infty$.

4.3.1 Propriedades Reológicas durante o processo de Gelificação

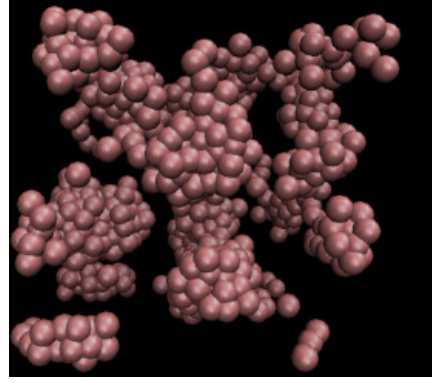
Realizou-se o ensaio oscilatório descrito no capítulo anterior para os géis simulados. Foram escolhidas três idades (10, 40 e 80 a/D_0) para se estudar a influência da evolução temporal nas propriedades reológicas. A primeira coisa a se determinar antes de proceder com o ensaio oscilatório é se certificar que a amplitude de deformação aplicada está na faixa de viscoelasticidade linear. Para tal realizaram-se algumas simulações variando-se $\gamma_0^* = \gamma_0/a$, em que a é o raio da partícula. As Tabelas 4.4 - 4.6 sumarizam a análise. Eles mostram os valores de G' encontrados para diferentes amplitudes de deformação à frequência de oscilação fixa. O regime de viscoelasticidade linear se caracteriza por um valor constante do módulo de armazenamento G' (Calculado pela Equação 3.29) a medida que se aumenta a amplitude da deformação. Ao se aumentar muito o valor da amplitude de deformação o material sai da região de viscoelasticidade linear e G' tende a zero. A Figura 4.18 exemplifica de forma geral a deformação aplicada à caixa de simulação.

Tabela 4.4: Valores de G' para $\hat{t} = 10$

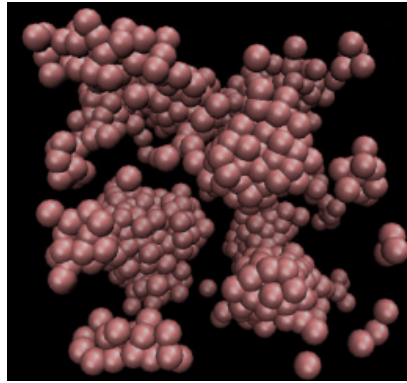
$\gamma_0^* = \frac{\gamma_0}{a}$	$\phi = 0.05$ $T^* = 0.3$	$\phi = 0.05$ $T^* = 0.5$	$\phi = 0.16$ $T^* = 0.3$	$\phi = 0.16$ $T^* = 0.5$
0.001	0.43	0.29	1.32	2.44
0.01	0.33	0.39	1.49	1.96
0.1	0.37	0.13	0.89	0.40
1	$3.42 \cdot 10^{-3}$	$1.44 \cdot 10^{-4}$	$4.32 \cdot 10^{-4}$	$1.01 \cdot 10^{-5}$



(a) Caixa de simulação não deformada



(b) Caixa de simulação deformada para direita



(c) Caixa de simulação deformada para esquerda

Figura 4.18: Esquema de deformação na caixa de simulação

Tabela 4.5: Valores de G' para $\hat{t} = 40$

$\gamma_0^* = \frac{\gamma_0}{a}$	$\phi = 0.05 T^* = 0.3$	$\phi = 0.05 T^* = 0.5$	$\phi = 0.16 T^* = 0.3$	$\phi = 0.16 T^* = 0.5$
0.001	1.22	1.59	4.70	6.31
0.01	1.10	2.01	4.56	6.01
0.1	0.97	1.73	0.66	0.12
1	$5.90 \cdot 10^{-3}$	$8.49 \cdot 10^{-3}$	$2.04 \cdot 10^{-2}$	$1.30 \cdot 10^4$

Tabela 4.6: Valores de G' para $\hat{t} = 80$

$\gamma_0^* = \frac{\gamma_0}{a}$	$\phi = 0.05 T^* = 0.3$	$\phi = 0.05 T^* = 0.5$	$\phi = 0.16 T^* = 0.3$	$\phi = 0.16 T^* = 0.5$
0.001	1.98	1.78	4.74	3.01
0.01	2.83	1.30	4.94	2.78
0.1	2.26	0.25	0.68	0.24
1	$7.57 \cdot 10^{-3}$	$2.69 \cdot 10^{-2}$	$2.04 \cdot 10^{-2}$	0.12

Escolheu-se $\gamma_0^* = 0.01$ para realizar a análise dos módulos de armazenamento e

perda em função da frequência de oscilação. As Figuras 4.19 - 4.22 mostram $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ para cada um dos casos estudados nas três idades escolhidas.

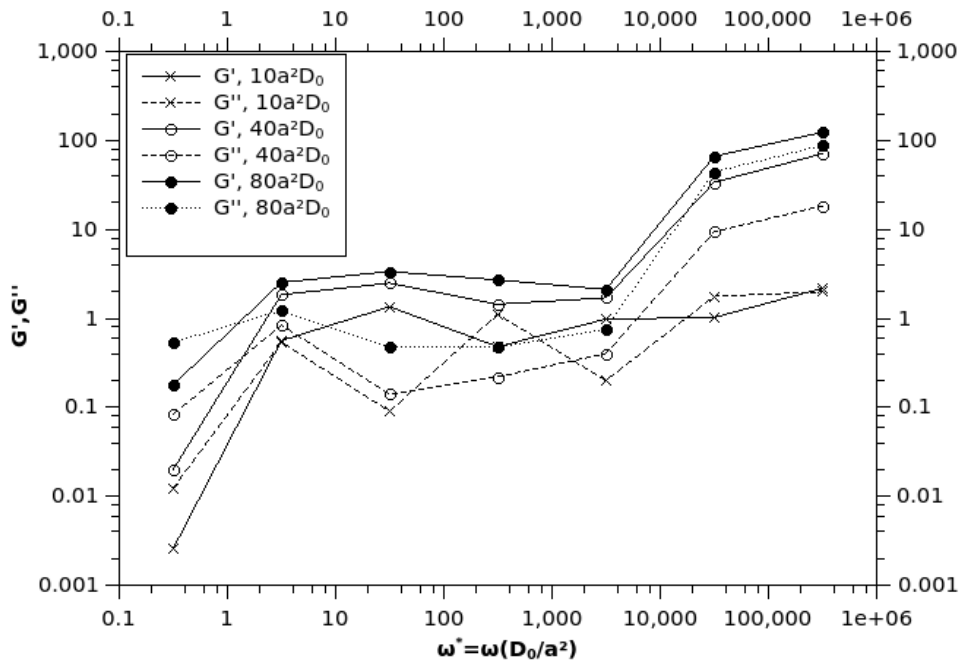


Figura 4.19: $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ para $T^* = 0.3$, $\phi = 0.05$ e $\gamma_0^* = \frac{\gamma_0}{a} = 0.01$

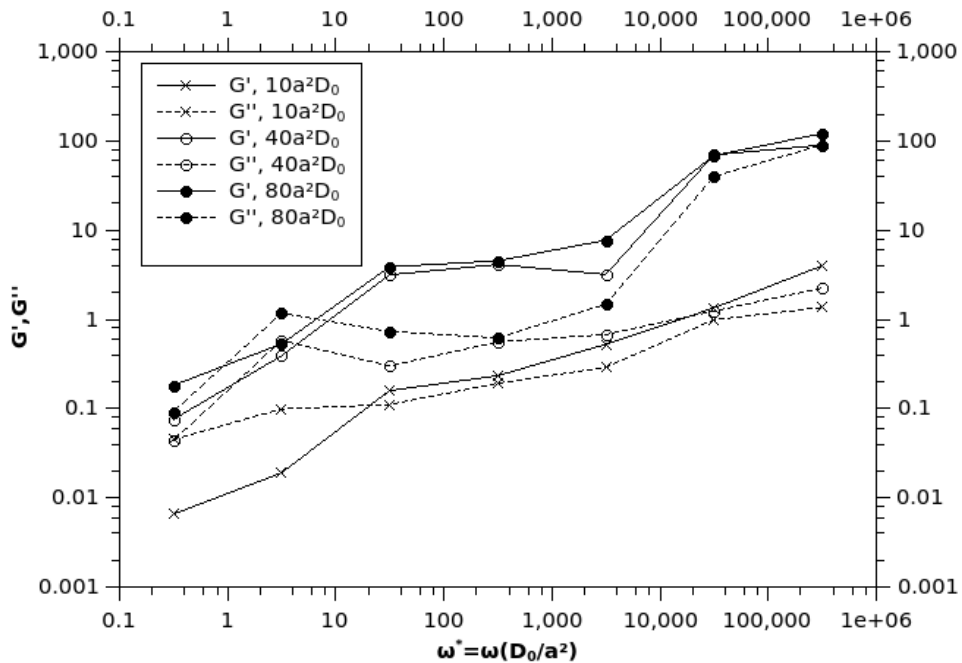


Figura 4.20: $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ para $T^* = 0.3$, $\phi = 0.16$ e $\gamma_0^* = \frac{\gamma_0}{a} = 0.01$

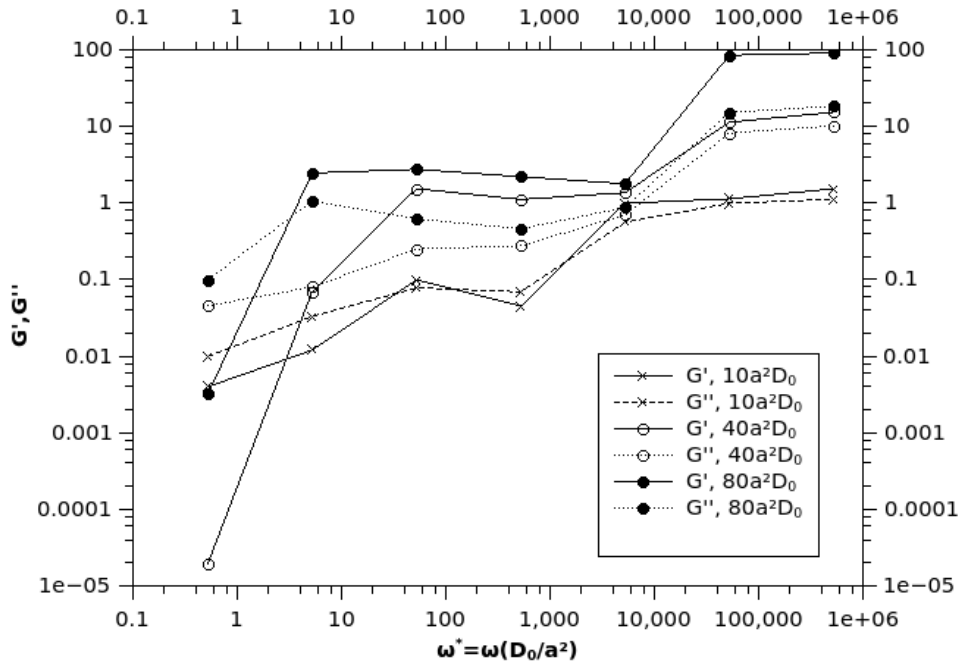


Figura 4.21: $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ para $T^* = 0.5$, $\phi = 0.05$ e $\gamma_0^* = \frac{\gamma_0}{a} = 0.01$

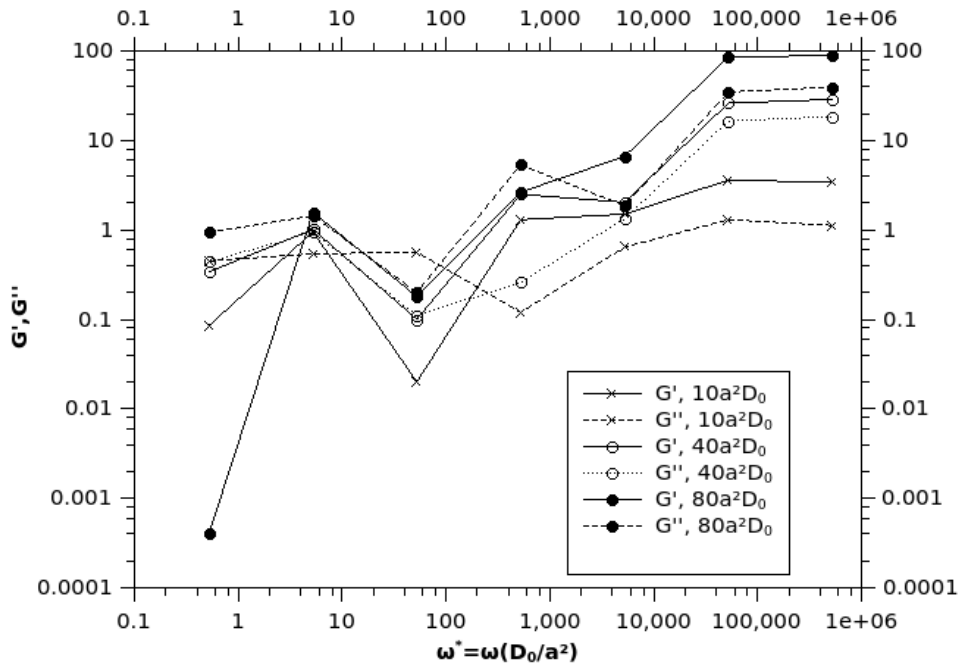


Figura 4.22: $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ para $T^* = 0.5$, $\phi = 0.16$ e $\gamma_0^* = \frac{\gamma_0}{a} = 0.01$

A baixas frequências o tempo de oscilação é muito pequeno comparado à difusão browniana, ou seja, a estrutura relaxa rapidamente com relação à perturbação aplicada, dissipando toda a energia imposta pelo fluxo, portando neste limite $G''(\omega) > G'(\omega)$. À medida que a frequência de oscilação aumenta as oscilações

vão ficando cada vez mais rápidas e a estrutura não tem tempo suficiente para relaxar totalmente, acumulando parte da energia imposta pelo fluxo, o que aumenta o módulo de armazenamento $G'(\omega)$. Ao aumentar-se a frequência de oscilação chega-se a um ponto onde $G''(\omega) = G'(\omega)$, esse ponto é chamado de *cross-over* que é a partir do qual o comportamento elástico vai prevalecer.

Os gráficos mostram que não houve grande modificação no comportamento de $G''(\omega)$ e $G'(\omega)$ nas duas temperaturas e frações volumétricas estudadas. Nota-se que a evolução temporal aumenta os valores dos módulos de armazenamento e de perda o que evidencia que o sistema está agregando no tempo.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas Futuras

5.1 Conclusões

Usando simulação molecular, estudou-se o processo de gelificação de géis fracos em diferentes condições de temperatura e concentração de sólidos. A formação de géis fracos são reconhecidos como estágios iniciais do processo de precipitação de sólidos na indústria do petróleo e gás. O conhecimento de algumas características cinéticas e estruturais deste processo é importante para entender a formação de precipitados de parafinas e asfaltenos. Essa dissertação fornece um passo inicial nesta direção. Para tanto, foram desenvolvidos programas para calcular propriedades estruturais, cinéticas e reológicas a partir de trajetórias de posições e velocidades das partículas que compõem o sistema. O programa LAMMPS foi utilizado para fornecer essas trajetórias, dado o campo de forças e as condições de temperatura, concentração de partículas e propriedades do solvente.

A análise das propriedades estruturais (Função de Distribuição Radial e Fator de Estrutura) mostrou que há formação de grandes agregados de partículas em toda a escala de tempo simulada, pois o maior pico do Fator de Estrutura aumenta à medida que a simulação avança bem como o comprimento característico (número de onda atrelado ao maior pico do Fator de Estrutura) diminui.

O coeficiente de difusão dos sistemas em agregação apresentou uma queda ao longo do tempo tendendo a um valor constante, o que pressupõe que estes agregados realmente crescem no tempo, porém este crescimento é desacelerado nos estágios finais da simulação gerando duas fases bem definidas.

Para a análise reológica realizou-se o ensaio oscilatório. Primeiramente fizeram-se testes para determinação da região de viscoelasticidade linear das suspensões e a partir disso procedeu-se com a análise do comportamento viscoelástico em frequências de oscilação crescentes. À medida que a frequência de oscilação aumentou o comportamento elástico da suspensão (G') também aumentou, prevalecendo o módulo de

perda, G'' apenas em baixas frequências. Observou-se que à medida que o tempo de simulação avança os módulos de perda e armazenamento, G' e G'' respectivamente, aumentam, o que é indicativo de que o sistema agrega/envelhece no tempo.

De maneira geral observou-se que ocorre o fenômeno de agregação de partículas no sistema estudado em diferentes condições de temperatura e fração volumétrica.

5.2 Perspectivas Futuras

Como proposta de trabalhos futuros a primeira coisa a se pensar é buscar estratégias de simulação mais realísticas, sabe-se, por exemplo, que em suspensões coloidais há o fenômeno de depleção que surge quando duas partículas de soluto estão tão próximas que as moléculas de solvente não têm espaço para estar entre elas, logo põem-se ao redor das partículas de soluto de modo a "empurrá-las" uma contra a outra e isto gera um potencial de atração de curto alcance. Além de variar o alcance da força, seria interessante também estudar uma gama maior de temperaturas, densidade além de estudar a influência da intensidade do potencial de interação na agregação das partículas. Com um potencial de interação mais realístico, poder-se-ia comparar os resultados com dados experimentais da literatura.

Referências Bibliográficas

- ALDER, B., WAINWRIGHT, T., 1957, “Phase transition for a hard sphere system”, *The Journal of chemical physics*, v. 27, n. 5, pp. 1208.
- ALLEN, M. P., TILDESLEY, D. J., 1989, *Computer simulation of liquids*. Oxford university press.
- BIRD, G. A., 1994, “Molecular gas dynamics and the direct simulation of gas flows”, .
- BIRD, R. B., ARMSTRONG, R. C., HASSAGER, O., et al., 1977, *Dynamics of polymeric liquids*, v. 1. Wiley New York.
- BIZJAK, A., URBIČ, T., VLACHY, V., 2009, “Phase Diagram of the Lennard-Jones System of Particles from the Cell Model and Thermodynamic Perturbation Theory.” *Acta Chimica Slovenica*, v. 56, n. 1.
- BOEK, E., COVENEY, P., LEKKERKERKER, H., et al., 1997, “Simulating the rheology of dense colloidal suspensions using dissipative particle dynamics”, *Physical Review E*, v. 55, n. 3, pp. 3124.
- BOLINTINEANU, D. S., GREY, G. S., LECHMAN, J. B., et al., 2014, “Particle dynamics modeling methods for colloid suspensions”, *Computational Particle Mechanics*, v. 1, n. 3, pp. 321–356.
- BRIANT, C., BURTON, J., 1975, “Molecular dynamics study of the structure and thermodynamic properties of argon microclusters”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 63, n. 5, pp. 2045–2058.
- BRUSH, S. G., 1962, “Theories of Liquid Viscosity.” *Chemical Reviews*, v. 62, n. 6, pp. 513–548.
- BUSCALL, R., WHITE, L. R., 1987, “The consolidation of concentrated suspensions. Part 1.—The theory of sedimentation”, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, v. 83, n. 3, pp. 873–891.

- CAILLOL, J., OTHERS, 1998, “Critical-point of the Lennard-Jones fluid: A finite-size scaling study”, *Journal of Chemical Physics*, v. 109, n. 12, pp. 4885–4893.
- CALLEN, H. B., WELTON, T. A., 1951, “Irreversibility and generalized noise”, *Physical Review*, v. 83, n. 1, pp. 34.
- CARAUTA, A. N., SEIDL, P. R., CHRISMAN, E. C., et al., 2005, “Modeling solvent effects on asphaltene dimers”, *Energy & fuels*, v. 19, n. 4, pp. 1245–1251.
- DEVOLDER, R. J., KONG, H.-J., 2010, “Three dimensionally flocculated pro-angiogenic microgels for neovascularization”, *Biomaterials*, v. 31, n. 25, pp. 6494–6501.
- DICKINSON, E., MCCLEMENTS, D. J., 1995, *Advances in food colloids*. Springer Science & Business Media.
- D’ARJUZON, R. J., FRITH, W., MELROSE, J. R., 2003, “Brownian dynamics simulations of aging colloidal gels”, *Physical Review E*, v. 67, n. 6, pp. 061404.
- ERMAK, D. L., 1975, “A computer simulation of charged particles in solution. I. Technique and equilibrium properties”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 62, n. 10, pp. 4189–4196.
- ESPANOL, P., WARREN, P., 1995, “Statistical mechanics of dissipative particle dynamics”, *EPL (Europhysics Letters)*, v. 30, n. 4, pp. 191.
- FREDDOLINO, P. L., ARKHIPOV, A. S., LARSON, S. B., et al., 2006, “Molecular dynamics simulations of the complete satellite tobacco mosaic virus”, *Structure*, v. 14, n. 3, pp. 437–449.
- GREEN, H. S., 1952, *The molecular theory of fluids*. North-Holland Publishing Company Amsterdam.
- GREEN, M. S., 1954, “Markoff Random Processes and the Statistical Mechanics of Time-Dependent Phenomena. II. Irreversible Processes in Fluids”, *The Journal of Chemical Physics*, v. 22, n. 3, pp. 398–413.
- GROOT, R. D., WARREN, P. B., 1997, “Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation”, *Journal of Chemical Physics*, v. 107, n. 11, pp. 4423.
- HANSEN, J.-P., MCDONALD, I. R., 1990, *Theory of simple liquids*. Elsevier.

- HEYES, D. M., 1998, *The liquid state: applications of molecular simulations*. Wiley.
- HIRSCHFELDER, J. O., CURTISS, C. F., BIRD, R. B., et al., 1954, *Molecular theory of gases and liquids*, v. 26. Wiley New York.
- HOLBORN, L., OTTO, J., 1924, “Über die Isothermen einiger Gase bis 400° und ihre Bedeutung für das Gasthermometer”, *Zeitschrift für Physik*, v. 23, n. 1, pp. 77–94.
- HOOGERBRUGGE, P., KOELMAN, J., 1992, “Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics”, *EPL (Europhysics Letters)*, v. 19, n. 3, pp. 155.
- HOOVER, W., 1983, “Nonequilibrium molecular dynamics”, *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 34, n. 1, pp. 103–127.
- HSIAO, L. C., NEWMAN, R. S., GLOTZER, S. C., et al., 2012, “Role of isostaticity and load-bearing microstructure in the elasticity of yielded colloidal gels”, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 109, n. 40, pp. 16029–16034.
- JAMALI, S., BOROMAND, A., WAGNER, N., et al., 2015, “Microstructure and rheology of soft to rigid shear-thickening colloidal suspensions”, *Journal of Rheology (1978-present)*, v. 59, n. 6, pp. 1377–1395.
- JONES, J. E., 1924, “On the determination of molecular fields. II. From the equation of state of a gas”. In: *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, v. 106, pp. 463–477. The Royal Society.
- JOSHI, Y. M., 2014, “Dynamics of colloidal glasses and gels”, *Annual review of chemical and biomolecular engineering*, v. 5, pp. 181–202.
- KRALL, A., WEITZ, D., 1998, “Internal dynamics and elasticity of fractal colloidal gels”, *Physical Review Letters*, v. 80, n. 4, pp. 778.
- KUBO, R., 1966, “The fluctuation-dissipation theorem”, *Reports on progress in physics*, v. 29, n. 1, pp. 255.
- KUNDU, P. K., COHEN, I. M., 2008. “Fluid mechanics. 4th” . .
- LANGER, R., TIRRELL, D. A., 2004, “Designing materials for biology and medicine”, *Nature*, v. 428, n. 6982, pp. 487–492.

- LARSON, R. G., 1999, *The structure and rheology of complex fluids*, v. 33. Oxford university press New York.
- LEITE, L. F., DUTRA, L. E. D., DE SOUZA ANTUNES, A. M., 2006, “Desenvolvimento tecnológico na indústria do petróleo: o ambiente organizacional e seus aspectos habilitadores e inibidores da inovação”, *Revista de Administração*, v. 41, n. 3, pp. 301–314.
- LODGE, J. M., HEYES, D., 1999, “Transient colloidal gels by Brownian dynamics computer simulation”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 1, n. 9, pp. 2119–2130.
- LU, P. J., ZACCARELLI, E., CIULLA, F., et al., 2008, “Gelation of particles with short-range attraction”, *Nature*, v. 453, n. 7194, pp. 499–503.
- MACKERELL, A. D., FEIG, M., BROOKS, C. L., 2004, “Extending the treatment of backbone energetics in protein force fields: Limitations of gas-phase quantum mechanics in reproducing protein conformational distributions in molecular dynamics simulations”, *Journal of computational chemistry*, v. 25, n. 11, pp. 1400–1415.
- MARTIN, T., ÁVAN OPHEUSDEN, J. H., OTHERS, 1995, “Brownian dynamics simulation of particle gel formation: from argon to yoghurt”, *Faraday Discussions*, v. 101, pp. 51–64.
- MASTNY, E. A., DE PABLO, J. J., 2007, “Melting line of the Lennard-Jones system, infinite size, and full potential”, *The Journal of chemical physics*, v. 127, n. 10, pp. 104504.
- MCQUARRIE, D., 2000, “Statistical Mechanics. 2000”, .
- NICOLAS, J., GUBBINS, K., STREETT, W., et al., 1979, “Equation of state for the Lennard-Jones fluid”, *Molecular Physics*, v. 37, n. 5, pp. 1429–1454.
- NYQUIST, H., 1928, “Thermal agitation of electric charge in conductors”, *Physical review*, v. 32, n. 1, pp. 110.
- PLIMPTON, S., 1995, “Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics”, *Journal of computational physics*, v. 117, n. 1, pp. 1–19.
- PUERTAS, A. M., FUCHS, M., CATES, M. E., 2004, “Dynamical heterogeneities close to a colloidal gel”, *The Journal of chemical physics*, v. 121, n. 6, pp. 2813–2822.

- RAHMAN, A., 1964, “Correlations in the motion of atoms in liquid argon”, *Physical Review*, v. 136, n. 2A, pp. A405.
- RAPAPORT, D. C., 2004, *The art of molecular dynamics simulation*. Cambridge university press.
- RICE, S. A., GRAY, P., 1965, *The statistical mechanics of simple liquids*. Interscience Publ.
- ROGEL, E., LEON, O., ESPIDEL, Y., et al., 2001, “Asphaltene stability in crude oils”, *SPE Production & Facilities*, v. 16, n. 02, pp. 84–88.
- ROWLEY, R., PAINTER, M., 1997, “Diffusion and viscosity equations of state for a Lennard-Jones fluid obtained from molecular dynamics simulations”, *International journal of thermophysics*, v. 18, n. 5, pp. 1109–1121.
- SCHUNK, P. R., PIERCE, F., LECHMAN, J., et al., 2012, “Performance of mesoscale modeling methods for predicting rheological properties of charged polystyrene/water suspensions”, *Journal of Rheology (1978-present)*, v. 56, n. 2, pp. 353–384.
- SCHWEIZER, J. C., 2007, “Practical Course: Single-Particle-Tracking”, *Biophysics-Schwille Lab*.
- SEN, S., KUMAR, S. K., KEBLINSKI, P., 2005, “Viscoelastic properties of polymer melts from equilibrium molecular dynamics simulations”, *Macromolecules*, v. 38, n. 3, pp. 650–653.
- TUCKERMAN, M., 2010, *Statistical mechanics: theory and molecular simulation*. Oxford University Press.
- VERLET, L., 1967, “Computer”experiments” on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules”, *Physical review*, v. 159, n. 1, pp. 98.
- VRABEC, J., STOLL, J., HASSE, H., 2001, “A set of molecular models for symmetric quadrupolar fluids”, *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 105, n. 48, pp. 12126–12133.
- WEITZ, D., OLIVERIA, M., 1984, “Fractal structures formed by kinetic aggregation of aqueous gold colloids”, *Physical Review Letters*, v. 52, n. 16, pp. 1433.

WHITTLE, M., DICKINSON, E., 2001, “On simulating colloids by dissipative particle dynamics: Issues and complications”, *Journal of Colloid and interface science*, v. 242, n. 1, pp. 106–109.

ZIA, R. N., LANDRUM, B. J., RUSSEL, W. B., 2014, “A micro-mechanical study of coarsening and rheology of colloidal gels: Cage building, cage hopping, and Smoluchowski’s ratchet”, *Journal of Rheology (1978-present)*, v. 58, n. 5, pp. 1121–1157.

Apêndice A

Propriedades Estruturais

Nesta seção apresentar-se-á os códigos desenvolvidos no trabalho relativos as propriedades estruturais

A.1 Função de Distribuição Radial

```
SUBROUTINE radial_distri
!Subrotina que calcula Funcao de Distribuicao Radial, g(r)
!
!Variaveis Globais Relevantes
!
! nframes: Numero de frames da simulacao
!
! natoms: Numero de particulas simuladas
!
! L: Dimensao da caixa de simulacao
!
! distance_rdf(z): Vetor que contem a posicao do bin de g(r) em
! unidades de comprimento
!
! rxyz(j,k,i): Matriz que contem as posicoes das particulas
! durante toda a simulacao
!   j: indicativo da particula
!   k: pode ser 1,2,3 indicando as coordenadas x,y,z
!       respectivamente
!   i: indica o frame em questao
!
! rdf(z,i): Matriz que contem g(r)
```

```

!      z: posicao do bin
!      i: indica o frame em questao

IMPLICIT NONE
INTEGER :: i , j , k , z
REAL(8) :: dr , dx , dy , dz
REAL(8), DIMENSION(number_of_bins_gr-1) :: aux
aux = 0

dr = 0.5 * L / number_of_bins_gr

DO i = 1,nframes
  DO j = 1,natoms-1
    DO k = j+1,natoms
      dx = rxyz(j,1,i) - rxyz(k,1,i)
      dx = dx - L*nint(dx/L)
      dy = rxyz(j,2,i) - rxyz(k,2,i)
      dy = dy - L*nint(dy/L)
      dz = rxyz(j,3,i) - rxyz(k,3,i)
      dz = dz - L*nint(dz/L)
      vetor_length = sqrt(dx*dx+dy*dy+dz*dz)
      IF (vetor_length < 0.5 * L) THEN
        rdf(int(vetor_length / dr),i) = &
          rdf(int(vetor_length / dr),i) + 2
      END IF
    END DO
  END DO
END DO

DO z = 1,number_of_bins_gr
  distance_rdf(z) = (z-0.5)*dr
  rdf(z,i) = rdf(z,i) / ( (natoms - 1)
* 4.0 / 3.0 * pi * &
  ((z) ** 3 - (z - 1) ** 3) * (dr ** 3) * rho)
END DO
END DO

END SUBROUTINE radial_distri

```

A.2 Fator de Estrutura

O fator de estrutura programado aqui é relativo ao cálculo usando a Equação 3.10, pois não há razões para que haja anisotropia do sistema, poder-se-ia utilizar também a Equação 3.8 para tal, porém o cálculo direto gera um sinal com muito ruído necessitando muitas partículas ou muitos frames para cálculo de média para diminuir o ruído, além de que o tempo de cálculo aumenta muito, pois há um somatório duplo sobre o número de partículas.

```
SUBROUTINE static_factor
!Subrotina que calcula Fator de Estrutura, S(q), e salva o
!          resultado para cada frame no arquivo S(q).out
!
!Variaveis Globais Relevantes
!
!  nframes: Numero de frames da simulacao
!
!  L: Dimensao da caixa de simulacao
!
!  distance_rdf(z): Vetor que contem a posicao do bin z de g(r) em
!  unidades de comprimento
!
!  rdf(k,i): Matriz que contem g(r)
!    k: posicao do bin
!    i: indica o frame em questao
!
!  S_q(j): Vetor que contem o Fator de estrutura para um frame
!          qualquer
!    j: bin do Fator de estrutura
!
!Funcoes:
!
!  trapezios(y,x,n): Calcula a integral pela regra dos trapezios da
!                   curva y(x)
!    y: Vetor das ordenadas
!    x: Vetor das abcissas
!    n: numero de elementos dos vetores y,x

IMPLICIT NONE
```

```

INTEGER :: i , j , k
REAL(8), DIMENSION(number_of_bins_gr) :: y
REAL(8) :: dq

dq = 2 * pi / L

OPEN(unit=3,file="S(q).out",status="replace",iostat = status_open )

DO i = 1,nframes

    WRITE(3,*) "timestep      ", i - 1

    DO j = 1,number_of_bins_sq
        q(j) = j * dq

        DO k = 1,number_of_bins_gr

            y(k) = distance_rdf(k) * distance_rdf(k) * (rdf(k,i) - 1.0 ) &
                * ( sin( q(j) * distance_rdf(k) ) ) / ( q(j) * distance_rdf(k) )

        END DO

        S_q(j) = 1.0 + 4.0 * pi * rho * trapezios(y,distance_rdf &
            ,number_of_bins_gr)

        WRITE(3,*) q(j) , S_q(j)

    END DO

    WRITE(3,*)
    WRITE(3,*)

END DO

CLOSE(3)
END SUBROUTINE static_factor

```

Apêndice B

Propriedades Dinâmicas

B.1 Deslocamento Quadrático Médio

A rotina abaixo calcula o Deslocamento Quadrático Médio (MSD), o coeficiente de difusão é a derivada deste dada pela Equação 3.13. Vale lembrar que para o cálculo do MSD as posições das partículas advindas do lammps devem estar salvas no modo *unwrapped* que significa que as posições das partículas serão consideradas como se não houvesse as fronteiras da caixa de simulação, ou seja, é como se as partículas não estivessem aprisionadas.

```
SUBROUTINE MSD
```

```
!Subrotina que calcula o deslocamento quadratico medio
! e salva os resultados em MSD.out
!
!Variaveis Globais Relevantes
!
! nframes: Numero de frames da simulacao
!
! natoms: Numero de particulas simuladas
!
! MSD_Tgap: Indica em que frequencia os frames serao tomados
!           para o calculo da funcao de autocorrelacao, vai
!           determinar as origens que serao usadas.
!
! rxyz(j,k,i): Matriz que contem as posicoes das particulas
! durante toda a simulacao
!   j: indicativo da particula
!   k: pode ser 1,2,3 indicando as coordenadas x,y,z
!       respectivamente
```

```

!      i: indica o frame em questao
!
!      dump_interval: a frequencia com que os frames da simulacao
!                      sao salvos
!
!      delta_t: intervalo de tempo da simulacao
!
!      MSD(k): deslocamento quadr tico medio
!      k: Indica o tempo de correlacao

IMPLICIT NONE
INTEGER :: j , k , kk
REAL(8) :: distance , a

OPEN( unit=10, file="MSD.out" , status="replace" , iostat = status_open )

WRITE(10 , '(3x,a5,13x,a3)') "time" ,"MSD"

DO k = 1,nframes ,MSD_Tgap
  a = 0.0

  DO kk = 1,nframes - k + 1
    DO j = 1,natoms
      distance = ( rxyz(j,1,k + kk - 1) -
rxyz(j,1,kk) ) ** 2.0
      distance = distance + ( rxyz(j,2,k + kk - 1) -
rxyz(j,2,kk) ) ** 2.0
      distance = distance + ( rxyz(j,3,k + kk - 1) -
rxyz(j,3,kk) ) ** 2.0
      a = a + distance
    END DO
  END DO

  MSD(k) = a / (nframes - k + 1) / natoms
  WRITE(10,*) (k - 1) * dump_interval * delta_t , MSD(k)
END DO

CLOSE(10)

```

END SUBROUTINE MSD

B.2 Viscosidade

SUBROUTINE visco_GK

```
! Subrotina que calcula as viscosidades pela abordagem de Green-
! Kubo em xx,yy,zz,xy,yz,xz respectivamente
!
! Variaveis Globais Relevantes
!
! numb_perio: Numero de funcoes de correlacao que serao
!             promediadas.
!
! stress_acf_Tgap: Seleciona as origens da funcao de autocorre-
!                 lacao
!
! stress(k,6): Matriz que contem os valores da tensao nas seis
!              direcoes: xx,yy,zz,xy,yz,xz
!              k: indica o frame
!
! correl_leng: O comprimento de correlacao escolhido
!
! stress_acf(k,6): Matriz que contem os valores da funcao
! de autocorrelacao da tensao nas seis direcoes
!              k: indica o tempo de correlacao
!
! L: Dimensao da caixa de simulacao
!
! time_stress(correl_leng): Vetor que contem os tempos corres-
!                          pondentes a cada frame de simulacao ate o
!                          comprimento de correlacao
!
! viscosity(6): Contem as viscosidades nas seis direcoes:
!              xx,yy,zz,xy,yz,xz
! Funcoes:
!
! trapezios(y,x,n): Calcula a integral pela regra dos trapezios da
```

```

!           curva y(x)
!   y: Vetor das ordenadas
!   x: Vetor das abcissas
!   n: numero de elementos dos vetores y,x

IMPLICIT NONE
INTEGER :: j , k , kk , ii , initial_frame , final_frame
REAL(8) :: distance
REAL(8), DIMENSION(6) :: a

DO ii = 1, numb_perio

    initial_frame = (ii - 1) * correl_leng + 1
    final_frame = ii * correl_leng

    DO k = initial_frame , final_frame , stress_acf_Tgap

        !calculating autocorrelation function
        DO kk = initial_frame , final_frame - k + 1 + correl_leng*(ii - 1)
            a(1) = a(1) + stress(k + kk - 1 - correl_leng*(ii - 1),1) &
                * stress(kk,1)
            a(2) = a(2) + stress(k + kk - 1 - correl_leng*(ii - 1),2) &
                * stress(kk,2)
            a(3) = a(3) + stress(k + kk - 1 - correl_leng*(ii - 1),3) &
                * stress(kk,3)
            a(4) = a(4) + stress(k + kk - 1 - correl_leng*(ii - 1),4) &
                * stress(kk,4)
            a(5) = a(5) + stress(k + kk - 1 - correl_leng*(ii - 1),5) &
                * stress(kk,5)
            a(6) = a(6) + stress(k + kk - 1 - correl_leng*(ii - 1),6) &
                * stress(kk,6)
        END DO

        !End calculating autocorrelation function

        stress_acf(k - correl_leng*(ii - 1),1) = stress_acf(k - &
            correl_leng*(ii - 1),1) + a(1) / (final_frame - k + 1)
        stress_acf(k - correl_leng*(ii - 1),2) = stress_acf(k - &
            correl_leng*(ii - 1),2) + a(2) / (final_frame - k + 1)
    END DO
END DO

```



```

stress_acf(k - correl_leng*(ii - 1),3) = stress_acf(k - &
correl_leng*(ii - 1),3) + a(3) / (final_frame - k + 1)
stress_acf(k - correl_leng*(ii - 1),4) = stress_acf(k - &
correl_leng*(ii - 1),4) + a(4) / (final_frame - k + 1)
stress_acf(k - correl_leng*(ii - 1),5) = stress_acf(k - &
correl_leng*(ii - 1),5) + a(5) / (final_frame - k + 1)
stress_acf(k - correl_leng*(ii - 1),6) = stress_acf(k - &
correl_leng*(ii - 1),6) + a(6) / (final_frame - k + 1)

```

```

END DO

```

```

END DO

```

```

DO k = 1, correl_leng

```

```

  DO j = 1, 6

```

```

    stress_acf(k, j) = stress_acf(k, j) / numb_perio

```

```

  END DO

```

```

END DO

```

```

volume = L * L * L

```

```

viscosity = volume / kb / Temp

```

```

DO j = 1, correl_leng

```

```

  aux1(j) = stress_acf(j, 1)

```

```

  aux2(j) = stress_acf(j, 2)

```

```

  aux3(j) = stress_acf(j, 3)

```

```

  aux4(j) = stress_acf(j, 4)

```

```

  aux5(j) = stress_acf(j, 5)

```

```

  aux6(j) = stress_acf(j, 6)

```

```

END DO

```

```

viscosity(1) = viscosity(1) * trapezios(aux1, time_stress, correl_leng)

```

```

viscosity(2) = viscosity(2) * trapezios(aux2, time_stress, correl_leng)

```

```

viscosity(3) = viscosity(3) * trapezios(aux3, time_stress, correl_leng)

```

```

viscosity(4) = viscosity(4) * trapezios(aux4, time_stress, correl_leng)

```

```

viscosity(5) = viscosity(5) * trapezios(aux5, time_stress, correl_leng)

```

```

viscosity(6) = viscosity(6) * trapezios(aux6, time_stress, correl_leng)

```

```

END SUBROUTINE visco_GK

```

Apêndice C

Propriedades Reológicas

```
SUBROUTINE propriedades_reologicas_ensaio_oscilatorio
!Subrotina que calcula G' e G'' por ensaio oscilatorio
!      e salva os resultados em rheological_properties_NEMD.out
!
!Variaveis Globais Relevantes
!
!  numb_perio: Numero de periodos de oscilacao que serao
!              promediados
!
!  correl_leng: O comprimento de correlacao escolhido , o periodo
!
!  stress(k): Vetor que contem os valores da tensao numa
!             direcao qualquer
!      k: indica o frame
!
!  stress_ave(correl_leng): Vetor que contem a media dos
!                          valores da tensao
!
!  L: Dimensao da caixa de simulacao
!
!  gamma_0: Amplitude da deformacao
!
!Subrotina
!
!  swarm: recebe o vetor stress_ave e retorna a amplitude
!         e a fase que melhor aproximam essa funcao usando
!         minimos quadrados
```

```

!      input: stress_ave
!      output: sigma_0, fase

IMPLICIT NONE
INTEGER :: i , j
REAL(8) :: Gd_correct , phase_correct , sigma_correct , G_prime &
, G_prime_2
REAL(8), DIMENSION(correl_leng) :: a

a = 0.0

DO i = 1,numb_perio
  DO j = 1,correl_leng
    a(j) = a(j) + stress(j + correl_leng * (i - 1))
  END DO
END DO

DO j = 1,correl_leng
  stress_ave(j) = a(j) / numb_perio
END DO

CALL swarm

Gd_correct = abs(sigma_0) * L / gamma_0
phase_correct = fase
sigma_correct = sigma_0

G_prime = Gd_correct * cos(abs(phase_correct))
G_prime_2 = Gd_correct * sin(abs(phase_correct))

OPEN(unit=2,file="rheological_properties_NEMD.out",status="replace", &
iostat = status_open )

  WRITE(2,*) "G' : " , G_prime
  WRITE(2,*) "G'' : " , G_prime_2

CLOSE(2)

END SUBROUTINE  propiedades_reologicas_ensaio_oscilatorio

```