

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**Modelagem da Interação Fluido-sólido para Simulação
de Molhabilidade e Capilaridade Usando o Modelo
*Lattice-Boltzmann***

Tese submetida à

Universidade Federal de Santa Catarina

para obtenção do título de Doutor em Engenharia Mecânica

FABIANO GILBERTO WOLF

Florianópolis, Novembro de 2006.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

**Modelagem da Interação Fluido-sólido para Simulação de
Molhabilidade e Capilaridade Usando o Modelo
*Lattice-Boltzmann***

FABIANO GILBERTO WOLF

Esta tese foi julgada adequada para obtenção do título de
DOUTOR EM ENGENHARIA
ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA
sendo aprovada em sua forma final.

Paulo César Philippi, Dr. Ing. - Orientador

Luís Orlando Emerich dos Santos, Dr. Eng. - Co-orientador

Fernando Cabral, Ph. D. - Coordenador do curso

BANCA EXAMINADORA

Paulo César Philippi, Dr. Ing. - Presidente

Ronald Dickman, Ph. D.

Paulo Roberto de Souza Mendes, Ph. D.

Nito Ângelo Debacher, Ph. D.

Amir Antônio Martins Oliveira Jr., Ph. D.

Celso Peres Fernandes, Dr. Eng.

“A incerteza, na presença de esperanças e temores vívidos, é dolorosa, mas deve ser suportada se desejamos viver sem o apoio de confortadores contos de fadas.”

Bertrand Russell

À minha querida esposa

Agradecimentos

À orientação do Professor Paulo César Philippi e seu apoio a minha permanência no Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas - LMPT após o término de meu mestrado.

Ao grande Emerich pela co-orientação e disponibilidade para discussões sobre os mais variados assuntos, inclusive àqueles referentes à tese.

Aos grandes amigos do LMPT pela enorme contribuição para o desenvolvimento deste trabalho, dada principalmente pelos *inúmeros* momentos de descontração e alegria.

À minha sensacional e querida esposa, *Leila*, pelo apoio incondicional durante os anos exigidos para o desenvolvimento da dissertação de mestrado e tese de doutorado.

Ao apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo (ANP) e da Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), através do Programa de Recursos Humanos da ANP para o setor de petróleo e gás natural (PRH09-ANP/MME/MCT).

E claro, àquela Força Superior que nos guia e orienta na superação dos obstáculos sempre tão freqüentes em nossa vida.

Sumário

Resumo	viii
Abstract	ix
Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xv
Lista de Símbolos	xvi
1 Introdução	1
1.1 Problema e sua importância	1
1.2 Auxílio de métodos computacionais	3
1.3 Modelo <i>Lattice-Boltzmann</i>	4
1.4 Objetivos da tese	5
1.5 Organização	6
2 Molhabilidade e Capilaridade	7
2.1 Molhabilidade	7
2.1.1 Equação de Young-Dupré	8
2.1.2 Ângulo de contato e suas definições	10
2.1.2.1 Real	10
2.1.2.2 Aparente	10
2.1.3 Histerese de ângulo de contato	11
2.1.4 Dinâmica de espalhamento macroscópica	12
2.2 Capilaridade	15
2.2.1 Configurações de equilíbrio	15
2.2.2 Modelo de Lucas-Washburn	17
2.2.3 Modelo de Bosanquet	17
2.2.4 Modelo de Szekely-Neumann-Chuang	18
2.2.5 Modelo de Levine-Reed-Watson-Neale	18
2.3 Aspectos microscópicos	19

2.3.1	Origens e manifestações de forças intermoleculares	20
2.3.2	Forças de van der Waals	20
2.3.3	Forças repulsivas	22
2.3.4	Interação intermolecular total	23
2.3.5	Forças de van der Waals entre corpos macroscópicos	23
3	Modelos <i>Lattice-Boltzmann</i>	25
3.1	Conceitos	25
3.2	Equações de Boltzmann e <i>Lattice-Boltzmann</i>	27
3.3	Condições de contorno	29
3.3.1	Não-escorregamento	29
3.3.2	Periódicas	29
3.3.3	Espelho	30
3.4	Relação entre unidades de rede e unidades físicas	30
4	Modelos <i>Lattice-Boltzmann</i> para Interface Líquido-vapor	33
4.1	Modelo baseado num potencial de interação	33
4.2	Modelo baseado em energia livre	37
4.3	Modelo baseado em campo médio	39
5	Modelagem da Interação Fluido-sólido Baseada em Mediadores de Campo	41
5.1	Idéias básicas	41
5.2	Conceito de mediadores	42
5.3	Função de atenuação	45
5.4	Vantagens do método	46
6	Resultados e Discussão	47
6.1	Formação e dinâmica da interface líquido-vapor	47
6.1.1	Medindo a tensão superficial	47
6.1.2	Transição de fase	49
6.1.3	Um exemplo dinâmico: a torneira gotejante	51
6.2	Molhabilidade: estática e dinâmica	52
6.2.1	Medição do ângulo de contato estático	52
6.2.2	Relação entre ângulo de contato e parâmetros microscópicos	56
6.2.3	Histerese e rugosidade da superfície	59
6.2.4	Dinâmica de espalhamento macroscópica	61
6.2.5	Influência das condições iniciais	66
6.3	Capilaridade	69
6.3.1	Estática	70
6.3.1.1	Definindo o sistema	70

6.3.1.2	Contribuição do menisco	71
6.3.1.3	Configurações de equilíbrio	73
6.3.1.4	A localidade do ângulo de contato	77
6.3.2	Dinâmica	81
6.3.2.1	Definindo o sistema	81
6.3.2.2	Influência do reservatório	83
6.3.2.3	Influência de parâmetros pré-definidos	84
6.3.2.4	Relação entre ângulo de contato e número capilar	86
6.3.2.5	Linhas de corrente do escoamento	88
7	Conclusões	94
8	Sugestões para trabalhos futuros	97
	Lista de Publicações	107

Resumo

O estudo de problemas que envolvem a molhabilidade e a capilaridade em meios porosos tem sido assunto de grande interesse científico e econômico. A importância desse estudo é revelada por muitos processos tecnológicos que incluem a aplicação direta de fluidos sobre diferentes tipos de superfícies. O principal objetivo desta tese de doutorado é o melhor entendimento destes fenômenos físicos. Com esse enfoque, um método *Lattice-Boltzmann* baseado em mediadores de campo é proposto para a simulação de fenômenos que envolvem a interação fluido-sólido, no qual os efeitos das forças de interação de longa distância são importantes e devem ser considerados para que a dinâmica macroscópica observada experimentalmente seja recuperada. A modelagem da interação fluido-fluido foi feita através de um modelo conhecido na literatura. Este modelo possibilita a simulação de equilíbrio de fases através de uma equação de estado que possui um comportamento semelhante à equação de van der Waals. Os resultados obtidos mostram que o ângulo de contato depende fortemente das interações de longa distância e o aumento das forças de adesão leva à diminuição do ângulo de contato, em concordância com simulações baseadas em dinâmica molecular. No caso de superfícies sólidas irregulares, observa-se a histerese de ângulo de contato. A universalidade da dinâmica de espalhamento sobre superfícies sólidas é observada numa escala característica, na qual os efeitos microscópicos parecem ser desprezíveis. A formação de um filme precursor deslocando-se mais rapidamente que o restante da gota é notada. Os resultados obtidos para a ascensão capilar entre placas paralelas em condições estáticas concordam com resultados teóricos e ilustram que o balanço de forças local em torno da linha de contato não é influenciado pela gravidade, definindo o ângulo de contato medido na presença do campo gravitacional como uma propriedade aparente. Em condições dinâmicas, a comparação entre resultados teóricos e simulados foi feita através da equação de Bosanquet. Verifica-se que o comportamento dinâmico previsto pela solução teórica é satisfatoriamente recuperado pelas simulações em condições de reservatório infinito, particularmente se a separação entre as placas é pequena. Quando é observada alguma discrepância, nota-se que teoria e simulação não coincidem nos primeiros estágios da ascensão devido ao modelo teórico não prever a formação inicial do menisco. É mostrado que a dependência entre o ângulo de contato dinâmico e o número capilar é representativa de superfícies lisas e homogêneas.

Abstract

The study of problems involving wettability and capillarity in porous media has been a subject of great scientific and economic interest. The importance of this study is manifested by the many technological processes that include the direct application of fluids on surfaces of all kinds. The main objective of this doctoral thesis is a better understanding of these physical phenomena. In this context, a lattice-Boltzmann method based on field mediators is proposed for the simulation of phenomena that involve fluid-solid interaction, in which the effects of long range forces are important and must be considered so that macroscopic dynamics observed experimentally is recovered. The modelling of the fluid-fluid interaction was done through a model which is known in the literature. This model makes possible the simulation of phase equilibrium based on an equation of state similar to the van der Waals equation. The results obtained show that the contact angle is strongly dependent on long range interactions; when the adhesion forces are increased the contact angle is decreased, in agreement with numerical results based on molecular dynamics. In the case of rough solid surfaces, the contact angle hysteresis is observed. The universality of spreading dynamics on solid surfaces is observed on a characteristic scale, for which microscopic effects seem to be negligible. The formation of a precursor film moving ahead of the macroscopic bulk liquid is seen. The results obtained for capillary rise between parallel plates under static conditions are in good agreement with theoretical results and illustrate that the local force balance around the contact line is not influenced by gravity, which defines the contact angle measured in the presence of gravitational field as an apparent property. Under dynamic conditions, the comparison between the theoretical and simulated results was performed through Bosanquet's equation. It is verified that the dynamical behavior predicted by the theoretical solution is satisfactorily recovered by the simulations under conditions of infinite reservoir, particularly when the separation of the parallel plates is small. When discrepancies are observed, it is noted that theory and simulation do not coincide in the first stages of the capillary rise because the theoretical model does not predict the initial formation of the meniscus. It is shown that the dependence between the dynamic contact angle and capillary number is representative of smooth and homogeneous solid surfaces.

Lista de Figuras

1.1	Ilustração da medida de molhabilidade através do ângulo de contato, θ_e	2
1.2	Modelo idealizado de poro duplo.	3
2.1	Possíveis configurações para uma gota em contato com uma superfície sólida.	8
2.2	Representação das forças atuantes na vizinhança da linha de contato.	9
2.3	Método de medida de histerese de ângulo de contato para gotas de água colocadas em contato com dois substratos diferentes. Acima, tem-se uma superfície plana, na qual o sistema possui somente o ângulo de contato estático, θ_e . Embaixo, a superfície está inclinada, mostrando a diferença entre os ângulos de contato de avanço e de recuo.	11
2.4	Primeiros estágios do espalhamento de uma gota de água (volume igual a $5 \mu l$) sobre uma superfície de vidro. O intervalo de tempo entre duas imagens é de 1.11 ms e o comprimento da barra na última imagem indica 2 mm.	13
2.5	Condições de equilíbrio mecânico para diferentes ângulos de contato estático, θ_e . Dois sistemas típicos: (a) composto por água-ar-vidro, no qual $\theta_e < 90^\circ$ e em (b) composto por mercúrio-ar-vidro, no qual $\theta_e > 90^\circ$	16
2.6	Seqüência de imagens da ascensão capilar em condições de microgravidade num tubo de diâmetro igual a 54 mm. A imagem em $t = 0$ foi adquirida em condições normais de gravidade, onde não existe ascensão. Neste experimento é possível observar a formação do menisco nos primeiros estágios da ascensão capilar.	19
2.7	Ilustração do potencial de interação de Lennard-Jones. A força e o potencial estão relacionados por $F_{LJ}^* = -d\phi_{LJ}^*/dr$, onde $\phi_{LJ}^* = \phi_{LJ}/\epsilon$	24
3.1	Tipos de redes utilizadas em simulações bidimensionais e tridimensionais. Em (a) é mostrada a rede D2Q9 (duas dimensões e nove velocidades), na qual as partículas podem possuir nove velocidades. Em (b) tem-se a rede D3Q19, na qual as partículas podem possuir dezenove velocidades. Dentre essas velocidades, têm-se três magnitudes: 0, 1 e $\sqrt{2}$	26
3.2	Ilustração da condição de contorno <i>bounce-back</i> para as partículas que colidem com sítios sólidos.	29

3.3	Ilustração esquemática da imposição de condições periódicas numa rede de 4×4 sítios na etapa de propagação. São mostradas as distribuições de partículas antes (a) e depois (b) da etapa de propagação. As distribuições que sofrem a imposição de condições periódicas são representadas por setas tracejadas.	30
3.4	Ilustração esquemática da imposição de condições de espelho num sítio da fronteira. São mostradas as distribuições de partículas antes (a) e depois (b) da imposição da condição de contorno. Note que em (a) as distribuições são mostradas abaixo do sítio da fronteira por conveniência.	31
4.1	Pressão versus densidade para diferentes valores de \mathcal{G} . O valor crítico \mathcal{G}_c pode ser obtido a partir de $\partial P/\partial \rho = \partial^2 P/\partial \rho^2 = 0$ no ponto crítico.	34
5.1	Esquematização das etapas de emissão e propagação dos mediadores em função do tempo numa rede discreta. Os círculos abertos acima da parede representam a informação transportada pelos mediadores em diferentes intervalos de tempo.	44
5.2	Função de atenuação da intensidade dos mediadores de superfície para o caso exponencial (i). Os símbolos representam os pontos considerados na simulação.	46
6.1	Em (a) é mostrado o perfil de densidades de uma gota imersa em seu vapor para uma rede com tamanho de 150×150 sítios. (b) Verificação da lei de Young-Laplace para o modelo descrito no texto.	48
6.2	Correntes espúrias próximas às regiões interfaciais para uma gota com raio de aproximadamente 40 espaços de rede. As linhas circulares definem a região interfacial e foram obtidas através do perfil de densidades.	49
6.3	Transição de fase simulada através do modelo LB para $\rho_0 = 1.2$ e $\mathcal{G} = -0.15$. A evolução do processo se dá de (a) a (h), no qual as regiões escuras apresentam a maior densidade, sendo identificadas como a fase líquida.	50
6.4	Curva de coexistência de fases obtidas a partir de simulações com interface líquido-vapor plana. Verifica-se que a temperatura crítica prevista teoricamente, $-(1 - d_0)/\mathcal{G}_c = 6$, é confirmada pela tendência observada. A curva contínua corresponde à curva de coexistência teórica obtida pela solução numérica das equações (4.7) e (4.8) para $\varphi = 1 - \exp(-\rho)$	51
6.5	Seqüência da formação e ruptura regular de gotas líquidas numa torneira com orifício de 15 espaços de rede. As regiões escuras correspondem a fase líquida. O processo se desenvolve da esquerda para direita e de cima para baixo. A simulação consumiu aproximadamente 1.5 hora de tempo computacional.	53

6.6	Seqüência da formação de um filamento de líquido numa torneira com orifício de 19 espaços de rede. As regiões escuras correspondem a fase líquida. O processo desenvolve-se da esquerda para direita e de cima para baixo. A simulação consumiu aproximadamente 1 hora de tempo computacional.	54
6.7	Representação geométrica do ângulo de contato extrapolado, θ_e	55
6.8	Ilustração esquemática do ponto de inflexão que define as regiões macroscópica e microscópica (filme precursor).	57
6.9	Em (a) tem-se o perfil de equilíbrio, $h(x)$, de uma gota (diâmetro inicial $D_0 = 70$ espaços de rede) para $\theta_e \simeq 10^\circ$ ($\omega = 0.325$ e $\kappa = 0.5$) e em (b) $dh(x)/dx$, obtido a partir do perfil médio, que permite encontrar o ponto de inflexão.	57
6.10	Configurações de equilíbrio para $\kappa = 0.5$ e diferentes valores para ω . De cima para baixo, ω foi ajustado para 0.08, 0.15, 0.20, 0.30 e 0.325, respectivamente.	58
6.11	Relação entre o ângulo de contato estático e os parâmetros que controlam as interações de longa distância sólido-fluido ($\kappa = 0.25$, $\omega_{max} - \omega_{min} = 2.6$; $\kappa = 0.50$, $\omega_{max} - \omega_{min} = 0.275$; $\kappa = 1.00$, $\omega_{max} - \omega_{min} = 0.045$). Os parâmetros ω_{max} e ω_{min} representam os valores extremos quando $\theta_e \simeq 0^\circ$ e $\theta_e \simeq 180^\circ$, respectivamente.	59
6.12	Superfície rugosa idealizada e condição inicial imposta para observação da histerese de ângulo de contato.	60
6.13	Configuração de equilíbrio obtida a partir do método LB, que demonstra a histerese de ângulo de contato. Três gotas de tamanho semelhante são inicializadas junto à parede rugosa num domínio de (a) 800×200 sítios e (b) 1600×377 (gotas de tamanho duplicado e mantida a mesma superfície de (a)), sendo $\kappa = 0.5$ e $\omega = 0.25$	61
6.14	Dinâmica de espalhamento de uma gota líquida ($D_0/\ell_{FS} = 20$) sobre uma superfície sólida devido às forças de interação fluido-sólido. O processo se desenvolve da esquerda para direita e de cima para baixo.	63
6.15	Variação temporal de R e $R^* = 2R/D_0$ em função do diâmetro inicial, D_0 . Nota-se que a partir de $t/t_T \approx 0.25$, todos os casos considerados exibem claramente a lei de potência $R \propto t^n$	64
6.16	Dependência entre o expoente n e o diâmetro inicial adimensional, D_0/ℓ_{FS} , simulada pelo método proposto. Cada expoente n é obtido pelo método dos mínimos quadrados, considerado a partir de $t/t_T = 0.25$. Medindo-se o valor médio de n , na região em que este é aproximadamente constante, tem-se que $\langle n \rangle = 0.207 \pm 0.002$	64

6.17	Derivada numérica $d\rho/dx$ calculada paralelamente ao sólido a partir de $\rho(x, z = z_s)$. Note que os pontos de máximo e mínimo permitem definir o comprimento da base da gota, $2R$	65
6.18	(a) Dependência entre n e z para os dois métodos citados no texto quando $D_0 = 100$ espaços de rede. Em (b) tem-se os perfis $h(x)$ em diferentes tempos. Note a linha contínua posicionada em $z/\ell_{FS} \approx 1.08$, onde $n \approx 0.15$	66
6.19	Estágios iniciais da dinâmica de espalhamento para duas condições iniciais distintas para θ_0 : (a) 90° e (b) 151°	68
6.20	(a) Variação temporal de R e (b) n (medido após $t/t_T = 0.25$) em função da condições iniciais.	69
6.21	Ilustração esquemática de duas placas paralelas imersas numa superfície líquido-vapor, no qual as placas estão posicionadas perpendicularmente ao eixo das abscissas.	70
6.22	Dependência entre a ascensão de equilíbrio e o tamanho do reservatório. Neste caso, $R = 25$ e $H = 199$ espaços de rede.	71
6.23	Configuração estável líquido-sólido-vapor simulada pelo método em questão. Note que o menisco é circular a partir de alguns espaços de rede distante da parede. Neste caso, $\omega = 0.28$ e $R = 35$ espaços de rede.	72
6.24	Resultados obtidos para $h^* \times R^{-1}$ em condições de equilíbrio. Os quadrados abertos representam os pontos simulados com o modelo proposto e a curva contínua é a previsão teórica dada pela equação (6.12).	73
6.25	Configurações de equilíbrio obtidas para diferentes separações, $2R$, entre placas numa rede com 500×199 sítios. De cima para baixo, R assume os seguintes valores: 15, 25 e 35 espaços de rede. Neste caso, $\kappa = 0.5$, $\omega = 0.28$ ($\theta \simeq 47^\circ$) e $g = -2 \times 10^{-5}$ (unidades de rede).	75
6.26	Resultados obtidos para $h^* \times \cos \theta_e$ em condições de equilíbrio. Os quadrados abertos representam os pontos simulados com o modelo proposto e a curva contínua é a previsão teórica dada pela equação (6.12). A separação entre as placas paralelas é de 50 espaços de rede.	75
6.27	Configurações de equilíbrio obtidas para diferentes ângulos de contato, θ_e , numa rede com 500×199 sítios. De cima para baixo, θ_e assume os seguintes valores: 10° , 20° , 59° e 88° . A separação entre as placas paralelas é de 50 espaços de rede.	76
6.28	Resultados obtidos para $h^* \times g^{-1}$ em condições de equilíbrio. Os quadrados abertos representam os pontos simulados com o modelo proposto e a curva contínua é a previsão teórica dada pela equação (6.12). A separação entre as placas paralelas é de 50 espaços de rede.	77

- 6.29 Configurações de equilíbrio obtidas para diferentes valores de gravidade, g , numa rede com 500×199 sítios. De cima para baixo, g assume os seguintes valores: -4×10^{-5} , -6×10^{-5} e -8×10^{-5} (unidades de rede). A separação entre as placas paralelas é de 50 espaços de rede e $\theta_e \simeq 20^\circ$ 78
- 6.30 Influência da gravidade sobre a curvatura da interface líquido-vapor. Neste caso, $R = 25$ espaços de rede e $\omega = 0.305$. As linhas contínuas representam a interface cilíndrica de melhor ajuste. 80
- 6.31 Esquematização das condições de contorno impostas no domínio de simulação. 83
- 6.32 Variação do nível do reservatório durante a ascensão capilar. 84
- 6.33 Seqüência de imagens mostrando a ascensão capilar do menisco entre placas paralelas ($R = 20.5$ espaços de rede, $\theta_e \simeq 44^\circ$ ($\omega = 0.285$) e $g = -2 \times 10^{-5}$) simulada pelo modelo proposto. Em (a) é mostrado a invasão sem imposição de condições de reservatório e sem os delimitadores, em (b) os delimitadores são inseridos e em (c) são impostas condições de reservatório e delimitadores. 85
- 6.34 Influência das condições de contorno impostas sobre a dinâmica de ascensão capilar ($R = 20.5$ espaços de rede, $\theta_e \simeq 44^\circ$ ($\omega = 0.285$) e $g = -2 \times 10^{-5}$). (i) Sem delimitadores e sem condição de reservatório; (ii) com delimitadores e sem condição de reservatório; (iii) com delimitadores e com condição de reservatório. 86
- 6.35 Evolução temporal (a cada 5000 passos de tempo) do menisco para diferentes separações entre placas paralelas. Em (a) $R = 15.5$, (b) $R = 20.5$ e (c) $R = 25.5$ espaços de rede. 87
- 6.36 Formação do menisco para $R = 25.5$ espaços de rede e evolução temporal de θ_d . Neste caso $\theta_e \simeq 44^\circ$. Note que as escalas para h^* e $x^* = x^{LB}/2R$ são diferentes, onde x^{LB} é a distância medida em espaços de rede. 88
- 6.37 Comparação entre resultados simulados e teóricos para a ascensão capilar entre placas paralelas. Nos três casos $\theta_e \simeq 44^\circ$ ($\omega = 0.285$) e $g = -2 \times 10^{-5}$. Em (a) $R = 15.5$, (b) $R = 20.5$ e (c) $R = 25.5$ espaços de rede. 90
- 6.38 Comparação entre resultados simulados e teóricos para a ascensão capilar entre placas paralelas. Nos dois casos $R = 15.5$ espaços de rede e $g = -2 \times 10^{-5}$. Em (a) $\theta_e \simeq 59^\circ$ ($\omega = 0.265$) e (b) $\theta_e \simeq 20^\circ$ ($\omega = 0.305$). 91
- 6.39 Comparação entre resultados simulados e teóricos para a ascensão capilar entre placas paralelas. Nos dois casos $R = 20.5$ espaços de rede e $\theta_e \simeq 20^\circ$ ($\omega = 0.305$). Em (a) $g = -4 \times 10^{-5}$ e (b) $g = -6 \times 10^{-5}$ 92
- 6.40 Ilustração das linhas de corrente do escoamento na vizinhança do menisco (a) e na região imersa das placas paralelas (b) para $t^* = 7.14$. O escoamento se dá de baixo para cima. Neste caso, $R = 20.5$ espaços de rede e $\omega = 0.285$. 93

Lista de Tabelas

6.1	Parâmetros utilizados e resultados obtidos para $h^* \times R^{-1}$ pelo modelo proposto. Nos casos acima, $h_m^* = 0.06$	74
6.2	Parâmetros utilizados e resultados obtidos para $h^* \times \cos \theta_e$ pelo modelo proposto.	77
6.3	Parâmetros utilizados e resultados obtidos para $h^* \times g^{-1}$ pelo modelo proposto. Nos casos acima, $h_m^* = 0.095$	78
6.4	Ângulos de contato medidos entre placas paralelas. (a) $R = 25$ espaços de rede e $g = -2 \times 10^{-5}$; (b) $\omega = 0.28$ e $g = -2 \times 10^{-5}$; (c) $R = 25$ espaços de rede e $\omega = 0.305$. É suposto superfície cilíndrica para a medida do ângulo de contato no caso de placas paralelas com $\omega = 0.305$	79
6.5	Parâmetros utilizados na comparação entre resultados teóricos e simulados.	87

Lista de Símbolos

Alfabeto Latino

A	Área de contato líquido-sólido
b	Número de direções possíveis no sítio
Ca	Número Capilar
C_D	Constante da energia potencial de Debye
C_K	Constante da energia potencial de Keesom
C_L	Constante da energia potencial de London
C_{VDW}	Constante da energia potencial total de van der Waals
C_s	Velocidade do som em unidades físicas
c	Magnitude da velocidade discreta
\mathbf{c}_i	Velocidade discreta na direção i (vetor que representa a direção i)
c_s	Velocidade do som em unidades de rede
D	Distância de separação entre a molécula do fluido e a parede sólida
D	Dimensão espacial
D_0	Diâmetro inicial da gota
d_0	Fração de partículas em repouso
F	Força intermolecular
F_α	Componente α da força
F_c	Força capilar
F_g, \mathbf{F}_g	Força gravitacional
\mathbf{F}_σ	Força de interação fluido-fluido associada ao potencial de Shan e Chen
\mathbf{F}_s	Força de interação fluido-sólido associada aos mediadores de campo

F_w	Força de interação fluido-sólido usada por Zhang et al.
f_i	Função distribuição de partículas
f_i^{eq}	Função distribuição de equilíbrio
\mathcal{G}	Intensidade do potencial de interação fluido-fluido
\mathcal{G}_c	Intensidade crítica do potencial de interação fluido-fluido
g	Aceleração da gravidade
$g(\mathbf{x}, \xi, t)$	Função distribuição de partículas no espaço de fase contínuo no tempo t
$g_i(\mathbf{x}, t)$	Função distribuição de partículas no espaço de fase discreto no tempo t
g^{eq}	Função distribuição de equilíbrio de Maxwell-Boltzmann em D dimensões
\mathcal{H}	Energia livre total de um fluido de van der Waals
H	Altura total da gota
H	Altura do domínio em unidades de rede
$h(x)$	Função que representa o perfil da gota
$h(x)$	Função que representa o perfil do menisco
$h, h(t)$	Altura de ascensão capilar no tempo t
h	Altura da gota medida a uma distância δ da superfície sólida
h_0	Profundidade de imersão das placas paralelas
h_e	Altura de ascensão capilar de equilíbrio
h_m	Contribuição do menisco para altura de ascensão capilar de equilíbrio
h_P	Constante de Planck
h_{res}	Nível do reservatório longe das placas paralelas
h^*	Altura de ascensão capilar adimensional do modelo LB (estática)
h^*	Altura de ascensão capilar adimensional teórica (dinâmica)
h_e^*	Altura de ascensão capilar adimensional teórica
h_{men}^*	Altura do menisco medida a partir da extremo inferior
h_{res}^*	Nível do reservatório adimensional longe das placas paralelas
K_w	Intensidade da interação fluido-sólido usada por Zhang et al.
k	Constante de Boltzmann
L	Comprimento macroscópico característico

ℓ_{FS}	Distância de atuação de forças entre fluido e sólido
M	Número de Mach
\mathcal{M}_i^s	Campo de mediadores de superfície
m	Expoente do ângulo de contato dinâmico
m_p	Massa de uma partícula LB
n	Expoente do tempo
$\langle n \rangle$	Expoente do tempo médio
n^{LB}	Expoente do tempo da simulação LB
P	Pressão termodinâmica
P_e	Pressão externa à gota
P_i	Pressão interna à gota
$P_{\alpha\beta}$	Tensor pressão
p	Expoente do volume da gota
\mathbb{R}	Constante dos gases ideais
\mathcal{R}	Coefficiente de correlação
R	Raio da gota na lei de Young-Laplace
R	Raio da base da gota em contato com o sólido
R	Raio do tubo cilíndrico ou metade da separação entre placas paralelas
R'	Raio da esfera
\mathbf{r}	Vetor posição
r	Distância de separação entre duas moléculas
r	Raio da base medido a uma distância δ da superfície sólida
Re	Número de Reynolds
S	Coefficiente de espalhamento
T	Temperatura
t	Tempo
t^*	Tempo adimensional teórico
t_0	Tempo característico de efeitos viscosos
t_T	Tempo total do acompanhamento da gota

U	Velocidade da linha de contato aparente
U	Velocidade macroscópica característica
U_B	Velocidade de Bosanquet
\mathbf{u}	Velocidade local do fluido
u_α	Componente α do vetor velocidade \mathbf{u}
u_c	Velocidade média entre as placas paralelas
u_{res}	Velocidade média imposta nas fronteiras líquidas da esquerda e direita
\mathbf{u}^{eq}	Velocidade local de equilíbrio do fluido
V	Volume da gota
$V(\mathbf{x}, \mathbf{y})$	Energia potencial de interação entre pares de partículas localizadas em \mathbf{x} e \mathbf{y}
v^*	Velocidade do menisco adimensional teórica
x^{LB}	Distância em espaços de rede
x^*	Distância adimensional
W_i	Constante dependente da direção i
We	Número de Weber
w_i	Peso na direção i
y_i	Posição da interface líquido-vapor
y_{int}	Posição da interface plana líquido-vapor
z	Distância de separação entre a molécula do fluido e a parede sólida

Alfabeto Grego

α	Expoente do tempo na lei de potência para área de contato líquido-sólido
$\alpha(r)$	Função de atenuação do campo com a distância r
α_{0i}	Polarizabilidade da molécula i
α_Z	Parâmetro de controle do decaimento da força
β	Expoente crítico de fixação
δ	Distância da superfície sólida em que é medido o ângulo de contato θ
δ_x	Espaço de rede em centímetros
δ_t	Passo de tempo em segundos

δ_m	Massa do sítio em gramas
Δh_{res}	Varição do nível do reservatório longe das placas paralelas
Δr	Espaço entre sítios vizinhos (equivalente ao Δx)
Δx	Espaço de rede em unidades de rede
Δt	Passo de tempo em unidades de rede
ε	Energia interna
ϵ	Energia mínima do potencial intermolecular total
ε_0	Permissividade dielétrica do vácuo
ζ	Rigidez do potencial de Buckingham modificado
θ	Ângulo de contato medido a uma distância δ da superfície sólida
θ_A	Ângulo de contato de avanço ou avançado
θ_R	Ângulo de contato de recuo ou recuado
θ_e	Ângulo de contato estático
θ_d	Ângulo de contato dinâmico
θ_{ap}	Ângulo de contato aparente
κ	Constante de atenuação do campo de interação fluido-sólido com a distância
κ_S	Constante dependente da interação fluido-sólido de Sullivan
μ_{ex}	Potencial químico externo
μ_L	Viscosidade absoluta do líquido
μ_i	Momento de dipolo da molécula i
ν	Viscosidade cinemática
ν_i	Frequência de vibração eletrônica da molécula i
ξ	Velocidade microscópica
π_{SL}	Pressão de espalhamento líquido-sólido
π_{SV}	Pressão de espalhamento vapor-sólido
ρ	Número de moléculas por unidade de volume
ρ	Número de partículas por sítio
ρ_0	Densidade de referência
ρ_c	Número crítico de partículas por sítio

ρ_i	Densidade do número de moléculas da fase i
ρ_L	Densidade do líquido
ρ_S	Densidade atribuída à parede sólida
ρ_V	Densidade do vapor
σ	Diâmetro molecular
σ_{LV}	Tensão superficial líquido-vapor
σ_{SL}	Tensão superficial líquido-sólido
σ_{SV}	Tensão superficial vapor-sólido
τ	Tempo de relaxação
Φ	Potencial de interação total
Φ_{FF}	Potencial de interação total fluido-fluido
Φ_{FS}	Potencial de interação total fluido-sólido
ϕ	Energia potencial de interação geral
ϕ_D	Energia potencial de Debye
ϕ_{FF}	Potencial de interação entre duas partículas de fluido
ϕ_{FS}	Potencial de interação entre a partícula de fluido e a partícula de sólido
ϕ_K	Energia potencial de Keesom
ϕ_L	Energia potencial de London
ϕ_{LJ}	Potencial de interação de Lennard-Jones
ϕ_{VDW}	Energia potencial total de van der Waals
$\varphi(\rho)$	Funcional da densidade de partículas local
χ	Perturbação aleatória
Ψ	Funcional de energia livre
Ψ_s	Funcional de energia livre atribuído ao sólido
ψ	Densidade de energia livre da parte homogênea
Ω_i	Operador de colisão
ω	Intensidade do potencial de interação fluido-sólido
ω_{max}	Intensidade da interação fluido-sólido quando $\theta_e \simeq 0^\circ$
ω_{min}	Intensidade da interação fluido-sólido quando $\theta_e \simeq 180^\circ$
ω_S	Constante dependente da interação fluido-sólido de Sullivan

Abreviações e Acrônimos

D2Q9	Duas dimensões e nove velocidades
D3Q19	Três dimensões e dezenove velocidades
FCHC	<i>Face-centered hypercubic</i> (hipercúbica de face centrada)
LB	<i>Lattice-Boltzmann</i>
LV	Interface líquido-vapor
LW	Lucas-Washburn
PVT	Pressão-Volume-Temperatura
SL	Interface líquido-sólido
SV	Interface vapor-sólido

Capítulo 1

Introdução

1.1 Problema e sua importância

O estudo de problemas que envolvem fenômenos de superfície, nos quais diferentes fluidos podem interagir com substratos sólidos, sempre foi assunto de grande interesse científico e econômico. A importância do estudo desses fenômenos é revelada por muitos processos tecnológicos que envolvem a aplicação direta de fluidos sobre diferentes tipos de superfícies. Dentre estes, pode-se citar algumas das áreas que englobam o uso de tintas, pesticidas, lubrificantes, detergentes, recuperação de petróleo e revestimentos por filmes finos. Além disto, pode-se citar os benefícios ambientais provenientes do melhor entendimento de processos físicos que implicam no transporte de materiais pesados através do solo e na poluição de lençóis freáticos pelo manejo inadequado de pesticidas e fertilizantes na agricultura.

Na literatura sobre fenômenos de superfície, a molhabilidade e a capilaridade são amplamente estudados. Ambos se originam da interação de dois ou mais fluidos com uma superfície sólida e representam o efeito macroscópico de interações microscópicas entre as moléculas do fluido e do sólido [1]. De fato, a capilaridade é uma consequência particular da molhabilidade para a situação física no qual o substrato sólido deixa de ser uma superfície simples, como uma placa plana, e passa a ser um meio poroso, como um tubo capilar. Desse modo, a molhabilidade é o processo físico mais importante e deve ser tratado com mais detalhes. A idéia central para se entender a molhabilidade é tratá-la como uma propriedade resultante da competição entre as forças adesivas entre o líquido e o sólido e as forças coesivas no interior do líquido [2]. As forças coesivas atuam entre moléculas iguais e resultam na tensão superficial de líquidos e sólidos (quando imersos em vácuo), enquanto as forças adesivas atuam entre moléculas diferentes e resultam na tensão superficial (ou interfacial) relacionada à *interação* de gases (ou líquidos) com sólidos.

O efeito da molhabilidade pode ser observado no espalhamento espontâneo de uma gota sobre uma superfície, na penetração de um líquido num meio poroso ou no deslocamento

imiscível de dois líquidos. Para uma gota líquida em equilíbrio com seu vapor e com uma superfície sólida, observa-se a existência de uma linha (ou região) comum para as três fases, conhecida como linha de contato, representada por uma circunferência neste caso. Essa configuração origina a definição do ângulo de contato estático, θ_e , como sendo o ângulo resultante entre a linha tangente à interface que separa o líquido e o vapor e a linha tangente à superfície do sólido, como ilustrado na figura 1.1. Desse modo, o ângulo de contato é uma medida de molhabilidade. Quanto menor o ângulo, maior é a molhabilidade.

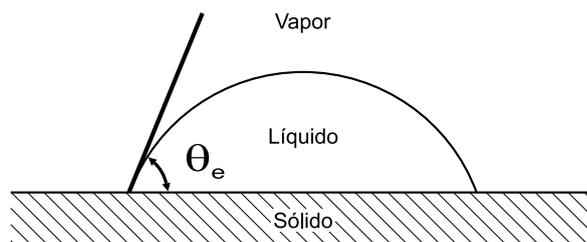


Figura 1.1: Ilustração da medida de molhabilidade através do ângulo de contato, θ_e .

No que se refere à dinâmica de evolução temporal da linha de contato ao estado de equilíbrio, o qual é descrito pelo ângulo de contato estático, θ_e , ou pela equação de Young-Dupré [3, 4], sabe-se que a interação simultânea das três fases na região trifásica influencia diretamente a estática e a dinâmica da linha de contato [5]. Porém, não se conhece exatamente o mecanismo pelo qual essa linha move-se sobre a superfície sólida e como esse mecanismo interage com o resto do escoamento [6]. Mesmo a própria equação de Young-Dupré – que descreve o equilíbrio mecânico a partir de um determinado ângulo de contato, θ_e – embora seja geralmente aceita, tem sua validade questionada [7]. Muitas dessas incertezas estão relacionadas à descrição da dissipação de energia num sistema gota-sólido durante o movimento da linha de contato, uma vez que essa pode ter tanto origem hidrodinâmica quanto molecular [8].

Do ponto de vista experimental, a realização de experimentos precisos e reprodutíveis envolve várias dificuldades inerentes à (i) preparação adequada das superfícies, com o intuito de obter superfícies suficientemente planas e homogêneas e evitar efeitos de histerese; (ii) a utilização de geometrias simples; (iii) a procura de condições necessárias para evitar ou minimizar efeitos inerciais e gravitacionais; (iv) o estudo de escoamentos viscosos de baixa velocidade para que a dinâmica possa ser observada detalhadamente. Uma revisão geral sobre estas dificuldades é dada por Dussan [5].

Uma conseqüência oriunda de limitações no entendimento de fenômenos diretamente relacionados à interação fluido-sólido é a dificuldade de solução de problemas que envolvem o deslocamento imiscível de uma fase por outra em meios porosos. Pode-se citar o problema de ascensão capilar [9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16], no qual as forças capilares, viscosas, inerciais e gravitacionais, desempenham um papel fundamental sobre a

dinâmica interna ao tubo capilar. Adicionalmente, a variação do ângulo de contato com a velocidade desempenha um agente complicador, uma vez que a magnitude da força capilar é modificada a medida que o ângulo de contato varia durante a ascensão, visto que a velocidade da linha de contato também é uma variante. Portanto, o conhecimento restrito da dinâmica do ângulo de contato com a velocidade restringe a solução completa do problema de ascensão capilar. Além disso, a solução do problema de ascensão capilar apresenta outras dificuldades referentes aos estágios iniciais da ascensão, visto que não se sabe exatamente como o contato inicial das partículas do fluido com as partículas do sólido modificam a dinâmica inicial de penetração [15].

O mesmo problema ocorre quando se pretende compreender os mecanismos físicos responsáveis pelo aprisionamento de fluidos em processos de deslocamento imiscível, utilizando o modelo idealizado de poro duplo [17, 18], no qual existem dois capilares acoplados entre si em paralelo, de acordo com a figura 1.2. Neste modelo, busca-se determinar em qual capilar a fase deslocada (geralmente óleo) ficará aprisionada para diferentes condições definidas pela relação entre as forças capilares e viscosas, e posteriormente, estender tais resultados para uma escala maior e verificar suas conseqüências para o processo de deslocamento global [17]. É evidente que se o problema de ascensão capilar não é bem resolvido, não há como prever completamente como se dará o aprisionamento da fase deslocada.

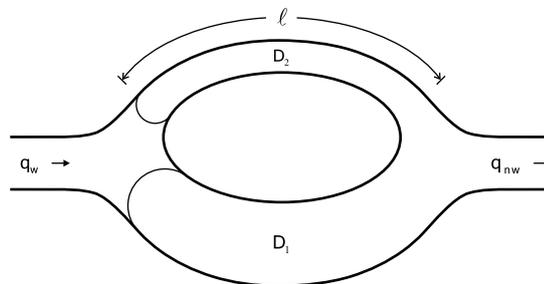


Figura 1.2: Modelo idealizado de poro duplo.

Pode-se deduzir a partir desses exemplos simplificados de estruturas porosas, que o completo entendimento dos mecanismos governantes de tais problemas dependem fortemente da interação fluido-sólido, a qual no sentido macroscópico, define a molhabilidade da superfície. Porém, deve ser dito que apesar da existência de deficiências nos modelos utilizados para explicar os problemas citados, muitas vezes do ponto de vista prático, a informação existente é suficiente, embora não seja completa.

1.2 Auxílio de métodos computacionais

Visto as dificuldades existentes para a solução dos problemas citados, pode-se apontar alguns caminhos a serem seguidos utilizando os métodos computacionais disponíveis e o alto

desempenho dos computadores atuais. Isso se refere à simulação computacional de sistemas físicos com o objetivo de obter informações fenomenológicas importantes que muitas vezes não são acessíveis a partir de experimentos convencionais. Além disso, geralmente existe um maior controle sobre as simulações, o que possibilita a análise do fenômeno de interesse num intervalo de parâmetros difícil e muitas vezes demorada de se realizar experimentalmente. Através desse procedimento, as simulações computacionais podem resultar, no mínimo, em novas percepções do fenômeno observado, de modo a ressaltar relações físicas não aparentes, ou inexistentes nos modelos disponíveis, e que eventualmente podem ser testadas utilizando experimentos mais elaborados. Em consequência, as novas percepções poderiam ser prontamente utilizadas no melhoramento das teorias existentes ou no desenvolvimento de diferentes formulações, conduzindo a resultados mais completos e com mais riqueza de informação.

Contudo, a utilização de métodos computacionais no estudo de fenômenos físicos deve ser coerente e da mesma forma eficiente. Mesmo com a capacidade crescente do poder de processamento dos computadores atuais, a possibilidade de simular diretamente a dinâmica molecular [19, 20, 21, 22, 23] e obter as propriedades macroscópicas através de médias estatísticas é ainda restrita a escalas de espaço e tempo diminutas, distantes daquelas encontradas em aplicações práticas. Da mesma forma, a utilização de métodos computacionais convencionais, baseados em equações puramente macroscópicas, também oferece desvantagens, pois são insensíveis à dinâmica microscópica envolvida, de modo que grandezas físicas, como o ângulo de contato, que poderiam ser modificadas por efeitos dinâmicos e/ou por outras características decorrentes da interação do fluido com o sólido, são mantidas constantes durante todo o experimento numérico.

1.3 Modelo *Lattice-Boltzmann*

Na tentativa de levar em consideração os aspectos essenciais da física pertinente de sistemas que envolvem diferentes tipos de interfaces de interação e evitar a grande quantidade de informação presente em métodos baseados na dinâmica molecular, modelos mesoscópicos de sistemas de partículas têm sido desenvolvidos.

O modelo *Lattice-Boltzmann* (LB) [24, 25, 26, 27] é um método mesoscópico para a descrição de um sistema mecânico de partículas. Embora, historicamente, tenha sido originado de um autômato celular, conhecido como *Lattice-Gas Automata* [28, 29], recentemente foi mostrado que o modelo LB pode ser considerado como uma forma discreta especial da equação de Boltzmann para gases diluídos [30, 31, 32]. Neste método, as distribuições de partículas são restritas a uma rede discreta, na qual cada sítio possui um número finito de velocidades apontando para os sítios vizinhos, de modo que, além do espaço físico, o espaço de velocidades é discretizado. Apesar destas simplificações, este modelo discreto recupera adequadamente as equações de Navier-Stokes para dinâmica de

fluidos em regime incompressível. Este fato evidencia que o comportamento macroscópico de fluidos é pouco sensível à dinâmica microscópica complexa envolvida em tais sistemas [29].

O método pode ser estendido para a modelagem de fenômenos superficiais ou interfaciais, como por exemplo, a formação e a dinâmica da interface líquido-vapor [33]. As principais formulações para a modelagem da interface líquido-vapor baseiam-se num potencial de interação interpartícula [34, 35], na energia livre de um fluido [36, 37] e numa teoria de campo médio para a energia livre [38]. Todas as abordagens possibilitam a simulação da coexistência de fases em equilíbrio, através de equações de estado que possuem o comportamento igual ou similar à equação de van der Waals.

1.4 Objetivos da tese

O principal objetivo desta tese de doutorado é contribuir para o melhor entendimento de fenômenos físicos associados à molhabilidade de superfícies sólidas e a capilaridade em meios porosos. Com esse enfoque, um método *Lattice-Boltzmann* baseado em mediadores de campo é desenvolvido e proposto para a simulação consistente de fenômenos que envolvem a interação fluido-sólido, no qual os efeitos das forças de interação de longa distância são importantes e devem ser considerados para que a dinâmica macroscópica observada experimentalmente seja recuperada.

É dada ênfase aos processos de interação ocorrendo na fronteira entre o fluido e o sólido, considerando uma região de transição na qual os efeitos de interação entre partículas separadas por mais de um espaço de rede não podem ser desprezados. Porém, para que seja possível a simulação da molhabilidade de sólidos, e conseqüentemente, a capilaridade em meios porosos, um modelo pré-definido para a interação fluido-fluido deve ser considerado, pois é pressuposta em todos os casos a existência de duas fases em equilíbrio e que ocupam regiões específicas no domínio, sem qualquer referência ao sólido. Existem vários modelos disponíveis na literatura para simulação de fluidos bifásicos [34, 36, 38] – nos quais existe somente um tipo de partícula, mas devido à transição de fase, o comportamento bifásico pode ser observado – e fluidos imiscíveis [39, 40, 41, 42] – nos quais fases compostas por tipos diferentes de partículas são mantidas separadas por algum processo que imite as forças de interação de longa distância. Sendo a modelagem de fluidos bifásicos aparentemente mais simples que a de fluidos imiscíveis, opta-se pelo caso de fluidos bifásicos, no qual a interação com o sólido resume-se somente a um tipo de partícula fluídica.

Os objetivos específicos da tese são:

1. Implementação e verificação do modelo de Shan e Chen [34, 35] para a modelagem da formação e dinâmica da interface líquido-vapor;

2. Desenvolvimento e implementação de um método para a inclusão de forças de atração de longa distância baseado no conceito de mediadores de campo introduzido anteriormente por Santos et al. [43, 42, 44, 45];
3. Verificação da consistência do método desenvolvido para a modelagem da molhabilidade sobre superfícies sólidas bidimensionais em condições estáticas e dinâmicas, embasada em resultados teóricos e experimentais disponíveis na literatura;
4. Utilização do método desenvolvido para a simulação da ascensão capilar entre placas paralelas sob diferentes condições de molhabilidade, separação entre as placas e de gravidade, e posterior comparação dos resultados obtidos com um modelo teórico disponível na literatura.

1.5 Organização

No capítulo 2 são discutidos os princípios básicos por trás da molhabilidade de sólidos e capilaridade em meios porosos. São descritos os principais resultados experimentais e teóricos com relação ao espalhamento de líquidos sobre superfícies planas e a ascensão capilar em tubos cilíndricos e placas paralelas. No capítulo 3, a teoria e a metodologia do modelo *Lattice-Boltzmann* para a simulação da dinâmica de fluidos são descritas, juntamente com a correspondência entre o modelo discreto *Lattice-Boltzmann* e a equação contínua de Boltzmann para gases diluídos. As condições de contorno utilizadas também são apresentadas. No capítulo 4, as principais formulações para a modelagem da interface líquido-vapor são discutidas. O capítulo 5 é dedicado à apresentação dos fundamentos considerados para a formulação do método baseado em mediadores de campo para a inclusão da força de interação entre um fluido e um sólido. No capítulo 6 é mostrada a verificação do modelo implementado para a simulação da interface líquido-vapor juntamente com os resultados obtidos através do modelo desenvolvido e a comparação com resultados teóricos e/ou experimentais disponíveis na literatura. Para finalizar, as conclusões da tese são apresentadas no capítulo 7.

Capítulo 2

Molhabilidade e Capilaridade

Os princípios básicos da molhabilidade e da capilaridade são brevemente revisados. A ênfase será dada aos aspectos estáticos e dinâmicos da molhabilidade e da ascensão capilar num sistema líquido-vapor-sólido. São descritos os principais resultados experimentais e teóricos com relação ao espalhamento de líquidos sobre superfícies planas e a ascensão capilar em tubos cilíndricos e placas paralelas.

2.1 Molhabilidade

Num sentido mais amplo, a interação que ocorre entre um sólido e dois ou mais fluidos é chamada de molhabilidade. O efeito desta propriedade pode ser observada no espalhamento espontâneo de uma gota sobre uma superfície, na penetração de um líquido num meio poroso ou no deslocamento imiscível de um fluido por outro. É o resultado das interações intermoleculares existentes entre ambos os fluidos (por exemplo, líquido e seu próprio vapor) e o substrato sólido, e deste modo, pode ajudar a caracterizar superfícies e determinar informações sobre a interação fluido-sólido [2]. A molhabilidade é frequentemente ilustrada pelo experimento de uma gota em repouso, como mostra a figura 2.1. Quando uma gota líquida está em equilíbrio com seu vapor e com uma superfície sólida, observa-se a existência de uma linha (ou região) comum para as três fases, conhecida como linha de contato, representada por uma circunferência neste caso. Essa configuração origina a definição do ângulo de contato estático, θ_e , como sendo o ângulo resultante entre a linha tangente à interface que separa o líquido e o vapor e a linha paralela à superfície do sólido. Desse modo, o ângulo de contato é uma medida de molhabilidade. Quanto menor o ângulo, maior é a molhabilidade. Existem sistemas que possuem mais do que um ângulo de contato estável, tais sistemas exibem um fenômeno conhecido como histerese de ângulo de contato [2], discutido posteriormente.

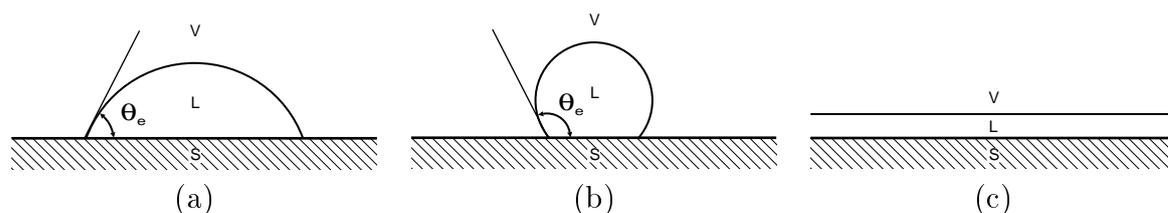


Figura 2.1: Possíveis configurações para uma gota em contato com uma superfície sólida.

Algumas configurações representando diferentes molhabilidades num sistema líquido(L)-vapor(V)-sólido(S) são esquematizadas na figura 2.1. Estas configurações podem ser resumidas como:

- (a) A gota se espalha sobre a superfície até atingir um ângulo de contato estático menor que 90° . Nesta configuração a fase L é dita molhante;
- (b) A gota se espalha sobre a superfície até atingir um ângulo de contato estático maior que 90° . Nesta configuração a fase L é dita não-molhante;
- (c) A gota se espalha completamente, recobrando toda a superfície e formando um filme fino do fluido molhante. Nesta caso, presume-se que $\theta_e = 0^\circ$, ou no mínimo, $\theta_e \rightarrow 0^\circ$.

2.1.1 Equação de Young-Dupré

Como as figuras 2.1(a) e (b) exibem, para uma gota líquida em repouso sobre uma superfície podem (além de outras) existir três diferentes interfaces de separação, nomeadas como líquido-vapor (LV), líquido-sólido (SL) e vapor-sólido (SV). As variações bruscas de densidade naquelas regiões interfaciais levam ao desbalanço das forças intermoleculares, de modo que a força resultante numa molécula próxima à interface, por exemplo, líquido-vapor, é diferente daquela sobre uma molécula que se encontra numa região completamente homogênea (na qual a força resultante é nula). Em virtude dessa resultante, as moléculas superficiais tendem a penetrar na fase líquida e, em consequência, a superfície tende a contrair-se espontaneamente para adquirir a área mínima possível [46]. Como resultado, a superfície líquido-vapor encontra-se sob tensão. A esta tensão é dada o nome de tensão superficial líquido-vapor, σ_{LV} . O mesmo raciocínio pode ser estendido às interfaces líquido-sólido e vapor-sólido, as quais se associam as tensões superficiais σ_{SL} e σ_{SV} , respectivamente. A tensão superficial é expressa em unidades de força por comprimento. Porém, pode ser interpretada como o trabalho necessário para aumentar a área superficial por uma unidade num processo isotérmico e reversível. Assim, também é comumente expressa em unidades de energia por área.

Com base na definição da tensão superficial ou energia superficial, as configurações mostradas na figura 2.1 podem ser identificadas a partir da definição do coeficiente de espalhamento, S :

$$S = \sigma_{SV} - (\sigma_{SL} + \sigma_{LV}). \quad (2.1)$$

Para o caso $S < 0$, a gota se espalha até atingir um regime de molhabilidade parcial ($\theta_e > 0^\circ$), uma vez que $\sigma_{LV} > \sigma_{SV} - \sigma_{SL}$, como ilustrado pelas figuras 2.1(a) e 2.1(b). Para o caso $S \geq 0$, a gota se espalha completamente sobre a superfície, uma vez que $\sigma_{LV} \leq \sigma_{SV} - \sigma_{SL}$ (figura 2.1(c)). Fisicamente, em termos de energia, o coeficiente de espalhamento é interpretado como a diferença entre a energia superficial vapor-sólido por unidade de área, σ_{SV} , e a energia superficial por unidade de área resultante de um filme líquido sobre a superfície sólida, $\sigma_{SL} + \sigma_{LV}$. Assim, quando $S < 0$, a interface vapor-sólido tem uma energia superficial mais baixa, conseqüentemente, o líquido não se espalha completamente sobre a superfície sólida [47].

É possível relacionar de forma funcional o ângulo de contato estático, θ_e , e as tensões superficiais específicas de cada região interfacial sem considerar os detalhes que podem estar presentes na região próxima à linha de contato [48]. Essa observação foi feita por Young em 1805 [3] e posteriormente por Dupré em 1869 [4], de forma equivalente. Observando a figura 2.2, nota-se que em condições de equilíbrio, as tensões superficiais devem equilibrar-se mutuamente, o que resulta na seguinte relação de balanço de forças paralelas à superfície sólida:

$$\frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}} = \cos \theta_e. \quad (2.2)$$

A relação acima é conhecida como equação de Young-Dupré [3, 4]. A equação (2.2) relaciona inteiramente o ângulo de contato estático com propriedades termodinâmicas, de modo que medidas de θ_e podem fornecer alguma informação a respeito das tensões superficiais [48].

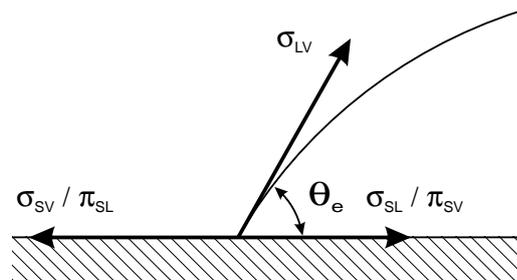


Figura 2.2: Representação das forças atuantes na vizinhança da linha de contato.

Em base termodinâmica, Gibbs [49] derivou uma relação equivalente para a equação (2.2), enfatizando que somente a porção da tensão superficial associada à *interação* entre o fluido e o sólido precisa ser considerada [49]:

$$\frac{\pi_{SL} - \pi_{SV}}{\sigma_{LV}} = \cos \theta_e, \quad (2.3)$$

onde $\pi_{SL} = \sigma_{SO} - \sigma_{SL}$ e $\pi_{SV} = \sigma_{SO} - \sigma_{SV}$ e σ_{SO} é a tensão superficial do sólido no vácuo. A relação acima também pode ser interpretada como o balanço de forças atuando em torno da linha de contato, de modo que π_{SL} mede a tendência do líquido se espalhar

sobre a superfície, enquanto que π_{SV} opõem-se ao espalhamento do líquido, como mostra a figura 2.2.

Quando a tensão superficial do sólido é mais baixa do que a do líquido, assume-se que não haverá adsorção do vapor sobre o sólido, de modo que o valor de π_{SV} é zero ou aproximadamente zero para $\theta_e > 0^\circ$ [2]. Assim, a equação (2.3) pode ser escrita como:

$$\frac{\pi_{SL}}{\sigma_{LV}} = \cos \theta_e. \quad (2.4)$$

A equação acima ilustra a idéia chave para se entender a molhabilidade. Sendo uma propriedade que se origina da competição entre as forças adesivas entre o líquido e o sólido e as forças coesivas no líquido [2].

2.1.2 Ângulo de contato e suas definições

2.1.2.1 Real

O ângulo de contato obtido sobre uma superfície sólida ideal, ou seja, lisa, homogênea, não-reativa, rígida e impermeável, é conhecido como ângulo de contato *real* (chamado de intrínseco por Marmur [50]). O ângulo real é igual ao ângulo de contato definido através da relação de Young-Dupré [50]. Este é representativo das propriedades materiais do sistema líquido-fluido-sólido envolvido e caracteriza, através de uma superfície sólida ideal, a análoga real de mesma composição química. Porém, não é de fácil obtenção experimental [5], o que limita o entendimento completo de fenômenos capilares em situações reais, uma vez que geralmente somente o ângulo de contato aparente (descrito abaixo) é acessível experimentalmente [51, 50].

2.1.2.2 Aparente

Os métodos convencionais de medida de ângulo de contato freqüentemente baseiam-se em observações óticas ou extrapolações matemáticas de interfaces macroscópicas. Portanto, fornecem o ângulo de contato *aparente* [5, 2, 50], pois é determinado com base na linha tangente à superfície sólida total, a qual devido à baixa ampliação, aparenta ser lisa e plana. Desse modo, o ângulo de contato aparente pode ser muito diferente do ângulo real devido tanto às características morfológicas da superfície sólida quanto às características químicas geradas pela presença de contaminantes. Uma das questões chaves para se entender os problemas que envolvem a molhabilidade é determinar a relação entre o ângulo de contato real e o aparente, uma vez que o último é o parâmetro mensurável [51].

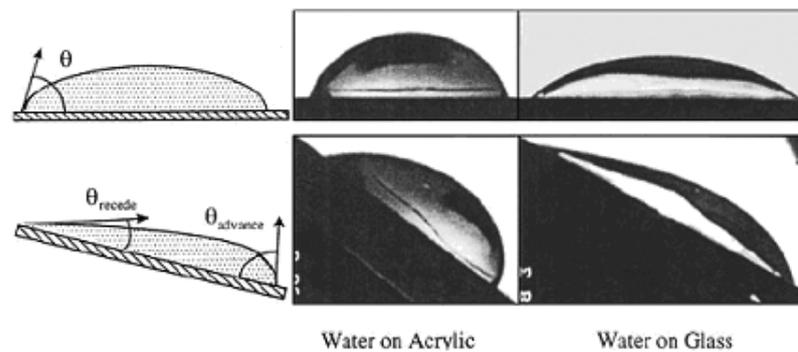


Figura 2.3: Método de medição de histerese de ângulo de contato para gotas de água colocadas em contato com dois substratos diferentes. Acima, tem-se uma superfície plana, na qual o sistema possui somente o ângulo de contato estático, θ_e . Embaixo, a superfície está inclinada, mostrando a diferença entre os ângulos de contato de avanço e de recuo.

2.1.3 Histerese de ângulo de contato

O termo histerese refere-se à observação empírica da dependência do ângulo de contato de sua história [1], isto é, das diferentes configurações às quais a linha de contato foi submetida nos estágios anteriores àquela observado. É o fenômeno no qual o ângulo de contato de avanço (ou avançado), θ_A , difere do ângulo de contato de recuo (ou recuado), θ_R [52]. Devido à presença da histerese, a interpretação das características de determinado sistema passa a ser dependente das condições sob as quais tal configuração foi obtida, de modo que o sistema não é mais descrito somente por um estado de equilíbrio, dado por θ_e . Os ângulos de contato diferentes de θ_e são reconhecidos como estados metaestáveis de equilíbrio, sendo o máximo ângulo estável definido como θ_A e o mínimo como θ_R [2]. A figura 2.3 ilustra um experimento utilizado para medir a histerese de ângulo de contato para gotas de água colocadas sobre dois substratos e duas configurações diferentes: plana e inclinada. Os ângulos θ_A e θ_R são determinados quando a inclinação crítica é atingida e a gota entra em movimento [53].

As principais origens da histerese de ângulo de contato para o caso de superfícies sólidas (não deformáveis) e impermeáveis são dadas abaixo:

- (i) *Rugosidade da superfície*: embora a característica de uma superfície pareça idealmente plana sob o ponto de vista macroscópico, na escala microscópica essa particularidade não se mantém. Do ponto de vista microscópico, uma superfície pode apresentar irregularidades de mesma escala molecular do líquido ou até muito maiores. Se essas irregularidades são maiores que o tamanho das moléculas do líquido, a histerese provocada pela rugosidade da superfície pode ocorrer. Nesses casos, o ângulo de contato passa a variar localmente [1] e a definição dessa propriedade passa a não ter mais sentido. Dessa forma, o ângulo de contato é uma propriedade essencialmente macroscópica, uma vez que deve ser constante sobre toda superfície. Devido à

histerese, a dinâmica de uma gota que se espalha ou se retrai sobre uma superfície será modificada e apresentará movimentos intermitentes (“stick-slip motion”). Por outro lado, um arranjo tridimensional formado por canais (ou ranhuras) sobre a superfície poderá otimizar o espalhamento ou retração da gota. Outro fenômeno relacionado às irregularidades da superfície é a fixação da linha de contato [54, 48, 1]. Esse fenômeno faz com que tanto o ângulo de avanço quanto o ângulo de recuo sejam modificados, uma vez que a linha de contato tem dificuldades de superar certos obstáculos.

- (ii) *Heterogeneidade química da superfície*: um fator importante para o aparecimento de histerese é a presença de outros componentes químicos no substrato [48]. Tais componentes podem modificar as tensões superficiais (ou interfaciais, no caso do contato líquido-sólido), o que modifica as características de molhabilidade da superfície, podendo inibir ou facilitar o espalhamento ou retração do fluido localmente.
- (iii) *Contaminantes*: de maneira análoga ao item (ii), a contaminação das fases fluídicas por solutos, como surfactantes (agentes químicos que modificam a tensão superficial), pode ocasionar a formação de um filme de soluto sobre a superfície sólida. A presença ou a ausência deste filme em diferentes regiões pode levar aos efeitos de histerese [48].

Um problema que ocorre freqüentemente em superfícies reais é a presença tanto de heterogeneidades químicas quanto morfológicas. Isso dificulta a distinção entre qual dos dois tipos de histerese têm maior influência. A experiência parece indicar que a heterogeneidade química produz efeitos de histerese mais acentuados do que a rugosidade da superfície [55].

2.1.4 Dinâmica de espalhamento macroscópica

O estudo da molhabilidade em condições dinâmicas geralmente exige muito esforço dos experimentadores. Algumas das dificuldades inerentes destes experimentos envolvem (i) a preparação adequada das superfícies, com o intuito de obter superfícies suficientemente planas e homogêneas, a fim de evitar efeitos de histerese, (ii) a utilização de geometrias simples, (iii) a procura de condições necessárias para evitar efeitos inerciais e gravitacionais, (iv) o estudo de escoamentos viscosos de baixa velocidade para que a dinâmica possa ser observada detalhadamente. Uma revisão geral sobre estas dificuldades é dada por Dussan [5]. A grande maioria dos experimentos considera condições de molhabilidade total ($S \geq 0$) e geometrias que envolvem o escoamento forçado em capilares e o espalhamento espontâneo de gotas sobre superfícies horizontais [48].

Em geral, os experimentos em condições dinâmicas procuram estabelecer relações para a variação da área de contato entre o líquido e o sólido ou do ângulo de contato em função

do tempo, após um rápido transiente que ocorre nos primeiros estágios seguidos ao contato [48, 47, 56]. Os primeiros estágios do espalhamento de uma gota de água sobre uma superfície de vidro obtida por Bianco et al. [56] são mostrados na figura 2.4. Uma revisão de resultados experimentais para o caso de molhabilidade total é dada por Marmur [57]. Segundo este autor, os dados experimentais disponíveis para o espalhamento de gotas sobre superfícies sólidas podem ser empiricamente correlacionados pela relação:

$$A = kt^\alpha, \quad (2.5)$$

onde A é a área de contato líquido-sólido, t é o tempo e k e α são coeficientes empíricos.

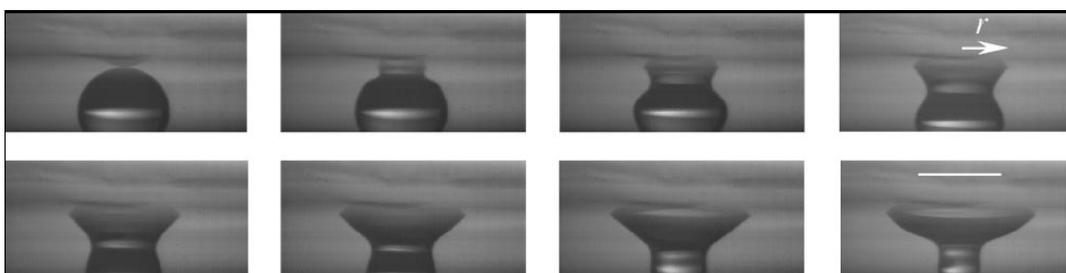


Figura 2.4: Primeiros estágios do espalhamento de uma gota de água (volume igual a $5 \mu\text{l}$) sobre uma superfície de vidro. O intervalo de tempo entre duas imagens é de 1.11 ms e o comprimento da barra na última imagem indica 2 mm.

De acordo com Marmur [57], nota-se que a maioria dos valores de α está no intervalo entre 0.20 e 0.29, embora existam relatos de valores de 0.066 e 0.627 (segundo Cazabat [47], esses desvios observados em álcoois, podem ser decorrentes de instabilidades na linha de contato, resultantes da evaporação que causa gradientes de temperatura no líquido [58]). A revisão de Marmur também mostra que k é proporcional a V^m , onde V é o volume da gota e m varia entre 0.60 e 0.72, de modo que é razoável assumir que k é proporcional a $V^{2/3}$ [57]. Então a relação acima (2.5) pode ser escrita como:

$$A = CV^{2/3}t^\alpha \quad (2.6)$$

onde C é um coeficiente determinado a partir dos experimentos.

Hoffman [59] utilizou o escoamento forçado (por meio do deslocamento de um êmbolo) de óleos silicones em tubos capilares de vidro com aproximadamente 2 mm de diâmetro e obteve uma relação universal – a qual correlaciona todos os seus dados experimentais numa única curva – entre o número capilar, $Ca = \mu_L U / \sigma_{LV}$ (onde U é velocidade da linha de contato aparente, μ_L é a viscosidade do líquido e σ_{LV} é a tensão superficial), e o ângulo de contato dinâmico aparente, θ_d , dada por $Ca = f(\theta_d)$, para Ca variando no intervalo de 10^{-4} e 10. Hoffman [59] verificou que para $Ca \ll 1$, os dados experimentais

poderiam ser representados pela relação:

$$Ca = k\theta_d^m, \quad (2.7)$$

onde k é uma constante e $m = 3 \pm 0.5$. Os resultados de Hoffman mostraram que inicialmente $\theta_d(Ca)$ aumenta de acordo com $Ca^{1/3}$ e depois $\theta_d \rightarrow \pi$ para $Ca \geq 1$.

No limite de baixo número capilar, $Ca \ll 1$, de Gennes [48] correlacionou os dados experimentais obtidos em tubos capilares com experimentos baseados no espalhamento espontâneo de gotas, geralmente descritos pela relação (2.5), assumindo que a área de contato líquido-sólido é circular, desprezando as constantes, a equação (2.6) pode ser escrita como:

$$R^2 \approx V^p t^\alpha, \quad (2.8)$$

onde R é o raio da base e p e α são expoentes a determinar. Considerando que a relação entre Ca e θ_d , dada pela equação (2.7), descreve corretamente a dinâmica do espalhamento, a velocidade da linha de contato aparente é dada por

$$U = \frac{dR}{dt} \approx \frac{\sigma_{LV}}{\mu_L} \theta_d^m. \quad (2.9)$$

Quando os efeitos gravitacionais são desprezíveis, a superfície macroscópica da gota pode ser aproximada por uma calota esférica. Para $\theta_d \ll 1$, o ângulo de contato dinâmico, θ_d , a altura da gota, h , e o raio da base, R , podem ser relacionados como:

$$h = \frac{1}{2}R\theta_d, \quad V = \frac{\pi}{2}hR^2. \quad (2.10)$$

Substituindo (2.10) em (2.9) e integrando a equação resultante, obtém-se

$$R^{3m+1} \approx \frac{\sigma V^m}{\mu} t. \quad (2.11)$$

Comparando as relações (2.8) e (2.11), conclui-se que $\alpha = \frac{2}{3m+1}$ e $p = \frac{2m}{3m+1}$. A partir dos resultados de Hoffman [59], o valor mais provável para m é 3, o qual foi confirmado teoricamente por de Gennes [48]. Então, $\alpha = 0.2$ e $p = 0.6$, de acordo com os valores experimentais revisados por Marmur [57]. Mantendo-se somente a relação de proporcionalidade entre R e t , fazendo-se $n = \alpha/2$, obtém-se

$$R \propto t^n, \quad (2.12)$$

onde $n = \frac{1}{3m+1}$ em três dimensões e $n = \frac{1}{2m+1}$ em duas dimensões [60]. De acordo com os resultados experimentais relatados por Marmur [57] em três dimensões, observa-se que $n \approx 1/10$, enquanto que em duas dimensões, os resultados teóricos e experimentais de Tanner [61] sugerem que $n \approx 1/7$.

A lei de potência dada pela relação (2.12) reflete uma característica universal da dinâmica de espalhamento de líquidos: *o espalhamento de uma gota sobre uma superfície sólida parece ser independente da natureza da superfície em questão, pelo menos em condições de molhabilidade total ($S > 0$)* [48, 47].

Uma possível explicação para esta independência entre a dinâmica macroscópica e a natureza do sólido para $S > 0$ foi dada por de Gennes [48], a qual assume a presença de um filme precursor *microscópico* [62, 57, 48, 47, 63, 2, 64] que antecede a parte macroscópica da gota. As primeiras observações sobre a presença do filme precursor foram feitas por Hardy [62], notando a movimentação de partículas de poeira à frente da parte visível da gota. Hardy [62] pensou que o filme precursor, também chamado de *filme primário*, era formado somente pela evaporação do líquido e subsequente condensação sobre o sólido, porém experimentos mais recentes têm demonstrado que filmes primários podem também se originar pela migração sobre o sólido, devido a mecanismos de difusão de superfície [65]. Outros filmes chamados de *secundários* com espessura variando de algumas camadas moleculares até $0,1\mu\text{m}$ também têm sido observados e associados a forças microestruturais entre o sólido e o fluido [48, 66]. Filmes secundários mais espessos podem também se originar de gradientes de tensão superficial [67, 68]. Segundo a explicação de de Gennes [48], o fato do comportamento macroscópico para $S > 0$ ser independente da natureza da superfície sólida empregada, deve-se ao termo S da força sobre a linha de contato, $F = \sigma_{LV}(\cos \theta_e - \cos \theta_d) = S + \sigma_{LV}(1 - \cos \theta_d)$, correspondente a interação líquido-sólido e vapor-sólido (representadas por σ_{SL} e σ_{SV} e que estão englobadas em S), ser utilizado no deslocamento do filme precursor. Em termos de energia, quer dizer que a energia devida à interação fluido-sólido é consumida pelo filme precursor, e a força resultante sobre a parte macroscópica é dada somente pelo termo $\sigma_{LV}(1 - \cos \theta_d)$ [48].

2.2 Capilaridade

2.2.1 Configurações de equilíbrio

A invasão de um capilar por um fluido mediante forças capilares é um dos problemas clássicos na literatura de dinâmica de fluidos. Devido à sua grande aplicabilidade para problemas que envolvem a invasão de fluidos em meios porosos, tem grande importância científica e tecnológica. Mesmo depois de muitos esforços desempenhados por uma série de pesquisadores (veja, por exemplo, [9, 10, 12, 13, 14, 16, 15]), o seu completo entendimento ainda não foi alcançado. O problema todo consiste na imersão de um tubo capilar fino na superfície líquida de um fluido em repouso. Nessa situação, três fases estão envolvidas: a fase molhante, a fase não-molhante e a fase sólida do capilar. Dependendo das condições de molhabilidade existentes (ângulo de contato), o fluido no qual o tubo capilar será imerso poderá invadir o capilar até alcançar a altura de equilíbrio mecânico, h_e , ou ser

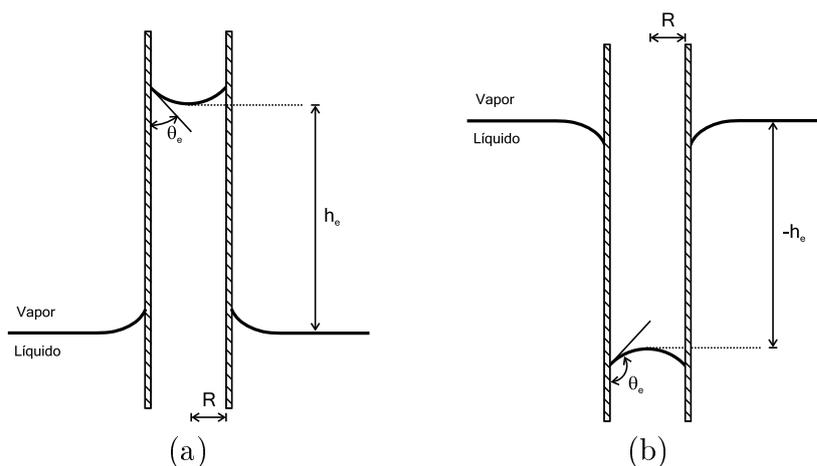


Figura 2.5: Condições de equilíbrio mecânico para diferentes ângulos de contato estático, θ_e . Dois sistemas típicos: (a) composto por água-ar-vidro, no qual $\theta_e < 90^\circ$ e em (b) composto por mercúrio-ar-vidro, no qual $\theta_e > 90^\circ$.

repelido pelo capilar, causando uma depressão na região imersa. As duas condições citadas podem ser observadas na figura 2.5. Observa-se que se $\theta_e < 90^\circ$ (típico do sistema ar-água-vidro), o líquido invadirá o capilar até que a força capilar seja equilibrada pelo peso da coluna líquida formada com a invasão, diz-se então que o líquido é *molhante* para aquele sólido. Porém, se $\theta_e > 90^\circ$ (típico do sistema ar-mercúrio-vidro), observa-se que o líquido é repelido pelo capilar, originando uma depressão na superfície líquida, diz-se então que o líquido é *não-molhante* para aquele sólido. Quando $\theta_e = 90^\circ$, as forças capilares são nulas e nada ocorre.

A fim de modelar o sistema descrito, pode-se considerar inicialmente a condição de equilíbrio, na qual o fluido molhante invade o capilar até atingir uma determinada altura h_e . Neste caso, sendo σ_{LV} , $\Delta\rho$ e g a tensão superficial, a diferença de densidade das fases e a aceleração da gravidade, respectivamente, tem-se que a força capilar num tubo cilíndrico de raio R , dada por $F_c = 2\pi R\sigma_{LV} \cos\theta_e$, existente na interface de separação líquido-vapor, iguala-se à força gravitacional, dada por $F_g = \pi R^2\Delta\rho gh_e$, sobre a coluna líquida de altura h_e . Assim, a altura de equilíbrio, h_e , será:

$$h_e = \frac{2\sigma_{LV} \cos\theta_e}{\Delta\rho g R}. \quad (2.13)$$

Considerando a ascensão capilar entre duas placas paralelas separadas pela distância $2R$, seguindo o mesmo procedimento, pode ser mostrado que a altura de equilíbrio nesta situação é $h_e = \sigma_{LV} \cos\theta_e / \Delta\rho g R$.

Na análise da dinâmica de ascensão capilar é necessário considerar outros componentes físicos, tais como: o atrito viscoso entre o líquido e a superfície do tubo, a variação do ângulo de contato, assim como os termos inerciais e de aceleração que surgem imediatamente após o contato da extremidade do capilar com a superfície do líquido em repouso. Existem

diferentes modelos para descrever quantitativamente este processo físico. Os principais modelos disponíveis na literatura são descritos na seqüência. Em geral, estes modelos desprezam inicialmente a influência do fluido localizado acima da superfície líquida e a variação do ângulo de contato com a velocidade do menisco.

2.2.2 Modelo de Lucas-Washburn

Os trabalhos de Lucas [9] e Washburn [10] estão entre os primeiros esforços para descrição da dinâmica envolvida no fenômeno de ascensão capilar. Eles verificaram que tal dinâmica é determinada pelo balanço entre as forças capilares, gravitacionais e viscosas. Considerando um perfil parabólico de velocidades, os autores concluíram que a taxa de ascensão do menisco num tubo cilíndrico de raio R é regida pela seguinte equação diferencial:

$$\frac{8\mu_L h}{\rho_L R^2} \frac{dh}{dt} = \frac{2\sigma_{LV} \cos \theta_e}{\rho_L R} - gh \quad (2.14)$$

onde $h = h(t)$ é a altura de ascensão capilar no tempo t , ρ_L e μ_L são a densidade e a viscosidade absoluta da fase líquida ascendente.

A equação de Lucas-Washburn (LW) tem sido verificada experimentalmente [69] e é geralmente aceita como uma aproximação válida em regimes de escoamento laminar [70]. Porém, a equação de LW falha na descrição dos estágios iniciais da ascensão, prevendo que a velocidade inicial é infinita em $h(t=0) = 0$, o que é fisicamente impossível. Esse problema tem sido atribuído à falta do termo inercial na equação de LW. Além disso, a partir da integração da equação de LW, prevê-se que a invasão se dá inicialmente em capilares de maior diâmetro, então por que a fase molhante invade inicialmente os menores poros em meios porosos? [18].

2.2.3 Modelo de Bosanquet

Bosanquet [11] modificou a equação de LW a fim de introduzir os termos inerciais do fluido, porém desconsiderando qualquer influência do escoamento externo ao tubo (no reservatório), obtendo:

$$h \frac{d^2 h}{dt^2} + \left(\frac{dh}{dt} \right)^2 + \frac{8\mu_L h}{\rho_L R^2} \frac{dh}{dt} = \frac{2\sigma_{LV} \cos \theta_e}{\rho_L R} - gh. \quad (2.15)$$

Nesse caso, verifica-se que a inclusão dos efeitos inerciais elimina a condição inicial não-física e a velocidade inicial para $h(t=0) = 0$ passa a ser a velocidade de Bosanquet, U_B :

$$U_B = \sqrt{\frac{2\sigma_{LV} \cos \theta_e}{\rho_L R}}. \quad (2.16)$$

Note que a velocidade inicial é maior para capilares de menor raio, o que é fisicamente

consistente. A velocidade de Bosanquet é universal, sendo independente das condições impostas no contato entre o líquido e o sólido. Embora a velocidade seja finita, experimentos de alta resolução têm mostrado que as velocidades observadas são diferentes daquelas previstas pela equação acima [15].

2.2.4 Modelo de Szekely-Neumann-Chuang

Szekely et al. [12] desenvolveram uma análise da ascensão capilar considerando tanto efeitos inerciais quanto efeitos de entrada, o que levou a adição de um termo relacionado à massa aparente ao termo inercial e um termo de “vena contracta” devido à entrada do tubo capilar. Utilizando argumentos baseados no balanço da energia mecânica, os autores derivaram a seguinte equação governante para ascensão do menisco:

$$\left(h + \frac{7}{6}R\right) \frac{d^2h}{dt^2} + 1.225 \left(\frac{dh}{dt}\right)^2 + \frac{8\mu_L h}{\rho_L R^2} \frac{dh}{dt} = \frac{2\sigma_{LV} \cos \theta_e}{\rho_L R} - gh, \quad (2.17)$$

onde os dois primeiros termos do lado esquerdo, representam os efeitos inerciais (interno e externo ao capilar) e de “vena contracta”, respectivamente. Nesse caso, a singularidade na velocidade desaparece, considerando em $h = dh/dt = 0$ em $t = 0$. Contudo, a comparação de experimentos de diversos autores, feita por Kornev e Neimark [15], mostra que a condição de que $dh/dt = 0$ em $t = 0$ não é verdadeira. É interessante notar que a aproximação de Szekely et al. pode ser aplicada imediatamente após a formação do menisco ou quando o escoamento se torna permanente [15].

2.2.5 Modelo de Levine-Reed-Watson-Neale

Levine et al. [13] desenvolveram o modelo mais completo disponível para ascensão capilar até o momento. Os autores também consideram os efeitos do escoamento externo ao capilar e de “vena contracta” na entrada do tubo, através de uma análise mais elaborada baseada nas equações de balanço para a energia mecânica e quantidade de movimento para o sistema tubo-reservatório. Apontaram que a análise de Szekely et al. considera apenas números de Reynolds elevados (neste caso, $Re = (\rho_L 2R/\mu_L)(dh/dt)$), enquanto que na maioria dos fenômenos relacionados à molhabilidade apenas números de Reynolds baixos são encontrados ($Re \ll 2000$). A equação governante derivada por Levine et al. [13] é dada por

$$\left(h + \frac{37}{36}R\right) \frac{d^2h}{dt^2} + \frac{7}{6} \left(\frac{dh}{dt}\right)^2 + \left(\frac{8h}{R^2} + \frac{2}{R}\right) \frac{\mu_L}{\rho_L} \frac{dh}{dt} = \frac{2\sigma_{LV} \cos \theta_e}{\rho_L R} - gh. \quad (2.18)$$

O modelo de Levine et al. apresenta diferentes constantes para os termos inerciais, além de um termo adicional, $2/R$, relacionado à dissipação viscosa na entrada do

tubo capilar. Levine et al. não compararam o modelo deles com resultados experimentais. Porém, Dreyer et al. [14] e Stange et al. [16] conduziram análises similares, introduzindo alguns melhoramentos, e obtiveram equações governantes muito semelhantes àquela obtida por Levine et al., as quais foram validadas para experimentos em condições de micro-gravidade. Algumas das imagens experimentais obtidas por Stange et al. [16] são mostradas na figura 2.6.

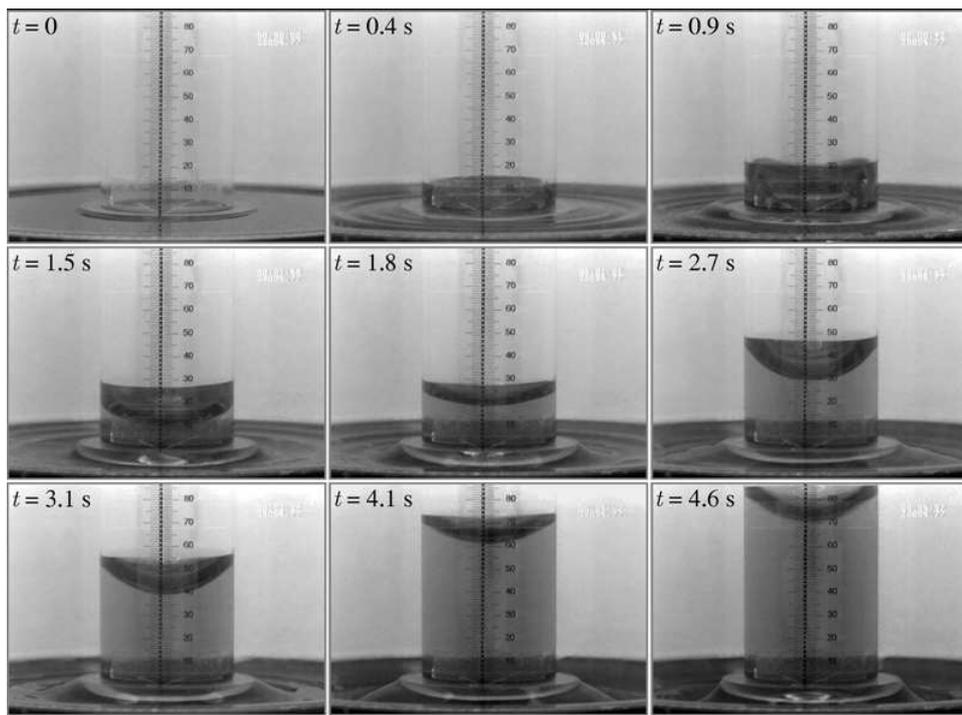


Figura 2.6: Seqüência de imagens da ascensão capilar em condições de microgravidade num tubo de diâmetro igual a 54 mm. A imagem em $t = 0$ foi adquirida em condições normais de gravidade, onde não existe ascensão. Neste experimento é possível observar a formação do menisco nos primeiros estágios da ascensão capilar.

2.3 Aspectos microscópicos

A interação entre dois fluidos ou um fluido e um sólido é motivada por aspectos microscópicos relacionados à constituição dos meios interagentes. Sendo assim, as propriedades macroscópicas, como a tensão superficial e o ângulo de contato, são apenas o resultado estatístico de interações microscópicas entre átomos e/ou moléculas. A modelagem correta das interações fluido-fluido e fluido-sólido presume a consideração de aspectos essenciais de tais interações para que o comportamento macroscópico seja recuperado corretamente. A inclusão destes aspectos não pode ser considerada sem o estudo das forças intermoleculares, assunto abordado nesta seção. Como estas interações aplicam-se tanto a átomos quanto moléculas, por conveniência, utiliza-se somente o termo molécula.

2.3.1 Origens e manifestações de forças intermoleculares

As forças intermoleculares surgem devido à interação eletrostática entre moléculas. Esta constatação somente foi alcançada com o estudo da estrutura eletrônica de átomos e moléculas, e com o advento da teoria quântica que permitiu entender a origem das forças intermoleculares e a derivação dos potenciais de interação [71]. A interação intermolecular pode ser resultante de forças atrativas de longo alcance e/ou forças repulsivas de curto alcance. As forças de curto alcance são aquelas originadas da superposição das nuvens eletrônicas, quando a distância entre os centros moleculares é da ordem ou menor que 3Å. As forças atrativas, por sua vez, podem vir a aproximar moléculas afastadas, se a configuração de cargas é favorável, até o ponto no qual as forças repulsivas predominem e evitem o colapso de massa.

As forças intermoleculares representam um papel fundamental no entendimento de vários fenômenos observados no cotidiano. Embora estas forças sejam consideradas de curto alcance sob o ponto de vista macroscópico, é reconhecido que estas forças podem levar a efeitos macroscópicos [71]. Pode-se citar alguns exemplos cuja explicação está diretamente associada à presença de interações microscópicas: a ascensão capilar num tubo fino de vidro, a tendência que as gotas que saem de uma torneira gotejante de assumirem formas esféricas, o espalhamento de uma gota de água sobre o vidro ou o não-espalhamento de uma gota de mercúrio sobre a mesma superfície, a não-idealidade de gases, a qual pode levar a transição para o estado líquido em diferentes temperaturas, a solubilidade de açúcar na água, a imiscibilidade do sistema água-óleo, além de muitos outros fenômenos. A explicação de todos estes fenômenos é freqüentemente conduzida através das *forças de van der Waals*.

2.3.2 Forças de van der Waals

As interações intermoleculares são usualmente compreendidas sob o ponto de vista de potenciais de interação dependentes da distância de separação entre duas moléculas, representada por r . As interações de van der Waals têm como característica comum a dependência $1/r^6$, e são divididas em três categorias: forças de *London*, forças de *Keesom* e forças de *Debye*.

As forças de *London* ou dispersão constituem uma das contribuições mais importantes dentre as forças que compõem as forças de van der Waals entre átomos e moléculas, pois estão sempre presentes (mesmo entre moléculas totalmente neutras), em contraste com outros tipos de força que podem ou não estar presentes dependendo das propriedades das moléculas [71]. As forças de London têm origem quântica e podem ser entendidas, intuitivamente, a partir do movimento dos elétrons numa molécula neutra, o qual pode gerar regiões temporariamente negativas e positivas. Como resultado, o centro de carga negativa não coincide com o centro das cargas positivas, gerando dipolos elétricos ins-

tantâneos no tempo. Esses dipolos temporariamente induzidos geram um campo elétrico que induz a polarização de moléculas vizinhas. A interação resultante entre os dipolos induzidos gera uma força instantânea, a qual na média temporal é não-nula, embora essas moléculas apresentem, no seu estado livre, polarização nula na média. As forças de London são de longa distância (ou alcance), podendo ser efetivas até distâncias maiores que 10 nm [71]. A expressão da energia potencial de London entre dois átomos ou moléculas diferentes, separadas pela distância r no vácuo, é dada por [72]

$$\phi_L(r) = -\frac{3}{2} \frac{h_P \nu_1 \nu_2}{(4\pi\epsilon_0)^2 (\nu_1 + \nu_2)} \frac{\alpha_{01} \alpha_{02}}{r^6}, \quad (2.19)$$

onde ν_1 e ν_2 são as frequências de vibração eletrônica, α_{01} e α_{02} são as polarizabilidades das moléculas 1 e 2, ϵ_0 é a permissividade dielétrica do vácuo e h_P é a constante de Planck.

As forças de *Keesom*, também referidas como forças de orientação, resultam da interação entre moléculas que apresentam dipolos elétricos permanentes. As regiões positivas das moléculas interagem eletrostaticamente com as regiões negativas de outras moléculas. O efeito global é o alinhamento das moléculas de acordo com as suas respectivas distribuições de cargas. Algumas moléculas, por exemplo, a água, podem exibir uma interação dipolo-dipolo *diferenciada*. A molécula de água apresenta dois átomos de hidrogênio e um de oxigênio; como os dois elétrons dos átomos de hidrogênio são atraídos para o oxigênio, uma região de carga positiva concentrada é formada, podendo interagir com regiões negativas de outras moléculas. As forças resultantes dessas interações são conhecidas como ligações hidrogênio. A expressão da energia potencial entre dois dipolos permanentes que giram livremente pode ser obtida de um processo de média da energia potencial sobre todas as orientações possíveis [71]. Considerando dois dipolos permanentes separados pela distância r em vácuo, a energia potencial resultante pode ser escrita como [73, 71]:

$$\phi_K(r) = -\frac{(\mu_1 \mu_2)^2}{3kT(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}, \quad (2.20)$$

onde μ_1 e μ_2 são os momentos de dipolo das moléculas 1 e 2, k e T são a constante de Boltzmann e a temperatura, respectivamente.

No caso das forças de *Debye*, também referidas como forças de indução, as moléculas que apresentam dipolo elétrico permanente induzem uma determinada polarização em moléculas vizinhas apolares (sem dipolo permanente), o que resulta em uma força de atração. A expressão da energia potencial entre um dipolo que gira livremente e um dipolo induzido, separados pela distância r em vácuo, calculada através de um processo de média da energia sobre todas as orientações possíveis, é dada por [73, 71]

$$\phi_D(r) = -\frac{\alpha_{02}\mu_1^2 + \alpha_{01}\mu_2^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}. \quad (2.21)$$

Portanto, a interação total de van der Waals entre duas moléculas pode ser escrita como:

$$\phi_{VDW}(r) = -\frac{C_{VDW}}{r^6}, \quad (2.22)$$

onde $C_{VDW} = C_L + C_K + C_D$ e C_L , C_K , C_D são constantes representativas da interação de London, Keesom e Debye, respectivamente. Dada a energia potencial, $\phi(r)$, que representa o trabalho realizado pela força, F , tem-se que F e $\phi(r)$ estão relacionados através da equação $F = -d\phi(r)/dr$.

Além do termo de van der Waals para representar a atração de longa distância, outras formas têm sido utilizadas, por exemplo, o potencial exponencial empregado por Sullivan [74] para descrever as interação fluido-sólido:

$$\phi(z) = -\omega_S \exp(-\kappa_S z), \quad (2.23)$$

onde ω_S e κ_S são constantes dependentes da natureza do sólido e do fluido e z é a distância de separação entre as moléculas do fluido e a parede sólida. O potencial exponencial difere daquele de van der Waals pela maneira com que a intensidade do campo decai com a distância, mas retém todas as características fenomenológicas da interação atrativa de longa distância.

2.3.3 Forças repulsivas

Como citado anteriormente, quando as distâncias intermoleculares são pequenas, as nuvens eletrônicas sobrepõem-se gerando uma forte repulsão entre as moléculas, a qual determina quão próximas duas moléculas podem ficar, o que também serve como estimativa do tamanho molecular. As forças repulsivas são forças de curto alcance e aumentam rapidamente quando a distância intermolecular é diminuída, por este motivo são referidas freqüentemente como repulsão de núcleo duro (“hard core repulsion”). Os principais modelos de potenciais de interação repulsivos utilizados atualmente são o potencial de *esfera dura*, o potencial de *lei de potência* e o potencial *exponencial*, todos de caráter empírico [71].

O potencial de *esfera dura* considera as moléculas como esferas rígidas, no qual a força repulsiva se torna instantaneamente infinita em alguma distância intermolecular. Este modelo reflete o comportamento de líquidos e sólidos com compressibilidade tendendo a zero, nos quais as moléculas estão fortemente agrupadas, de modo que cada molécula possui um raio característico fixo, assemelhando-se a uma esfera rígida. O potencial de esfera dura pode ser descrito como:

$$\phi(r) = +\left(\frac{\sigma}{r}\right)^n, \quad (2.24)$$

onde $n = \infty$ e σ é o diâmetro molecular. Note que para $r > \sigma$, $\phi(r) = 0$, enquanto que

para $r < \sigma$, $\phi(r) = \infty$. Para n inteiro, assumido comumente no intervalo entre 9 e 16, o potencial intermolecular (2.24) é conhecido como potencial de *lei de potência*. O potencial *exponencial* tem a forma

$$\phi(r) = +a \exp\left(-\frac{r}{\sigma_0}\right), \quad (2.25)$$

onde a e σ_0 são parâmetros ajustáveis. A vantagem aparente dos potenciais de lei de potência e exponencial é descrever um líquido ou sólido com compressibilidade finita, atribuindo um caráter mais realista ao modelo.

2.3.4 Interação intermolecular total

A soma das partes repulsiva e atrativa define o potencial de interação intermolecular total. Um potencial de interação total que é freqüentemente utilizado em modelos teóricos e computacionais, é o potencial de *Lennard-Jones 12-6* [75, 71]:

$$\phi_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right], \quad (2.26)$$

onde $\phi_{LJ} = -\epsilon$ é o ponto de energia mínima que ocorre em $r = 2^{1/6}\sigma$. Note que o potencial de Lennard-Jones possui o termo de van der Waals para a porção atrativa do potencial (ver figura 2.7). Outro potencial freqüentemente usado é o potencial de Buckingham modificado [76] ou exp-6 que descreve a repulsão de forma exponencial e a atração por um termo de van der Waals:

$$\phi_B(r) = \frac{\epsilon}{1 - \frac{6}{\zeta}} \left\{ \frac{6}{\zeta} \exp\left[\zeta \left(1 - \frac{r}{r_m}\right)\right] - \left(\frac{r_m}{r}\right)^6 \right\}, \quad (2.27)$$

onde $r \geq r_{max}$ e $\phi_B = -\epsilon$ para $r = r_m$. O parâmetro ζ controla a rigidez do potencial e geralmente assume valores entre 12 e 15. Esse potencial apresenta um falso máximo em $r = r_{max}$ e apresenta valores negativos para pequenos valores de r , o que é evitado assumindo-se $\phi_B = 0$ para $r < r_{max}$.

2.3.5 Forças de van der Waals entre corpos macroscópicos

As forças de van der Waals, quando vistas a partir da derivada da relação (2.22), parecem estender-se somente por distâncias nanométricas, em torno de 10 nm para o caso das forças de London. A princípio, poder-se-ia pensar que tais interações somente são importantes nestas escalas e que não existiriam efeitos macroscópicos associados às forças de van der Waals. Porém, corpos macroscópicos são constituídos por muitas moléculas e se a contribuição de todas elas for somada, verifica-se que energia de interação líquida fora do corpo macroscópico poderá estender-se até distâncias maiores que 100 nm [71], além de força e energia decaírem mais lentamente com a distância de separação. Desse modo, pode-

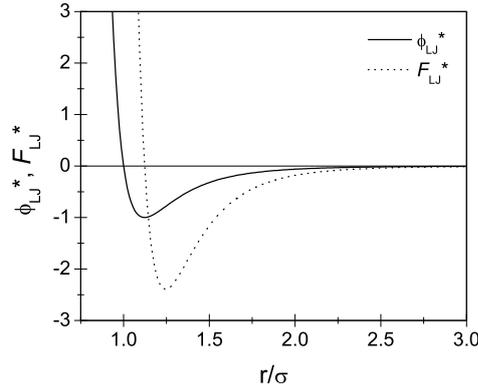


Figura 2.7: Ilustração do potencial de interação de Lennard-Jones. A força e o potencial estão relacionados por $F_{LJ}^* = -d\phi_{LJ}^*/dr$, onde $\phi_{LJ}^* = \phi_{LJ}/\epsilon$.

se dizer que existem forças de van der Waals entre corpos macroscópicos. Por exemplo, para uma molécula interagindo com uma superfície plana semi-infinita, a energia potencial atrativa, $\Phi(D)$, e a força atrativa, $F(D)$, totais são dadas por [77, 71]

$$\Phi(D) = -\frac{\pi C_{VDW}\rho}{6D^3} \quad \text{e} \quad F(D) = -\frac{d\Phi(D)}{dD} = -\frac{\pi C_{VDW}\rho}{2D^4}, \quad (2.28)$$

onde ρ é o número de moléculas por unidade de volume (ou densidade do número de moléculas) e D é a distância de separação entre a molécula e a superfície, medida perpendicularmente à superfície. Para uma esfera de raio R' e densidade ρ_1 interagindo com uma superfície plana semi-infinita de densidade ρ_2 , considerando $D \ll R'$, a energia $\Phi(D)$ total são dadas por [77, 71]

$$\Phi(D) = -\frac{\pi^2 C_{VDW}\rho_1\rho_2 R'}{6D} = -\frac{AR'}{6D}. \quad (2.29)$$

onde $A = \pi^2 C_{VDW}\rho_1\rho_2$ é conhecida como constante de Hamaker [78]. Para fases condensadas, como líquidos e sólidos, os valores típicos da constante de Hamaker são 10^{-19} J para interações no vácuo [71]. No caso da atração entre uma esfera e uma superfície semi-infinita, é notável a diferença em relação ao decaimento macroscópico mais lento, $1/D$, e o correspondente microscópico, $1/r^6$. Note também que neste caso, o potencial e a força aumentam com o tamanho da esfera. Curiosamente, se a energia total for calculada para duas esferas de mesmo raio R' , assumindo-se que $D \gg R'$, o comportamento de $\Phi(D) \propto -1/D^6$ é observado, analogamente ao caso de duas moléculas [77, 71].

Capítulo 3

Modelos *Lattice-Boltzmann*

A teoria e a metodologia por trás do modelo *Lattice-Boltzmann* (LB) para a simulação da dinâmica de fluidos são descritas brevemente. Discute-se a correspondência entre o modelo discreto LB e a equação contínua de Boltzmann para gases diluídos. Também são apresentadas as condições de contorno utilizadas nas simulações.

3.1 Conceitos

O modelo *Lattice-Boltzmann* (LB) [24, 25, 26, 27] é um método mesoscópico para a descrição de um sistema mecânico de partículas. As “partículas” são pontos fictícios numa rede discreta, cuja correspondência física em termos do número de moléculas que cada partícula LB representa pode ser estabelecida [26]. Historicamente, o modelo LB originou-se de um modelo de autômato celular conhecido como *Lattice-Gas Automata* [28, 29]. Surgiu da necessidade de se evitar alguns dos problemas existentes nos modelos *Lattice-Gas*, como o intenso ruído estatístico, resultante da utilização de variáveis booleanas para a descrição de propriedades macroscópicas, e outros efeitos não-físicos, como a falta de invariância Galileana e a dependência explícita da velocidade na equação de estado [79].

Recentemente tem sido mostrado [30, 31, 32] que o modelo LB pode ser considerado como uma forma discreta especial da equação de Boltzmann para gases diluídos, o que adiciona uma maior confiabilidade ao método, uma vez que resultados rigorosos da equação de Boltzmann podem ser estendidos à equação *Lattice-Boltzmann* via uma conexão explícita [30]. Como a equação de Boltzmann, os modelos LB são formulados na escala mesoscópica, na qual a descrição do sistema não é feita diretamente a partir das partículas individuais – como é comum em métodos baseados em dinâmica molecular [19, 20, 21, 22, 23] – mas através da função distribuição de partículas, $f_i(\mathbf{x}, t)$, que representa o valor esperado do número de partículas com velocidade \mathbf{c}_i no sítio \mathbf{x} e no tempo t , onde $i = 0 \dots b$. Nos modelos LB, as partículas são restritas a uma rede discreta, de forma que cada grupo de partículas pode se deslocar somente num número finito b de direções e com um número limitado de velocidades (ver figura 3.1). Assim, tanto o espaço físico

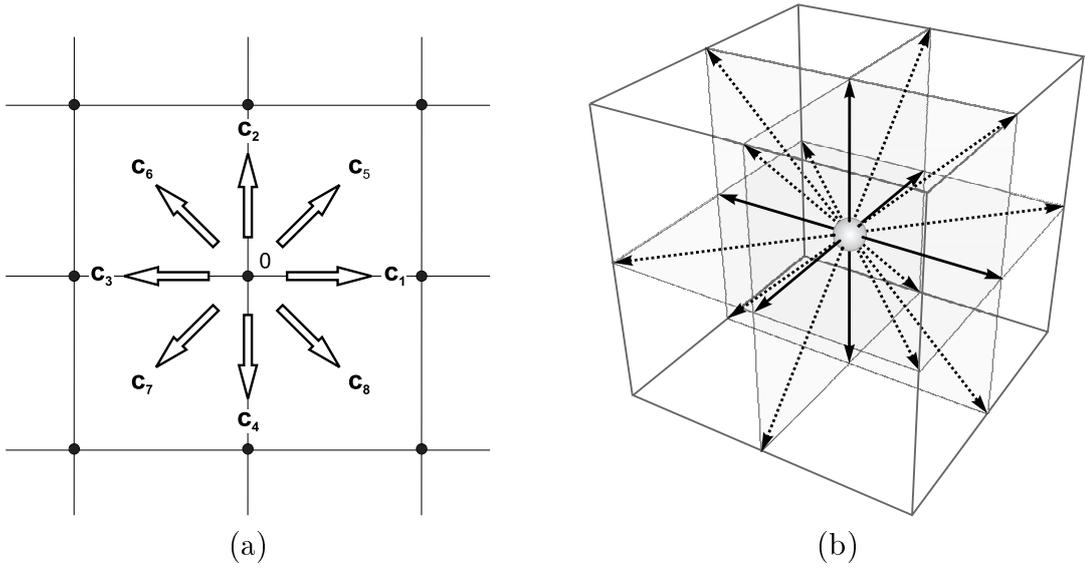


Figura 3.1: Tipos de redes utilizadas em simulações bidimensionais e tridimensionais. Em (a) é mostrada a rede D2Q9 (duas dimensões e nove velocidades), na qual as partículas podem possuir nove velocidades. Em (b) tem-se a rede D3Q19, na qual as partículas podem possuir dezenove velocidades. Dentre essas velocidades, têm-se três magnitudes: 0, 1 e $\sqrt{2}$.

quanto o espaço de velocidades são discretizados. As propriedades macroscópicas locais como massa total (a massa de cada partícula, m_p , é assumida unitária), $\rho(\mathbf{x})$, e quantidade de movimento, $\rho(\mathbf{x})\mathbf{u}(\mathbf{x})$, podem ser obtidas da função distribuição da seguinte forma:

$$\rho(\mathbf{x}) = \sum_i f_i, \quad \rho(\mathbf{x})\mathbf{u}(\mathbf{x}) = \sum_i f_i \mathbf{c}_i. \quad (3.1)$$

Devido ao efeito das colisões, a função distribuição de partículas $f_i(\mathbf{x}, t)$ é modificada em cada sítio da rede durante o intervalo de tempo Δt . A equação de evolução que descreve esta mudança é dada por

$$f_i(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \Delta t, t + \Delta t) - f_i(\mathbf{x}, t) = \Omega_i \quad (3.2)$$

onde Ω_i é o operador de colisão. Este deve ser escolhido de tal modo a conservar a massa e a quantidade de movimento (além da energia total em problemas não isotérmicos), então:

$$\sum_i \Omega_i = 0, \quad \sum_i \Omega_i \mathbf{c}_i = 0. \quad (3.3)$$

A forma mais simples de considerar o efeito das colisões entre partículas é utilizar o operador introduzido por Bhatnagar, Gross e Krook (BGK) [80]. Este descreve a colisão como um processo de relaxação para o estado de equilíbrio local e é dado por

$$\Omega_i = -\frac{\Delta t}{\tau} (f_i - f_i^{eq}) \quad (3.4)$$

onde τ é o tempo de relaxação e f_i^{eq} é a distribuição de equilíbrio local de partículas. Logo, a equação mesoscópica governante para o método LB é

$$f_i(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \Delta t, t + \Delta t) - f_i(\mathbf{x}, t) = -\frac{\Delta t}{\tau} [f_i(\mathbf{x}, t) - f_i^{eq}(\mathbf{x}, t)] \quad (3.5)$$

Após a colisão entre partículas, a equação de evolução (3.5) exige que a informação local em \mathbf{x} e em t , $f_i(\mathbf{x}, t)$, seja transmitida para o sítio vizinho $\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \Delta t$ no tempo $t + \Delta t$, o que é feito pela etapa de propagação.

O comportamento macroscópico da equação (3.5) pode ser determinado através da escolha adequada da distribuição de equilíbrio, $f_i^{eq} = f_i^{eq}(\rho, \mathbf{u})$. No presente caso, busca-se resgatar a dinâmica macroscópica de fluidos regida pelas equações de Navier-Stokes. Para esse fim, a distribuição de equilíbrio é escolhida como [24],

$$f_i^{eq}(\mathbf{x}) = \rho w_i \left[1 + \frac{3(\mathbf{c}_i \cdot \mathbf{u})}{c^2} + \frac{9(\mathbf{c}_i \cdot \mathbf{u})^2}{2c^4} - \frac{3\mathbf{u}^2}{2c^2} \right], \quad (3.6)$$

onde $c = |\mathbf{c}_i|$ e $w_0 = 4/9$, $w_1 = w_3 = w_5 = w_7 = 1/9$ e $w_2 = w_4 = w_6 = w_8 = 1/36$ para a rede D2Q9. Os pesos w_i 's são escolhidos para garantir isotropia macroscópica e invariância Galileana [24].

Através do método multi-escala de Chapman-Enskog [81] pode ser mostrado que o sistema descrito acima recupera as seguintes equações governantes em regime incompressível [24, 25, 82, 27]:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad (3.7)$$

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} = -\frac{\nabla P}{\rho} + \nu \nabla^2 \mathbf{u}, \quad (3.8)$$

onde $P = \rho/3$ é a pressão termodinâmica, para a velocidade do som $c_s = 1/\sqrt{3}$ e $\nu = (2\tau - 1)/6$ é a viscosidade cinemática. As equações acima representam a equação da continuidade e a equação de Navier-Stokes, para a conservação da massa e da quantidade de movimento.

3.2 Equações de Boltzmann e *Lattice-Boltzmann*

Embora, historicamente, o modelo Lattice-Boltzmann (LB) tenha sido originado do modelo *Lattice-Gas Automata* [28, 29], recentemente foi mostrado por He e Luo [30], Abe [31] e Philippi et al. [32] que o modelo LB pode ser considerado como uma forma discreta especial da equação de Boltzmann para gases diluídos no limite de baixo número de Mach ($M = |\mathbf{u}|/c_s$). A demonstração tem como ponto de partida a equação de Boltzmann com a aproximação BGK [80] para o operador de colisão [82], dada por

$$\frac{\partial g}{\partial t} + \xi \cdot \nabla g = -\frac{g - g^{eq}}{\tau}, \quad (3.9)$$

onde $g = g(\mathbf{x}, \xi, t)$ é a função distribuição de partículas no espaço de fase contínuo (\mathbf{x}, ξ) , ξ é a velocidade microscópica, τ é o tempo de relaxação devido às colisões e g^{eq} é a função distribuição de equilíbrio de Maxwell-Boltzmann em D dimensões:

$$g^{eq} = \frac{\rho}{(2\pi/3)^{D/2}} \exp \left[-\frac{3}{2}(\xi - \mathbf{u})^2 \right]. \quad (3.10)$$

Na função acima, a velocidade microscópica, ξ , e a velocidade do fluido, \mathbf{u} , foram normalizadas por $\sqrt{3\mathbb{R}T}$, a fim de obter a velocidade do som como $c_s = 1/\sqrt{3}$, sendo T a temperatura e \mathbb{R} a constante dos gases ideais. As propriedades macroscópicas locais, como a massa total, ρ , e quantidade de movimento, $\rho\mathbf{u}$, e energia interna, $\rho\varepsilon = \rho\frac{D}{2}T$, podem ser obtidas como momentos da função distribuição da seguinte forma:

$$\rho = \int g d\xi, \quad \rho\mathbf{u} = \int g\xi d\xi, \quad \rho\varepsilon = \frac{1}{2} \int g(\xi - \mathbf{u})^2 d\xi. \quad (3.11)$$

Assumindo que a velocidade \mathbf{u} é pequena quando comparada à velocidade do som, c_s , a função distribuição de equilíbrio pode ser expandida em potências de \mathbf{u} até $O(\mathbf{u}^2)$ [82]:

$$g^{eq} = \frac{\rho}{(2\pi/3)^{D/2}} \exp \left(-\frac{3}{2}\xi^2 \right) \left[1 + 3(\xi \cdot \mathbf{u}) + \frac{9}{2}(\xi \cdot \mathbf{u})^2 - \frac{3}{2}\mathbf{u}^2 \right]. \quad (3.12)$$

Sobre uma rede discreta existe um número limitado de velocidades possíveis $\mathbf{c}_i = \xi_i$ ($i = 0, \dots, b$). A função distribuição $g(\mathbf{x}, \xi, t)$ deve ser definida apenas para tais velocidades, ou seja, $g_i(\mathbf{x}, t) = g(\mathbf{x}, \xi_i, t)$. Conseqüentemente, os momentos da função distribuição passam a ser determinados a partir de $g_i(\mathbf{x}, t)$ por uma quadratura Gaussiana da seguinte maneira [30, 82]:

$$\rho = \sum_i W_i g_i(\mathbf{x}, t), \quad \rho\mathbf{u} = \sum_i W_i g_i(\mathbf{x}, t) \mathbf{c}_i, \quad \rho\varepsilon = \frac{1}{2} \sum_i W_i g_i(\mathbf{x}, t) (\xi_i - \mathbf{u})^2. \quad (3.13)$$

onde W_i são constantes dependentes da direção i .

Definindo uma função distribuição efetiva, $f_i(\mathbf{x}, t) = W_i g_i(\mathbf{x}, t)$, nota-se que f_i satisfaz a mesma equação que g [82]. Assim, a equação de Boltzmann na forma discreta pode ser escrita como:

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \mathbf{c}_i \cdot \nabla f_i = -\frac{f_i - f_i^{eq}}{\tau}, \quad (3.14)$$

com a distribuição de equilíbrio sendo $f_i^{eq} = w_i \rho \left[1 + 3(\xi \cdot \mathbf{u}) + \frac{9}{2}(\xi \cdot \mathbf{u})^2 - \frac{3}{2}\mathbf{u}^2 \right]$ e $w_i = W_i \frac{\rho}{(2\pi/3)^{D/2}} \exp \left(-\frac{3}{2}\xi_i^2 \right)$. Para uma rede D2Q9, He e Luo [30], Abe [31] e Philippi et al. [32] encontraram que $w_0 = 4/9$, $w_1 = w_3 = w_5 = w_7 = 1/9$ e $w_2 = w_4 = w_6 = w_8 = 1/36$. Nota-se que estes pesos são iguais àqueles da função distribuição de equilíbrio no modelo *Lattice-Boltzmann* original da equação (3.6). A equação *Lattice-Boltzmann* pode ser obtida por uma discretização específica da equação (3.14) [83]. Se as derivadas

temporal e espacial forem aproximadas por diferenças finitas de primeira ordem, $\partial f_i / \partial t \approx [f_i(\mathbf{x}, t + \Delta t) - f_i(\mathbf{x}, t)] / \Delta t$, $\mathbf{c}_i \cdot \nabla f_i \approx |\mathbf{c}_i| [f_i(\mathbf{x}, t) - f_i(\mathbf{x} - \Delta \mathbf{x}, t)] / \Delta x$ [84] e o operador de colisão calculado em $\mathbf{x} - \Delta \mathbf{x}$ e no tempo t , a equação *Lattice-Boltzmann* é obtida:

$$f_i(\mathbf{x} + \Delta \mathbf{x}, t + \Delta t) - f_i(\mathbf{x}, t) = -\frac{\Delta t}{\tau} [f_i(\mathbf{x}, t) - f_i^{eq}(\mathbf{x}, t)], \quad (3.15)$$

onde $\Delta x = |\mathbf{c}_i| \Delta t$ (freqüentemente assume-se $\Delta x = \Delta t = 1$).

3.3 Condições de contorno

3.3.1 Não-eskorregamento

Próximo a superfícies sólidas, a condição de contorno *bounce-back* [79, 27, 26] pode ser imposta sobre aquelas partículas que entram em contato com os sítios sólidos, tendo o objetivo de simular o atrito viscoso entre fluido e sólido. Esta condição de contorno consiste em inverter a distribuição de partículas exatamente na direção contrária de contato, como pode ser visto na figura 3.2. Embora a condição *bounce-back* seja simples, esta garante a condição de *não-eskorregamento*, na qual a velocidade do fluido junto à parede é nula.

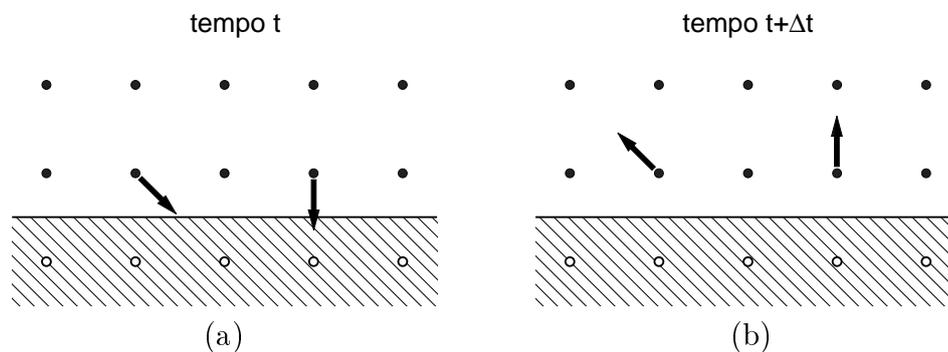


Figura 3.2: Ilustração da condição de contorno *bounce-back* para as partículas que colidem com sítios sólidos.

3.3.2 Periódicas

As condições periódicas de contorno [79, 27, 26] são responsáveis pela conectividade entres as fronteiras do domínio de simulação. Em vários casos não existe a necessidade de impor uma condição de contorno na fronteira do sistema, como uma parede sólida que delimite toda a região do espaço, imitando uma caixa fechada. As condições periódicas são particularmente úteis quando se quer isolar o fenômeno observado ou quando se deseja reproduzi-lo em condições nas quais os efeitos externos sejam desprezíveis. Para isso, é conveniente apenas conectar as fronteiras da direita e da esquerda e/ou de cima e de baixo. Desse modo, o resultado é um sistema infinito composto por repetições do domínio em questão. Uma maneira de se impor tal condição é fazer com que as partículas (ou a

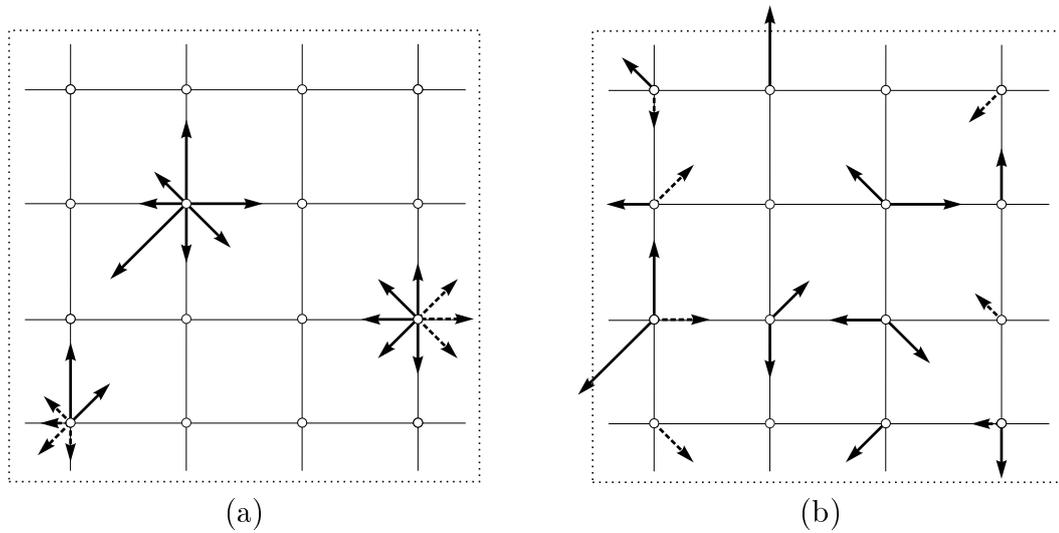


Figura 3.3: Ilustração esquemática da imposição de condições periódicas numa rede de 4×4 sítios na etapa de propagação. São mostradas as distribuições de partículas antes (a) e depois (b) da etapa de propagação. As distribuições que sofrem a imposição de condições periódicas são representadas por setas tracejadas.

distribuição de partículas) que saiam do domínio por uma dada fronteira sejam reinjetadas novamente na fronteira oposta, como ilustrado na figura 3.3.

3.3.3 Espelho

A condição de espelho tem a função de evitar qualquer interferência da fronteira sobre o sistema. Isto é particularmente útil quando na fronteira oposta existe uma parede sólida, por exemplo, para evitar a transferência de massa através desta fronteira quando as condições periódicas estão sendo utilizadas, o que faria com que o sistema fosse equivalente àquele de placas paralelas. A condição de espelho junto à fronteira pode ser imposta a partir de um processo de reflexão especular [26] que imita o efeito oposto da condição *bounce-back*. A reflexão especular induz o escorregamento do fluido junto à parede sólida, simulando situações nas quais o atrito viscoso é desprezível [26]. Considerando as direções mostradas na figura 3.1(a), a imposição da condição de espelho através da mudança das distribuições locais f'_i s é mostrada na figura 3.4.

3.4 Relação entre unidades de rede e unidades físicas

Freqüentemente as grandezas envolvidas numa simulação LB são expressas em unidades de rede. Neste sistema de unidades, o comprimento é expresso em termos do espaço de rede, Δx , o tempo decorrido é expresso em termos do passo de tempo, Δt , e a massa é expressa em termos do número de partículas por sítio da rede, ρ , (ou densidade do número de partículas). Por isso, na maioria das vezes, é conveniente comparar os resultados simulados

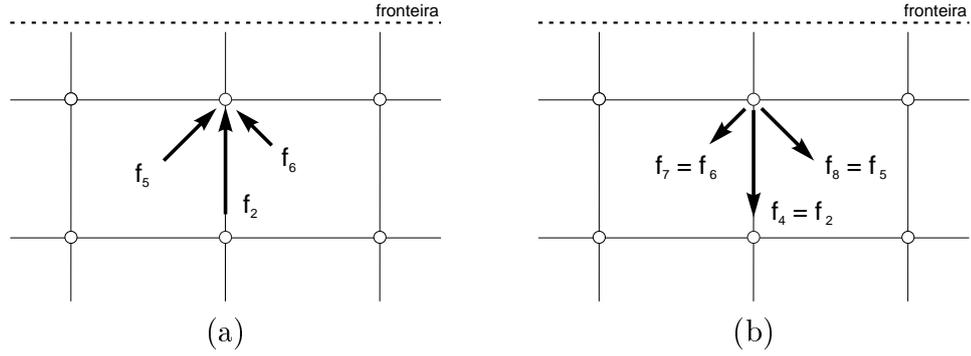


Figura 3.4: Ilustração esquemática da imposição de condições de espelho num sítio da fronteira. São mostradas as distribuições de partículas antes (a) e depois (b) da imposição da condição de contorno. Note que em (a) as distribuições são mostradas abaixo do sítio da fronteira por conveniência.

e experimentais (ou teóricos) por meio dos parâmetros adimensionais que governam uma dada situação física (como o número de Reynolds, Re , número Capilar, Ca , número de Weber, We , etc.), uma vez que estes fornecem uma relação de similaridade entre a simulação e o sistema real.

No entanto, é útil saber como as unidades de rede podem ser convertidas em unidades físicas, tais como centímetros, segundos e gramas, no caso do sistema c.g.s.. O procedimento de conversão de unidades é mostrado abaixo para as três unidades fundamentais:

- (i) **Comprimento:** o espaço de rede, Δx , o qual representa a separação entre dois sítios vizinhos, fornece a unidade básica de comprimento em unidades de rede. Atribuindo-se *arbitrariamente* a dimensão linear L em centímetros (cm) para N sítios da rede, Δx terá o seguinte comprimento em unidades físicas, representado por δ_x :

$$\delta_x \equiv \Delta x = \frac{L}{N} \quad (\text{cm}). \quad (3.16)$$

- (ii) **Tempo:** o passo de tempo, Δt , o qual representa o tempo necessário para uma partícula se deslocar entre dois sítios vizinhos, fornece a unidade básica de tempo em unidades de rede. A correspondente física em segundos (s), δ_t , pode ser obtida a partir da velocidade do som física, C_s , notando que $C_s = c_s \Delta x / \Delta t$, onde c_s é a velocidade do som em unidades de rede. Portanto, tem-se que

$$\delta_t \equiv \Delta t = \frac{c_s}{C_s} \Delta x \quad (\text{s}). \quad (3.17)$$

- (iii) **Massa:** o número de partículas por sítio da rede, ρ , é a unidade básica de massa em unidades de rede. Para determinar a correspondente massa física em gramas (g), δ_m , segue-se o mesmo procedimento anterior, notando que densidade de massa

física, ρ_F , pode ser escrita como $\rho_F = \rho\delta_m/\Delta x^3$. Logo, obtém-se

$$\delta_m = \frac{\rho_F}{\rho} \Delta x^3 \quad (\text{g}). \quad (3.18)$$

Observe que δ_m representa o produto da massa de *uma* molécula de fluido pelo número de moléculas de fluido que *cada* partícula LB representa, o que fica evidente quando se faz $\rho = 1$.

A partir do conhecimento dos fatores de conversão δ_x , δ_t e δ_m todas as grandezas físicas de interesse podem ser determinadas.

Capítulo 4

Modelos *Lattice-Boltzmann* para Interface Líquido-vapor

As principais formulações para a modelagem da interface líquido-vapor são discutidas. As diferentes abordagens baseiam-se num potencial de interação interpartícula [34, 35], na energia livre de um fluido [36, 37] e numa teoria de campo médio para a energia livre [38]. O foco deste trabalho está voltado para potenciais interpartícula, embora outros modelos tenham sido analisados, a modelagem da interface líquido-vapor foi feita unicamente através do modelo de Shan e Chen [34, 35], o qual é descrito mais detalhadamente.

4.1 Modelo baseado num potencial de interação

Buscando se aproximar da realidade física referente às interações microscópicas entre as moléculas (ou átomos) de um fluido, Shan e Chen [34, 35] introduziram no método LB um potencial de interação entre as partículas constituintes do fluido. Como resultado, a modelagem da transição de fase líquido-vapor tornou-se possível, permitindo a simulação da coexistência de duas fases distintas em equilíbrio. Para esse fim, os autores introduziram a seguinte energia potencial de interação entre pares de partículas localizadas em \mathbf{x} e \mathbf{y} :

$$V(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \varphi(\mathbf{x})G_i(\mathbf{x}, \mathbf{y})\varphi(\mathbf{y}), \quad (4.1)$$

onde $G_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \mathcal{G}$ para $|\mathbf{y} - \mathbf{x}| = \sqrt{2}$, $G_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = 2\mathcal{G}$ para $|\mathbf{y} - \mathbf{x}| = 1$ e $G_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = 0$ para dois sítios que não sejam vizinhos mais próximos. A função φ é dependente da densidade de partículas local, ρ , e será determinada com o objetivo de estabelecer uma correspondência entre o modelo LB e um sistema PVT. Note que a magnitude de \mathcal{G} determina a intensidade do potencial de interação entre as partículas em \mathbf{x} e \mathbf{y} , enquanto seu sinal define se o potencial é atrativo ou repulsivo.

Como o potencial acima se aplica somente para os primeiros vizinhos, localizados em $\mathbf{y} = \mathbf{x} + \mathbf{c}_i\Delta t$ ($i = 0..b$), a força resultante desse potencial pode ser escrita como

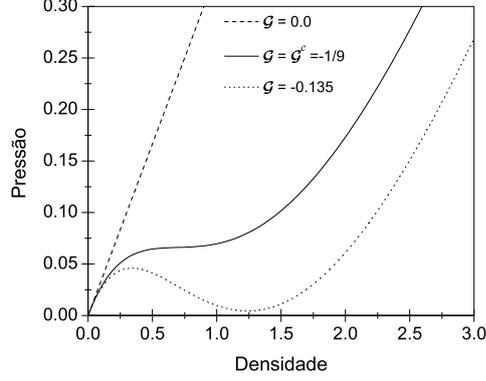


Figura 4.1: Pressão versus densidade para diferentes valores de \mathcal{G} . O valor crítico \mathcal{G}_c pode ser obtido a partir de $\partial P/\partial\rho = \partial^2 P/\partial\rho^2 = 0$ no ponto crítico.

$$\mathbf{F}_\sigma(\mathbf{x}) = -\varphi(\mathbf{x}) \sum_i G_i \varphi(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \Delta t) \mathbf{c}_i. \quad (4.2)$$

Desse modo, a velocidade local, $\mathbf{u}(\mathbf{x})$, na distribuição de equilíbrio (3.6) é modificada devido à ação das forças atuantes da seguinte forma:

$$\mathbf{u}^{eq} = \mathbf{u} + \frac{\tau}{\rho} (\mathbf{F}_\sigma + \mathbf{F}_s + \mathbf{F}_g). \quad (4.3)$$

onde \mathbf{F}_g , \mathbf{F}_s e τ representam a força da gravidade (dada por $\rho\mathbf{g}$), a força de interação fluido-sólido (descrita abaixo) e o tempo de relaxação, respectivamente. Com a escolha deste tipo de interação entre partículas, nota-se que a quantidade de movimento *local*, $\rho\mathbf{u}$, não é conservada durante a colisão, pois existe uma força externa atuando sobre o sítio. Porém, Shan e Chen mostraram que a quantidade de movimento *total* do sistema é conservada (sem considerar forças externas como \mathbf{F}_s e \mathbf{F}_g) e nenhuma quantidade de movimento líquida é introduzida por meio da interação considerada acima.

Redefinindo a quantidade de movimento do fluido, $\rho\mathbf{v}$, como a média aritmética entre os estados antes e depois da colisão, $\rho\mathbf{v} = \rho\mathbf{u} + \frac{1}{2}\mathbf{F}_\sigma$ (sem considerar \mathbf{F}_s e \mathbf{F}_g), o método de Chapman-Enskog [81] permite determinar o comportamento macroscópico deste sistema. A equação macroscópica resultante descreve um fluido não-ideal cuja equação de estado (ver figura 4.1) é dada por [34, 35]:

$$P = \frac{c^2}{D} \left[(1 - d_0)\rho + \frac{\mathcal{G}b}{2}\varphi^2(\rho) \right]. \quad (4.4)$$

A seleção de diferentes funcionais $\varphi(\rho)$, permite a modelagem de uma ampla variedade de fluidos, sendo que a escolha adequada possibilita a observação de fenômenos associados à transição de fase líquido-vapor. Observando a equação de estado acima, nota-se que

o parâmetro $-(1 - d_0)/\mathcal{G}$ tem o mesmo papel que a temperatura na teoria de van der Waals, podendo ser modificada tanto pela fração de partículas em repouso quanto pela intensidade do campo de interação [34]. Desse modo, existe um valor crítico $-(1 - d_0)/\mathcal{G}_c$ no qual as forças de interação interpartícula tornam-se dominantes e o sistema se segregará em duas fases de densidades diferentes, sendo possível a visualização de interfaces de separação que localizam ambas as fases. O valor crítico acima, a partir do qual o sistema alcança as condições favoráveis para a transição de fase, pode ser obtido a partir da equação de estado, lembrando que este é um ponto de inflexão:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{\rho_c, \mathcal{G}_c} = \frac{c^2 \mathcal{G}_c}{D} \left(\frac{1 - d_0}{\mathcal{G}_c} + b\varphi\varphi'\right) = 0, \quad (4.5)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2}\right)_{\rho_c, \mathcal{G}_c} = \frac{bc^2 \mathcal{G}_c}{D} (\varphi\varphi'' + \varphi'^2) = 0. \quad (4.6)$$

Deve ser notado que a equação cinética do método LB (3.5), juntamente com a distribuição de equilíbrio (3.6) e a introdução da interação (4.3) não implicam a conservação explícita de energia. Embora a equação de estado (4.4) seja similar à isoterma de um sistema PVT, a correspondência direta entre o método LB e um processo isotérmico não pode ser estabelecida [35].

Utilizando-se de condições de balanço mecânico microscópico, Shan e Chen [35] foram capazes de derivar as propriedades de equilíbrio do modelo acima, como a curva de coexistência, o perfil de densidades através da interface líquido-vapor e a tensão superficial, por meio do tensor pressão.

Para a definição da curva de coexistência – a curva construída a partir das densidades de equilíbrio, ρ_V e ρ_L , em função do parâmetro que representa a temperatura, $-(1 - d_0)/\mathcal{G}$, na existência de transição de fase –, Shan e Chen derivaram as seguintes relações:

$$\int_{\rho_V}^{\rho_L} \left(p_0 - \frac{1 - d_0}{D} c^2 \rho - \frac{c^2 b \mathcal{G}}{2D} \varphi^2\right) \frac{\varphi'}{\varphi} d\rho = 0, \quad (4.7)$$

$$p_0 = \frac{1 - d_0}{D} c^2 \rho_V + \frac{c^2 b \mathcal{G}}{2D} \varphi^2(\rho_V) = \frac{1 - d_0}{D} c^2 \rho_L + \frac{c^2 b \mathcal{G}}{2D} \varphi^2(\rho_L), \quad (4.8)$$

onde $\varphi' = d\varphi/d\rho$. Supondo que a equação de estado (4.4) corresponde à isoterma de um sistema PVT, Shan e Chen [35] utilizaram a termodinâmica clássica e aplicaram a regra das áreas de Maxwell [85] para determinação da curva de coexistência PVT equivalente, dada por

$$\int_{\rho_V}^{\rho_L} \left(p_0 - \frac{1 - d_0}{D} c^2 \rho - \frac{c^2 b \mathcal{G}}{2D} \varphi^2\right) \frac{1}{\rho^2} d\rho = 0. \quad (4.9)$$

Então, comparando as relações (4.7) e (4.9) concluíram que se $\varphi(\rho)$ for escolhido na

forma:

$$\varphi(\rho) = \varphi_0 \exp(-\rho/\rho_0), \quad (4.10)$$

onde ρ_0 e φ_0 são constantes arbitrárias, o comportamento do modelo LB será consistente com aquele referente a um processo isotérmico, no qual o parâmetro $-(1 - d_0)/\mathcal{G}$ pode ser utilizado para definir a escala de temperatura. Além do funcional (4.10), os autores mostraram que a forma $\varphi(\rho) = \varphi_0 [1 - \exp(-\rho/\rho_0)]$ também pode ser utilizada, pois a curva de coexistência resultante somente apresenta discrepâncias notáveis, em relação ao funcional da equação (4.10), apenas para valores bem abaixo do valor crítico [35]. Assumindo o funcional da forma $\varphi(\rho) = 1 - \exp(-\rho)$, os autores validam o modelo em condições estáticas, usando a lei de Young-Laplace [1] para gotas circulares bidimensionais, e dinâmicas, através da verificação da relação de dispersão para ondas capilares [86].

O modelo de Shan e Chen [34, 35] tem sido amplamente utilizado para a simulação de uma série de fenômenos interfaciais, considerando-se um ou mais componentes, veja por exemplo [87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94]. Esta extensa utilização deve-se a alguns fatores como a facilidade de implementação, eficiência computacional (utiliza somente interação entre primeiros vizinhos) e a arbitrariedade no número de fases que pode ser empregada, tendo cada uma delas um diferente coeficiente de transporte. Além disso, a equação de estado é expressa em função do potencial interpartícula, o que permite o estudo de diferentes processos de transição de fase através da modificação do funcional φ .

A principal crítica feita ao modelo de Shan e Chen, refere-se à não-existência da conservação da energia para o modelo, o que o limita para a simulação de fenômenos nos quais os efeitos térmicos, ou seja, os gradientes de temperatura gerados, não influenciam fortemente o fenômeno de interesse. Outra crítica refere-se ao fato do tempo de relaxação ser independente da densidade.

Formas semelhantes à equação de força (4.2) têm sido utilizadas por Martys e Chen [87] e Raïskinmaki et al. [88] para modelar a interação fluido-sólido. Para o modelo de Martys e Chen [87], a força resultante no sítio \mathbf{x} , no tempo t , é dada por

$$\mathbf{F}_s(\mathbf{x}) = -\rho(\mathbf{x}) \sum_i W_i s(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \Delta t) \mathbf{c}_i, \quad (4.11)$$

enquanto que para Raïskinmaki et al. [88], a seguinte forma foi proposta

$$\mathbf{F}_s(\mathbf{x}) = -\varphi(\mathbf{x}) \sum_i W_i s(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \Delta t) \mathbf{c}_i, \quad (4.12)$$

onde $W_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \omega$ para $|\mathbf{y} - \mathbf{x}| = \sqrt{2}$, $W_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = 2\omega$ para $|\mathbf{y} - \mathbf{x}| = 1$ e $W_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = 0$ para dois sítios que não sejam primeiros vizinhos. Nas expressões acima, $s = 1$ representa que o sítio vizinho é sólido, enquanto que $s = 0$ representa que sítio vizinho é fluido.

Os modelos de Martys e Chen [87] e Raïskinmaki et al. [88] para a inclusão da interação fluido-sólido consideram *somente* as interações interpartículas ocorrendo entre

os primeiros vizinhos, ou seja, desprezam qualquer contribuição proveniente de distâncias maiores que um espaço de rede. Isso parece ser uma boa aproximação quando se deseja simular problemas macroscópicos, nos quais as dimensões práticas são *muito maiores* que a distância física na qual a contribuição das interações intermoleculares deve ser considerada (aproximadamente 1000Å [48, 71]). Porém, quando esta hipótese não é verdadeira, como ocorre em rochas porosas de reservatório, que podem possuir poros menores que $1\mu m$, é esperado que as forças intermoleculares exerçam algum tipo de influência na dinâmica das interfaces e/ou da linha de contato trifásica. Desse modo, a descrição correta da interação fluido-sólido deve incluir a influência de partículas que estejam mais afastadas do que um espaço de rede, o que pode ser feito através da inclusão de um potencial de interação dependente da separação entre sítios, cuja metodologia é tema deste trabalho.

4.2 Modelo baseado em energia livre

A fim de obter um modelo de Boltzmann consistente termodinamicamente para sistemas monocomponente (não-ideal) e multicomponentes, Swift et al. [36, 37] desenvolveram um modelo baseado numa energia livre prescrita. O termo termodinamicamente consistente refere-se a uma teoria de transporte de não-equilíbrio que deve recuperar a teoria termodinâmica para um estado de equilíbrio [95], e não se refere ao correto tratamento do transporte de energia.

As regras de colisão utilizadas foram motivadas na descrição termodinâmica de um fluido com base na teoria da dinâmica de não-equilíbrio de Cahn-Hilliard [96]. Esta teoria utiliza como base um funcional de energia livre, Ψ , o qual para um fluido de van der Waals pode ser aproximado por [97]

$$\Psi = \int \left[\psi(T, \rho) + \frac{\epsilon}{2} (\nabla \rho)^2 \right] d\mathbf{r}, \quad (4.13)$$

onde $\psi(T, \rho) = \rho T \ln\left(\frac{\rho}{1-\rho b}\right) - a\rho^2$ é a densidade de energia livre da parte homogênea na temperatura T e o segundo termo considera os gradientes de densidade num sistema inhomogêneo. O tensor pressão está relacionado à energia livre de seguinte forma:

$$P_{\alpha\beta}(\mathbf{r}) = p(\mathbf{r})\delta_{\alpha\beta} + \epsilon \frac{\partial \rho}{\partial x_\alpha} \frac{\partial \rho}{\partial x_\beta}, \quad (4.14)$$

onde $p(\mathbf{r}) = p_0 - \epsilon \rho \nabla^2 \rho - \frac{\epsilon}{2} |\nabla \rho|^2$ e $p_0 = \rho \psi'(\rho) - \psi(\rho)$ é a equação de estado do fluido. Para incluir propriedades termodinâmicas de um fluido não-ideal, a distribuição de equilíbrio, f_i^{eq} , é expandida como

$$f_i^{eq} = A + B u_\alpha c_{i\alpha} + C u^2 + D u_\alpha u_\beta c_{i\alpha} c_{i\beta} + G_{\alpha\beta} c_{i\alpha} c_{i\beta}, \quad (4.15)$$

$$f_0^{eq} = A_0 + C_0 u^2, \quad (4.16)$$

onde as constantes A , B , C , D , $G_{\alpha\beta}$, A_0 , C_0 são obtidas através da conservação de massa e da quantidade de movimento (3.1), além de uma condição adicional não-usual para o tensor pressão, dada por

$$\sum_i f_i^{eq} c_{i\alpha} c_{i\beta} = P_{\alpha\beta} + \rho u_\alpha u_\beta. \quad (4.17)$$

Note que é através do tensor pressão, $P_{\alpha\beta}$, que entram os aspectos termodinâmicos do modelo. O modelo de Swift et al. [36, 37] foi validado para uma série de experimentos numéricos, incluindo a verificação da lei de Young-Laplace [1], da isotropia da tensão superficial, da relação de dispersão para ondas capilares [86] e a obtenção da curva de coexistência. O modelo de Swift et al. e variações do funcional (4.13), para um ou mais componentes, tem sido usado para a simulação de vários fenômenos, tais como: formação de gotas e lamelas [98], “fingering” viscoso [99], simulação da dinâmica da linha de contato [100] e espalhamento de gotas em superfícies homogêneas e heterogêneas [101].

A principal crítica ao modelo de Swift et al. refere-se à imposição dada pela equação (4.17), pois aquela condição é válida somente no caso em que ambos os fluidos são ideais [95]. Além disso, a consistência termodinâmica atribuída ao modelo refere-se apenas à derivação de propriedades termodinâmicas a partir da energia livre, e não ao correto transporte de energia, limitando-o para problemas cujos efeitos térmicos não são importantes.

Para simular fenômenos associados à molhabilidade, Swift et al. [36] introduziram um potencial químico externo, $\mu_{ex}(\mathbf{r})$. Assim, quando existem gradientes em $\mu_{ex}(\mathbf{r})$, uma força termodinâmica é exercida no fluido e pode ser inserida no modelo *Lattice-Boltzmann* com a seguinte modificação:

$$\sum_i f_i^{eq} c_{i\alpha} = \rho u_\alpha - \tau\rho \frac{\partial \mu_{ex}}{\partial x_\alpha}, \quad (4.18)$$

a qual resulta em uma força F_α dada por:

$$F_\alpha = -\frac{\tau\rho}{3} \frac{\partial \mu_{ex}}{\partial x_\alpha}. \quad (4.19)$$

Dessa forma, fazendo $\mu_{ex}(\mathbf{r})$ diferente de zero somente nos sítios sólidos, pode-se controlar a afinidade do sólido por qualquer uma das fases [36].

Uma forma mais elaborada de se introduzir a interação fluido-sólido foi proposta por Briant et al. [100], seguindo o trabalho de Cahn [102] para molhabilidade, na qual incluíram um termo adicional no funcional de energia livre (4.13) devido ao sólido, dado por

$$\Psi_s = \int \Phi(\rho_s) dS, \quad (4.20)$$

onde ρ_s é a densidade do fluido junto à parede. Através do modelo de Cahn [102] e da relação de Young-Dupré [3, 4], o ângulo de contato pode ser relacionado com a energia $\Phi(\rho_s)$ e com outros parâmetros do modelo. O ângulo de contato medido a partir do perfil de densidades pode ser comparado com aquele previsto teoricamente e boa concordância foi observada [101], embora tenham sido notadas discrepâncias que foram associadas aos efeitos de discretização.

4.3 Modelo baseado em campo médio

Recentemente, um modelo *Lattice-Boltzmann* baseado na aproximação de campo médio para um fluido de van der Waals [97] foi proposto por Zhang et al. [38]. De acordo com aquela teoria, a energia livre total de um fluido de van der Waals é dada por

$$\mathcal{H} = \int \left\{ \psi[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2}\rho(\mathbf{r}) \int \phi_{FF}(\mathbf{r}' - \mathbf{r})[\rho(\mathbf{r}') - \rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r}' + \rho(\mathbf{r})V(\mathbf{r}) \right\} d\mathbf{r}, \quad (4.21)$$

onde $\psi(\rho)$ é a energia livre local da parte homogênea, $\phi_{FF}(\mathbf{r}' - \mathbf{r})$ é o potencial de interação entre duas partículas situadas em \mathbf{r}' e \mathbf{r} , e $V(\mathbf{r})$ é a contribuição do campo externo para a energia livre. O passo seguinte foi definir a pressão não-local como [38]

$$P = \rho(\mathbf{r})\psi'[\rho(\mathbf{r})] - \psi[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2}\rho(\mathbf{r}) \int \phi_{FF}(\mathbf{r}' - \mathbf{r})[\rho(\mathbf{r}') - \rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r}'. \quad (4.22)$$

Para regiões homogêneas, a integral não-local desaparece e a expressão acima se torna a equação de estado.

Analogamente ao modelo de Shan e Chen [34], a imposição de uma força externa, $\mathbf{F}(\mathbf{r})$, é feita pela modificação da velocidade local usando a seguinte relação:

$$\mathbf{u}^{eq} = \frac{\sum_i f_i \mathbf{c}_i + \tau \mathbf{F}}{\rho}, \quad (4.23)$$

onde \mathbf{u}^{eq} é introduzido na distribuição de equilíbrio (3.6). Redefinindo a quantidade de movimento do fluido como a média entre os estados antes e depois da colisão, $\rho \mathbf{v} = \sum_i f_i \mathbf{c}_i + \frac{1}{2}\mathbf{F}$, e aplicando o método de Chapman-Enskog [81], obtém-se a equação de Navier-Stokes para um fluido não-ideal com a equação de estado:

$$P = \frac{c^2}{D}(1 - d_0)\rho + \Phi, \quad (4.24)$$

onde $\mathbf{F}(\mathbf{r}) = -\nabla\Phi(\mathbf{r})$. A fim de implementar um modelo LB com base na pressão não-local (4.22) da teoria de campo médio, Zhang et al. [38] escolheram o seguinte potencial artificial:

$$\Phi(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})\psi'[\rho(\mathbf{r})] - \psi[\rho(\mathbf{r})] + \frac{1}{2}\rho(\mathbf{r}) \int \phi_{FF}(\mathbf{r}' - \mathbf{r})[\rho(\mathbf{r}') - \rho(\mathbf{r})]d\mathbf{r}' - \frac{c^2}{D}(1 - d_0)\rho(\mathbf{r}), \quad (4.25)$$

o que define um esquema completo de equações para um modelo LB com aproximação de campo médio para a energia livre [38]. Analogamente ao modelo de Swift et al. [36], Zhang et al. escolheram um fluido de van der Waals para testar a viabilidade do método, no qual $\psi(\rho) = \rho T \ln\left(\frac{\rho}{1-\rho b}\right) - a\rho^2$. O potencial de interação, $\phi_{FF}(\mathbf{r}' - \mathbf{r})$, foi reduzido a uma constante K e somente interações entre primeiros vizinhos foram consideradas. O modelo foi validado em termos da lei de Young-Laplace [1], da isotropia da tensão superficial e a partir da obtenção a curva de coexistência. Adicionalmente, Zhang et al. relataram que o modelo possui invariância Galileana, o que representa uma melhoria em relação ao modelo antecessor baseado em energia livre [38].

Devido ao modelo de Zhang et al. [38] ser muito recente, poucos resultados (somente de Zhang e colaboradores) tem sido relatados na literatura. Encontram-se resultados para dinâmica da linha de contato em superfícies homogêneas [103] e heterogêneas [104], além de escoamentos com escorregamento junto à interface líquido-sólido [105]. Analogamente aos modelos descritos anteriormente, o modelo de Zhang et al. [38] também não considera a conservação da energia.

Nos trabalhos de Zhang et al. [38] e Zhang e Kwok [105] é considerado explicitamente um potencial dependente da distância para introduzir a interação fluido-sólido. A força fluido-sólido é introduzida através da relação (4.23), e é dada por

$$F_w(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r})K_w \exp(-z/\alpha_Z), \quad (4.26)$$

onde z é a altura do sítio \mathbf{r} em relação à parede sólida, K_w é intensidade da interação e α_Z é um parâmetro de controle do decaimento da força. O decaimento exponencial da força fluido-sólido dada pela equação (4.26) é similar ao utilizado neste trabalho. Porém, a metodologia utilizada por Zhang et al. [38] e Zhang e Kwok [105] assume a utilização de uma geometria simples, como uma placa plana, de modo que a força resultante sobre as partículas num determinado sítio \mathbf{r} é dependente somente da altura z . O problema deste procedimento surge quando geometrias mais complicadas são utilizadas, nas quais a força resultante num dado sítio pode ser dependente de x e y . Neste caso, o cálculo correto de $F_w(\mathbf{r})$ para cada sítio \mathbf{r} torna-se dispendioso do ponto de vista computacional, pois pressupõe a necessidade da busca de informações em *toda* vizinhança do sítio \mathbf{r} .

Portanto, o desenvolvimento de modelos que não necessitam da busca de informações da vizinhança de um dado sítio é de grande importância, principalmente do ponto de vista computacional. É neste contexto que o modelo baseado em mediadores de campo, torna-se uma alternativa interessante de ser considerada, como será discutido na próxima seção.

Capítulo 5

Modelagem da Interação Fluido-sólido Baseada em Mediadores de Campo

5.1 Idéias básicas

Quando uma gota de água (imersa no ar) é colocada sobre uma superfície sólida, como o vidro limpo, nota-se que essa gota se espalha sobre a superfície seguindo uma dada dinâmica. Em condições de equilíbrio, verifica-se que a superfície da gota forma um dado ângulo com a superfície de vidro, conhecido como ângulo de contato estático, θ_e . Esse tipo de comportamento pode variar de acordo com as propriedades materiais envolvidas, pois se origina da maneira com que as moléculas do líquido, do sólido e do ar interagem entre si. Tal observação é geralmente descrita como o resultado estatístico da dinâmica molecular intermediada pelas forças intermoleculares. Forças intermoleculares surgem devido à interação eletrostática entre as nuvens eletrônicas e núcleos atômicos e podem resultar de forças de longo alcance (atrativas), também conhecidas como forças de van der Waals, e/ou forças de curto alcance (repulsivas)(ver seção 2.3). As forças de curto alcance são aquelas originadas da superposição das nuvens de elétrons dos átomos e moléculas.

As interações intermoleculares são usualmente compreendidas sob o ponto de vista de potenciais de interação dependentes da distância de separação entre duas moléculas, r , sendo representados por $\phi(r)$, onde a força intermolecular, $F(r)$, é dada por $-d\phi(r)/dr$. A utilização de potenciais de interação fisicamente consistentes para a representação das interações entre diferentes tipos de moléculas é de extrema importância na modelagem de muitos fenômenos observados macroscopicamente, uma vez que os mesmos são apenas o resultado de interações intermoleculares que ocorrem na escala microscópica. O papel das forças de longa distância tem se mostrado fundamental na explicação de fenômenos envolvendo a interação de líquidos e sólidos [47]. Deve ser notado que mesmo que a energia de interação caia rapidamente com a distância e seja praticamente desprezível a distâncias maiores que algumas unidades de diâmetros moleculares, o efeito coletivo de aglomerados

de moléculas pode levar a eventos observáveis mesmo em distâncias relativamente grandes.

Em simulações computacionais, a introdução de interações de longa alcance entre partículas é freqüentemente realizada utilizando-se métodos baseados em dinâmica molecular [19, 20, 21, 22, 106]. Em geral, cada partícula do sistema será influenciada por todas as outras. Assim, a atualização da posição e velocidade de cada partícula dependerá da consulta da posição de todas as outras, exigindo uma etapa custosa computacionalmente de varredura do sistema. Como na maioria das vezes um grande número de partículas está envolvido, o processo simulacional acaba exigindo intensa demanda computacional. O atual poder de processamento de computadores é um dos fatores que limitam os métodos baseados em dinâmica molecular a escalas de espaço e tempo diminutas, distantes daquelas encontradas em aplicações práticas.

O trabalho em questão pretende propor um método para a simulação das interações de longo alcance entre as partículas de fluido e sólido numa rede discreta, baseando-se no conceito de mediadores já utilizado anteriormente [43, 42, 44, 45]. Dessa forma, o método desenvolvido, quando acoplado a um modelo para a modelagem da interface líquido-vapor, permitirá a descrição e o estudo de fenômenos físicos que envolvem a interação fluido-sólido, como por exemplo, a molhabilidade e a capilaridade.

5.2 Conceito de mediadores

Conceitualmente, os mediadores de campo assemelham-se àqueles mediadores de campo utilizados na teoria quântica de campos para a descrição de interações de longa distância. Por exemplo, os fótons, naquela teoria, são os mediadores de campo eletromagnético e se deslocam com a velocidade da luz (as interações entre átomos são quase instantâneas). No caso dos mediadores citados aqui, a velocidade de deslocamento é a dada por $\Delta r/\Delta t$, onde Δr é o espaço entre sítios vizinhos e Δt é o tempo necessário para uma partícula se deslocar entre esses dois sítios.

A função dos mediadores de campo (neste caso, mediadores de superfície sólida) é exatamente introduzir o caráter de interação de longa distância entre partículas situadas na rede discreta, de modo que a informação esteja disponível *localmente*, uma vez que a busca de informações sobre a vizinhança de um dado sítio da rede pode demandar muito esforço computacional. Isso é feito através da emissão de mediadores que transportam a informação da densidade de partículas para outras regiões do domínio.

Nos modelos *Lattice-Boltzmann*, as partículas constituintes do fluido estão limitadas a uma rede discreta, sendo localizadas nos vértices dessa rede. Desse modo, o potencial de interação total, $\Phi(r)$, entre as partículas localizadas em \mathbf{r} e \mathbf{r}' ($r = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$) pode ser escrito como

$$\Phi(r) = \sum_{i=1}^{\rho_x} \sum_{j=1}^{\rho_y} \phi(r_{ij}), \quad (5.1)$$

onde ρ_x e ρ_y representam o número de partículas nos sítios x e y , respectivamente, e r_{ij} é a distância entre as partículas i e j . Desprezando as variações de r_{ij} ($r_{ij} = r = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$), pode-se escrever

$$\Phi(r) = \rho_x \rho_y \phi(r). \quad (5.2)$$

Generalizando para as interações fluido-fluido e fluido-sólido, tendo o fluido densidade ρ_F e o sólido densidade ρ_S , expressando $\phi(r)$ como $\mathcal{G}\alpha(r)$, pode-se escrever

$$\Phi_{FF}(r) = \mathcal{G}\rho_F(\mathbf{r})\rho_F(\mathbf{r}')\alpha(r), \quad (5.3)$$

quando \mathbf{r}' estiver localizado no fluido, e

$$\Phi_{FS}(r) = \omega\rho_F(\mathbf{r})\rho_S(\mathbf{r}')\alpha(r), \quad (5.4)$$

quando \mathbf{r}' estiver localizado no sólido. Nas expressões acima, $\alpha(r)$ representa uma função de atenuação do campo dependente da separação entre partículas, $r = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$, e \mathcal{G} e ω são constantes referentes à interação fluido-fluido e fluido-sólido, respectivamente, cujo sinal define se o potencial é atrativo ou repulsivo e a magnitude determina a intensidade. Shan e Chen [34, 35] utilizaram um potencial semelhante ao dado pela equação (5.3) para a interação fluido-fluido. Porém, como não introduziram explicitamente um potencial repulsivo, tiveram que substituir ρ_F por uma função $\varphi(\rho_F)$ a fim de considerar juntamente os efeitos atrativo e repulsivo. Além disso, os autores consideraram somente as interações entre os vizinhos mais próximos, de modo que $\alpha(r = 1) = 1$ e $\alpha(r > 1) = 0$. Como citado anteriormente, este trabalho utiliza o modelo de Shan e Chen para a modelagem da interface líquido-vapor, cuja metodologia assume que a interação fluido-fluido é dada por $\Phi_{FF} = \mathcal{G}\varphi(\rho_F)\varphi'(\rho_F)$, onde $\varphi'(\rho) \equiv \varphi(\rho(\mathbf{r}'))$ e $\varphi(\rho) = 1 - \exp(\rho)$.

Em geral, um potencial de interação realista contempla tanto um termo de atração de longa distância quanto um termo de repulsão para partículas próximas. Considere as interações que ocorrem na interface fluido-sólido. Naturalmente, nos modelos *Lattice-Boltzmann*, a repulsão entre partículas suficientemente próximas é dada pela condição de contorno, por exemplo, “*Bounce-back*”. Desse modo, na modelagem da interação fluido-sólido nos modelos LB não é necessária a introdução do termo repulsivo no potencial de interação total.

Para a simulação da interação fluido-sólido dada pela equação (5.4) através de mediadores de superfície, utiliza-se o seguinte procedimento (ver figura 5.1):

1. Mediadores de superfície são emitidos das paredes sólidas carregando a informação da densidade da parede, ρ_S ;
2. Os mediadores são propagados, *juntamente com as partículas*, de \mathbf{r} para $\mathbf{r} + \mathbf{c}_i\Delta t$, o que torna o método *eficiente* do ponto de vista computacional. Quando o mediador

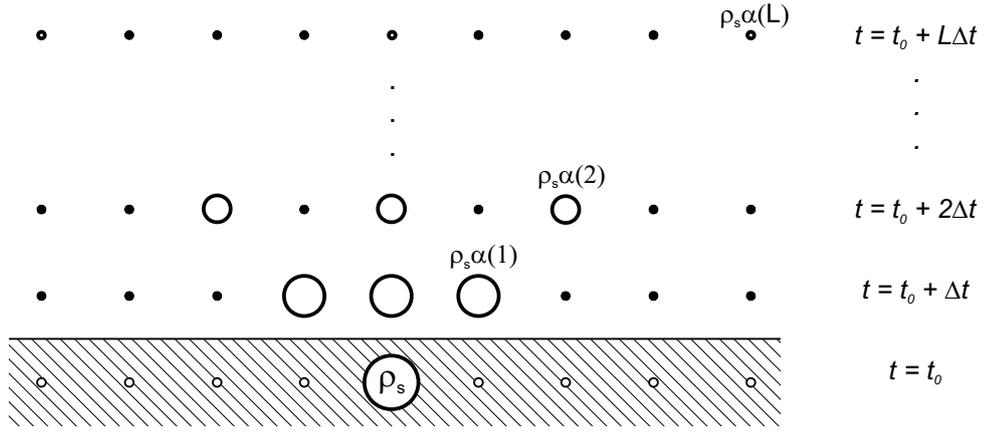


Figura 5.1: Esquematização das etapas de emissão e propagação dos mediadores em função do tempo numa rede discreta. Os círculos abertos acima da parede representam a informação transportada pelos mediadores em diferentes intervalos de tempo.

percorre a distância entre dois sítios, $|\Delta \mathbf{r}| = |\mathbf{c}_i| \Delta t$, a informação transportada por ele é modificada de acordo com o potencial que se deseja simular, de acordo com a seguinte relação:

$$\mathcal{M}_i^s(\mathbf{r} + \mathbf{c}_i \Delta t, t + \Delta t) = \alpha(r) \mathcal{M}_i^s(\mathbf{r}, t), \quad (5.5)$$

onde \mathcal{M}_i^s e $\alpha(r)$ são o campo de mediadores de superfície e a função de atenuação que representa a dependência do potencial de interação com a distância r ;

3. Após a propagação, $\mathcal{M}_i^s(\mathbf{r}, t)$ contém a informação da parede e da distância percorrida pelo mediador (devido à perda de informação) e deve ser utilizada no cálculo do novo $\alpha(r)$, que pode ser constante ou variável dependendo do potencial de interesse;
4. Retorna-se ao item 2.

O processo de emissão e propagação de mediadores de superfície ocorre em todo passo de tempo. Assim, quando um mediador deixa a posição \mathbf{r} um outro assume esta posição. Então, depois do tempo total $L\Delta t$ (L é o tamanho característico do domínio em espaços de rede) toda a informação sobre as paredes sólidas está disponível localmente, juntamente com as correções devidas à distância. Conseqüentemente, um grupo de partículas num dado sítio “sentirá” instantaneamente a presença da parede sólida. Embora a velocidade de propagação da informação carregada pelos mediadores viaje com velocidade $\Delta r / \Delta t$, o tempo $L\Delta t$ é suficiente para que todos os sítios de fluido do domínio, alinhados com as direções de emissão inicial, estejam “informados” sobre a configuração de sítios de sólido na vizinhança.

A força de interação sobre as partículas situadas no sítio \mathbf{r} , devida aos mediadores de superfície sólida pode ser escrita como:

$$\mathbf{F}_s(\mathbf{r}, t) = -\rho_F(\mathbf{r}) \sum_i \omega_i \mathcal{M}_i^s(\mathbf{r}, t) \mathbf{c}_i, \quad (5.6)$$

onde $\omega_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \omega$ para $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| = \sqrt{2}n$, $\omega_i(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 2\omega$ para $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| = n$ para $n = 1, 2, 3, \dots, L$ (ver figura 5.1), definidos desta forma para garantir isotropia.

5.3 Função de atenuação

Como citado acima, a função de atenuação, $\alpha(r)$, determina o modo que a informação da superfície diminui à medida que o mediador de campo se desloca ao longo do domínio. Neste momento, consideram-se dois casos:

(i) Para potenciais do tipo $\Phi(r) \propto \exp(-r/\kappa)$, tem-se que $\alpha(r)$ é dada por

$$\alpha(r) = \exp(-r/\kappa), \quad (5.7)$$

onde κ é a constante que regula a atenuação do campo de interação fluido-sólido com a distância. Assim, se o mediador foi emitido em $\mathbf{r}' = \mathbf{0}$, encontra-se em \mathbf{r} e já se deslocou a distância r , a informação que será propagada de \mathbf{r} para $\mathbf{r} + \Delta\mathbf{r}$ é dada por

$$\mathcal{M}_i^s(\mathbf{r} + \Delta\mathbf{r}, t + \Delta t) = \alpha(\Delta r) \mathcal{M}_i^s(\mathbf{r}, t), \quad (5.8)$$

onde $\Delta r = |\Delta\mathbf{r}|$. De modo equivalente, pode ser escrito no caso de mediadores que não se propagam somente para os primeiros vizinhos no intervalo de tempo Δt :

$$\mathcal{M}_i^s(\mathbf{r} + \Delta\mathbf{r}, t + \Delta t) = \alpha(r + \Delta r) \mathcal{M}_i^s(\mathbf{0}, t), \quad (5.9)$$

onde $\Delta r = \Delta r_1 = \Delta r_2 = \dots = \Delta r_n$ e $\mathcal{M}_i^s(\mathbf{0}, t)$ é igual a informação da superfície, ou seja, a densidade de partículas, ρ_S . O potencial do tipo (i) para diferentes valores de κ está mostrado na figura 5.2.

(ii) Para potenciais do tipo $\Phi(r) \propto \left(\frac{\kappa}{r+\kappa}\right)^\gamma$, tem-se que $\alpha(r)$ é dada por

$$\alpha(r) = \left(\frac{\kappa}{r + \kappa}\right)^\gamma. \quad (5.10)$$

Neste caso é necessário calcular $\alpha(r)$ em cada passo de tempo a partir de $\mathcal{M}_i^s(\mathbf{r}, t)$. Para a distância percorrida r , $\mathcal{M}_i^s(\mathbf{r}, t)$ pode ser escrito como:

$$\mathcal{M}_i^s(\mathbf{r}, t) = \mathcal{M}_i^s(\mathbf{0}, t) \left(\frac{\kappa}{r + \kappa}\right)^\gamma. \quad (5.11)$$

Resolvendo para r obtém-se

$$r = \kappa \left[\left(\frac{\mathcal{M}_i^s(\mathbf{0}, t)}{\mathcal{M}_i^s(\mathbf{r}, t)} \right)^{\frac{1}{\gamma}} - 1 \right]. \quad (5.12)$$

Desse modo, pode-se calcular $\alpha(r)$ e $\alpha(r + \Delta r)$. A informação que será propagada

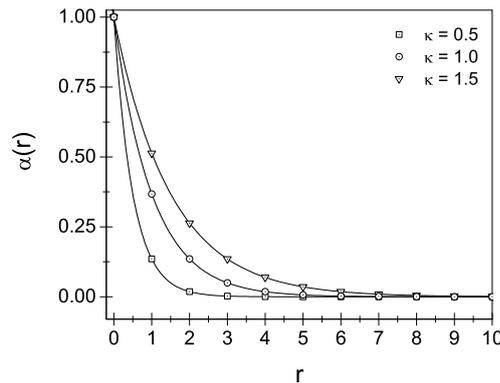


Figura 5.2: Função de atenuação da intensidade dos mediadores de superfície para o caso exponencial (i). Os símbolos representam os pontos considerados na simulação.

para o sítio $\mathbf{r} + \Delta\mathbf{r}$ em $t + \Delta t$ é dada por

$$\mathcal{M}_i^s(\mathbf{r} + \Delta\mathbf{r}, t + \Delta t) = \frac{\alpha(r + \Delta r)}{\alpha(r)} \mathcal{M}_i^s(\mathbf{r}, t). \quad (5.13)$$

Equivalentemente,

$$\mathcal{M}_i^s(\mathbf{r} + \Delta\mathbf{r}, t + \Delta t) = \alpha(r + \Delta r) \mathcal{M}_i^s(\mathbf{0}, t). \quad (5.14)$$

5.4 Vantagens do método

Entre as principais vantagens do método proposto para a inclusão da força de interação fluido-sólido podem ser citadas:

- (i) a localidade da informação a respeito da vizinhança, armazenada em $\mathcal{M}_i^s(\mathbf{r}, t)$ e utilizada através da relação (5.6), o que permite alto desempenho computacional e facilidade de paralelização do processamento entre vários computadores, uma vez que não é necessária a busca de informações fora do sítio local;
- (ii) a aplicabilidade de diferentes funções de atenuação, $\alpha(r)$, o que permite o estudo de dois ou mais fluidos interagindo de modo diferenciado com as superfícies sólidas;
- (iii) a presença de heterogeneidades químicas, ou seja, de superfícies altamente heterogêneas, pode ser facilmente simulada através da modificação da densidade local do sólido, $\rho_s(\mathbf{r})$, ou da intensidade local $\omega(\mathbf{r})$. Ambas as informações podem ser transportadas pelo campo de mediadores e mantidas em $\mathcal{M}_i^s(\mathbf{r}, t)$.

Capítulo 6

Resultados e Discussão

6.1 Formação e dinâmica da interface líquido-vapor

Para testar a capacidade do modelo de Shan e Chen [34] para a simulação de diferentes interfaces, foram abordados tópicos que envolvem tanto a modelagem da interface líquido-vapor quanto das interfaces líquido-sólido e vapor-sólido. A menos que seja indicado, as simulações foram conduzidas numa rede D2Q9 com os parâmetros $\tau = 1.0$ e $\mathcal{G} = -0.15$, resultando na razão de densidades de $\rho_L/\rho_V \simeq 20$. As unidades utilizadas estão em unidades de rede, na qual a densidade de massa, a distância e o tempo são descritas em termos de partículas por sítio ($m_p = 1$), espaços de rede ($\Delta x = 1$) e passos de tempo ($\Delta t = 1$), respectivamente. Seguindo [34], utiliza-se a função $\varphi(\rho) = 1 - \exp(-\rho)$ no lugar da equação (4.10). Essas funções apresentam comportamento similar, porém tal escolha leva à melhoria da estabilidade nas simulações. Nas fronteiras do domínio de simulação foram impostas condições de contorno periódicas em todas as direções. As simulações foram realizadas num microcomputador AMD Athlon 64/3000+ 2.01 GHz com 1 Gb de memória RAM.

6.1.1 Medindo a tensão superficial

A tensão superficial de líquidos resulta do desbalanço de forças intermoleculares em regiões interfaciais, nas quais existe a variação brusca da densidade. Desse modo, a força resultante numa molécula próxima à interface líquido-vapor é diferente daquela sobre uma molécula que se encontra em uma região completamente homogênea (na qual a força resultante é nula). Para uma gota em equilíbrio com seu vapor, o efeito da tensão superficial é aumentar a pressão interna da gota, de acordo com a lei de Young-Laplace:

$$P_i - P_e = (D - 1) \frac{\sigma_{LV}}{R}, \quad (6.1)$$

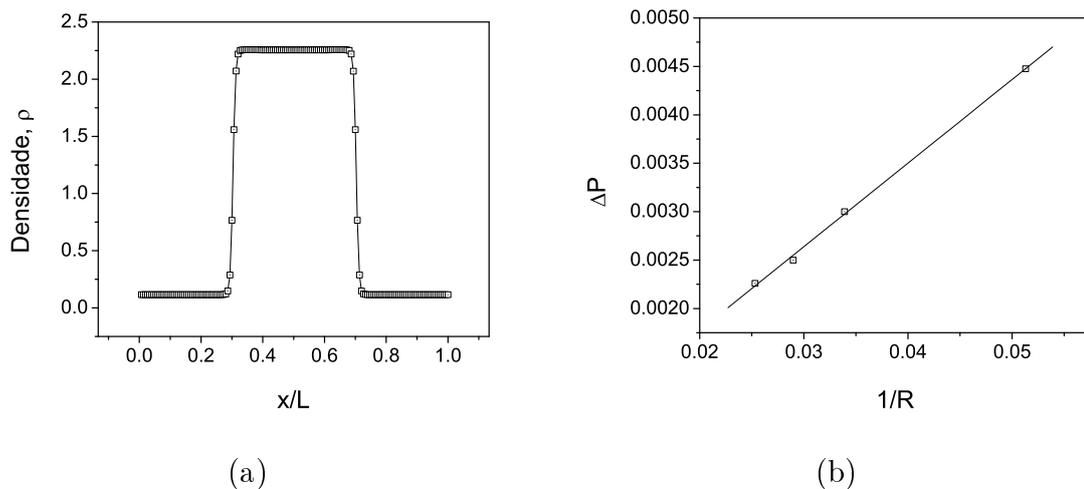


Figura 6.1: Em (a) é mostrado o perfil de densidades de uma gota imersa em seu vapor para uma rede com tamanho de 150×150 sítios. (b) Verificação da lei de Young-Laplace para o modelo descrito no texto.

onde P_i , P_e , σ_{LV} , R e D representam a pressão interna e externa, a tensão superficial, o raio da gota e a dimensão espacial, respectivamente.

A lei de Young-Laplace diz que a pressão interna de uma gota pode ser modificada tanto pela variação da tensão superficial quanto pela variação do raio da gota. Em princípio, para um processo isotérmico, a tensão superficial não varia. Então, para testar a validade da lei de Young-Laplace para o modelo exposto acima, pode-se variar o raio da gota e medir a variação de pressão correspondente. A partir do gráfico $(P_i - P_e) \times 1/R$, pode-se determinar a tensão superficial através do coeficiente angular da reta. Os resultados obtidos com o método LB são mostrados na figura 6.1. Nota-se que a linearidade entre a diferença de pressão e o inverso do raio é observada, resultando na tensão superficial de $\sigma_{LV} \simeq 0.086$ (em unidades de rede).

Após ser alcançado o equilíbrio mecânico, quando as velocidades deveriam ser nulas para todo o domínio de simulação, observam-se correntes espúrias não-físicas próximas às regiões interfaciais, como mostrado na figura 6.2. Nota-se que a intensidade das correntes é maior na região fora da gota, preenchida por vapor, enquanto que internamente à gota, as correntes são comparáveis àquelas regiões distantes da região interfacial. A presença de correntes espúrias em simulações LB tem sido mencionada por outros autores [107, 108, 109, 110, 42], tanto para sistemas monocomponentes quanto multicomponentes, e parecem ser dependentes da razão de densidades, da tensão superficial e da viscosidade [37, 109, 110]. Curiosamente, as correntes espúrias não deformam a interface líquido-vapor; porém, a análise e interpretação de fenômenos simulados baseada em campos de velocidade pode ser prejudicada, principalmente na região composta por vapor.

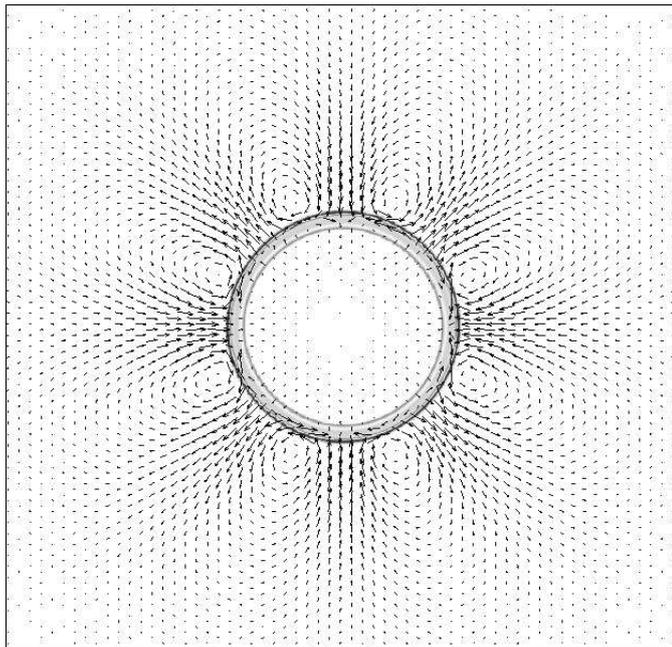


Figura 6.2: Correntes espúrias próximas às regiões interfaciais para uma gota com raio de aproximadamente 40 espaços de rede. As linhas circulares definem a região interfacial e foram obtidas através do perfil de densidades.

6.1.2 Transição de fase

A transição de fase líquido-vapor refere-se ao processo pelo qual líquido pode ser transformado em vapor (ou vice-versa) por meio da modificação de variáveis do sistema, como pressão, temperatura e volume. Por exemplo, é possível transformar o vapor aquecido contido num êmbolo em líquido por meio da diminuição do volume num processo a temperatura constante. Da mesma forma, o vapor aquecido pode ser transformado em líquido pela diminuição isovolumétrica da temperatura até um determinado valor crítico, no qual pequenas gotas líquidas começam a aparecer no recipiente. Fisicamente, a diminuição da temperatura faz com que a energia cinética das moléculas e o efeito das colisões diminua até um limite no qual as forças intermoleculares tornam-se dominantes e acabam por agrupar as moléculas em regiões específicas. Uma vez que a presença de forças intermoleculares pode levar à transição de fase, é presumível que o modelo LB descrito acima também possa exibir este tipo de comportamento para determinados valores críticos. Como citado anteriormente, no modelo de Shan e Chen, o parâmetro que tem o mesmo papel da temperatura, T , é dado por $-(1 - d_0)/\mathcal{G}$. Desse modo, a temperatura pode ser modificada tanto pela fração de partículas em repouso, d_0 , quanto pela intensidade do potencial de interação dada por \mathcal{G} . Por razões de estabilidade numérica, freqüentemente assume-se $d_0 = 1/3$. Logo, somente a modificação de \mathcal{G} permitirá simular o efeito da temperatura no sistema.

Para fazer a simulação da transição de fase líquido-vapor usando o modelo LB, uma

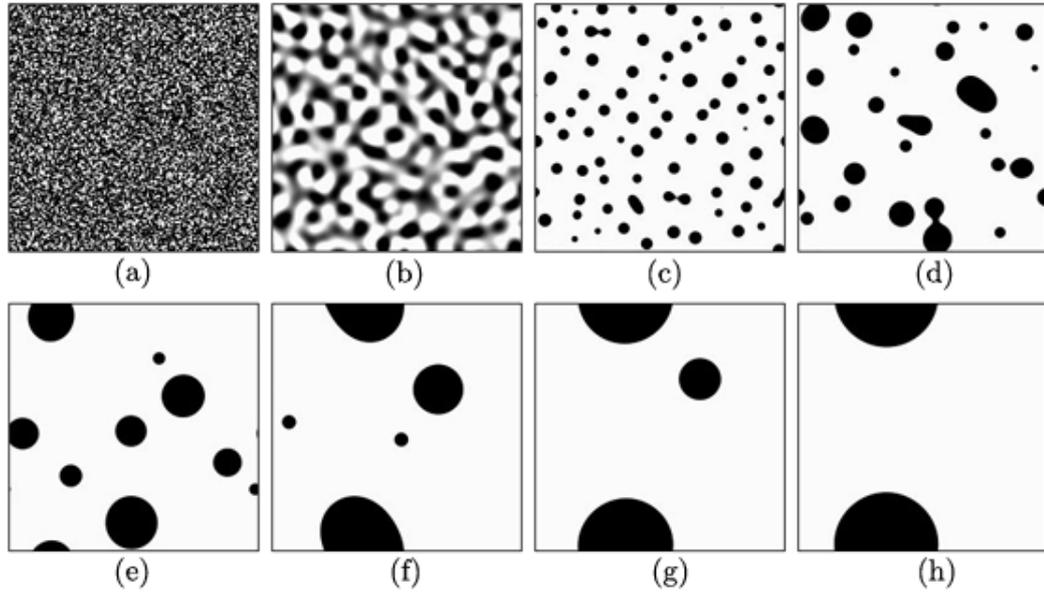


Figura 6.3: Transição de fase simulada através do modelo LB para $\rho_0 = 1.2$ e $\mathcal{G} = -0.15$. A evolução do processo se dá de (a) a (h), no qual as regiões escuras apresentam a maior densidade, sendo identificadas como a fase líquida.

rede de 200×200 sítios foi preenchida com a densidade local $\rho = \rho_0(1 + \chi)$, onde ρ_0 é a densidade de referência e χ é uma perturbação aleatória pertencente ao intervalo $[-0.01, +0.01]$. Esta perturbação estatística é necessária, pois induzirá ao processo de transição de fase em condições favoráveis. O valor crítico \mathcal{G}_c , a partir do qual o sistema alcança as condições favoráveis para a transição de fase, pode ser obtido a partir da equação de estado, lembrando que este é um ponto de inflexão (ver figura 4.1):

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{\mathcal{G}_c, \rho_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2}\right)_{\mathcal{G}_c, \rho_c} = 0. \quad (6.2)$$

Resolvendo as equações acima, obtém-se

$$\mathcal{G}_c = -\frac{4(1 - d_0)}{b} = -\frac{1}{9}, \quad (6.3)$$

$$\rho_c \simeq 0.693. \quad (6.4)$$

Na determinação dos valores críticos acima, foi considerado que a rede D2Q9 é uma projeção no espaço bidimensional de uma rede hipercúbica de face centrada (*face-centered hypercubic - FCHC*), na qual $D = 4$ e $b = 24$ [111].

Inicialmente, verifica-se a partir da simulação, que a separação das fases é rápida, porém, torna-se mais lenta devido à grande quantidade de gotículas competindo por aquelas partículas que se encontram na fase gasosa. Na figura 6.3, pode ser visto que as gotas menores evaporam-se mais rapidamente do que as gotas maiores. Isso se deve aos efeitos

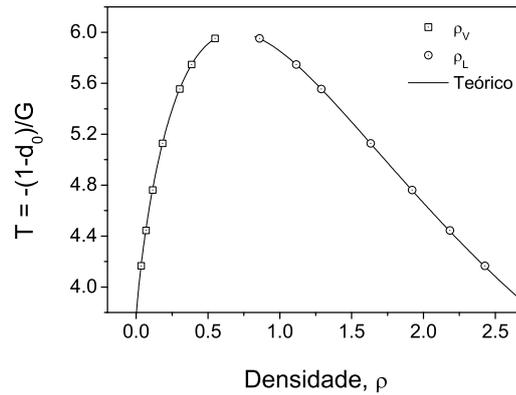


Figura 6.4: Curva de coexistência de fases obtidas a partir de simulações com interface líquido-vapor plana. Verifica-se que a temperatura crítica prevista teoricamente, $-(1 - d_0)/\mathcal{G}_c = 6$, é confirmada pela tendência observada. A curva contínua corresponde à curva de coexistência teórica obtida pela solução numérica das equações (4.7) e (4.8) para $\varphi = 1 - \exp(-\rho)$.

da tensão superficial sobre a interface de maior curvatura, que leva a maior diferença de pressão em gotas menores, de modo que estas tendem a evaporar antecipadamente, enquanto que as gotas maiores tendem a crescer. Na figura 6.4 é mostrado o comportamento das densidades das fases líquida e vapor em função da temperatura definida para o modelo. Para obtenção desta curva de coexistência, uma rede com 5×600 sítios foi inicializada com a interface plana perpendicularmente alinhada à dimensão maior para cada valor de \mathcal{G} e $\tau = 0.6$. No equilíbrio, as densidades da fase líquida e vapor foram determinadas através do perfil de densidades. Como previsto teoricamente, o valor crítico de $\mathcal{G}_c = -1/9$ é confirmado pelas simulações, visto a tendência observada. Além disso, os pontos simulados correspondem ao comportamento previsto pela solução numérica das equações (4.7) e (4.8), a qual define a curva de coexistência teórica.

6.1.3 Um exemplo dinâmico: a torneira gotejante

A fim de demonstrar a flexibilidade do método LB para a simulação de fenômenos dinâmicos, considera-se uma situação comumente encontrada no dia a dia: a torneira gotejante. A observação da dinâmica de gotejamento envolvida nesta aparentemente simples situação cotidiana, tem demonstrado que a modelagem deste fenômeno pode ser complicada e apresentar comportamento caótico [112]. Nota-se que dependendo da vazão do líquido, que pode ser modificada pela abertura ou fechamento da torneira, o gotejamento pode variar da formação e ruptura regular de gotas, passando por um regime irregular até tornar-se um filamento contínuo de líquido.

Para simular a torneira gotejante, uma rede com 125×305 sítios foi inicializada com uma porção de líquido ($\rho_L = 2.261$) e outra de vapor ($\rho_V = 0.116$) localizadas na parte

inferior e superior, respectivamente. Uma placa sólida foi colocada na base inferior, contendo um orifício com 15 espaços de rede de largura. O parâmetro que determina a intensidade das forças de adesão para o modelo proposto, ω , foi ajustado para -0.1 ($\kappa = 0.5$), para o qual $\theta_e \simeq 164^\circ$. Como são utilizadas condições periódicas de contorno em todas as direções, as partículas de líquido que saem pelo orifício são reinjetadas na parte superior, imitando assim, a torneira gotejante. Devido às forças capilares, o líquido deve ser forçado a fluir através do orifício, o que é feito utilizando a força gravitacional com $g = -8 \times 10^{-5}$ (unidades de rede). A seqüência da formação e ruptura regular de gotas líquidas numa torneira é mostrada na figura 6.5. A partir da seqüência de imagens obtida pela simulação, verifica-se que a formação de uma gota inicia-se lentamente através do orifício. A ruptura da primeira gota dá-se somente após o contato inicial da gota e a superfície líquida na parte inferior. Porém, as gotas que se formam posteriormente rompem-se depois de um tamanho crítico ser alcançado, no qual o peso da gota é suficientemente grande para diminuir a espessura do filamento contínuo que conecta a torneira à gota. Em seguida ao regime transitório inicial, a formação das gotas torna-se regular, seguindo aproximadamente a mesma dinâmica, pelo menos dentro do intervalo de tempo de simulação acompanhado.

Com o intuito de mostrar a influência das condições iniciais e de contorno no gotejamento de uma torneira, a largura do orifício pelo qual a fase líquida flui foi modificada para 19 espaços de rede. Os resultados obtidos são mostrados na figura 6.6. Nota-se que tal alteração modificou completamente o regime do escoamento, fazendo com que aquela formação e ruptura regular de gotas fosse transformada na formação de um filamento de líquido contínuo entre a “torneira” e a superfície líquida.

Pode-se observar a riqueza de formas superficiais que existem no processo de formação de gotas numa torneira, mostrando o motivo pelo qual tal problema tem sido visto como um fenômeno complexo. A simples modificação da “largura da torneira”, o que altera a vazão de líquido, mostra como o regime é fortemente influenciado pelas condições iniciais e de contorno que antecedem a formação da primeira gota. Estas simulações mostram que o método LB pode prontamente servir como uma ferramenta auxiliar para o estudo de fenômenos físicos cujo entendimento completo ainda não está disponível.

6.2 Molhabilidade: estática e dinâmica

6.2.1 Medição do ângulo de contato estático

Nesta seção, as simulações foram realizadas sem a presença de forças externas, como a gravidade, atuando sobre o domínio, de modo que a superfície de uma gota *macroscópica* deve ser esférica ou cilíndrica no caso bidimensional. A escala característica considerada nas simulações é comparável à distância de interação das forças de longa distância, ℓ_{FS} , o

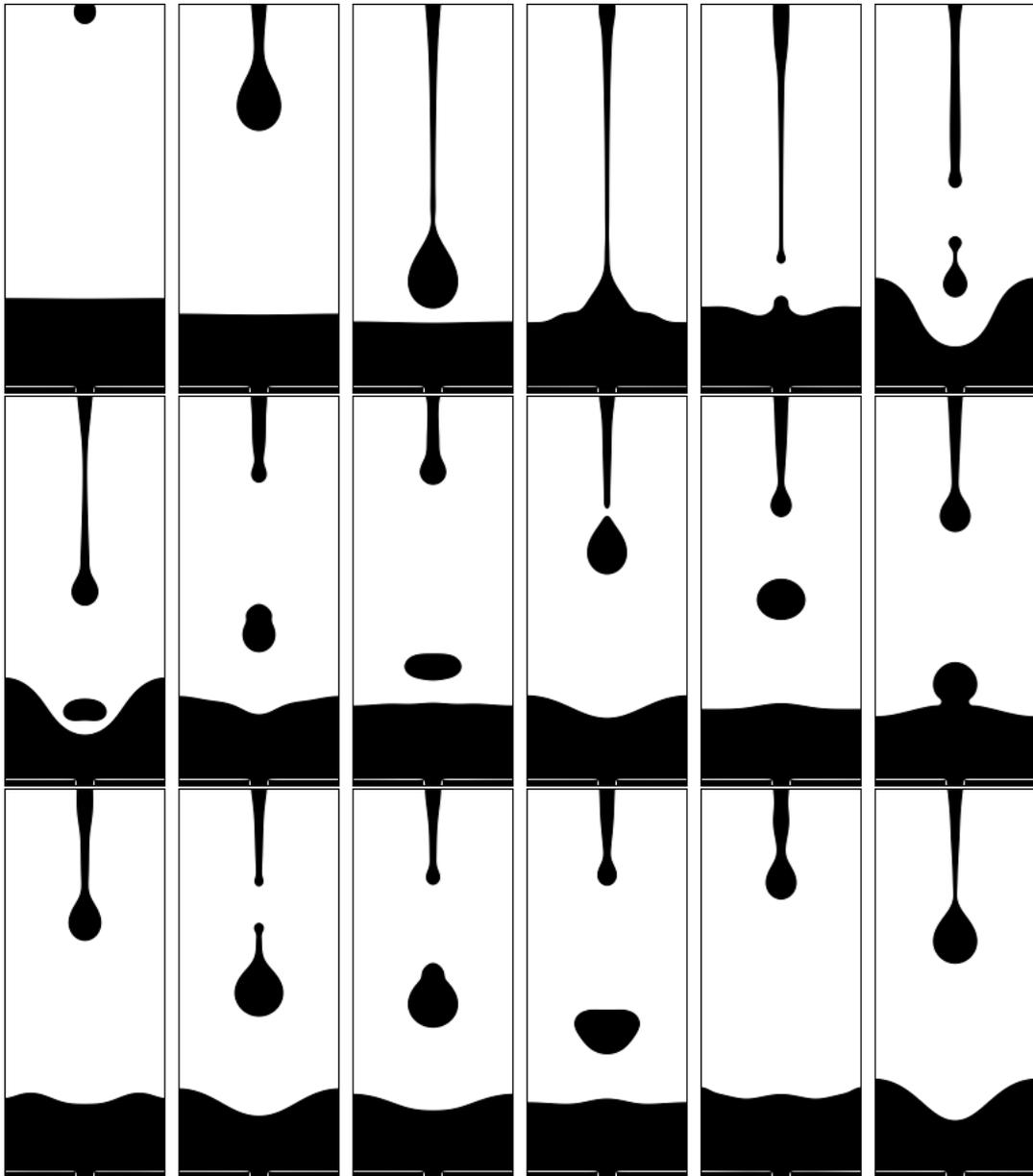


Figura 6.5: Seqüência da formação e ruptura regular de gotas líquidas numa torneira com orifício de 15 espaços de rede. As regiões escuras correspondem a fase líquida. O processo se desenvolve da esquerda para direita e de cima para baixo. A simulação consumiu aproximadamente 1.5 hora de tempo computacional.

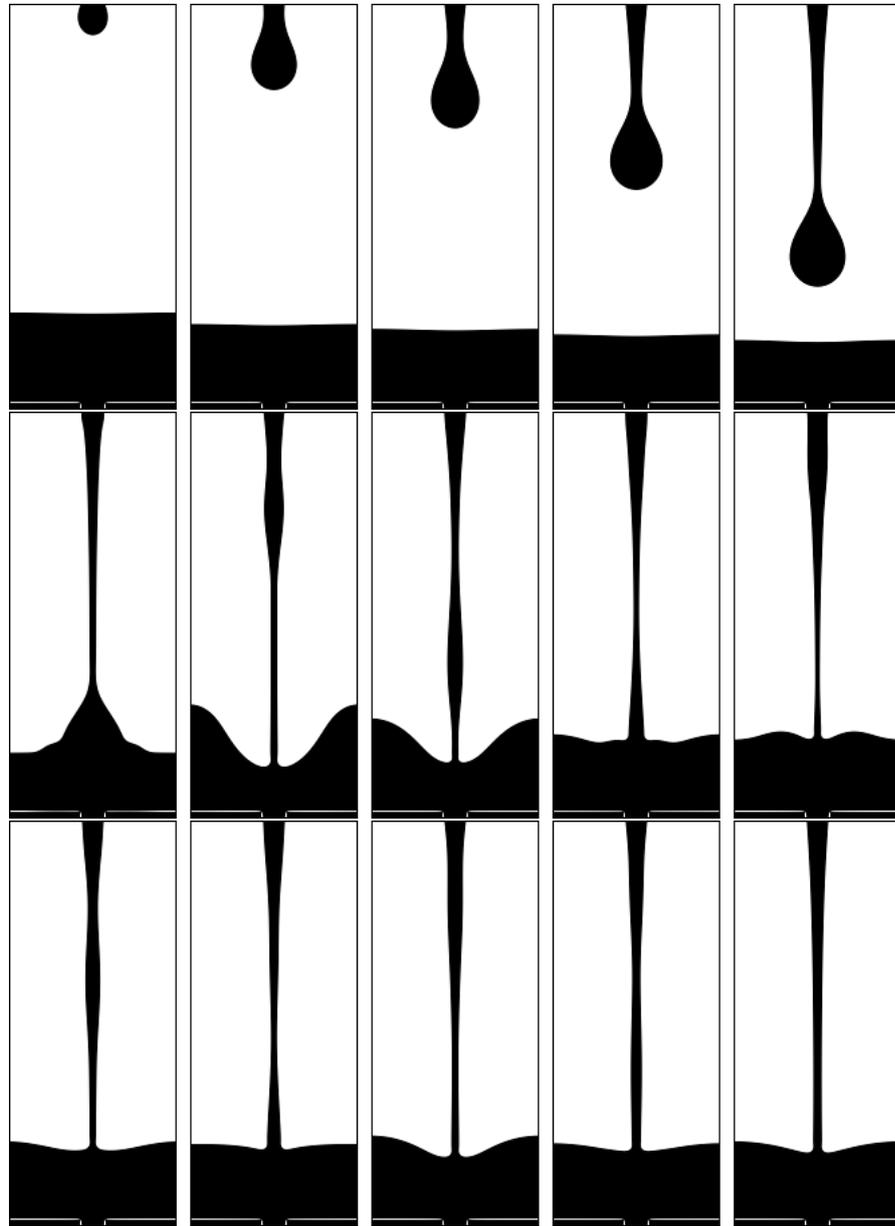


Figura 6.6: Seqüência da formação de um filamento de líquido numa torneira com orifício de 19 espaços de rede. As regiões escuras correspondem a fase líquida. O processo desenvolve-se da esquerda para direita e de cima para baixo. A simulação consumiu aproximadamente 1 hora de tempo computacional.

que leva à deformação visível da curvatura da interface líquido-vapor próxima à linha de contato trifásica. A fim de evitar esta região deformada, a medida do ângulo de contato estático, θ_e , é feita medindo-se o ângulo θ a uma distância δ da superfície sólida, através da relação $\tan(\theta/2) = h/r$ (sendo r e h o raio da base e altura da gota em δ , onde $H = h + \delta$ e $\delta = 4.5$), e calculando-se o ângulo de contato de interesse a partir da extrapolação da curvatura cilíndrica até a superfície sólida por meio da seguinte relação trigonométrica (ver figura 6.7):

$$\theta_e = \cos^{-1} \left(1 - \frac{H}{r} \sin \theta \right), \quad (6.5)$$

onde H é altura total da gota.

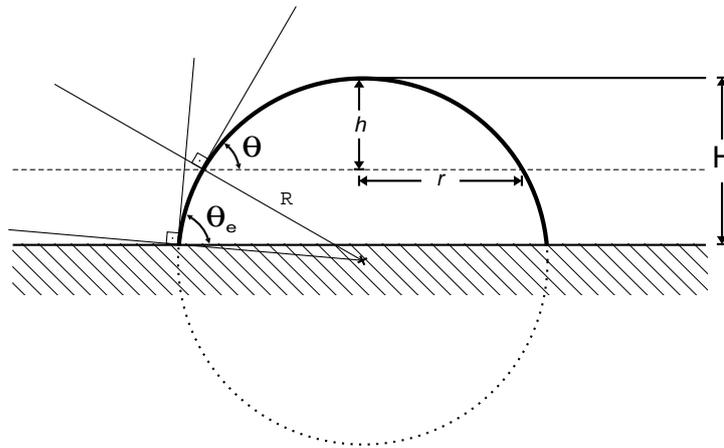


Figura 6.7: Representação geométrica do ângulo de contato extrapolado, θ_e .

Dada a característica de longa distância criada pela presença de mediadores de campo, alguns efeitos diferenciados são observados, como o desprendimento de um filme da porção principal da gota para ângulos de contato, aproximadamente, menores que 34° ($\omega = 0.3$ e $\kappa = 0.5$). Este filme precursor, que antecede a gota, foi observado inicialmente por Hardy [62] e tem sido relatado por muitos autores, veja por exemplo [62, 57, 48, 47, 63, 64]. O filme precursor exibe uma dinâmica própria que não será abordada neste trabalho, que tem como principal objetivo, o estudo da dinâmica macroscópica de fenômenos capilares. Devido à presença do filme precursor, a suposição de curvatura cilíndrica deixa de ser válida, tornando necessária uma definição mais elaborada para o ângulo de contato estático. Em medidas convencionais, somente a porção visível da gota é considerada, ou seja, a região macroscópica. Conseqüentemente, sendo o filme precursor invisível a olho nu, nenhuma complicação adicional é encontrada. No entanto, nos resultados mostrados abaixo, o filme precursor é visível, de modo que se pode diferenciar as regiões macroscópica e microscópica facilmente.

Para se manter fiel a definição macroscópica de ângulo de contato, deve-se definir a região (ou ponto) sobre a superfície da gota na qual o ângulo de contato deve ser

medido, desconsiderando aquela região da gota que essencialmente corresponde à parte microscópica. Isto pode ser feito a partir do perfil da gota, $h(x)$, determinando-se o ponto de inflexão sobre a superfície da mesma. O ponto de inflexão é um requisito para gotas com pequeno ângulo de contato e fornece a conexão entre as partes macroscópica e microscópica [64], como ilustrado na figura 6.8.

Dado o campo de densidades do sistema, pode-se obter o perfil $h(x)$ localizando a posição da interface líquido-vapor dado x . Uma vez que na interface ocorre uma brusca variação da densidade local $\rho(y)$, passando de ρ_V para ρ_L ou vice-versa, o cálculo de $d\rho(y)/dy$ fornece uma maneira precisa de determinar a posição da interface líquido-vapor, onde $d\rho(y)/dy \approx [\rho(y+1) - \rho(y-1)]/2\Delta y$ é máxima (de ρ_V para ρ_L). Dessa forma, para cada valor de x pode ser determinada a posição da interface e o conjunto de todos os valores que forma o perfil da gota, como mostrado na figura 6.9(a). Após a obtenção do perfil $h(x)$, observa-se que o perfil exibe uma característica discreta bem acentuada. Para atenuar este efeito, utiliza-se um processo de suavização que determina um único ponto médio para regiões que apresentem valores repetidos para $h(x)$ (ver figura 6.9(a)), evitando posteriores complicações no cálculo de derivadas baseadas em $h(x)$. Calculando-se a inclinação da superfície líquido-vapor para cada x , plotado na figura 6.9(b), $dh(x)/dx \approx [h(x+1) - h(x-1)]/2\Delta x$, nota-se a presença de um valor máximo numa região específica, o que caracteriza o ponto de inflexão. O ângulo de contato macroscópico é convencionalmente definido como $\max(\tan^{-1} dh/dx)$ [113], o que nos habilita a determinar o ângulo de contato sem ambigüidades [64]. Quando possível, utiliza-se a média ponderada para determinação mais precisa da posição interface líquido-vapor, $y_i(x) = \sum_y yw(y)/\sum_y w(y)$, onde $w(y) = (\rho(y) - \rho_V)(\rho_L - \rho(y))$.

A determinação do ângulo de contato através da medida de ponto de inflexão sobre a interface líquido-vapor é um dos diferenciais deste trabalho. Até o momento, não é de conhecimento do autor que tal procedimento tenha sido conduzido por outros autores dentro da literatura de modelagem da dinâmica da linha de contato por métodos *Lattice-Boltzmann*. Embora alguns trabalhos [114, 105] tenham relatado ângulos de contato tão pequenos quanto zero, aparentemente, naqueles trabalhos foram utilizadas apenas relações geométricas do tipo $\tan(\theta/2) = h/r$. Adicionalmente, nenhum deles cita a presença de um filme precursor nas simulações.

6.2.2 Relação entre ângulo de contato e parâmetros microscópicos

Uma vez que o método proposto neste trabalho torna possível a interação fluido-sólido entre partículas que estejam separadas por distâncias maiores que um espaço de rede, a relação entre o ângulo de contato estático e as interações de longa distância fluido-sólido pode ser determinada. Para esse fim, utiliza-se uma rede do tipo D2Q9 com 500×78

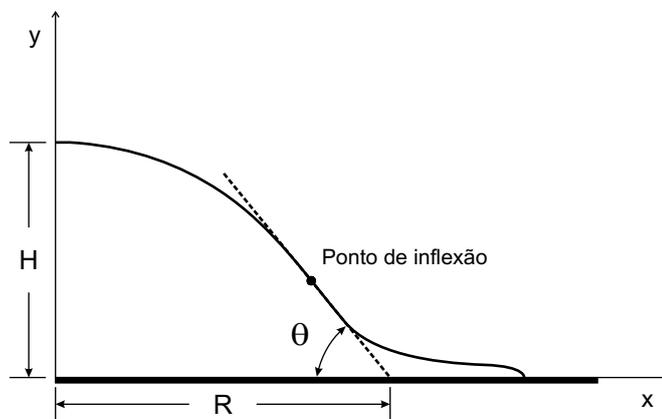


Figura 6.8: Ilustração esquemática do ponto de inflexão que define as regiões macroscópica e microscópica (filme precursor).

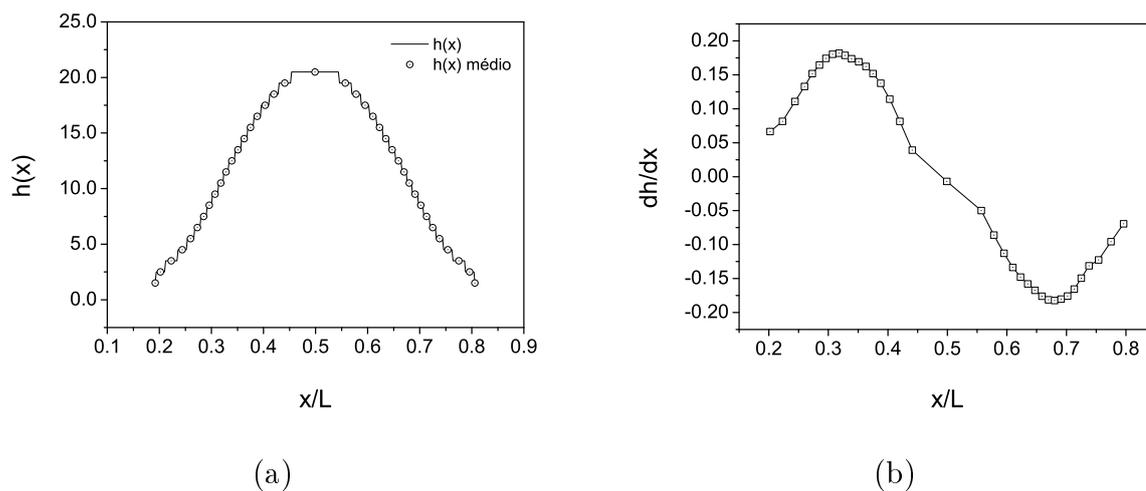


Figura 6.9: Em (a) tem-se o perfil de equilíbrio, $h(x)$, de uma gota (diâmetro inicial $D_0 = 70$ espaços de rede) para $\theta_e \simeq 10^\circ$ ($\omega = 0.325$ e $\kappa = 0.5$) e em (b) $dh(x)/dx$, obtido a partir do perfil médio, que permite encontrar o ponto de inflexão.

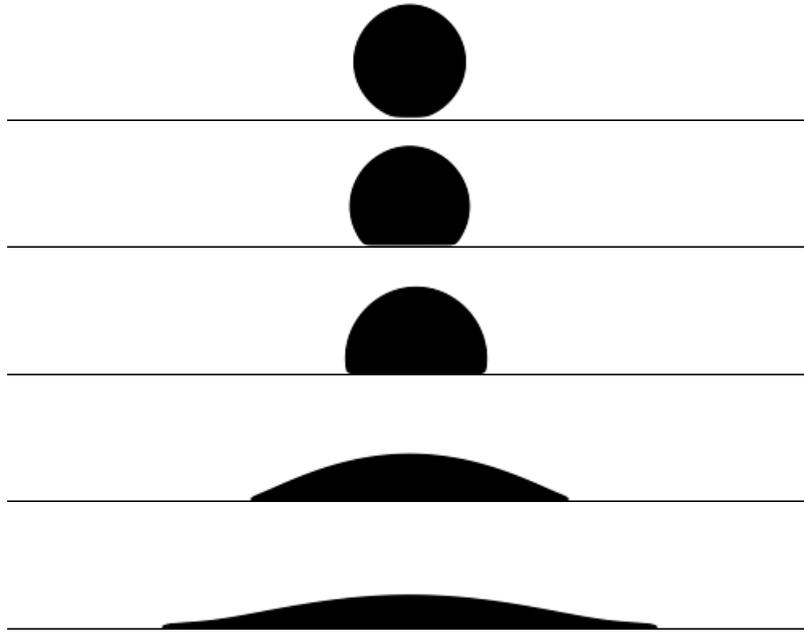


Figura 6.10: Configurações de equilíbrio para $\kappa = 0.5$ e diferentes valores para ω . De cima para baixo, ω foi ajustado para 0.08, 0.15, 0.20, 0.30 e 0.325, respectivamente.

sítios e com os parâmetros $\tau = 1.0$ e $\mathcal{G} = -0.15$. Para reduzir o custo computacional, foram consideradas somente simulações bidimensionais de gotas no plano (x, y) . Devido às condições periódicas de contorno (seção 3.3), as simulações constituem-se de gotas cilíndricas em contato com a superfície sólida.

A condição inicial consistiu de uma gota líquida ($\rho_L = 2.261$) com diâmetro inicial $D_0 = 70$ espaços de rede em contato com uma superfície sólida, estando ambas as fases em contato com vapor ($\rho_V = 0.116$). A função de decaimento dos mediadores de superfície foi ajustada para $\alpha(r) = \exp(-r/\kappa)$. Nas fronteiras do domínio de simulação foram impostas condições de contorno periódicas. Os resultados obtidos para a dependência de θ_e em função dos parâmetros ω e κ são mostrados nas figuras 6.10 e 6.11.

Os resultados obtidos mostram que o ângulo de contato depende fortemente da forma do potencial de interação utilizado. A partir da variação da intensidade da interação fluido-sólido, ω , verifica-se que qualquer ângulo de contato entre 0 e 180° pode ser simulado. Nota-se que o aumento das forças de adesão leva à diminuição do ângulo de contato, de acordo com simulações baseadas em dinâmica molecular [19, 22]. Verifica-se que a dependência entre θ_e e ω parece ser aproximadamente linear, analogamente aos resultados obtidos a partir de um modelo *Lattice-Boltzmann* com aproximação de campo médio para a energia livre [105]. A variação do parâmetro κ , que regula a atenuação da intensidade do campo de interação criado pelos mediadores, permite modificar a influência das partículas mais afastadas da superfície sólida sobre a linha de contato, mostrando que mesmo que a contribuição do sítio mais próximo seja diminuída, o mesmo ângulo de contato pode ser obtido devido às interações que ocorrem entre partículas separadas por

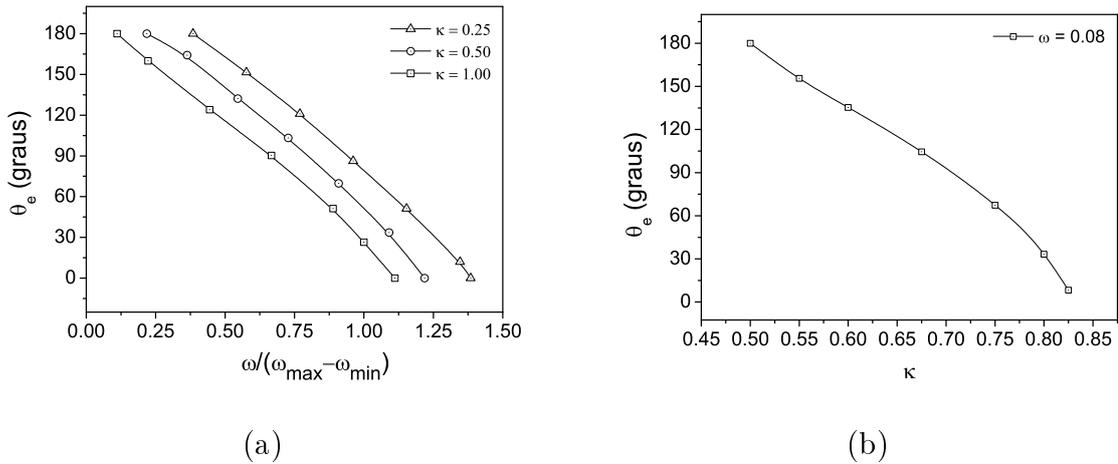


Figura 6.11: Relação entre o ângulo de contato estático e os parâmetros que controlam as interações de longa distância sólido-fluido ($\kappa = 0.25$, $\omega_{max} - \omega_{min} = 2.6$; $\kappa = 0.50$, $\omega_{max} - \omega_{min} = 0.275$; $\kappa = 1.00$, $\omega_{max} - \omega_{min} = 0.045$). Os parâmetros ω_{max} e ω_{min} representam os valores extremos quando $\theta_e \simeq 0^\circ$ e $\theta_e \simeq 180^\circ$, respectivamente.

distâncias mais longas.

6.2.3 Histerese e rugosidade da superfície

Em muitos experimentos que envolvem a medição de ângulo de contato encontrados na literatura, apenas o ângulo de contato aparente, θ_{ap} , é medido e não o ângulo de contato real, θ_e , sendo este último muito difícil de medir [5]. Isto se deve a dependência que o ângulo de contato pode apresentar com a rugosidade da superfície, heterogeneidades químicas e com as condições impostas no escoamento resumidas por parâmetros adimensionais como número capilar, $Ca = \mu_L U / \sigma_{LV}$, e número de Reynolds, $Re = \rho_L L U / \mu_L$, onde L e U são valores macroscópicos característicos de tamanho e velocidade, respectivamente. Em condições estáticas, θ_e pode variar localmente devido às irregularidades físicas e químicas da superfície sólida. Esta *não-unicidade* no ângulo de contato estático é frequentemente referida como histerese de ângulo de contato [5]. Para ilustrar a influência que a rugosidade do sólido pode ter na medição do ângulo de contato, considera-se nesta seção, uma superfície rugosa idealizada formada por triângulos justapostos em seqüência, como mostrado na figura 6.12. A histerese pode ser observada se diferentes condições iniciais forem impostas para a gota sobre a superfície. Neste caso, considera-se três gotas de um mesmo líquido sobre o sólido como mostrado na figura 6.12.

Após 30000 passos de tempo (em torno de 4.7 horas de tempo computacional) foi alcançado o equilíbrio mecânico. A figura 6.13 mostra a configuração resultante de três gotas que formam ângulos de contato estático bem distintos (o que evidencia a característica *local* de θ_e), embora toda superfície tenha a mesma molhabilidade, $\theta_e \simeq 69^\circ$. Traçando uma linha paralela à superfície, pode-se determinar os seguintes ângulos aparentes (da

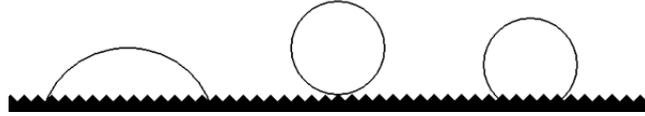


Figura 6.12: Superfície rugosa idealizada e condição inicial imposta para observação da histerese de ângulo de contato.

esquerda para a direita): $\theta_{ap}^{(1)} \simeq 66^\circ$, $\theta_{ap}^{(2)} \simeq 105^\circ$ e $\theta_{ap}^{(3)} \simeq 119^\circ$. É importante notar que se a superfície fosse idealmente lisa, as três gotas deveriam exibir exatamente o mesmo ângulo de contato estático, ou seja, $\theta_{ap}^{(1)} = \theta_{ap}^{(2)} = \theta_{ap}^{(3)} = \theta_e \simeq 69^\circ$, não havendo qualquer dependência da condição inicial. Uma superfície sólida semelhante (senoidal) foi estudada por Johnson e Dettre [54]. Analisando a superfície na escala do tamanho da gota, estes autores verificaram que mais de um ângulo de contato estático pode ser observado e foram capazes de prever que todos ângulos observáveis estão num intervalo limitado. Note que na simulação mostrada, as irregularidades na superfície foram ampliadas para a mesma escala do tamanho da gota para deixar evidente o fenômeno de histerese. Porém, se as gotas fossem aumentadas, mantendo-se a dimensão das irregularidades, o mesmo fenômeno seria observado. A figura 6.13(b) mostra este resultado, na qual gotas com dobro do tamanho foram simuladas sobre a mesma superfície irregular da simulação da figura 6.13(a). A histerese somente diminuiria com a diminuição das irregularidades (mantendo-se o tamanho das gotas) e desapareceria se a dimensão das irregularidades estivesse abaixo da dimensão da espessura da interface, na qual as variações da superfície praticamente não teriam efeito. O modelo proposto neste trabalho pode ser aplicado também para o caso de superfícies heterogêneas quimicamente que apresentam variação local da molhabilidade. Para isso, seria suficiente definir uma superfície sólida cuja densidade do sólido, $\rho_s(\mathbf{r})$, variasse localmente, por exemplo, de forma senoidal. Analogamente, a variação da intensidade da força local ponderada por ω resultaria no mesmo efeito. Alguns exemplos da dinâmica de espalhamento de gotas sobre superfícies heterogêneas são relatadas por Schramm et al. [115], no qual uma versão similar do modelo desenvolvido neste trabalho foi utilizada para o caso de dois fluidos imiscíveis.

Esta seção mostra a importância da ferramenta computacional no melhor entendimento de fenômenos físicos complexos que envolvem as interações fluido-sólido. Pode-se controlar facilmente os parâmetros de interesse e estudar tais fenômenos de um ponto de vista muito próximo do ideal, em condições bem controladas, o que geralmente é bastante difícil de se conseguir experimentalmente, principalmente no que se refere a escala de observação de interesse. Além disso, o estudo do ângulo de contato dinâmico real, θ_d , através de experimentos numéricos, confere uma vantagem expressiva em relação à experimentos reais, pois o ângulo de contato dinâmico real pode ser estudado facilmente, enquanto que experimentalmente, apenas o ângulo aparente pode ser medido de maneira simples,

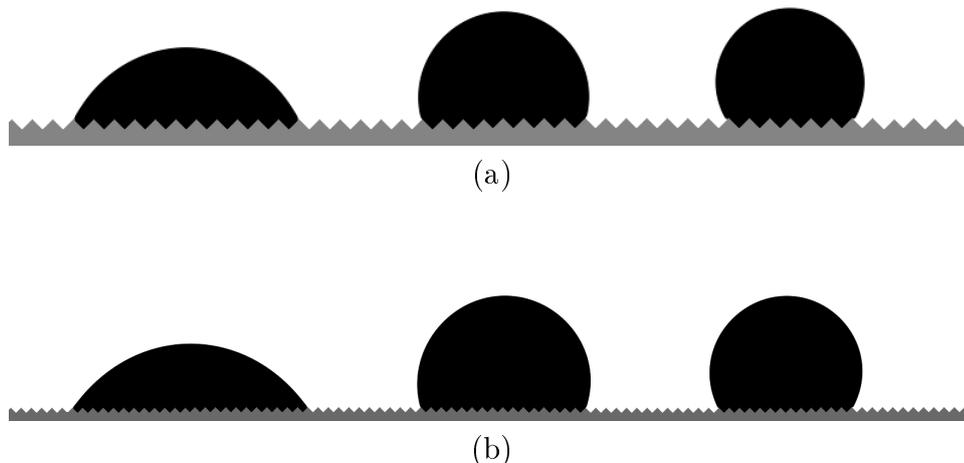


Figura 6.13: Configuração de equilíbrio obtida a partir do método LB, que demonstra a histerese de ângulo de contato. Três gotas de tamanho semelhante são inicializadas junto à parede rugosa num domínio de (a) 800×200 sítios e (b) 1600×377 (gotas de tamanho duplicado e mantida a mesma superfície de (a)), sendo $\kappa = 0.5$ e $\omega = 0.25$.

o que pode comprometer o estudo do fenômeno físico devido a eventuais contaminações provenientes de heterogeneidades físicas e químicas.

6.2.4 Dinâmica de espalhamento macroscópica

Até o momento foram consideradas apenas situações estáticas nas quais o ângulo de contato *estático* era o único parâmetro de interesse. Porém, o desenvolvimento de modelos para a interação fluido-sólido é pretendido com o intuito de reproduzir efeitos dinâmicos existentes quando dois ou mais fluidos interagem com um substrato sólido, por exemplo, quando um fluido, como óleo, é deslocado por outro, como água, através de uma rocha porosa. Desse modo, a dinâmica de molhamento deve ser recuperada corretamente para que o modelo possa ser utilizado para reproduzir situações físicas reais.

É com esse objetivo que a dinâmica de relaxação de uma gota ao seu estado de equilíbrio é analisada, mais especificamente, a variação temporal do raio da base da gota, $R(t)$, obtido a partir da extrapolação da linha tangente à superfície líquido-vapor até o sólido, como esquematizado na figura 6.8. É bem conhecido (veja por exemplo [61, 57, 48]), que sob condições de molhabilidade total ($\theta_e \rightarrow 0^\circ$), uma gota líquida espalha-se sobre uma superfície sólida exibindo um comportamento aparentemente universal, independente do coeficiente de espalhamento, S , ou seja, independente das propriedades materiais envolvidas. Esse tipo de comportamento é comumente referido como lei de Tanner e se revela através de uma lei de potência entre o raio da base e o tempo, que é dada por

$$R(t) \propto t^n, \quad (6.6)$$

onde $n = 1/7$ para o caso bidimensional e $n = 1/10$ para o caso tridimensional. A lei de Tanner é recuperada na escala macroscópica e não se mantém para gotas microscópicas, na qual a dinâmica de espalhamento é dominada pelas forças de van der Waals [116].

Primeiramente, a fim de verificar se o modelo em questão pode recuperar a lei de potência descrita acima, considera-se um sistema para simulação com $L \times H$ sítios, onde são impostas condições de contorno tipo “espelho” na fronteira acima e periódicas nas fronteiras da esquerda e direita. Na base do domínio encontra-se a parede sólida com largura de L sítios e espessura igual à 1 espaço de rede, correspondente à dimensão física δ_x . Como a distância de atuação das forças entre o fluido e o sólido ($\ell_{FS} \approx 6\delta_x$ para $\kappa = 0.5$, onde $|\mathbf{F}_s|/\omega\rho \sim 10^{-5}$) não é desprezível em relação à dimensão do domínio, tem-se a necessidade de determinar a escala característica das simulações comparável à escala comumente usada experimentalmente na qual a lei (6.6) é válida. Para isso, a diâmetro *inicial* da gota, D_0 , foi variado de 60 a 200 espaços de rede, mantendo-se $\theta_0 = C_1$ e $L/H = C_2$ (onde $C_1 \simeq 6.4$ e $C_2 \simeq 3.6$), de modo que o aumento do tamanho da gota levasse ao aumento proporcional da dimensão do domínio. A região circular de domínio que compreende a gota foi preenchida inicialmente com a densidade $\rho_L = 2.261$ (unidades de rede), a região de vapor com $\rho_V = 0.116$ e o sólido com $\rho_s = 1.0$. Os parâmetros \mathcal{G} e ω foram ajustados para -0.15 e 0.06 , respectivamente, de modo que a gota forma um ângulo de contato de aproximadamente 180° com a parede. Esta configuração foi mantida durante 30000 passos de tempo até o equilíbrio mecânico de todas as interfaces ser alcançado. Então o parâmetro ω foi ajustado para 0.335 , no qual $\theta_e \rightarrow 0^\circ$. O tempo computacional total utilizado nos experimentos numéricos variou de 4.2 horas a 5.7 dias, para D_0 igual a 60 e 200 espaços de rede, respectivamente. Os resultados obtidos são mostrados nas figuras 6.14 e 6.15.

Os resultados mostram a evolução temporal da gota nos primeiros estágios do espalhamento, a qual exhibe formas bem distintas antes de atingir a forma aproximadamente circular, na região macroscópica. Tal processo dura aproximadamente 25% do tempo total do acompanhamento da gota, t_T . Na região mais próxima ao sólido, observa-se a formação de um filme precursor, que se desloca mais rapidamente que restante da gota. Pela variação temporal de R , verifica-se claramente um comportamento descrito por uma lei de potência do tipo (6.6) após o topo da gota se tornar circular, a partir do qual os efeitos relacionados à condição inicial (ver seção abaixo) deixam de influenciar a dinâmica macroscópica.

A análise dos resultados apresentados na figura 6.16 mostra claramente a dimensão característica na qual o expoente n é aproximadamente constante (pelo menos dentro da escala considerada nestas simulações), ou seja, a dimensão representativa de um sistema macroscópico no qual os experimentos de espalhamento de gotas são comumente conduzidos. No caso de gotas com diâmetros menores que 100 espaços de rede, as forças intermoleculares são dominantes, resultando num aumento da taxa de espalhamento, ou

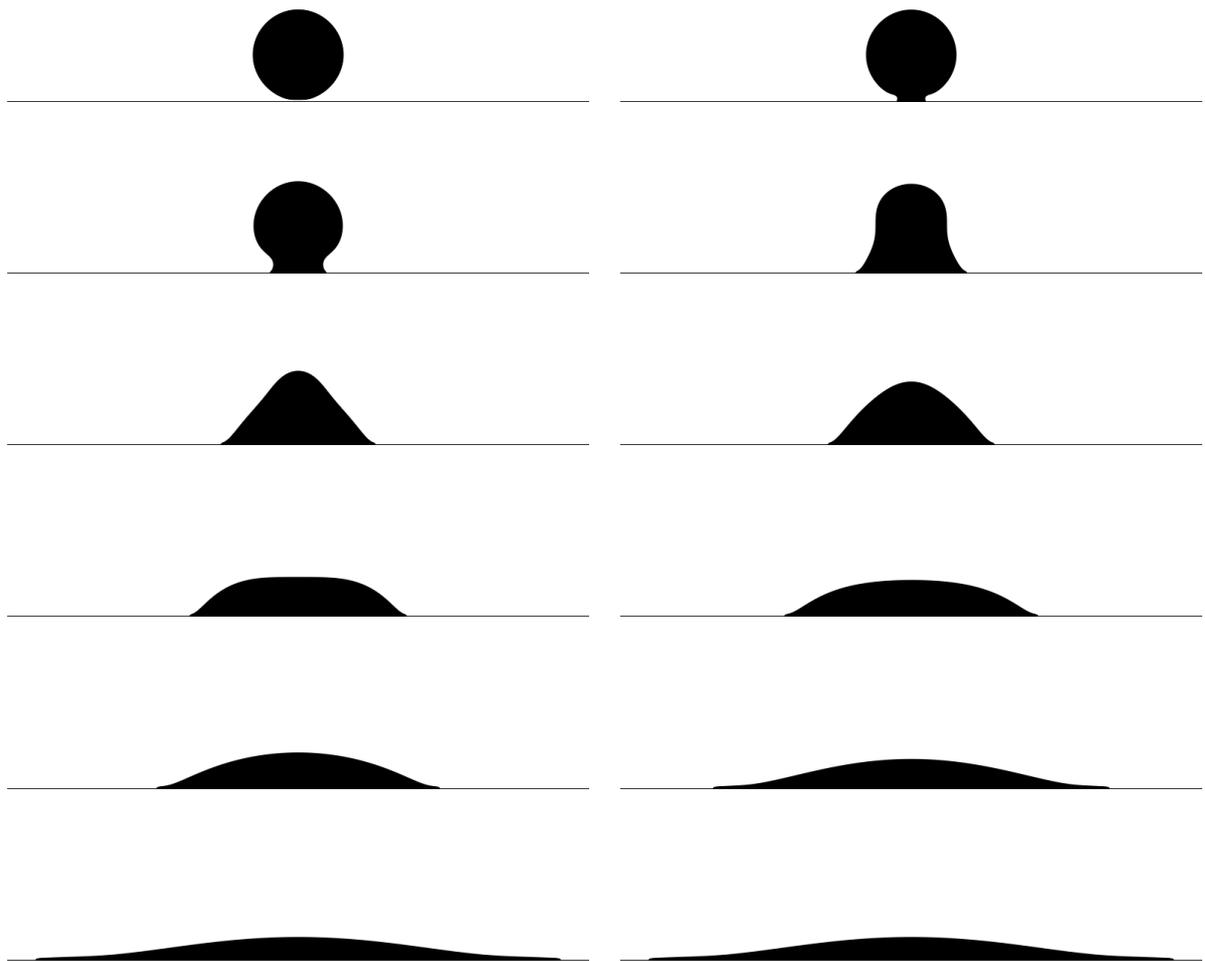


Figura 6.14: Dinâmica de espalhamento de uma gota líquida ($D_0/\ell_{FS} = 20$) sobre uma superfície sólida devido às forças de interação fluido-sólido. O processo se desenvolve da esquerda para direita e de cima para baixo.

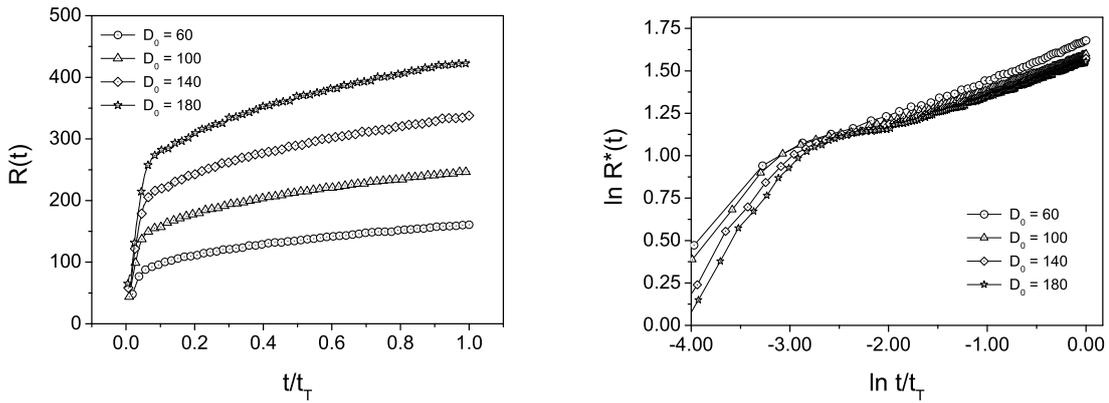


Figura 6.15: Variação temporal de R e $R^* = 2R/D_0$ em função do diâmetro inicial, D_0 . Nota-se que a partir de $t/t_T \approx 0.25$, todos os casos considerados exibem claramente a lei de potência $R \propto t^n$.

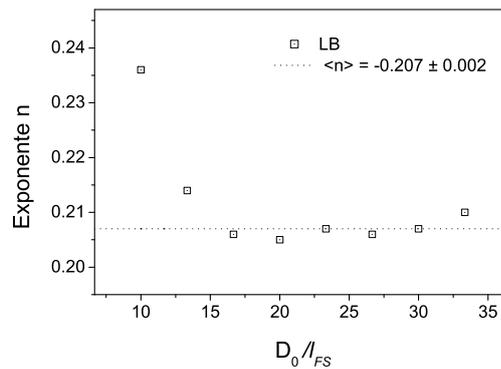


Figura 6.16: Dependência entre o expoente n e o diâmetro inicial adimensional, D_0/l_{FS} , simulada pelo método proposto. Cada expoente n é obtido pelo método dos mínimos quadrados, considerado a partir de $t/t_T = 0.25$. Medindo-se o valor médio de n , na região em que este é aproximadamente constante, tem-se que $\langle n \rangle = 0.207 \pm 0.002$.

seja, no aumento do expoente n . Este tipo de comportamento foi observado por Lelah e Marmur [68] para gotas com volume inferior a 10^{-2} ml. Similarmente, simulações baseadas em dinâmica molecular [106] mostram que abaixo do valor característico $D_0/l_{FS} \approx 13$, o sistema exibe uma dinâmica diferente daquela esperada pela lei de Tanner. Porém, nota-se que a partir do diâmetro inicial adimensional $D_0/l_{FS} \approx 17$, a dinâmica de espalhamento simulada, $\langle n \rangle = 0.207 \pm 0.002$, apresenta desvios consideráveis em relação a maioria dos resultados experimentais listados na literatura nos quais n está entre 0.1 e 0.145, embora valores de 0.033 e 0.3135 tenham sido relatados [57]. A discrepância relatada nestes resultados mostra que a taxa de espalhamento simulada é maior do que aquela que ocorre experimentalmente, fato que pode estar associado à alta resolução destes experimentos numéricos, uma vez que até o filme precursor é facilmente observável.

Na presença de filme precursor, a determinação de R é dependente da posição do ponto de inflexão. Os resultados obtidos acima consideram o expoente n calculado na primeira camada de líquido em contato com sólido, obtido na altura identificada como $z = z_s$. Inusitadamente, quando o expoente da lei de potência (6.6) é calculado em função da altura do sólido, z , ou seja, determinado nas diferentes camadas líquidas que compõem a gota, observa-se $n = n(z)$.

Para a determinação de $n(z)$ consideram-se dois métodos de medida para $R(z, t)$: (i) diretamente através do perfil de densidades (representando o eixo das coordenadas por z em vez de y), $\rho(x, z)$, por meio do cálculo de $d\rho/dx$ e (ii) através do perfil de gota, $h(x)$, por meio do cálculo de dh/dx e posterior extrapolação da reta tangente à superfície líquido-vapor até um dado z , como feito anteriormente para $z = z_s$. O método (i) é utilizado para determinar $h(x)$, no qual a derivada é calculada perpendicularmente à parede sólida. Para o cálculo de $R(z, t)$ pelo método (i), a derivada é calculada paralelamente ao sólido, no qual a determinação de $\max(d\rho/dx)$ e $\min(d\rho/dx)$ permite definir o comprimento da base da gota, $2R$, como mostra a figura 6.17.

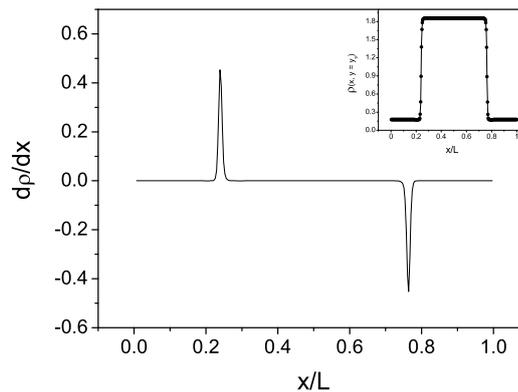


Figura 6.17: Derivada numérica $d\rho/dx$ calculada paralelamente ao sólido a partir de $\rho(x, z = z_s)$. Note que os pontos de máximo e mínimo permitem definir o comprimento da base da gota, $2R$.

A dependência entre n e altura adimensional, z/ℓ_{FS} , calculada pelos métodos (i) e (ii) é mostrada na figura 6.18. Observa-se que as camadas de líquido espalham-se seguindo diferentes leis de potência. Verifica-se que o afastamento da superfície sólida leva à diminuição do expoente n . Ambos os métodos fornecem o mesmo resultado para n acima de $z/\ell_{FS} \approx 1.08$; abaixo desta altura o método (i) apresenta valores mais elevados para n , resultantes do desprendimento do filme precursor, cuja dinâmica é dominada pelas forças de longa distância. Como o método (ii) é essencialmente macroscópico, no qual se extrapola a linha tangente à superfície líquido-vapor até a superfície sólida, é esperada tal discrepância de resultados.

Curiosamente, os métodos (i) e (ii) divergem abaixo de $z/\ell_{FS} \approx 1.08$, exatamente

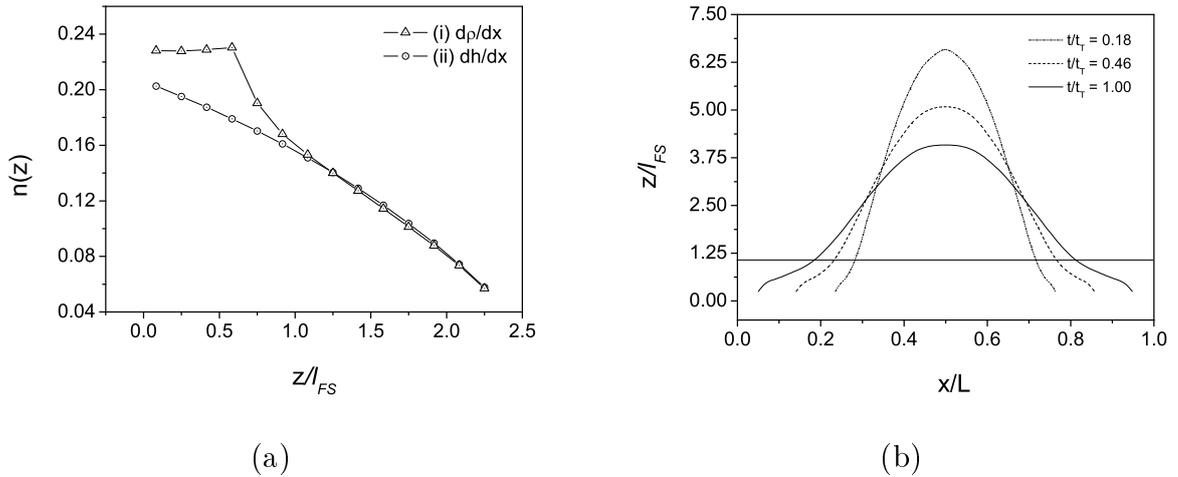


Figura 6.18: (a) Dependência entre n e z para os dois métodos citados no texto quando $D_0 = 100$ espaços de rede. Em (b) tem-se os perfis $h(x)$ em diferentes tempos. Note a linha contínua posicionada em $z/\ell_{FS} \approx 1.08$, onde $n \approx 0.15$.

onde $n \approx 0.15$. Esta altura parece representar bem a separação entre as dinâmicas de espalhamento macroscópica e microscópica, notado que o filme precursor (microscópico) se desloca mais rapidamente que o restante da gota (macroscópica). Deve ser observado que as medidas experimentais de $R(t)$ geralmente são baseadas em medidas óticas, de modo que apenas a parte macroscópica da gota é acompanhada, ou seja, aquela região que está contida o filme precursor é invisível e não influencia a medida de n . A figura 6.18(b) mostra uma linha contínua em $z/\ell_{FS} \approx 1.08$. Note que acima desta linha, a forma da gota é pouco influenciada pela presença do filme precursor, ou seja, é justamente esta parte da gota que é considerada em medições experimentais. Assim, quando se extrapola a linha tangente até a superfície sólida e mede-se $R(z = z_s, t)$, obtém-se uma medida que não é representativa do que é observado experimentalmente, o que *aparentemente* explica a discrepância observada entre os expoentes obtidos pelo método LB em $z = z_s$ e os resultados experimentais.

6.2.5 Influência das condições iniciais

A lei de Tanner tem sido considerada universal, pelo menos em condições de molhabilidade total ($S \geq 0$), considerando que a maioria dos resultados experimentais listados na literatura demonstram que n está entre 0.1 e 0.145, embora valores de 0.033 e 0.3135 tenham sido relatados [57]. Em geral, a lei de Tanner é observada depois de um rápido transiente inicial [48, 47, 56], que provavelmente se refere ao contato inicial da gota com a superfície sólida (como mostrado na figura 6.14) seguido ao rompimento do filme fino (do fluido no qual a fase líquida e sólida estão imersos) que separa ambas as fases. Naturalmente, este transiente inicial deve ser influenciado pelas condições de aproximação impostas entre a gota e o sólido, dependendo de diferentes condições iniciais como: dis-

tância de separação, velocidade, forma, ângulo de contato imediatamente após a ruptura do filme, etc. Desse modo, desvios acentuados da lei universal são esperados, considerado o número de variáveis envolvidas. Porém, passado tal transiente de contato, a lei de Tanner deve ser observada, pois é uma característica que se torna predominante ao longo do tempo, notado que a escala de tempo experimental pode variar de segundos a dias em alguns casos.

Neste contexto, é importante verificar se as interações implementadas pelo modelo em questão reproduzem a dependência da condição inicial e posterior predominância da relação universal. Para isto, considera-se quatro casos que envolvem o mesmo diâmetro inicial $D_0 = 100$ espaços de rede, a fim de manter o volume constante. Considera-se quatro ângulos de contato *estáticos* iniciais, θ_0 : 90° , 125° , 151° e 180° . Para cada caso, são aguardados 30000 passos de tempo até que o sistema alcance o equilíbrio mecânico para θ_0 , então o parâmetro ω foi ajustado para 0.335, no qual $\theta_e \rightarrow 0^\circ$, como feito anteriormente. Os estágios iniciais da dinâmica de espalhamento para os dois primeiros casos são mostrados na figura 6.19, enquanto que evolução temporal de R , nos quatro casos, é mostrada na figura 6.20. Note que em cada caso o expoente n é calculado para a primeira camada líquida em contato com o sólido, na altura representada por $z = z_s$. De acordo com a seção anterior, a discrepância entre o expoente simulado e o expoente experimental é esperada, mas de modo algum interfere na análise da influência das condições iniciais.

A figura 6.20(a) exhibe a dinâmica de R para quatro condições iniciais diferentes. Nota-se que inicialmente a evolução de cada caso é completamente dependente das condições iniciais impostas através de θ_0 , podendo variar de $n \approx 0.65$ para $\theta_0 \simeq 180^\circ$, até $n \approx 0.24$ para $\theta_0 \simeq 90^\circ$, quando medido na região linear do gráfico da figura 6.20(a). Porém, passado esta região transitória inicial, verifica-se que os quatro casos considerados exibem aproximadamente o mesmo comportamento, apresentando efeitos da condição inicial no intervalo $\Delta(n) \approx 0.001$, como mostrado na figura 6.20(b).

A lei de Tanner é bem estabelecida em regime de molhabilidade total, deste modo qualquer comparação de resultados numéricos e experimentais deve acontecer neste regime, após o regime transitório inicial. Até o momento, não é de conhecimento do autor que tal comparação *consistente* entre o método LB e resultados experimentais tenha sido feita. Os resultados tridimensionais relatados por Raiskinmaki et al. [88] e Dupuis e Yeomans [101] foram realizados em condições de molhabilidade parcial, embora a lei de potência, $R \propto t^n$, tenha sido observada, esta reflete apenas o regime transitório de contato entre a gota e sólido e não a lei universal citada acima. Não é de se surpreender que os valores de n encontrados pelos autores sejam elevados ($n \approx 0.36$ [88] e $n = 0.28$ [101]) para o caso em que $\theta_0 \simeq 180^\circ$. Além disso, Raiskinmaki et al. [88] descreveram uma forte dependência das condições iniciais, relatando que quando $\theta_0 \rightarrow 90^\circ$ os valores simulados tendiam aos resultados experimentais, nos quais $n = 1/10$. Como pode ser

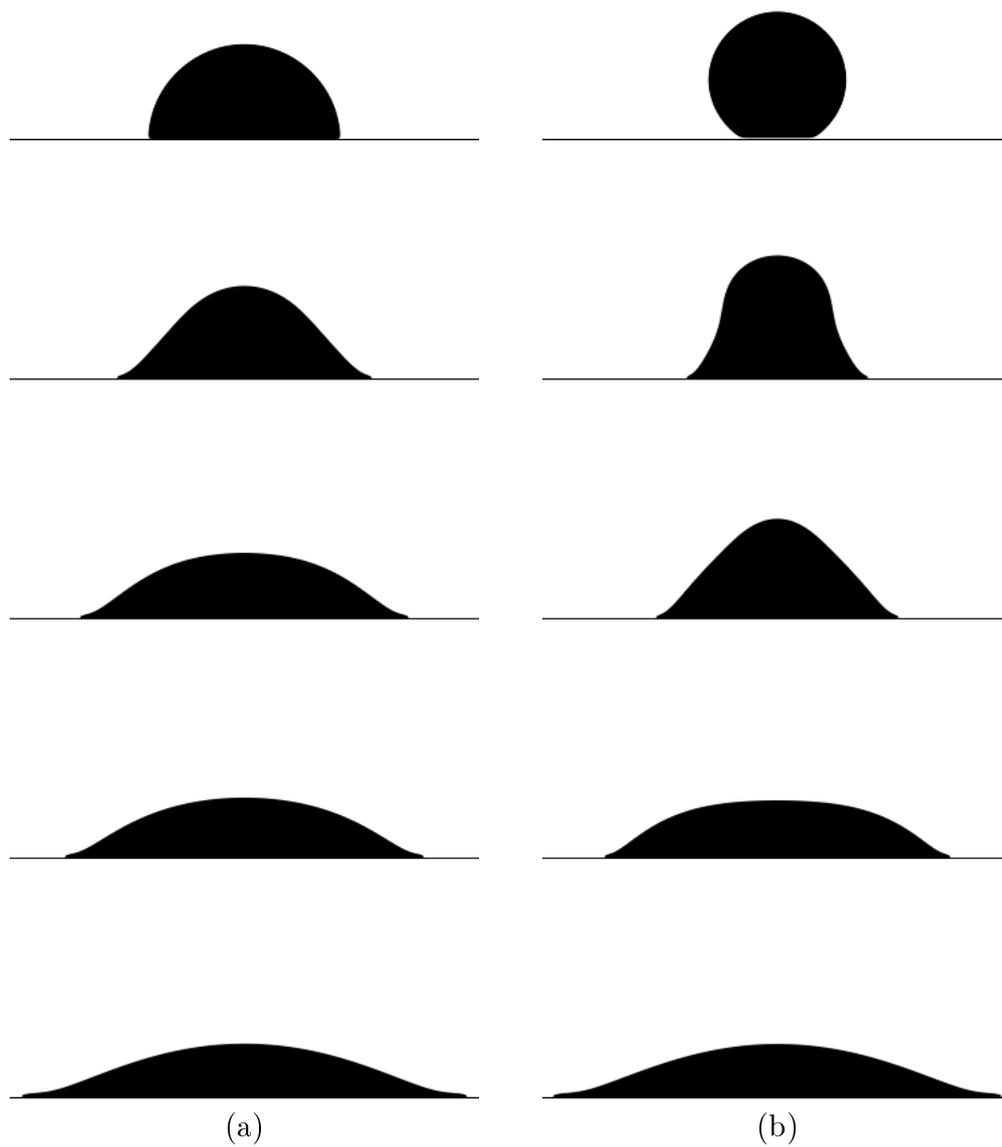


Figura 6.19: Estágios iniciais da dinâmica de espalhamento para duas condições iniciais distintas para θ_0 : (a) 90° e (b) 151° .

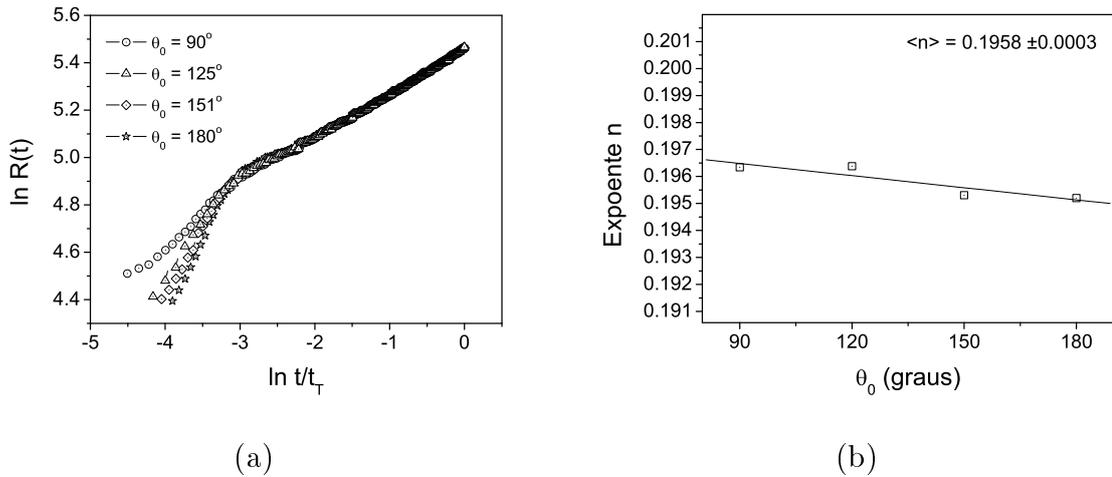


Figura 6.20: (a) Variação temporal de R e (b) n (medido após $t/t_T = 0.25$) em função da condições iniciais.

visto pela figura 6.20, quando $\theta_0 \simeq 90^\circ$ o valor de n medido ($n \approx 0.24$) na região inicial é semelhante aquele medido após $t/t_T = 0.25$, ou seja, neste caso os valores de n em curto e longo prazos são similares, motivo pelo qual a lei de potência foi mal interpretada. Iwahara et al. [114] forneceram resultados bidimensionais para $\theta_0 \simeq 180^\circ$ e em condições de molhabilidade total, no qual $n \approx 0.43$ e atribuindo tal discrepância às condições iniciais impostas, baseando-se nos resultados de Raiskinmaki et al. [88]. Também citaram que nenhuma dependência entre n e o tamanho das gotas foi observada, embora não tenham mostrado isto explicitamente. Acerca dos resultados disponíveis na literatura de modelos LB, conclui-se que este trabalho é o primeiro a simular a dinâmica de espalhamento de gotas em condições adequadas, demonstrando a utilidade de tais modelos para o melhor entendimento de diversos sistemas físicos.

6.3 Capilaridade

A ascensão de um fluido dentro de um tubo capilar, mediante a ação de forças capilares, é um dos problemas clássicos na literatura de dinâmica de fluidos. Devido à sua grande aplicabilidade para problemas de invasão em meios porosos, tem grande importância científica e tecnológica. Mesmo depois de muitos esforços desempenhados por uma série de pesquisadores (veja, por exemplo, [9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16]), o seu completo entendimento ainda não foi alcançado.

Na tentativa de contribuir para o melhor entendimento do problema citado acima, utiliza-se o método proposto neste trabalho para o estudo da estática e da dinâmica da ascensão capilar de um líquido em equilíbrio com seu vapor. Por conveniência computacional, consideram-se apenas simulações em condições bidimensionais, o que é equivalente à configuração de duas placas paralelas imersas numa superfície líquido-vapor, no qual as

placas estão posicionadas perpendicularmente ao eixo das abscissas, como mostrado na figura 6.21.

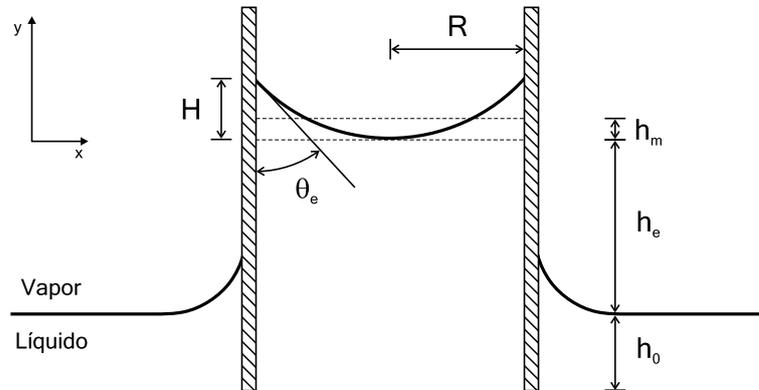


Figura 6.21: Ilustração esquemática de duas placas paralelas imersas numa superfície líquido-vapor, no qual as placas estão posicionadas perpendicularmente ao eixo das abscissas.

6.3.1 Estática

6.3.1.1 Definindo o sistema

Antes de analisar a dinâmica de ascensão capilar produzida pelo método em questão, é necessário determinar o sistema no qual as simulações computacionais serão conduzidas, ou seja, as dimensões do domínio xy , definidas pela largura L e altura H . Um modo de se determinar tais dimensões, é fazer experimentos numéricos para uma situação conhecida, como por exemplo, a altura que o menisco (região de transição líquido-vapor com forma côncava ou convexa) alcança entre duas placas paralelas que são posicionadas suficientemente próximas uma da outra. Esta altura de equilíbrio do menisco, h_e , define a relação entre a força capilar e a força gravitacional exercida sobre a coluna líquida entre as placas paralelas. O procedimento consiste em determinar qual a largura do reservatório, L , a partir da qual a altura h_e se torna independente de L , como será explicado abaixo.

Utiliza-se a rede D2Q9 com dimensões de $L \times H$ sítios, no qual duas “placas” paralelas separadas por uma distância $2R$, estão localizadas na região central. A interface líquido-vapor é inicializada perpendicularmente as placas utilizando as densidades de equilíbrio correspondentes a $\mathcal{G} = -0.15$, estando o líquido na porção inferior. Os parâmetros que definem a interação fluido-sólido foram ajustados para $\omega = 0.28$ e $\kappa = 0.5$, o que resulta em $\theta_e \simeq 47^\circ$. No extremo inferior é introduzida uma linha de sítios sólidos a fim de evitar que o líquido e o vapor entrem em contato através das fronteiras superior e inferior. Nas fronteiras laterais e acima são impostas condições periódicas de contorno e condições de “espelho”, respectivamente. A imposição de condições periódicas nas laterais gera um efeito indesejado: a existência fictícia de infinitas réplicas do domínio de simulação, posicionadas lado a lado, tanto à direita quanto à esquerda. Pode-se dizer que as placas

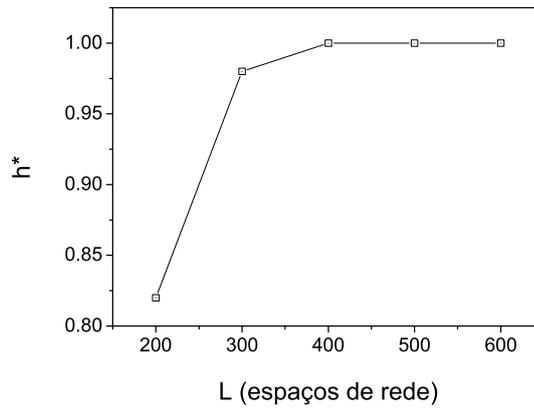


Figura 6.22: Dependência entre a ascensão de equilíbrio e o tamanho do reservatório. Neste caso, $R = 25$ e $H = 199$ espaços de rede.

de interesse estão imersas entre outras duas placas paralelas separadas por uma distância de $2L - 2R$ (desconsiderando a espessura de cada placa). Desse modo, se a largura do reservatório não for suficientemente grande, o efeito da curvatura externa, modificará a ascensão capilar de equilíbrio entre as placas de interesse. Para definir a dimensão L adequada, foram realizadas simulações para diferentes larguras de reservatórios, considerando duas placas separadas por 50 espaços de rede no centro do domínio. Os resultados para $h^* = h/2R$ são mostrados na figura 6.22, o qual foi medido pelo mesmo procedimento adotado anteriormente. Nota-se que se $L \geq 400$ espaços de rede a ascensão de equilíbrio não é mais influenciada, uma vez que a curvatura da interface externa é nula para pontos afastados.

6.3.1.2 Contribuição do menisco

Na demonstração da altura de equilíbrio h_e , mostrada na seção 2.2, foi assumido que $h_e \gg R$, logo a influência do peso do menisco sobre h_e era desprezível. Porém, nas simulações conduzidas nesta seção tal hipótese não é sempre verdadeira, de modo que o peso do menisco deve ser considerado. Observando o esquema da figura 6.21, nota-se que o menisco contribuirá com a altura h_m , de modo que a altura de equilíbrio *real* é dada por

$$h_e = \frac{\sigma \cos \theta_e}{\Delta \rho g R} - h_m, \quad (6.7)$$

uma vez que o peso extra, devido ao menisco, fará com h_e seja menor. Nota-se que h_m pode ser visto como um valor médio da altura local do menisco $h(x)$, o qual é igual a 0 em $x = 0$ (no centro entre as placas paralelas) e H em $x = \pm R$ (sobre as placas, ver figura

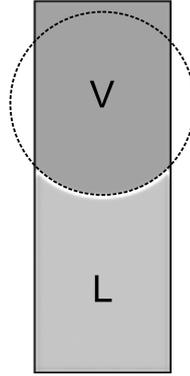


Figura 6.23: Configuração estável líquido-sólido-vapor simulada pelo método em questão. Note que o menisco é circular a partir de alguns espaços de rede distante da parede. Neste caso, $\omega = 0.28$ e $R = 35$ espaços de rede.

6.21). Deste modo, h_m pode ser escrito como

$$h_m = \frac{\int_0^R h(x) dx}{R}. \quad (6.8)$$

A curvatura da interface líquido-vapor entre as placas paralelas, nos casos considerados, pode ser considerada com boa aproximação de simetria cilíndrica, como mostra a figura 6.23. Assim, o ângulo local, $\theta(x)$, e a altura de menisco local, $h_m(x)$, estão relacionados por

$$\tan \left[\frac{\pi}{4} - \frac{\theta(x)}{2} \right] = \frac{h(x)}{x}, \quad (6.9)$$

onde $\tan \left(\frac{\pi}{4} - \frac{\theta_e}{2} \right) = \frac{H}{R}$. Substituindo a relação acima na integral contida em h_m , tem-se

$$\int_0^R \tan \left[\frac{\pi}{4} - \frac{\theta(x)}{2} \right] x \frac{dx}{d\theta} d\theta = - \left(\frac{R}{\cos \theta_e} \right)^2 \int_{\frac{\pi}{2}}^{\theta_e} \tan \left(\frac{\pi}{4} - \frac{\theta}{2} \right) \sin(2\theta) d\theta, \quad (6.10)$$

onde a relação $x/R = \cos \theta / \cos \theta_e$ foi utilizada. Logo, a correção devido ao peso do menisco, h_m , é dada por

$$h_m = R \left[\tan \left(\frac{\pi}{4} - \frac{\theta_e}{2} \right) - \frac{1}{4} \left(\frac{\pi - 2\theta_e}{\cos^2 \theta_e} - 2 \tan \theta_e \right) \right]. \quad (6.11)$$

Como esperado, a expressão para h_m revela que quanto maior a separação entre as placas e menor o ângulo de contato estático, θ_e , maior será a correção para a altura de equilíbrio real, h_e , de forma mais completa, dada por

$$h_e = \frac{\sigma \cos \theta_e}{\Delta \rho g R} - R \left[\tan \left(\frac{\pi}{4} - \frac{\theta_e}{2} \right) - \frac{1}{4} \left(\frac{\pi - 2\theta_e}{\cos^2 \theta_e} - 2 \tan \theta_e \right) \right]. \quad (6.12)$$

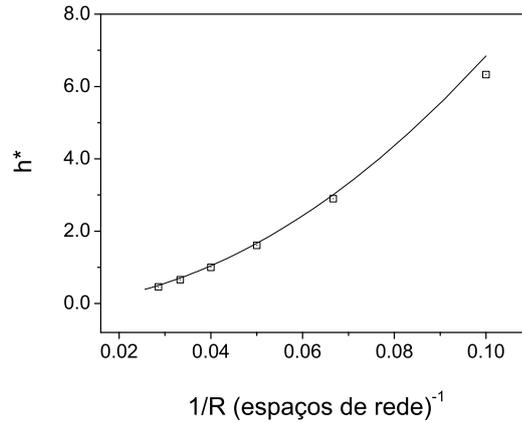


Figura 6.24: Resultados obtidos para $h^* \times R^{-1}$ em condições de equilíbrio. Os quadrados abertos representam os pontos simulados com o modelo proposto e a curva contínua é a previsão teórica dada pela equação (6.12).

6.3.1.3 Configurações de equilíbrio

De acordo com a seção anterior, define-se o sistema com dimensões de 500×199 sítios para o estudo da ascensão capilar em regime estático. Como primeiro teste, varia-se a separação entre as placas mantendo-se todos os outros parâmetros constantes, sendo $\mathcal{G} = -0.15$ ($\sigma_{LV} \simeq 0.086$), $\kappa = 0.5$, $\omega = 0.28$ ($\theta_e \simeq 47^\circ$) e $g = -2 \times 10^{-5}$ (unidades de rede). A comparação entre os resultados simulados através do modelo LB (sendo $h^* = h^{LB}/2R$) e os teóricos (sendo $h_e^* = h_e/2R$) em função da separação das placas são mostrados na tabela 6.1 e nas figuras 6.24 e 6.25.

Os resultados simulados concordam satisfatoriamente com os resultados teóricos, embora tenha sido observada uma maior discrepância entre o teórico e o simulado para $R = 10$ e $R = 35$ espaços de rede. Para $R = 10$ espaços de rede, a discrepância parece ser devido à separação entre as placas ser comparável à distância de interação, ℓ_{FS} . Como consequência, as partículas situadas na região central “sentem” a presença de ambas as placas, o que não é previsto pela equação macroscópica (6.12). Embora, o erro percentual seja maior para $R = 35$ espaços de rede, o erro absoluto ou a diferença $|h^* - h_e^*|$ é menor (assim como para outros raios), o que pode estar relacionado à outras fontes de erro associadas a característica discreta de modelos LB, a qual interfere na determinação precisa da posição das interfaces e conseqüentemente compromete a medida correta de θ_e e h^* . Além disso, por conveniência computacional, assume-se que 500000 passos de tempo (demandando em torno de 52 horas de computação) são suficientes para se atingir o equilíbrio em cada simulação, o que pode não ser completamente suficiente, pois o sistema evolui de maneira extremamente lenta para alcançar a configuração de equilíbrio mecânico.

Na seqüência, varia-se o ângulo de contato estático, θ_e , através da modificação da

$1/R(^*)$	$\theta_e(^{\circ})$	h^*	h_e^*	$ h^* - h_e^* $	Erro (%)
1/10	47	6.33	6.85	0.52	7.6
1/15	47	2.90	3.01	0.11	3.7
1/20	47	1.61	1.66	0.05	3.0
1/25	47	1.00	1.04	0.04	3.8
1/30	47	0.66	0.71	0.05	7.0
1/35	47	0.46	0.50	0.04	8.0

* (Espaços de rede)⁻¹

Tabela 6.1: Parâmetros utilizados e resultados obtidos para $h^* \times R^{-1}$ pelo modelo proposto. Nos casos acima, $h_m^* = 0.06$.

intensidade da força de adesão, determinada pelo parâmetro ω , e mantém-se todos os outros parâmetros constantes, sendo $\kappa = 0.5$, $R = 25$ espaços de rede e $g = -2 \times 10^{-5}$ (unidades de rede). Os resultados obtidos para h^* em função de θ_e são mostrados na tabela 6.2 e nas figuras 6.26 e 6.27.

Novamente, os resultados obtidos apresentam boa concordância com as previsões teóricas, porém discordâncias foram observadas para alguns casos. As situações mais relevantes ocorrem quando θ_e aproxima-se de 0° ou 90° . Para $\theta \simeq 10^\circ$, verifica-se que a altura de equilíbrio simulada, h^* , é maior que valor teórico predito pela relação 6.12. Este comportamento deve-se a presença de um filme precursor que antecede a parte macroscópica do líquido, que como visto anteriormente, ocorre aproximadamente para $\theta_e \leq 34^\circ$. Aparentemente, o filme precursor puxa o menisco acima do valor esperado teoricamente, e que é perceptível somente nesta escala de observação, uma vez que a dimensão característica, dada pela separação entre as placas paralelas, é comparável a distância de interação entre partículas. Desse modo, a ascensão extra parece ser um efeito microscópico, que é notado devido à dois fatores: a alta “resolução” do experimento numérico e h^* ser da mesma ordem de $2R$. Também se nota que para $\theta_e \rightarrow 90^\circ$, no qual $h_e^* \rightarrow 0$, a comparação de resultados teóricos e simulados exhibe erros elevados. Este comportamento é decorrente da imprecisão originada na definição de h^* nesta situação. Não é correto definir esta quantidade em tais condições, pois implica em afirmar que o volume $2Rh^*$ é composto de líquido ($\rho_L = 2.235$), o que não é verdadeiro, pois se refere a uma região interfacial. Da mesma forma, é impreciso considerar dimensões que são comparáveis ou menores que a espessura da interface, que neste caso é de aproximadamente 10 espaços de rede, como mostrado na figura 6.1.

Para concluir os resultados em condições estáticas, varia-se a gravidade, g , mantendo-se todos os outros parâmetros constantes. Os resultados obtidos para h^* em função de g são mostrados na tabela 6.3 e nas figuras 6.28 e 6.29. De modo geral os resultados obtidos apresentam boa concordância com os resultados teóricos. Os erros observados são

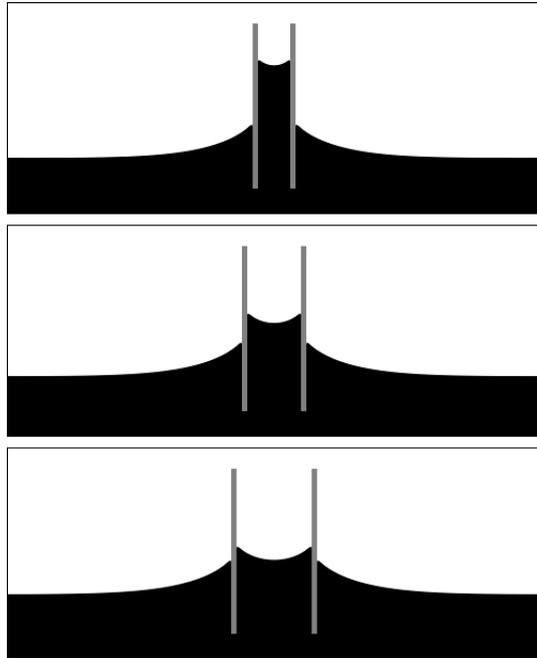


Figura 6.25: Configurações de equilíbrio obtidas para diferentes separações, $2R$, entre placas numa rede com 500×199 sítios. De cima para baixo, R assume os seguintes valores: 15, 25 e 35 espaços de rede. Neste caso, $\kappa = 0.5$, $\omega = 0.28$ ($\theta \simeq 47^\circ$) e $g = -2 \times 10^{-5}$ (unidades de rede).

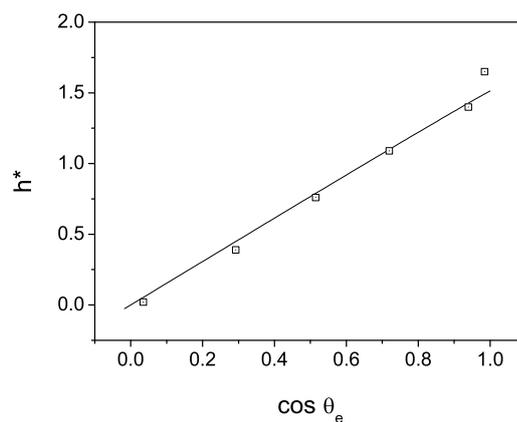


Figura 6.26: Resultados obtidos para $h^* \times \cos \theta_e$ em condições de equilíbrio. Os quadrados abertos representam os pontos simulados com o modelo proposto e a curva contínua é a previsão teórica dada pela equação (6.12). A separação entre as placas paralelas é de 50 espaços de rede.

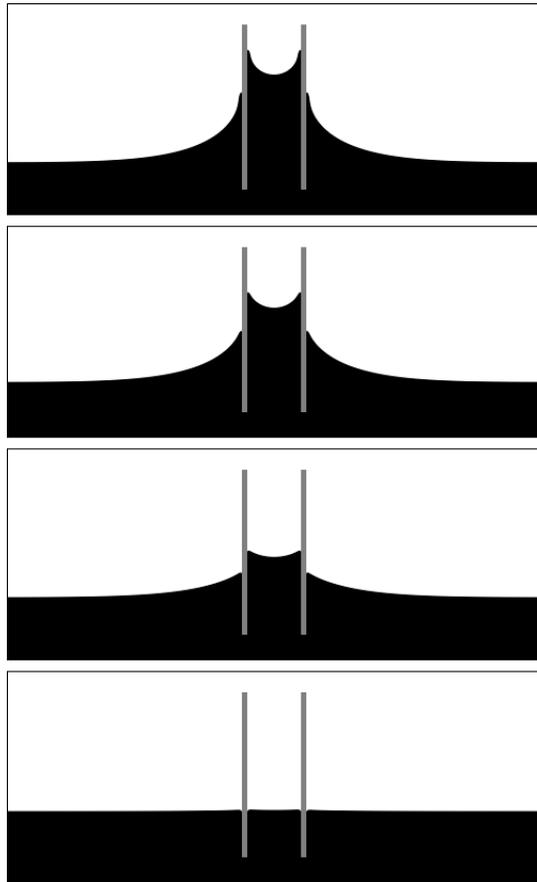


Figura 6.27: Configurações de equilíbrio obtidas para diferentes ângulos de contato, θ_e , numa rede com 500×199 sítios. De cima para baixo, θ_e assume os seguintes valores: 10° , 20° , 59° e 88° . A separação entre as placas paralelas é de 50 espaços de rede.

θ_e ($^\circ$)	ω (*)	$\cos\theta_e$	h^*	h_e^*	h_m^*	$ h^* - h_e^* $	Erro (%)
10	0.325	0.985	1.65	1.49	0.104	0.16	10.7
20	0.305	0.940	1.40	1.43	0.095	0.03	2.1
44	0.285	0.719	1.09	1.10	0.066	0.01	0.9
59	0.265	0.515	0.76	0.79	0.045	0.03	3.8
73	0.245	0.292	0.39	0.45	0.025	0.06	13.3
88	0.225	0.035	0.02	0.05	0.003	0.03	60.0

* Unidades de rede

Tabela 6.2: Parâmetros utilizados e resultados obtidos para $h^* \times \cos\theta_e$ pelo modelo proposto.

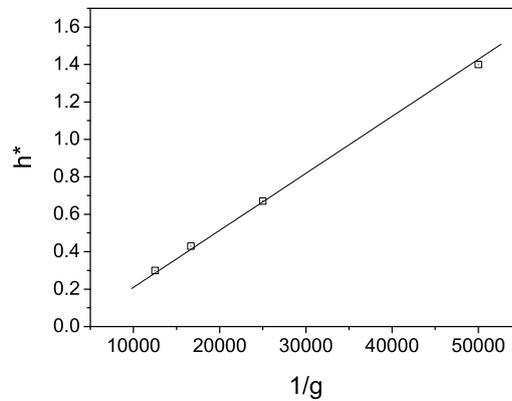


Figura 6.28: Resultados obtidos para $h^* \times g^{-1}$ em condições de equilíbrio. Os quadrados abertos representam os pontos simulados com o modelo proposto e a curva contínua é a previsão teórica dada pela equação (6.12). A separação entre as placas paralelas é de 50 espaços de rede.

similares àqueles ocorridos nos outros casos, o que permite atribuí-los as mesmas causas apontadas anteriormente.

6.3.1.4 A localidade do ângulo de contato

Até o momento, os resultados obtidos mostraram boa concordância com resultados teóricos, o que sugere, em princípio, que todas as propriedades medidas, como tensão superficial, ângulo de contato estático e diferença de densidade, foram determinadas adequadamente. A comparação entre resultados teóricos e simulados foi feita utilizando o ângulo de contato estático medido previamente através do *método da gota* para gotas simuladas sobre superfícies sólidas em condições de gravidade zero, como descrito na seção 6.2.5. Analogamente, para o caso de placas paralelas o ângulo de contato foi medido geometricamente através da seguinte relação de extrapolação cilíndrica:

θ_e ($^\circ$)	g (*) $\times 10^{-5}$	h^*	h_e^*	$ h^* - h_e^* $	Erro (%)
20	-2	1.40	1.43	0.03	2.1
20	-4	0.67	0.67	0.00	0.0
20	-6	0.43	0.41	0.02	4.9
20	-8	0.30	0.29	0.01	3.4

* Unidades de rede

Tabela 6.3: Parâmetros utilizados e resultados obtidos para $h^* \times g^{-1}$ pelo modelo proposto. Nos casos acima, $h_m^* = 0.095$.

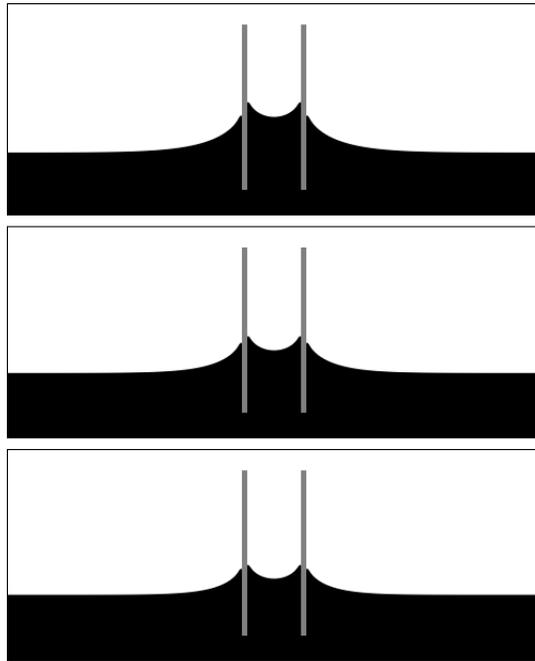


Figura 6.29: Configurações de equilíbrio obtidas para diferentes valores de gravidade, g , numa rede com 500×199 sítios. De cima para baixo, g assume os seguintes valores: -4×10^{-5} , -6×10^{-5} e -8×10^{-5} (unidades de rede). A separação entre as placas paralelas é de 50 espaços de rede e $\theta_e \simeq 20^\circ$.

$$\theta_e = \frac{\pi}{2} - \text{sen}^{-1} \left[\frac{R}{r} \text{sen} \left(\frac{\pi}{2} - \theta \right) \right], \quad (6.13)$$

onde θ é o ângulo de contato medido para duas placas paralelas fictícias separadas pela distância $2r$, sendo $2r + 2\delta = 2R$ e $\delta = 4.5$ espaços de rede.

Na medida do ângulo estático por meio da geometria de placas paralelas, observam-se discrepâncias consideráveis no valor de θ_e em algumas situações, como mostrado na tabela 6.4.

Para $g = -2 \times 10^{-5}$ (unidades de rede) e $R = 25$ espaços de rede, observa-se que as discrepâncias entre método da gota, apresentada na tabela 6.2, e o das placas paralelas são pequenas, mas tendem a aumentar quando o espaçamento entre as placas é diminuído e/ou

ω (*)	θ_e (°)	R (*)	θ_e (°)	$g \times 10^{-5}$ (*)	θ_e (°)
0.305	17	10	46	-2	17
0.285	42	15	45	-4	22
0.265	59	20	46	-6	26
0.245	74	25	46	-8	28
0.225	88	30	47		
		35	48		

*Unidades de rede

(a) (b) (c)

Tabela 6.4: Ângulos de contato medidos entre placas paralelas. (a) $R = 25$ espaços de rede e $g = -2 \times 10^{-5}$; (b) $\omega = 0.28$ e $g = -2 \times 10^{-5}$; (c) $R = 25$ espaços de rede e $\omega = 0.305$. É suposto superfície cilíndrica para a medida do ângulo de contato no caso de placas paralelas com $\omega = 0.305$.

a gravidade é aumentada. Para a diminuição da separação entre as placas, a diminuição do ângulo de contato sugere que a influência da região perturbada próximo à linha de contato torna-se maior, fazendo com que o valor medido seja diferente daquele valor obtido através do método da gota para o mesmo ω . A gravidade tem o efeito similar, aumentando o ângulo medido com o aumento da gravidade. Nitidamente, se estes ângulos de contato medidos (pelo *método das placas paralelas*) fossem utilizados na comparação entre os resultados simulados e teóricos, o método proposto não apresentaria bons resultados num amplo intervalo de parâmetros. Pode-se utilizar outro método de medida a fim de resolver o problema em questão. O método de ascensão (ou depressão) capilar [1] é comumente utilizado para a medida indireta do ângulo de contato. Este método consiste da imersão de um tubo capilar sobre a superfície líquida e medição direta (por meios óticos) da altura de ascensão do menisco, após condições de equilíbrio mecânico terem sido atingidas. Utilizando a relação (6.12) é possível determinar o ângulo de contato estático. Devido à boa concordância entre os resultados simulados e teóricos quando o método da gota é empregado, presume-se que se experimento descrito acima fosse conduzido numericamente através do método proposto, as medidas indiretas do ângulo de contato sugeririam que o método da gota está correto, o que nos leva a questionar a validade dos ângulos de contato medidos pelo método das placas paralelas sob determinadas condições. A primeira diz respeito à imprecisão na determinação da posição das interfaces quando a separação $2R$ é pequena. Como citado anteriormente, não é preciso referir-se à distâncias que são comparáveis a dimensão da região interfacial, uma vez que pequenas imprecisões levam a erros elevados na determinação geométrica do ângulo de contato. A segunda aponta que a gravidade tende a modificar a curvatura do menisco, comprometendo o uso de relações baseadas em simetrias cilíndricas. Estes desvios de curvatura cilíndrica foram observados nestas simulações, mas parecem não ser suficientes para inviabilizar o uso das relações geométricas descritas acima (ver figura 6.30).

Uma questão parece vir à tona a partir destes resultados, referindo-se à *localidade*

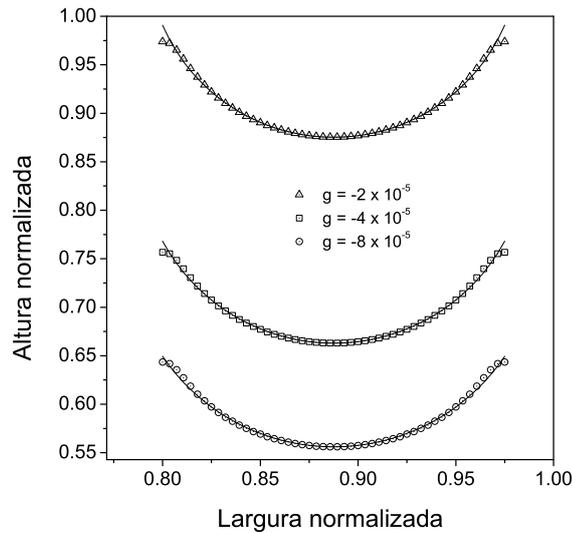


Figura 6.30: Influência da gravidade sobre a curvatura da interface líquido-vapor. Neste caso, $R = 25$ espaços de rede e $\omega = 0.305$. As linhas contínuas representam a interface cilíndrica de melhor ajuste.

do ângulo de contato. Existem trabalhos na literatura [117, 118] que tem apontado que o ângulo de contato é modificado pelo campo gravitacional, devido à modificação a curvatura da interface líquido-vapor, o que invalida a relação de Young-Dupré [3, 4], pois a mesma não prevê a dependência do ângulo de contato, nem das tensões superficiais, com a gravidade. A partir dos resultados obtidos neste trabalho, esta afirmação parece verdadeira, uma vez que o ângulo *medido* está aumentando com a gravidade. Contudo, baseando-se na discussão acima, a modificação do ângulo de contato pela gravidade não teria nenhum efeito sobre a estática de ascensão capilar, ou seja, aqueles ângulos obtidos sob condições de gravidade zero são representativos das forças existentes em torno da linha contato e o fato da curvatura ser modificada pela gravidade *não influencia o balanço de forças local em torno da linha de contato*. Conclui-se que o ângulo de contato estático, θ_e , e conseqüentemente, as tensões superficiais líquido-vapor, σ_{LV} , líquido-sólido, σ_{SL} , e vapor-sólido, σ_{SV} , quando relacionadas de forma funcional pela equação de Young-Dupré *são propriedades locais da linha contato* e não são influenciadas pelo campo gravitacional [119, 120, 57]. Portanto, os ângulos estáticos medidos através do método de placas paralelas devem ser considerados *aparentes*.

A localidade do ângulo de contato também ficou evidenciada na seção (6.2.5), na qual o efeito da rugosidade da superfície leva a efeitos de histerese. Aquela seção mostra que a presença de irregularidades da superfície sólido modifica completamente a exatidão da medida do ângulo de contato *real*, forçando a definição de um ângulo de contato *aparente*, embora nenhuma propriedade da interação fluido-sólido local tenha sido alterada. Isto ocorre porque a curvatura da interface líquido-vapor foi modificada pela rugosidade, da

mesma forma que a gravidade e a separação entre as placas (associada a efeitos de tamanho finito e discretização do sistema) modificaram as medidas do ângulo de contato, como observado nesta seção. Logo, a presença da gravidade, de heterogeneidades físicas e de efeitos de tamanho finito podem modificar o ângulo de contato aparente, mas estes fatores não modificam o balanço de forças local em torno da linha de contato, ou seja, o *ângulo de contato real*, o qual é obtido em *condições de gravidade zero sobre superfícies sólidas ideais*.

6.3.2 Dinâmica

6.3.2.1 Definindo o sistema

A comparação entre resultados teóricos e simulados foi feita através da equação de Bosanquet [11] (seção 2.2) escrita para o caso de placas paralelas. A aplicação da Segunda Lei de Newton sobre a coluna líquida entre duas placas paralelas separadas pela distância $2R$, juntamente com a suposição de perfil parabólico de velocidades, no tempo t , obtém-se a seguinte relação:

$$(h + h_0) \frac{d^2h}{dt^2} + \left(\frac{dh}{dt} \right)^2 + \frac{3\mu_L (h + h_0)}{\rho_L R^2} \frac{dh}{dt} = \frac{\sigma_{LV} \cos \theta_d}{\rho_L R} - gh, \quad (6.14)$$

onde $h = h(t)$ é a altura de ascensão, h_0 é a profundidade de imersão das placas paralelas e θ_d é o ângulo de contato dinâmico. Note que o peso do menisco e a diferença de densidade entre o líquido e o vapor não foram consideradas nesta análise. A equação de Bosanquet fornece uma boa base teórica para a análise dos resultados simulados, pois inclui termos relacionados às forças inerciais, capilares, viscosas e gravitacionais, termos que são *essenciais* para a descrição do fenômeno de ascensão capilar, embora modelos mais elaborados já tenham sido desenvolvidos [12, 13], como mostrado na seção 2.2.

Introduzindo os seguintes parâmetros adimensionais, $h^* = h/2R$ e $t^* = t/t_0$, onde $t_0 = \rho_L(2R)^2/12\mu_L$, obtém-se a forma da equação (6.14) adimensionalizada:

$$(h^* + h_0^*) \frac{d^2h^*}{dt^{*2}} + \left(\frac{dh^*}{dt^*} \right)^2 + (h^* + h_0^*) \frac{dh^*}{dt^*} = a \cos \theta_d - bh^*, \quad (6.15)$$

onde $a = 4\rho_L R\sigma/(12\mu_L)^2$ e $b = 8\rho_L^2 R^3 g/(12\mu_L)^2$. A equação diferencial acima é não-linear de segunda ordem e pode ser resolvida apenas numericamente. Para a solução numérica, utiliza-se o método Runge-Kutta de 4ª ordem [121] com as condições de contorno $h^* = 0$ e $dh^*/dt^* = 0$ em $t^* = 0$.

Com a preocupação de minimizar efeitos de reservatório sobre a dinâmica de ascensão capilar simulada, procede-se da maneira descrita abaixo. Define-se um sistema com 501×401 sítios, mantendo-se todas as outras configurações citadas acima. A interface líquido-vapor é inicializada próxima à região central com todos os parâmetros que de-

terminam as interações fluido-fluido e fluido-sólido e aguarda-se 200000 passos de tempo até que a interface fique estável, o que equivale a aproximadamente 52 horas de consumo computacional. Em $t^* = 0$, substitui-se por sítios de sólidos aquela região do espaço que delimita as paredes sólidas, preenchida inicialmente por sítios de partículas. Desse modo, tem-se em $t^* = 0$, duas placas paralelas perfeitamente perpendiculares a superfície líquida (com a extremidade inferior imersa numa profundidade h_0), na qual as partículas de fluido “sentem” quase instantaneamente a presença de partículas de sólido, evitando-se qualquer efeito resultante da imersão das placas sobre a superfície líquida e podendo-se analisar o fenômeno de ascensão desde a formação inicial do menisco.

A equação de Bosanquet (6.14) modela o fenômeno de ascensão capilar considerando que as placas paralelas são imersas numa superfície líquida infinita, ou seja, despreza qualquer efeito proveniente da variação do nível externo do reservatório, representada aqui por Δh_{res} . Em situações práticas, a aproximação $\Delta h_{res} = 0$ é válida, pois na maioria dos casos $2R \ll L$. Porém, nas simulações mostradas neste trabalho, as dimensões do reservatório são finitas, e como será observado, a variação do nível do reservatório influencia a dinâmica de ascensão do menisco. Para minimizar este efeito e poder comparar ambos os casos, $\Delta h_{res} = 0$ e $\Delta h_{res} \neq 0$, introduz-se uma condição de contorno para manter o nível do reservatório constante. A condição de contorno consiste em aplicar a equação da conservação da massa ao reservatório, $\int_S \mathbf{n} \cdot (\rho \mathbf{u}) dS = 0$, o que resulta na seguinte relação para a velocidade média, u_{res} , que deve ser imposta nas fronteiras líquidas da esquerda e direita (ver figura 6.31), no lugar das condições periódicas, dada por

$$u_{res} \simeq \frac{R}{h_{res}} u_c, \quad (6.16)$$

onde h_{res} é o nível do reservatório longe das placas paralelas e u_c é a velocidade média entre as placas paralelas. A velocidade u_{res} é imposta através do cálculo da distribuição de equilíbrio (3.6), para $\rho(z)$ e u_{res} , naqueles sítios da fronteira líquida, ou seja, em $x = 0$ e $x = L$ para $y < y_{int}$, onde y_{int} é a posição da interface plana líquido-vapor. A densidade $\rho(z)$ é medida no reservatório imediatamente antes da inserção das placas paralelas no domínio. A esquematização das condições de contorno impostas no domínio é mostrada na figura 6.31. Adicionalmente, são inseridos delimitadores de molhabilidade, a fim de evitar que o líquido externo “molhe” as superfícies externas das placas, o que interfere na medida de $h(t)$, como será mostrado posteriormente.

A solução numérica da equação (6.15) envolve o conhecimento da dinâmica de variação do ângulo de contato durante a ascensão do menisco. Experimentalmente, verifica-se que o ângulo de contato é influenciado pela velocidade de deslocamento da linha de contato [59, 48, 47, 122], sendo, conseqüentemente, visto como o resultado de interações microscópicas e do regime de escoamento, expresso por parâmetros adimensionais, como número capilar, $Ca = \mu_L U / \sigma_{LV}$, e número de Reynolds, $Re = \rho_L U L / \mu_L$, entre outros, onde L é a dimensão

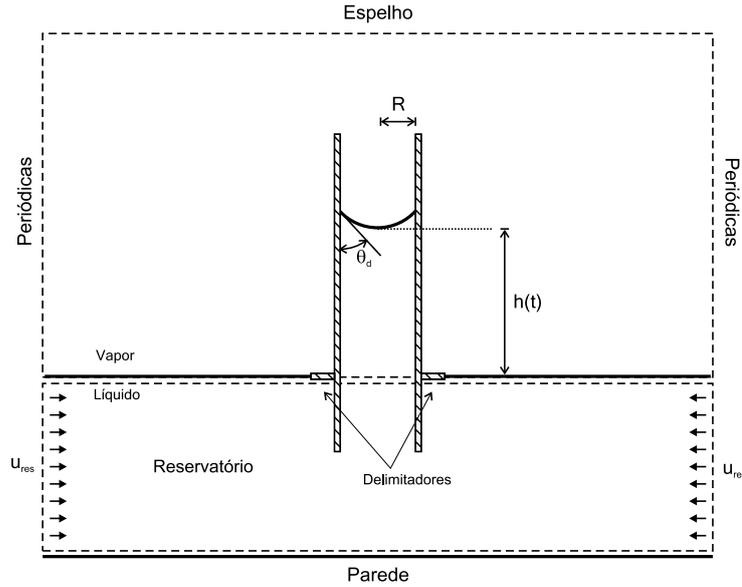


Figura 6.31: Esquemática das condições de contorno impostas no domínio de simulação.

característica e U é a velocidade da linha de contato.

Para $Ca < 10^{-2}$, a seguinte relação de dependência entre o ângulo de contato dinâmico, θ_d , e Ca tem sido frequentemente assumida [122]:

$$\cos \theta_d(0) - \cos \theta_d(Ca) = ACa^B, \quad (6.17)$$

onde A e B são constantes e $\cos \theta_d(0) = \cos \theta_e$. Neste trabalho, as constantes A e B são obtidas diretamente a partir de cada simulação e inseridas na solução numérica da equação (6.15). Desse modo, as discrepâncias entre os resultados teóricos e simulados provenientes da variação do ângulo de contato durante a ascensão capilar podem ser observadas. Este procedimento adiciona ao modelo teórico mais informações sobre o sistema envolvido e permite uma análise mais completa dos resultados simulados. Devido às discrepâncias de medida de ângulo de contato descritas na seção anterior, qualquer o ângulo de contato *medido* pode ser influenciado pela separação entre as placas e/ou pela gravidade. É razoável assumir que tal influência afete igualmente a medida tanto em condições estáticas quanto dinâmicas, o que justifica a utilização dos ângulos medidos na relação (6.17).

6.3.2.2 Influência do reservatório

A influência do tamanho do reservatório sobre a dinâmica de ascensão mostra-se de fundamental importância. Desse modo, comparam-se três diferentes condições de contorno: (i) Sem delimitadores e sem a condição de reservatório (somente condições periódicas) (6.16); (ii) com delimitadores e sem a condição de reservatório (6.16); (iii) com delimitadores e

com a condição de reservatório (6.16). Como mostrado nas figuras 6.33 e 6.34. Nota-se que as oscilações na superfície líquida modificam a dinâmica da ascensão, modificando tanto a altura, $h^*(t)$, quando a velocidade do menisco, $v^*(t) = dh^*/dt^*$. Aparentemente, estas oscilações interferem diretamente sobre a dinâmica interna às placas paralelas, afirmação que não se mantém quando variação do nível do reservatório é analisada isoladamente, como mostra a figura 6.32. Observam-se intensas variações em h_{res}^* durante a ascensão do menisco, particularmente após o contato inicial entre a superfície líquida e as placas sólidas, na qual a superfície líquida externa molha rapidamente as placas, o que faz com que h_{res}^* varie bruscamente com o tempo. A introdução de delimitadores junto às placas minimiza as oscilações, porém não as elimina, como mostra a evolução de $h^*(t)$ e $v^*(t)$ na figura 6.33. As oscilações em $h^*(t)$ e $v^*(t)$ surgem devido à definição $h^* = h_{men}^* - h_{res}^*$, onde h_{men}^* é a altura do menisco medida a partir da extremo inferior. Isto torna a modelagem de $h_{res}^*(t)$ inevitável para a correta descrição do fenômeno capilar em situações nas quais a hipótese $2R \ll L$ não é satisfeita e nenhuma condição de reservatório adicional é utilizada.

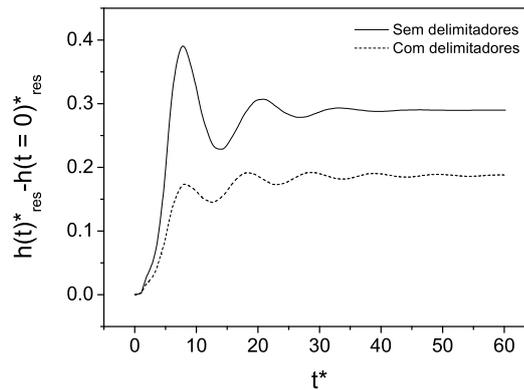


Figura 6.32: Variação do nível do reservatório durante a ascensão capilar.

6.3.2.3 Influência de parâmetros pré-definidos

Como visto na figura 6.34, a imposição de condições de contorno específicas para manter o nível do reservatório constante, elimina as flutuações da superfície líquida externa, evitando flutuações indesejadas na solução simulada pelo método LB. Assim, a comparação entre resultados teóricos e simulados torna-se mais realista, uma vez que efeitos físicos não previstos na solução teórica são evitados. Os resultados simulados que são mostrados nas figuras 6.35 e 6.37 foram obtidos através da variação da separação $2R$, mantendo-se $\theta_e \simeq 44^\circ$ e $g = -2 \times 10^{-5}$. São apresentadas as soluções numéricas da equação (6.15) para os casos de $\cos \theta_d = \cos \theta_e$ e $\cos \theta_d = f(\theta_e, Ca)$, de acordo com a relação (6.17), cujas constantes A e B, além de outros parâmetros importantes, são mostrados na tabela 6.5.

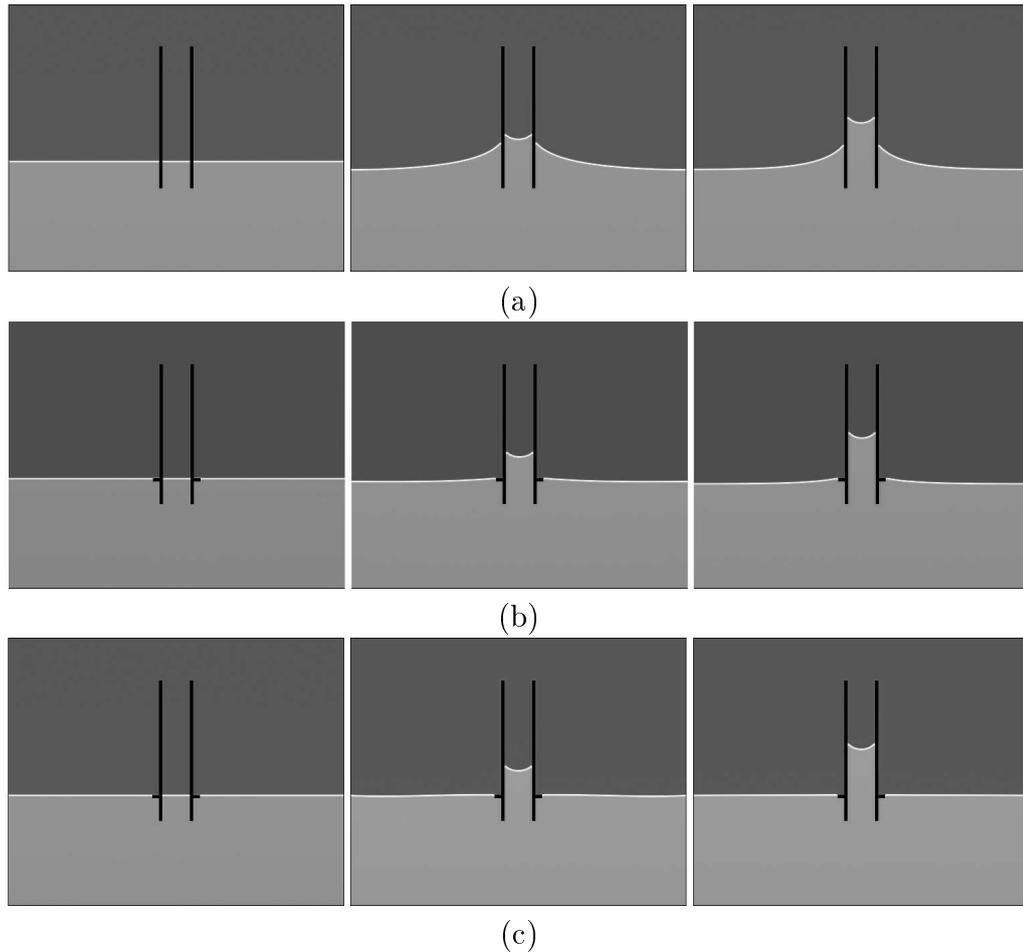


Figura 6.33: Seqüência de imagens mostrando a ascensão capilar do menisco entre placas paralelas ($R = 20.5$ espaços de rede, $\theta_e \simeq 44^\circ$ ($\omega = 0.285$) e $g = -2 \times 10^{-5}$) simulada pelo modelo proposto. Em (a) é mostrado a invasão sem imposição de condições de reservatório e sem os delimitadores, em (b) os delimitadores são inseridos e em (c) são impostas condições de reservatório e delimitadores.

Verifica-se que o comportamento dinâmico predito pela solução teórica é satisfatoriamente recuperado pelas simulações, especialmente quando a separação $2R$ é pequena. Nos casos em que é observado alguma discrepância, nota-se que teoria e simulação não coincidem nos primeiros estágios da ascensão. Isto ocorre porque o modelo teórico não prevê a formação do menisco após $t^* = 0$. Embora seja um processo rápido, visto em detalhes na figura 6.36(a) e através da variação de θ_d , a partir da figura 6.36(b), a sua importância aumenta a medida que as placas paralelas são afastadas, fato que fica evidente quando se analisa a velocidade de ascensão, dh^*/dt^* , para os casos (a), (b) e (c) da figura 6.37. Devido à formação do menisco, a velocidade torna-se negativa nos primeiros estágios da ascensão, tendendo a um valor menor quando $2R$ é maior.

Adicionalmente, observa-se que velocidade máxima predita pelo método LB também é influenciada pela separação das placas, o que pode estar associado aos efeitos inerciais relativos ao escoamento no reservatório e que não estão incluídos na equação de Bosanquet,

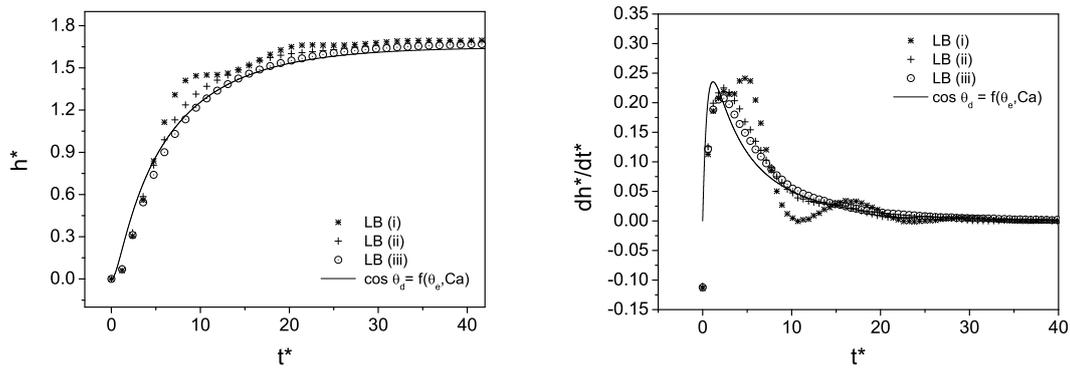


Figura 6.34: Influência das condições de contorno impostas sobre a dinâmica de ascensão capilar ($R = 20.5$ espaços de rede, $\theta_e \simeq 44^\circ$ ($\omega = 0.285$) e $g = -2 \times 10^{-5}$). (i) Sem delimitadores e sem condição de reservatório; (ii) com delimitadores e sem condição de reservatório; (iii) com delimitadores e com condição de reservatório.

mas que já foram considerados por Szekely et al. [12] e Levine et al. [13]. Como esperado, o aumento da gravidade faz com que a ascensão capilar seja menor, de acordo com a figura 6.39. Pretendendo-se descrever precisamente a dinâmica da ascensão capilar, a influência dos primeiros estágios do fenômeno de formação do menisco deve ser levada em conta. Além disso, a figura 6.39(b) apresenta um maior desvio entre a altura de equilíbrio teórica e a simulada. Isso ocorre porque o peso do menisco e a diferença de densidade não foram consideradas na análise dinâmica, o que levou a discrepâncias consideráveis naquelas condições.

6.3.2.4 Relação entre ângulo de contato e número capilar

Claramente, observa-se que a dependência do ângulo de contato dinâmico com a velocidade da linha de contato influencia, pelo menos em todos os casos simulados, a dinâmica da ascensão capilar e não pode ser desconsiderada. A partir das figuras 6.37(a) e 6.38(a) e 6.38(b), onde a influência da formação do menisco é pequena, observa-se que a relação (6.17) descreve adequadamente a dependência entre θ_d e Ca , ou seja, as constantes A e B, resumidos na tabela (6.5), parecem ser representativos da hidrodinâmica macroscópica resultante do efeito coletivo das interações interpartículas em torno da linha de contato.

O expoente B tem sido vinculado ao estudo do comportamento crítico de sistemas físicos que envolvem o movimento da linha de contato sobre superfícies que apresentam irregularidades físicas e químicas (uma ampla revisão é dada por Schaffer e Wong [122]). Este comportamento crítico refere-se ao modo como a dinâmica da linha de contato pode ser afetada pela presença ou não de tais heterogeneidades, a qual é descrita por um expoente crítico $\beta = 1/B$, chamado de expoente de fixação (“pinning exponent”). É bem estabelecido que a rugosidade aumenta a dependência do ângulo de contato com a velocidade da interface e que produz movimentos intermitentes (“stick-slip motion”)

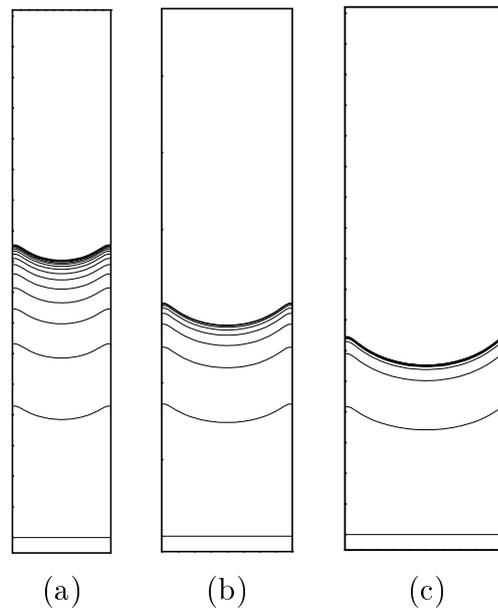


Figura 6.35: Evolução temporal (a cada 5000 passos de tempo) do menisco para diferentes separações entre placas paralelas. Em (a) $R = 15.5$, (b) $R = 20.5$ e (c) $R = 25.5$ espaços de rede.

$2R^{(a)}$	$g^{(a)} \times 10^{-5}$	$\omega^{(a)}$	A	B	$\mathcal{R}^{(b)}$	$Ca^{(c)}$
31	-2	0.265	3.4	1.00	0.9961	$5.6 \times 10^{-4} - 3.4 \times 10^{-2}$
31	-2	0.285	3.8	1.00	0.9992	$6.5 \times 10^{-4} - 4.7 \times 10^{-2}$
31	-2	0.305	4.3	1.00	0.9990	$2.2 \times 10^{-4} - 5.8 \times 10^{-2}$
41	-2	0.285	4.4	1.00	0.9994	$1.2 \times 10^{-3} - 4.4 \times 10^{-2}$
41	-4	0.305	5.2	0.98	0.9987	$2.2 \times 10^{-4} - 5.1 \times 10^{-2}$
41	-6	0.305	5.6	1.00	0.9974	$7.4 \times 10^{-4} - 4.7 \times 10^{-2}$
51	-2	0.285	5.1	0.99	0.9991	$5.6 \times 10^{-4} - 4.1 \times 10^{-2}$

^a Unidades de rede

^b Coeficiente de correlação

^c Limite superior correspondente ao Ca máximo

Tabela 6.5: Parâmetros utilizados na comparação entre resultados teóricos e simulados.

em regimes de baixo número capilar em sistemas com ângulos de contato estático não-nulos [122]. Vários resultados teóricos têm apontando que $\beta = 1$ para superfícies lisas e homogêneas [123, 124, 125] ou quando os efeitos de fixação são fracos [126]. A revisão dos resultados experimentais dada por Schaffer e Wong [122] aponta uma tendência do expoente crítico estar no intervalo $1 \leq \beta \leq 5$. Os resultados de Schaffer e Wong [122] mostraram que em experimentos livres de efeitos de fixação (ao menos dentro da resolução do experimento) que $\beta \approx 1$.

A breve discussão acima evidencia que ainda existe controvérsia sobre o valor do expoente β . Aparte desta controvérsia, os resultados obtidos neste trabalho estão em acordo com vários resultados disponíveis na literatura e parecem apontar que para superfícies lisas e homogêneas, de fato, ideais, o expoente crítico é *unitário*.

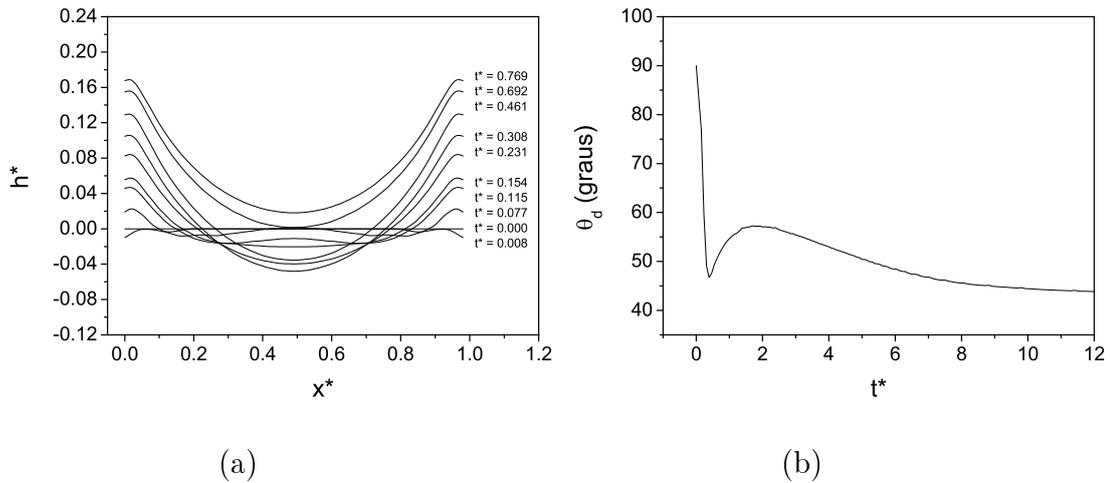


Figura 6.36: Formação do menisco para $R = 25.5$ espaços de rede e evolução temporal de θ_d . Neste caso $\theta_e \simeq 44^\circ$. Note que as escalas para h^* e $x^* = x^{LB}/2R$ são diferentes, onde x^{LB} é a distância medida em espaços de rede.

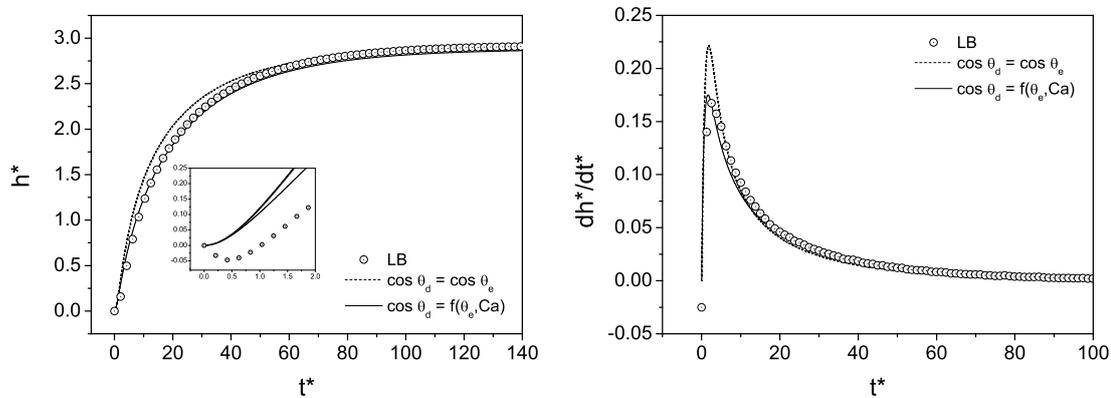
Uma questão é novamente levantada com respeito ao que realmente é medido experimentalmente. Diante da impossibilidade de se obter experimentalmente superfícies perfeitamente homogêneas e livres de contaminantes químicos, mede-se somente o ângulo de contato aparente, ângulo que está comprometido por imperfeições inerentes a um experimento específico, o que compromete uma futura repetição das mesmas condições experimentais. Esta dificuldade não ocorre em modelos teóricos e de simulação computacional. Além da repetibilidade dos experimentos numéricos ser garantida, pode-se estudar os fenômenos descritos acima de um ponto de vista ideal, ou seja, quando se mede o ângulo de contato nas simulações, tem-se uma quantidade *ideal*, cuja correspondente experimental é muito difícil de ser medida [5].

6.3.2.5 Linhas de corrente do escoamento

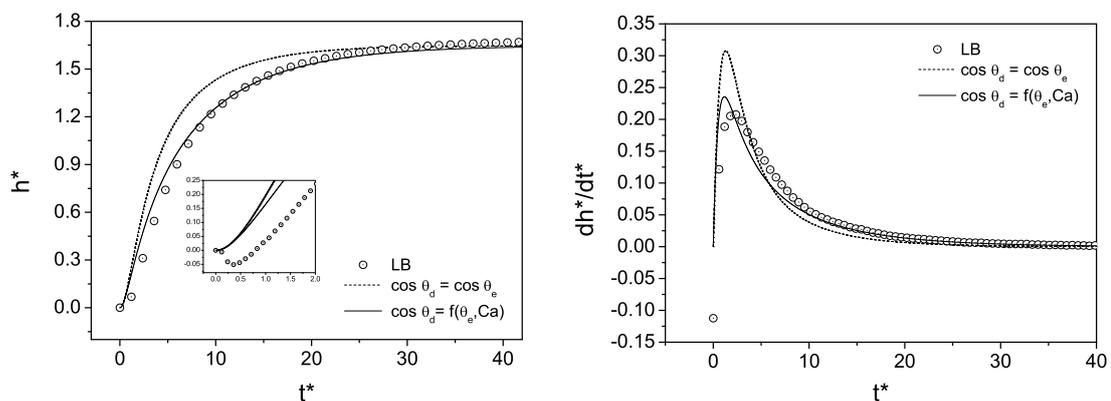
Por fim, analisa-se o perfil de velocidades ao longo das placas paralelas por meio das linhas de corrente do escoamento, ilustradas na figura 6.40. Como citado por vários autores [13, 5, 18, 15, 44], próximo à região do menisco, o perfil de velocidades não é parabólico – no qual as velocidades decrescem parabólicamente do centro até as paredes e somente a componente y da velocidade é não-nula, de modo que as linhas de corrente são paralelas – e exibe um comportamento complexo. A figura 6.40(a) mostra claramente que esta afirmação é verdadeira, o que pode levar a discordâncias entre teoria e simulação, uma vez que a hipótese de perfil parabólico (em regime permanente) é assumida na derivação de todos os modelos para ascensão capilar mostrados na seção 2.2. Outro fato curioso observado nas simulações é mostrado na figura 6.40(b). Notam-se regiões de recirculação na entrada de fluido, as quais também divergem do perfil parabólico. Esse fato foi reconhecido por Levine et al. [13]. Algumas tentativas já foram conduzidas para considerar efeitos de

entrada e de reservatório na dinâmica de ascensão capilar [12, 13], principalmente devido à contração do fluido que leva a efeitos dissipativos, mas mesmo assim, sempre é assumido que o perfil de velocidades é parabólico em todo o capilar.

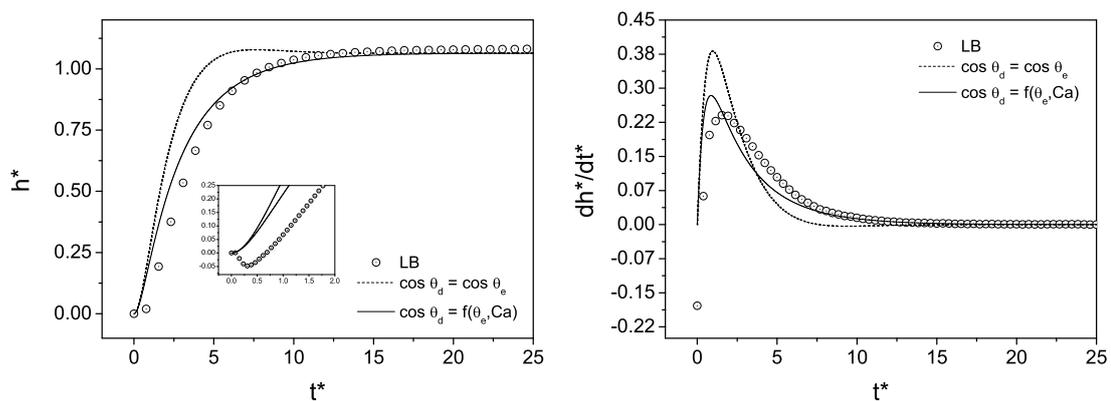
Infelizmente, a presença de correntes espúrias nas regiões interfaciais geradas pelo modelo de interface líquido-vapor utilizado, compromete a veracidade da correspondência entre as linhas de corrente próximas ao menisco observadas na simulação e aquelas observadas experimentalmente. Desse modo, as linhas de correntes mostradas na figura 6.40(a) devem ser consideradas apenas aproximadas e sua validade é questionável.



(a)

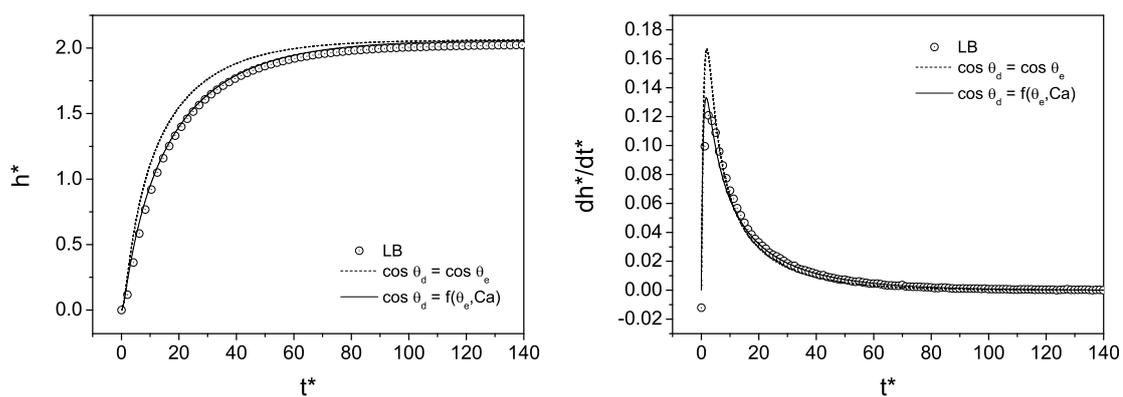


(b)

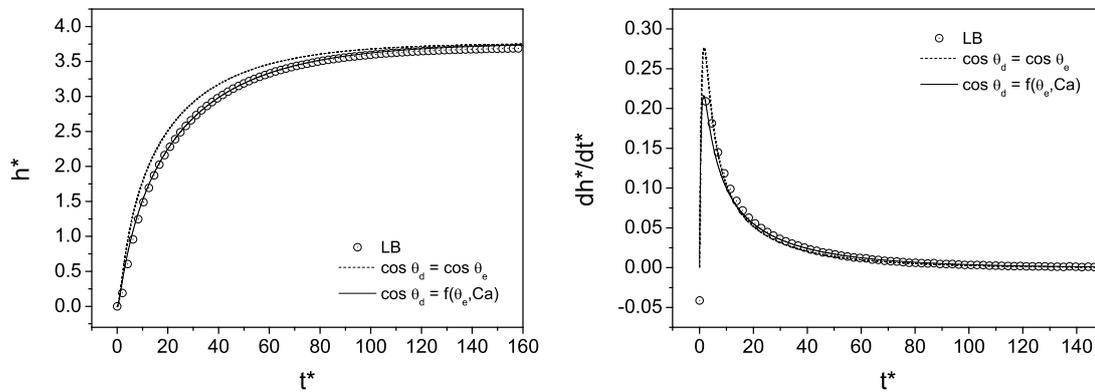


(c)

Figura 6.37: Comparação entre resultados simulados e teóricos para a ascensão capilar entre placas paralelas. Nos três casos $\theta_e \simeq 44^\circ$ ($\omega = 0.285$) e $g = -2 \times 10^{-5}$. Em (a) $R = 15.5$, (b) $R = 20.5$ e (c) $R = 25.5$ espaços de rede.

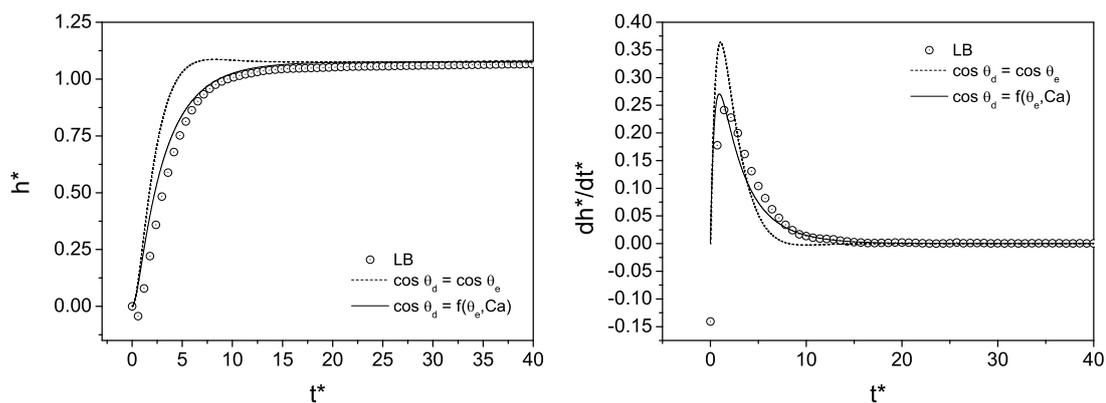


(a)

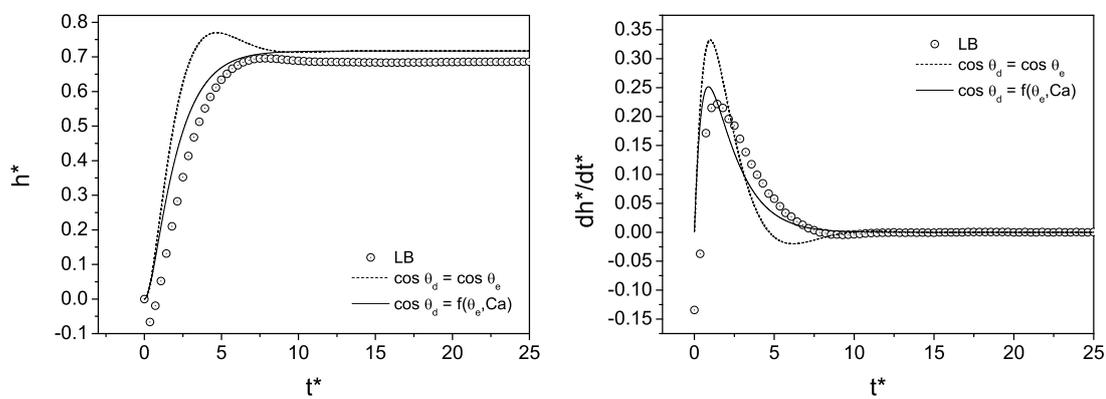


(b)

Figura 6.38: Comparação entre resultados simulados e teóricos para a ascensão capilar entre placas paralelas. Nos dois casos $R = 15.5$ espaços de rede e $g = -2 \times 10^{-5}$. Em (a) $\theta_e \simeq 59^\circ$ ($\omega = 0.265$) e (b) $\theta_e \simeq 20^\circ$ ($\omega = 0.305$).



(a)



(b)

Figura 6.39: Comparação entre resultados simulados e teóricos para a ascensão capilar entre placas paralelas. Nos dois casos $R = 20.5$ espaços de rede e $\theta_e \simeq 20^\circ$ ($\omega = 0.305$). Em (a) $g = -4 \times 10^{-5}$ e (b) $g = -6 \times 10^{-5}$.

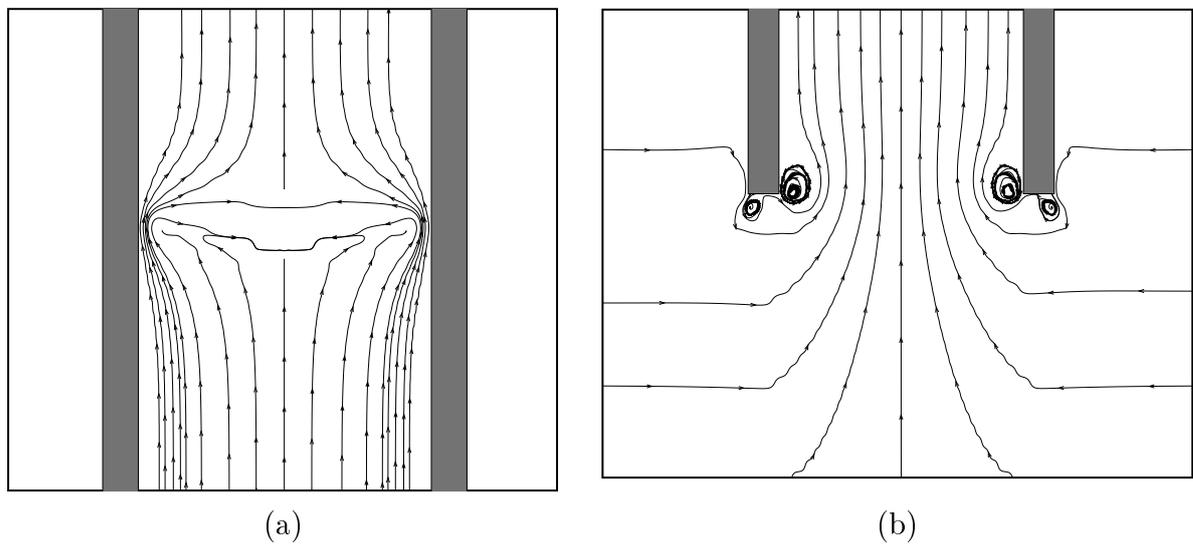


Figura 6.40: Ilustração das linhas de corrente do escoamento na vizinhança do menisco (a) e na região imersa das placas paralelas (b) para $t^* = 7.14$. O escoamento se dá de baixo para cima. Neste caso, $R = 20.5$ espaços de rede e $\omega = 0.285$.

Capítulo 7

Conclusões

Neste trabalho de tese, um método *Lattice-Boltzmann* baseado em mediadores de campo para a modelagem da interação fluido-sólido é desenvolvido e proposto como uma ferramenta auxiliar no estudo de fenômenos que envolvem a molhabilidade de superfícies sólidas e a capilaridade em meios porosos. Uma ampla variedade de simulações foi realizada com o modelo, cujo principal objetivo foi verificar a consistência física dos resultados simulados e determinar as condições limites nas quais o modelo não reproduz o comportamento macroscópico teórico esperado. O modelo foi analisado sob condições estáticas e dinâmicas e mostra-se consistente quando destinado à descrição de fenômenos estáticos e dinâmicos associados à interação fluido-sólido, no mínimo, em situações bidimensionais. Os resultados obtidos confirmam o conceito de molhabilidade como uma propriedade resultante da competição entre forças adesivas e coesivas, uma vez que o aumento das forças adesivas levou a um decréscimo do ângulo de contato, fato demonstrado também por métodos de simulação baseados em dinâmica molecular.

A característica de interação de longa distância, originada pela presença de mediadores de campo, revela-se de fundamental importância, especialmente quando a escala de observação é diminuída, o que foi demonstrado por experimentos numéricos de espalhamento de gotas sobre superfícies planas e homogêneas. Foi possível determinar a escala característica de transição entre o comportamento microscópico e o macroscópico, para o qual resultados teóricos e experimentais estão disponíveis na literatura. Além disso, a dependência aparente da condição inicial no espalhamento de gotas, relatado em outras simulações *Lattice-Boltzmann* na literatura, foi elucidada pela análise nas condições corretas em que os resultados experimentais são obtidos. Dada a escala diminuta considerada, a presença de um filme precursor deslocando-se mais rapidamente que o restante da gota foi observada em condições de molhabilidade total. Embora o desprendimento do filme precursor tenha sido também observado em condições de molhabilidade parcial, o movimento deste cessou antes da placa sólida ser completamente molhada pelo filme.

A localidade do ângulo de contato ficou evidenciada através de simulações de espalhamento de gotas sobre superfícies irregulares, exibindo uma forte dependência das condições

iniciais, levando ao questionamento sobre as condições de obtenção de um dado ângulo de contato, ou seja, de sua história, o que não ocorre no caso de superfícies planas e homogêneas. A característica local do ângulo de contato foi também notada em simulações de ascensão capilar em condições estáticas, cujo o balanço entre as forças capilares e gravitacionais determina a altura de equilíbrio do menisco, e conseqüentemente, o ângulo de contato estático compatível com uma dada força capilar e correspondente àquele ângulo de contato medido através do método da gota em repouso em condições de gravidade nula. Este ângulo de contato estático parece não ser influenciado pela força da gravidade, o que está em concordância com outros resultados disponíveis na literatura.

Ainda nos experimentos numéricos de ascensão capilar estática, algumas discrepâncias entre os resultados simulados e teóricos foram notadas quando o espaçamento entre as placas torna-se suficientemente pequeno, quando a altura de equilíbrio é comparável à espessura da interface e quando o filme precursor se desprende do restante do líquido. Esses desvios parecem estar relacionados ao fato de a escala utilizada ser diferente daquela prevista pelas soluções teóricas.

Os resultados obtidos para a dinâmica de ascensão capilar conferem ao modelo de Bosanquet uma boa base teórica para a análise dos resultados, uma vez que considera vários ingredientes essenciais para a descrição desse fenômeno. Verifica-se que os resultados simulados exibem boa concordância com os resultados teóricos, principalmente quando a dependência entre o ângulo de contato dinâmico e o número capilar é levada em conta, o que de acordo com as simulações, influenciou todos os casos considerados. O tamanho de reservatório sobre a dinâmica de ascensão mostra-se importante e não deve ser desprezado, ilustrando que é necessária a busca das mesmas condições de simulação que foram assumidas para a derivação da solução teórica. Em alguns casos, nota-se que teoria e simulação não coincidem nos primeiros estágios da ascensão. Isto ocorre porque o modelo teórico não prevê a formação inicial do menisco, seguido do contato inicial entre a interface líquido-vapor e o sólido. Embora seja um processo rápido, a sua importância aumenta a medida que as placas paralelas são afastadas.

A dependência entre o ângulo de contato dinâmico, medido durante a ascensão do menisco, e o número capilar parece indicar que sobre superfícies lisas e homogêneas, onde os efeitos de fixação da linha de contato são fracos, o ângulo de contato dinâmico depende linearmente do número capilar, em concordância com resultados teóricos e experimentais encontrados na literatura.

A respeito do perfil de velocidades internamente às placas paralelas, nota-se que a hipótese de perfil parabólico (em regime permanente), assumida na derivação de todos os modelos para ascensão capilar discutidos, não é verdadeira em todas as regiões internas às placas paralelas, principalmente naquelas regiões próximas do menisco e da entrada. Este fato pode levar a discordâncias entre teoria e simulação. Infelizmente, a presença de correntes espúrias nas regiões interfaciais geradas pelo modelo de interface líquido-vapor

utilizado, compromete a validade da correspondência entre as linhas de corrente próximas ao menisco observadas na simulação e aquelas observadas experimentalmente.

Os resultados obtidos nesta tese de doutorado mostram a importância da ferramenta computacional no melhor entendimento de fenômenos físicos complexos que envolvem a interação fluido-sólido. Pode-se controlar facilmente os parâmetros de interesse e estudar tais fenômenos de um ponto de vista muito próximo do ideal, em condições bem controladas, o que geralmente é bastante difícil de se conseguir experimentalmente, principalmente no que se refere à escala de observação de interesse.

Capítulo 8

Sugestões para trabalhos futuros

Os resultados obtidos neste trabalho de tese consideram apenas a modelagem da interação fluido-sólido em sistemas bidimensionais. Embora existam vários resultados teóricos e experimentais encontrados na literatura nestas condições, a grande maioria dos dados disponíveis refere-se a situações tridimensionais. Assim, seria de grande valia a utilização do modelo desenvolvido em tais circunstâncias. Com isto, os resultados previstos pelo modelo poderiam ser diretamente confrontados com os experimentos de Siegert et al. [127] e Biance et al. [56] relacionados aos primeiros estágios que sucedem ao contato líquido-sólido, nos casos da formação de menisco num tubo capilar e do espalhamento de uma gota sobre um substrato sólido, respectivamente.

Outra sugestão de trabalho futuro é a consideração de superfícies sólidas heterogêneas, especialmente do ponto de vista químico. Raramente, os processos físicos que envolvem o espalhamento de gotas e a invasão capilar em meios porosos ocorre em condições ideais, nas quais a presença de contaminantes químicos pode ser descartada. É comum que as propriedades materiais de um meio poroso, como uma rocha de reservatório de petróleo, variem sensivelmente de uma região para outra. Desse modo, pretendendo-se estudar um processo de deslocamento imiscível, por exemplo, de petróleo por água, a consideração da variabilidade espacial das propriedades materiais é de fundamental importância.

Como notado anteriormente, a análise dos resultados obtidos baseada nos campos de velocidade do fluido é prejudicada pela presença de correntes espúrias em regiões interfaciais. Visto que estas correntes não-físicas originam-se do método empregado na modelagem da interface líquido-vapor, é de extrema importância que sejam buscados melhoramentos para o método em questão. Além disso, um problema encontrado em todos os modelos *Lattice-Boltzmann* para a interface líquido-vapor é a falta de conservação da energia do sistema. Isto impossibilita a correspondência direta entre a simulação computacional e o sistema real. Atualmente, a solução dos problemas citados acima representa um grande desafio para a comunidade científica. Portanto, qualquer melhoria substancial destes métodos representará um grande salto em termos de compreensão física e modelagem computacional de diversos fenômenos físicos encontrados na natureza.

Referências Bibliográficas

- [1] J. H. Lyklema. *Fundamentals of Interface and Colloid Science: Liquid-Fluid Interfaces*, volume III. Elsevier Science & Technology Books, 2000.
- [2] R. E. Johnson and R. H. Dettre. *Wettability - Wetting of low-energy surfaces*, chapter 1, pages 1–73. Marcel Dekker, 1993.
- [3] T. Young. An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95:65–87, 1805.
- [4] A. Dupré. *Théorie Mécanique de la Chaleur*. Gauthier-Villars, Paris, 1869.
- [5] E. B. V. Dussan. On the spreading of liquids on solid surfaces: static and dynamic contact lines. *Annual Review of Fluid Mechanics*, (11):371–400, 1979.
- [6] T. D. Blake and J. De Coninck. The influence of solid-liquid interactions on dynamic wetting. *Advances in Colloid and Interface Science*, 96, 2002.
- [7] Y. Liu and R. M. German. Contact angle and solid-liquid-vapor equilibrium. *Acta Materialia*, 44:1657, 1996.
- [8] J. Coninck, M. J. Ruijter, and M. Voue. Dynamics of wetting. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 6:49–53, 2001.
- [9] R. Lucas. *Kolloid Z.*, 23:15, 1918.
- [10] E. W. Washburn. *Physical Review*, 17:273, 1921.
- [11] C. H. Bosanquet. *Philosophical Magazine and Annals of Philosophy*, Serie 6, 45(45):525, 1923.
- [12] J. Szekely, A. W. Neumann, and Y. K. Chuang. The rate of capillary penetration and the applicability of the washburn equation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 32(2), 1971.
- [13] S. Levine, P. Reed, E. J. Watson, and G. Neale. A theory of the rate of rise of a liquid in a capillary. In M. Kerker, editor, *Colloid and Interface Science*, volume III, pages 403–419. Academic, New York, 1976.

- [14] M. Dreyer, A. Delgado, and H. J. Rath. Capillary rise of liquid between parallel plates under microgravity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 163:158, 1994.
- [15] K. G. Kornev and A. V. Neimark. Spontaneous penetration of liquids into capillaries and porous membranes revisited. *Journal of Colloid and Interface Science*, 235:101–113, 2000.
- [16] M. Stange, M. E. Dreyer, and H. J. Rath. Capillary driven flow in circular cylindrical tubes. *Physics of Fluids*, 15(9):2587–2601, 2003.
- [17] I. Chatzis and F. A. L. Dullien. Dynamic immiscible displacement mechanisms in pore doublets: Theory versus experiment. *Journal of Colloid and Interface Science*, 91(1):199–222, 1983.
- [18] K. S. Sorbie, Y. Z. Wu, and S. R. McDougall. The extended washburn equation and its application to the oil/water pore doublet problem. *Journal of Colloid and Interface Science*, 174:289–301, 1995.
- [19] J. H. Sikkenk, J. O. Indekeu, and J. M. J. van Leeuwen. Molecular-dynamics simulation of wetting and drying at solid-fluid interfaces. *Physical Review Letters*, 59:98–101, 1987.
- [20] J. Koplik, J. R. Banavar, and J. F. Willemsen. Molecular dynamics of poiseuille flow and moving contact lines. *Physical Review Letters*, 60(13):1282–1285, 1988.
- [21] P. A. Thompson and M. O. Robbins. Simulation of contact line motion: slip and the dynamic contact angle. *Physical Review Letters*, 63(7):766–769, 1989.
- [22] M. J. P. Nijmeijer, C. Bruin, and A. F. Bakker. Wetting and drying of an inert wall by a fluid in a molecular-dynamics simulation. *Physical Review A*, 42:6052–6059, 1990.
- [23] S. Maruyama, T. Kimura, and M. Lu. Molecular scale aspects of liquid droplet on a solid surface. *Thermal Science and Engineering*, 10(6):23–29, 2002.
- [24] Y. H. Qian, D. d’Humières, and P. Lallemand. Lattice BGK models for Navier-Stokes equations. *Europhysics Letters*, 17(6):479–484, 1992.
- [25] H. Chen, S. Chen, and W. H. Matthaeus. Recovery of the Navier-Stokes equations using a -gas Boltzmann method. *Physical Review A*, 45(8):R5339–5342, 1992.
- [26] S. Succi. *The Lattice Boltzmann Equation for Fluid Dynamics and Beyond*. Oxford University Press, Oxford, 288 pp., 2001.

- [27] D. Wolf-Gladrow. *Lattice gas cellular automata and Boltzmann models: An introduction*. Springer-Verlag, Berlin, 308 pp., 2000.
- [28] U. Frisch, B. Hasslacher, and Y. Pomeau. Lattice-gas automata for the navier-stokes equations. *Physical Review Letters*, 56(14):1505–1508, 1986.
- [29] S. Wolfram. Cellular automaton fluids 1: Basic theory. *Journal of Statistical Physics*, 45(3/4):471–526, 1986.
- [30] X. He and L. S. Luo. Theory of Boltzmann method: From the Boltzmann equation to the Boltzmann equation. *Physical Review E*, 56(6):6811–6817, 1997.
- [31] T. Abe. Derivation of the Lattice Boltzmann method by means of the discrete ordinate method for the Boltzmann equation. *Journal of Computational Physics*, 131:241–46, 1997.
- [32] P. C. Philippi, L. A. Hegele Jr, L. O. E. dos Santos, and R. Surmas. From the continuous to the Boltzmann equation: The discretization problem and thermal models. *Physical Review E*, 73:056702, 2006.
- [33] F. G. Wolf, L. O. E. dos Santos, and P. C. Philippi. Formação e dinâmica da interface líquido-vapor simulada pelo método Lattice-Boltzmann. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 28(2):167–175, 2006.
- [34] X. Shan and H. Chen. Lattice Boltzmann model for simulating flows with multiple phases and components. *Physical Review E*, 47(3):1815–1819, 1993.
- [35] X. Shan and H. Chen. Simulation of nonideal gases and liquid-gas phase transitions by the Boltzmann equation. *Physical Review E*, 49(4):2941, 1994.
- [36] M. R. Swift, W. R. Osborn, and J M Yeomans. Lattice Boltzmann simulation of nonideal fluids. *Physical Review Letters*, 75(5):830–833, 1995.
- [37] M. R. Swift, E. Orlandini, W. R. Osborn, and J. M. Yeomans. Lattice Boltzmann simulations of liquid-gas and binary fluid systems. *Physical Review E*, 54(5):5041–5052, 1996.
- [38] J. Zhang, B. Li, and D. Y. Kwok. *Physical Review E*, 69:032602, 2004.
- [39] D. H. Rothman and J. M. Keller. Immiscible cellular-automaton fluids. *Journal of Statistical Physics*, 52:1119–1127, 1988.
- [40] E. Orlandini, M. R. Swift, and J. M. Yeomans. A Lattice Boltzmann model of binary-fluid mixtures. *Europhysics Letters*, 32:463–468, 1995.

- [41] X. Shan and G. Doolen. Multicomponent -Boltzmann model with interparticle interaction. *Journal of Statistical Physics*, 81(1/2):379–393, 1995.
- [42] L. O. E. Santos, P. C. Facin, and P. C. Philippi. Lattice-Boltzmann model based on field mediators for immiscible fluids. *Physical Review E*, 68:056302, 2003.
- [43] L. O. E. dos Santos and P. C. Philippi. Lattice-gas model based on field mediators for immiscible fluids. *Physical Review E*, 65:046305, 2002.
- [44] L. O. E. dos Santos, F. G. Wolf, and P. C. Philippi. Dynamics of interface displacement in capillary flow. *Journal of Statistical Physics*, 121:197–207, 2005.
- [45] F. G. Wolf, L. O. E. dos Santos, and P. C. Philippi. Micro-hydrodynamics of immiscible displacement inside two-dimensional porous media. *Microfluidics and Nanofluidics*, (submetido), 2007.
- [46] T. Rabockai. *Físico-Química de Superfícies*. Secretaria-Geral da Organização dos Estados Americanos, 1979.
- [47] A. M. Cazabat. How does a droplet spread? *Contemporary Physics*, 28(4):347–364, 1987.
- [48] P. G. de Gennes. Wetting: Statics and dynamics. *Review of Modern Physics*, 57(3):827–863, 1985.
- [49] J. Willard Gibbs. *The Collected Works of J. Willard Gibbs*, volume 1 of *Thermodynamics*. Yale Univ. Press., New Haven, 1928.
- [50] A. Marmur. Wetting on real surfaces. *Journal of Imaging Science and Technology*, 44(5):406–409, 2000.
- [51] G. Wolansky and A. Marmur. Apparent contact angles on rough surfaces: the wenzel equation revisited. *Colloids and Surfaces A*, 156:381–388, 1999.
- [52] P. de Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quéré. *Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves*. Springer-Verlag, 2003.
- [53] A. Bose. *Wettability - Wetting by solutions*, chapter 3, page 167. Marcel Dekker, 1993.
- [54] R. E. Johnson and R. H. Dettre. Contact angle hysteresis. i. study of an idealized rough surface. *Advances in Chemistry Series*, (43):112–135, 1964.
- [55] C. W. Extrand and Y. Kumagai. *Journal of Colloid and Interface Science*, 191:378, 1997.

- [56] A. Bianco, C. Clanet, and D. Quéré. First steps in the spreading of a liquid droplet. *Physical Review E*, 69:016301, 2004.
- [57] A. Marmur. Equilibrium and spreading of liquids on solids surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 19(19):75–102, 1983.
- [58] R. Williams. *Nature*, 153:266, 1977.
- [59] R. Hoffman. A study of the advancing interface. I. Interface shape in liquid-gas systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 50:228, 1975.
- [60] P. Ehrhard and S. H. Davis. Non-isothermal spreading of liquid drops on horizontal plates. *Journal of Fluid Mechanics*, 229:365–388, 1991.
- [61] L. H. Tanner. The spreading of silicone oil drops on horizontal surfaces. *Journal of Physics D*, 12:1473–1484, 1979.
- [62] W. Hardy. The spreading of fluids on glass. *Philosophical Magazine*, 38:49, 1919.
- [63] D. Beaglehole. Profiles of the precursor drops of siloxane oil on glass, fused silica, and mica. *Journal of Physical Chemistry*, 93:893–899, 1989.
- [64] H. P. Kavehpour, B. Ovrzyn, and G. Mckinley. Microscopic and macroscopic structure of the precursor layer in spreading viscous drops. *Physical Review Letters*, 91(19):196104(1–4), 2003.
- [65] S. F. Kistler. *Wettability - Hydrodynamics of Wetting*, chapter 6, pages 311–429. Marcel Dekker, 1993.
- [66] G. F. Teletzke, H. T. Davis, and L. E. Scriven. *Chemical Engineering Communications*, 55:41, 1987.
- [67] W. D. Bascom, R. L. Cottington, and C. R. Singleterry. *Contact Angle, Wettability and Adhesion*, volume 43 of *Advances in Chemistry Series*. ACS, Washington, DC, 1964.
- [68] M. Lelah and A. Marmur. Spreading kinetics of drops on glass. *Journal of Colloid and Interface Science*, 82:518, 1981.
- [69] L. R. Fisher and P. D. Lark. An experimental study of the washburn equation for liquid flow in very fine capillaries. *Journal of Colloid and Interface Science*, 69:486–492, 1979.
- [70] A. W. Adamson. *Physical Chemistry of Surfaces*. Wiley Interscience, New York, 5th edition, 1990.

- [71] J. N. Israelachvili. *Intermolecular and surface forces*. Academic Press Inc., San Diego, CA, second edition, 1992.
- [72] F. London. *Transactions of the Faraday Society*, 33:9–26, 1937.
- [73] P. C. Hiemenz. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. Marcel Dekker, 1986.
- [74] D. E. Sullivan. Surface tension and contact angle of a liquid-solid interface. *Journal of Chemical Physics*, 74:2604, 1981.
- [75] J. S. Rowlinson and B. Widom. *Molecular Theory of Capillarity*. Dover publications, 1982.
- [76] R. A. Buckingham. *Proceedings of the Royal Society of London A*, 168:264, 1938.
- [77] J. H. Lyklema. *Fundamentals of Interface and Colloid Science: Fundamentals*, volume I. Elsevier Science & Technology Books, 1991.
- [78] H. C. Hamaker. *Physica*, 4:1058–1072, 1937.
- [79] D. H. Rothman and S. Zaleski. *Lattice-Gas Cellular Automata - Simple Models of Complex Hydrodynamics*. Cambridge University Press, Cambridge, 1997.
- [80] P. L. Bhatnagar, E. P. Gross, and M. Krook. A model for collision processes in gases. i. small amplitude processes in charged and neutral one-component systems. *Physical Review*, 94(511), 1954.
- [81] S. Chapman and T. G. Cowling. *The mathematical theory of non-uniform gases*. Cambridge University Press, 3rd edition, 1970.
- [82] S. Chen and G. D. Doolen. Lattice Boltzmann methods for fluid flow. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 30:329, 1998.
- [83] N. Cao, S. Chen, S. Jin, and D. Martínez. Physical symmetry and symmetry in the Lattice Boltzmann method. *Physical Review E*, 55, 1997.
- [84] V. Sofonea and R. F. Sekerka. Viscosity of finite difference Boltzmann models. *Journal of Computational Physics*, 184:422–434, 2003.
- [85] D. Kondepudi and I. Prigogine. *Modern thermodynamics*. John Wiley & Sons, 1998.
- [86] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Fluid Mechanics*. Butterworth-Heinemann, Oxford, 2nd edition, 1987.
- [87] N. S. Martys and H. Chen. Simulation of multicomponent fluids in complex three-dimensional geometries by the Boltzmann method. *Physical Review E*, 53(1):743–750, 1996.

- [88] P. Raiskinmaki, A. Koponen, J. Merikoski, and J. Timonen. Spreading dynamics of three-dimensional droplets by the -Boltzmann method. *Journal of Computation Materials Science*, (18):7–12, 2000.
- [89] P. Raiskinmaki, A. Shakib-Manesh, A. Jasberg, A. Koponen, J. Merikoski, and J. Timonen. Lattice-Boltzmann simulation of capillary rise. *Journal of Statistical Physics*, 107:143–158, 2002.
- [90] J. Chin, E. S. Boek, and P. V. Coveney. Lattice Boltzmann simulation of the flow of binary immiscible fluids with different viscosities using the shan-chen microscopic interaction model. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A*, 360:547–558, 2002.
- [91] G. Mayer, G. Hazi, A. R. Imre, T. Kraska, and L. V. Yelash. Lattice Boltzmann simulation of vapor-liquid equilibrium on 3d finite Lattice. *International Journal of Modern Physics C*, 15(3):459–469, 2004.
- [92] G. Mayer, G. Hazi, J. Pales, A. R. Imre, B. Fischer, and T. Kraska. On the system size of Boltzmann simulations. *International Journal of Modern Physics C*, 15(8):1049–1060, 2004.
- [93] J. G. Hagedorn, N. S. Martys, and J. F. Douglas. Breakup of a fluid thread in a confined geometry: droplet-plug transition, perturbation sensitivity, and kinetic stabilization with confinement. *Physical Review E*, 69:056312, 2004.
- [94] M. C. Sukop and D. Or. Lattice Boltzmann method for modeling liquid-vapor interface configurations in porous media. *Water Resources Research*, 40, 2004.
- [95] X. He and G. D. Doolen. Thermodynamic foundations of kinetic theory and Lattice Boltzmann models for multiphase flows. *Journal of Statistical Physics*, 107:309, 2002.
- [96] J. W. Cahn and J. E. Hilliard. *Journal of Chemical Physics*, 28:258, 1958.
- [97] J. S. Rowlinson and B. Widom. *Molecular Theory of Capillarity*. Dover Publications, 2nd edition, 2002.
- [98] G. Gonnella, E. Orlandini, and J. M. Yeomans. Lattice Boltzmann simulations of lamellar and droplet phases. *Physical Review E*, 58(1):480–485, 1998.
- [99] K. Langaas and J. M. Yeomans. Lattice Boltzmann simulation of a binary fluid with different phase viscosities and its application to fingering in two dimensions. *European Physical Journal B: Condensed Matter Physics*, 15:133–141, 2000.

- [100] A.J. Briant, P. Papatzacos, and J.M. Yeomans. Lattice Boltzmann simulations of contact line motion in a liquid-gas system. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A*, 360:485–495, 2002.
- [101] A. Dupuis and J.M. Yeomans. Lattice Boltzmann modelling of droplets on chemically heterogeneous surfaces. *Future Generation Computer Systems*, (20):993–1001, 2004.
- [102] J. W. Cahn. Critical point wetting. *Journal of Chemical Physics*, 66:3667–3672, 1977.
- [103] J. Zhang and D. Y. Kwok. Lattice Boltzmann study on the contact angle and contact line dynamics of liquid-vapor interfaces. *Langmuir*, 20:8137–8141, 2004.
- [104] J. Zhang and D. Y. Kwok. On the validity of the cassie equation via a mean-field free-energy Boltzmann approach. *Journal of Colloid and Interface Science*, 282:434–438, 2005.
- [105] J. Zhang and D. Y. Kwok. Apparent slip over a solid-liquid interface with a no-slip boundary condition. *Physical Review E*, 70(056701), 2004.
- [106] G. He and N. G. Hadjiconstantinou. A molecular view of Tanner’s law: molecular dynamics simulations of droplet spreading. *Journal of Fluid Mechanics*, 497:123–132, 2003.
- [107] S. Hou, X. Shan, Q. Zou, G. D. Doolen, and W. E. Soll. Evaluation of two Lattice Boltzmann models for multiphase flows. *Journal of Computational Physics*, 138:695–713, 1997.
- [108] R. R. Nourgaliev, T. N. Dinh, and B. R. Sehgal. On Boltzmann modeling of phase transition in an isothermal non-ideal fluid. *Nuclear Engineering and Design*, 211:153–171, 2002.
- [109] A. Wagner. The origin of spurious velocities in boltzmann. *International Journal of Modern Physics B*, 9, 2002.
- [110] A. Cristea and V. Sofonea. Reduction of spurious velocity in finite difference Lattice Boltzmann models for liquid vapor systems. *International Journal of Modern Physics C*, 14(9):1251–1266, 2003.
- [111] D. d’Humières, P. Lallemand, and U. Frish. Lattice gas models for 3d hydrodynamics. *Europhysics Letters*, 2:291–297, 1986.
- [112] R. Shaw. *The Dripping Faucet as a Model Chaotic System*. Aerial Press, 1984.

- [113] S. Middleman. *Modeling Axisymmetric Flows*. Academic, San Diego, CA, 1995.
- [114] D. Iwahara, H. Shinto, M. Miyahara, and K. Higashitani. Liquid drops on homogeneous and chemically heterogeneous surfaces: A two-dimensional Lattice Boltzmann study. *Langmuir*, (19):9086–9093, 2003.
- [115] F. R. Schramm, F. G. Wolf, L. O. E. dos Santos, and P. C. Philippi. Spreading dynamics with Lattice Boltzmann method. In *18th International Congress of Mechanical Engineering*, Ouro Preto/MG, Brazil, November 6-11 2005.
- [116] E. Pérez, E. Schäffer, and U. Steiner. Spreading dynamics of polydimethylsiloxane drops: Crossover from laplace to van der waals spreading. *Journal of Colloid and Interface Science*, 234:178–193, 2001.
- [117] B. A. Pethica and Y. J. P. Pethica. In *Proceedings of the Second International Congress on Surface Activity*, volume III, page 131. Academic Press, New York, 1957.
- [118] J. Leja and G. W. Poling. In *International Mineral Processing Congress*. The Institution of Mining and Metallurgy, London, 1960.
- [119] R. E. Johnson. *Journal of Physical Chemistry*, 63:1655, 1959.
- [120] J. E. McNutt and G. M. Andes. *Journal of Physical Chemistry*, 30:1300, 1959.
- [121] Cláudio Scherer. *Métodos computacionais da Física*. Livraria da Física, 2005.
- [122] E. Schäffer and P. Wong. Contact line dynamics near the pinning threshold: A capillary rise and fall experiment. *Physical Review E*, 61(5):5257–5277, 2000.
- [123] R. L. Hoffman. A study of the advancing interface. II. Theoretical prediction of the dynamic contact angle in liquid-gas systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 94:470, 1983.
- [124] E. Raphaël and P. G. de Gennes. Dynamics of wetting with nonideal surfaces. the single defect problem. *Journal of Chemical Physics*, 90:7577, 1989.
- [125] P. Sheng and M. Zhou. *Physical Review A*, 45:5694, 1992.
- [126] J. F. Joanny and M. O. Robbins. Motion of a contact line on a heterogeneous surface. *Journal of Chemical Physics*, 92:3206, 1990.
- [127] C. E. Siegert, D. A. Petrash, and E. W. Otto. Time response of liquid-vapor interface after entering weightlessness. Technical report, NASA TN D-2458, 1964.

Lista de Publicações

A lista de publicações mostrada abaixo está diretamente relacionada ao desenvolvimento da tese de doutorado. Os textos completos são apresentados na seqüência.

1. Wolf, F. G., Santos, L. O. E., Philippi, P. C., Formação e dinâmica da interface líquido-vapor simulada pelo método *Lattice-Boltzmann*. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 28(2):167-175, 2006.
2. Wolf, F. G., Santos, L. O. E., Philippi P. C., Fluid Interfaces in Phase Transition Problems: Lattice-Boltzmann Method, *18th International Congress of Mechanical Engineering*, Ouro Preto-MG, Brazil, 2005.
3. Wolf, F. G., Santos, L. O. E., Philippi P. C., Modelagem da Molhabilidade Sobre Superfícies Sólidas pelo Método Lattice-Boltzmann Baseado em Mediadores de Campo, *30. Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*, Salvador-BA, Brasil, 2005.

Formação e dinâmica da interface líquido-vapor simulada pelo método *Lattice-Boltzmann*

(Formation and dynamics of the liquid-vapor interface simulated by the Lattice-Boltzmann method)

Fabiano G. Wolf¹, Luis O.E. dos Santos e Paulo C. Philippi

Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas, Departamento de Engenharia Mecânica,
Universidade Federal de Santa Catarina, Trindade, Florianópolis, SC, Brasil

Recebido em 24/8/2005; Aceito em 18/2/2006

O método Lattice-Boltzmann (LB) tem sido utilizado como um modelo alternativo para a simulação computacional da dinâmica de fluidos regida pelas equações de Navier-Stokes. É fundamentado na equação de transporte de Boltzmann, que serve como base da teoria cinética. Devido ao seu grande potencial para a análise de problemas com geometrias complexas, tem sido amplamente aplicado para a descrição de escoamentos de fluidos com um ou mais componentes em meios porosos, principalmente para o estudo de fenômenos interfaciais. Neste trabalho, um modelo LB com potencial de interação entre partículas foi utilizado para a modelagem da interface líquido-vapor. Este método possibilita a simulação de equilíbrio de fases através de uma equação de estado que possui o comportamento semelhante à equação de van der Waals. O método também permite a inclusão de termos de interação entre partículas distintas, de modo que as interfaces líquido-sólido e vapor-sólido podem ser facilmente simuladas. Alguns resultados de simulação são apresentados para problemas que envolvem a transição de fase líquido-vapor, a coexistência de uma gota líquida com seu vapor e a molhabilidade de superfícies sólidas. Adicionalmente, o método é aplicado para o problema dinâmico de uma torneira gotejante. Os resultados obtidos mostram que o método pode ser utilizado para simulação de uma ampla variedade de sistemas complexos com relação às interfaces fluido-fluido e fluido-sólido.

Palavras-chave: interface líquido-vapor, Lattice-Boltzmann, transição de fase, molhabilidade, torneira gotejante.

The Lattice-Boltzmann (LB) method has been used as an alternative model for the computational simulation of fluid dynamics governed by Navier-Stokes equations. It is based on the Boltzmann transport equation, which works as the foundation of kinetic theory. Considering its suitability for complex geometry problems, it has been widely applied for the description of fluid flow with one or more components inside porous media, especially for interfacial phenomena studies. In this work, a LB model with an interaction potential among particles was used for modelling of the liquid-vapor interface. This method makes possible the simulation of phase equilibrium based on an equation of state similar to the van der Waals equation. The method allows the inclusion of interaction terms among different particles, so that liquid-solid and vapor-solid interfaces can be simulated. Some simulation results are presented to the problems involving the liquid-vapor phase transition, coexistence of a liquid droplet with its vapor and wettability on solid surfaces. Additionally, the method is applied to the dynamical problem of a dripping faucet. The obtained results show that the method can be used to simulate a large diversity of physical phenomena with respect to fluid-fluid and fluid-solid interfaces.

Keywords: liquid-vapor interface, Lattice-Boltzmann, phase transition, wettability, dripping faucet.

1. Introdução

Atualmente, o estudo de fenômenos interfaciais é assunto de grande interesse científico e econômico. Isso se deve ao constante desenvolvimento de métodos de simulação computacional e da capacidade crescente do poder de processamento. Desse modo, torna-se viável a possibilidade de simular diretamente a dinâmica molecular, regidas pelas leis do movimento de Newton [1, 2, 3, 4, 5], e obter a dinâmica de interfaces, como

por exemplo, líquido-vapor e vapor-sólido, vista como o resultado estatístico do comportamento coletivo molecular. Porém, este procedimento ainda é restrito a escalas de espaço e tempo diminutas, distantes daquelas encontradas em aplicações práticas. Da mesma forma, a utilização de métodos computacionais convencionais baseados em equações puramente macroscópicas também oferece desvantagens, pois são insensíveis à dinâmica microscópica envolvida, de modo que quantida-

¹E-mail: fgwolf@lmpt.ufsc.br.

des físicas, como o ângulo de contato – ângulo formado entre a superfície do líquido e a superfície do sólido –, que poderiam ser modificadas por efeitos dinâmicos e/ou por outras características decorrentes da interação do fluido com o sólido, são mantidas constantes durante todo o experimento numérico.

Na tentativa de levar em consideração os aspectos essenciais da física pertinente em sistemas que envolvem diferentes tipos de interfaces de interação e evitar a grande quantidade de informação presente em métodos baseados na dinâmica molecular, modelos mesoscópicos de sistemas de partículas têm sido desenvolvidos.

O método *Lattice-Boltzmann* [6, 7, 8, 9] é baseado na discretização da equação mesoscópica de Boltzmann, que serve como base da teoria cinética dos gases, com a aproximação BGK [10] para o operador de colisão. Neste método, as distribuições de partículas são restritas a uma rede discreta, na qual cada sítio possui um número finito de velocidades discretas apontando para os sítios vizinhos, de modo que, além do espaço físico, o espaço de velocidades é discretizado. Apesar destas simplificações, este modelo discreto recupera adequadamente as equações de Navier-Stokes para dinâmica de fluidos em regime incompressível. Este fato evidencia que o comportamento macroscópico de fluidos independe da dinâmica microscópica complexa envolvida em tais sistemas [11].

Neste trabalho, o modelo mono-componente proposto por Shan e Chen [12, 13] é utilizado para a modelagem da interface líquido-vapor. Este modelo inclui um potencial de interação entre partículas, o que possibilita a simulação da coexistência de fases em equilíbrio, através de uma equação de estado que possui o comportamento semelhante à equação de van der Waals. Para um melhor acompanhamento da evolução dinâmica do sistema nas simulações, foram considerados apenas situações físicas bi-dimensionais para problemas que envolvem a transição de fase líquido-vapor, a coexistência de uma gota líquida com seu vapor e a molhabilidade de superfícies sólidas. Adicionalmente, o método é aplicado para o problema dinâmico de uma torneira gotejante, no qual a influência das condições iniciais e de contorno pôde ser observada.

2. Método *Lattice-Boltzmann*

O método *Lattice-Boltzmann* (LB) [6, 7, 8, 9] é um método mesoscópico para a descrição de um sistema mecânico de partículas. Embora, historicamente, tenha sido originado de autômatos celulares, como o *Lattice-Gas Automata* [14, 11], recentemente foi mostrado [15] que o método LB pode ser considerado como uma forma discreta especial da equação de Boltzmann para gases diluídos. Como a equação de Boltzmann, os modelos LB são formulados na escala mesoscópica, na qual a descrição do sistema não é feita diretamente a partir das partículas individuais – como é comum em méto-

dos baseados em dinâmica molecular [1, 2, 3, 4, 5] – mas através da função distribuição de partículas, $f_i(\mathbf{x}, t)$, que representa o valor esperado do número de partículas com velocidade \mathbf{c}_i no sítio \mathbf{x} e no tempo t , onde $i = 0 \dots b$. Nos modelos LB, as partículas são restritas a uma rede discreta, de forma que cada grupo de partículas pode se deslocar somente num número finito b de direções e com um número limitado de velocidades (ver Fig. 1). Assim, tanto o espaço físico quanto o espaço de velocidades são discretizados. As propriedades macroscópicas locais como massa total (a massa m de cada partícula é assumida unitária), $\rho(\mathbf{x})$, e quantidade de movimento, $\rho(\mathbf{x})\mathbf{u}(\mathbf{x})$, podem ser obtidas da função distribuição da seguinte forma:

$$\rho(\mathbf{x}) = \sum_i f_i \quad (1)$$

$$\rho(\mathbf{x})\mathbf{u}(\mathbf{x}) = \sum_i f_i \mathbf{c}_i. \quad (2)$$

Devido ao efeito das colisões, a função distribuição de partículas $f_i(\mathbf{x}, t)$ é modificada em cada sítio da rede durante o intervalo de tempo Δt . A equação de evolução de que descreve esta mudança é dada por:

$$f_i(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \Delta t, t + \Delta t) - f_i(\mathbf{x}, t) = \Omega_i, \quad (3)$$

onde Ω_i é o operador de colisão. Este deve ser escolhido de tal modo a conservar a massa e a quantidade de movimento (além da energia total em problemas não-isotérmicos), então:

$$\sum_i \Omega_i = 0,$$

$$\sum_i \Omega_i \mathbf{c}_i = 0.$$

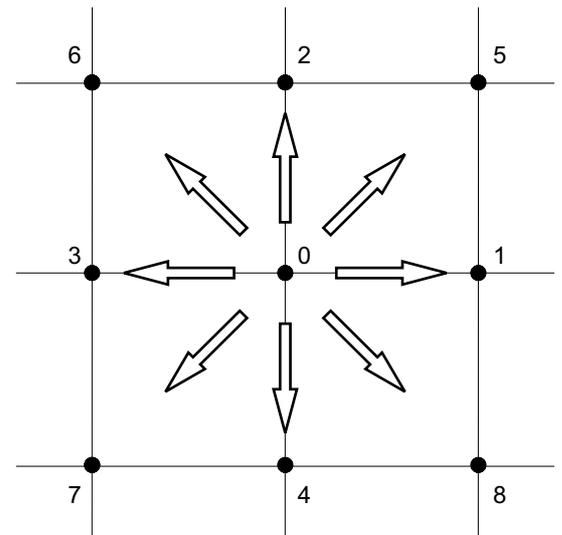


Figura 1 - Rede D2Q9 (duas dimensões e nove velocidades). Note que as partículas podem possuir nove velocidades, com as seguintes magnitudes: $|\mathbf{c}_0| = 0$, $|\mathbf{c}_{1,2,3,4}| = 1$ e $|\mathbf{c}_{5,6,7,8}| = \sqrt{2}$.

A forma mais simples de considerar o efeito das colisões entre partículas é utilizar o operador introduzido por Bhatnagar, Gross e Krook (BGK) [10]. Este descreve a colisão como um processo de relaxação para o estado de equilíbrio local e é dado por:

$$\Omega_i = -\frac{\Delta t}{\tau}(f_i - f_i^{(eq)}), \quad (4)$$

onde τ é o tempo de relaxação e $f_i^{(eq)}$ é a distribuição de equilíbrio local de partículas. Logo, a equação mesoscópica governante para o método LB será:

$$f_i(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \Delta t, t + \Delta t) - f_i(\mathbf{x}, t) = -\frac{\Delta t}{\tau}(f_i - f_i^{(eq)}). \quad (5)$$

Após a colisão entre partículas, a equação de evolução (5) exige que a informação local em \mathbf{x} e em t , $f_i(\mathbf{x}, t)$, seja transmitida para o sítio vizinho $\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \Delta t$ no tempo $t + \Delta t$, o que é feito pela etapa de propagação.

O comportamento macroscópico da Eq. (5) pode ser determinado através da escolha adequada da distribuição de equilíbrio, $f_i^{(eq)} = f_i^{(eq)}(\rho, \mathbf{u})$. No presente caso, busca-se resgatar a dinâmica macroscópica de fluidos regida pelas equações de Navier-Stokes. Para esse fim, a distribuição de equilíbrio é escolhida como [6],

$$f_i^{(eq)}(\mathbf{x}) = \rho(\mathbf{x}) \left[\frac{1 - d_0}{b} + \frac{D}{c^2 b} \mathbf{c}_i \cdot \mathbf{u} + \frac{D(D+2)}{2c^4 b} \mathbf{c}_i \mathbf{c}_i : \mathbf{u}\mathbf{u} - \frac{D}{2bc^2} \mathbf{u}^2 \right], \quad (6)$$

$$f_0^{(eq)}(\mathbf{x}) = \rho(\mathbf{x}) \left[d_0 - \frac{\mathbf{u}^2}{c^2} \right], \quad (7)$$

onde d_0 é a fração de partículas em repouso, $c = |\mathbf{c}_i|$ e D é a dimensão espacial.

Através do método multi-escala de Chapman-Enskog [16] pode ser mostrado que o sistema descrito acima recupera as seguintes equações governantes em regime incompressível:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad (8)$$

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} = -\frac{\nabla P}{\rho} + \nu \nabla^2 \mathbf{u}, \quad (9)$$

onde $P = \frac{c^2(1-d_0)}{D} \rho$ e $\nu = \frac{c^2}{D+2}(\tau - 1/2)$ são a pressão termodinâmica e a viscosidade cinemática, respectivamente. As equações acima representam a equação da continuidade e a equação de Navier-Stokes, para a conservação da massa e da quantidade de movimento.

Próximo à superfícies sólidas, a condição de contorno *bounce-back* é imposta sobre aquelas partículas que entram em contato com os sítios sólidos. Esta condição de contorno consiste em inverter a quantidade de movimento das partículas exatamente para direção contrária de contato, como pode ser visto na Fig. 2. Embora a condição *bounce-back* seja simples, esta garante a condição de *não-escorregamento*, na qual a velocidade do fluido junto à parede é nula.

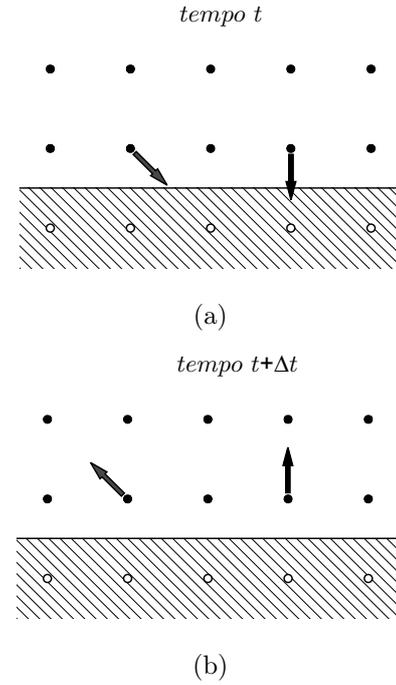


Figura 2 - Ilustração da condição de contorno *bounce-back* para as partículas que colidem com sítios sólidos.

2.1. Modelo com potencial de interação

Buscando se aproximar da realidade física no que se refere às interações microscópicas entre as moléculas (ou átomos) de um fluido, Shan e Chen [12] introduziram no método LB um potencial de interação entre as partículas constituintes do fluido. Dessa forma, além da separação entre fluidos imiscíveis (que não se misturam naturalmente, como por exemplo, água e óleo), o modelo é capaz de reproduzir a transição de fase líquido-vapor, tornando possível a simulação da coexistência de duas fases distintas em equilíbrio, no qual a densidade automaticamente identifica ambas as fases. Para esse fim, os autores introduziram a seguinte energia potencial de interação entre pares de partículas localizadas em \mathbf{x} e \mathbf{y} :

$$V(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \varphi(\mathbf{x}) G_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \varphi(\mathbf{y}), \quad (10)$$

onde $G_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \mathcal{G}$ para $|\mathbf{y} - \mathbf{x}| = \sqrt{2}$, $G_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = 2\mathcal{G}$ para $|\mathbf{y} - \mathbf{x}| = 1$ e $G_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = 0$ para dois sítios que não sejam primeiros vizinhos. A função φ é dependente da densidade de partículas local. Note que a magnitude de \mathcal{G} determina a intensidade do potencial de interação entre as partículas em \mathbf{x} e \mathbf{y} , enquanto seu sinal define se o potencial é atrativo ou repulsivo.

A força resultante desse potencial é dada por:

$$\mathbf{F}_\sigma(\mathbf{x}) = -\varphi(\mathbf{x}) \sum_i G_i \varphi(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \Delta t) \mathbf{c}_i. \quad (11)$$

Um forma semelhante de potencial de interação foi utilizada por Martys e Chen [17] para o caso de um fluido

interagindo com um sólido. Neste caso, a força resultante no sítio \mathbf{x} no tempo t é dada por:

$$\mathbf{F}_s(\mathbf{x}) = -\rho(\mathbf{x}) \sum_i W_i s(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \Delta t) \mathbf{c}_i, \quad (12)$$

onde $W_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \omega$ para $|\mathbf{y} - \mathbf{x}| = \sqrt{2}$, $W_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = 2\omega$ para $|\mathbf{y} - \mathbf{x}| = 1$ e $W_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = 0$ para dois sítios que não sejam primeiros vizinhos. Na expressão acima, $s = 1$ representa que o sítio vizinho é sólido, enquanto que $s = 0$ representa que sítio vizinho é fluido.

Desse modo, a velocidade local, $\mathbf{u}(\mathbf{x})$, na distribuição de equilíbrio 6 é modificada devido à ação das forças existentes da seguinte forma:

$$\mathbf{u}' = \mathbf{u} + \frac{\tau}{\rho} (\mathbf{F}_\sigma + \mathbf{F}_s + \mathbf{F}_g).$$

onde $\mathbf{F}_g = \rho g \mathbf{j}$ é a força gravitacional.

Novamente, o método de Chapman-Enskog permite determinar o comportamento macroscópico deste sistema. A nova equação governante descreve um fluido não-ideal, cuja equação de estado (ver Fig. 3) é dada por:

$$P = \frac{c^2}{D} \left[(1 - d_0) \rho + \frac{\mathcal{G}b}{2} \varphi^2(\rho) \right]. \quad (13)$$

Segundo Shan e Chen [12], para um processo isotérmico termodinamicamente consistente, $\varphi(\rho)$ deve ser escolhido como:

$$\varphi(\rho) = \varphi_0 \exp(-\rho_0/\rho), \quad (14)$$

onde ρ_0 e φ_0 são constantes arbitrárias. Observando a equação de estado acima, nota-se que o parâmetro $-(1 - d_0)/\mathcal{G}$ tem o mesmo papel que a temperatura na teoria de van der Waals, uma vez que a temperatura pode ser modificada tanto pela fração de partículas em repouso quanto pela intensidade do campo de interação [12].

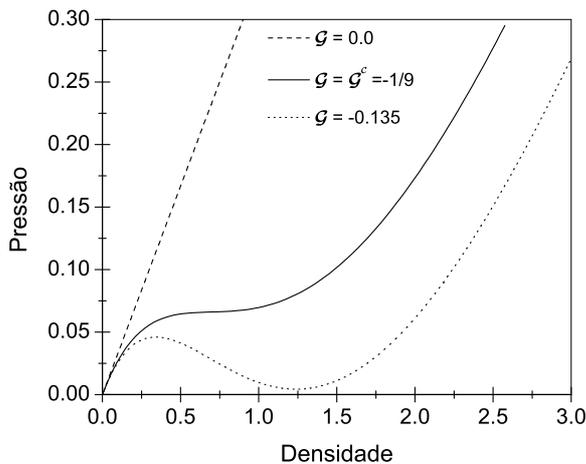


Figura 3 - Pressão vs. densidade para diferentes valores de \mathcal{G} . O valor crítico \mathcal{G}_c pode ser obtido a partir de $\partial P/\partial \rho = \partial^2 P/\partial \rho^2 = 0$ no ponto crítico.

3. Resultados e discussão

Para testar a capacidade do modelo de Shan e Chen [12] para a simulação de diferentes interfaces, foram abordados tópicos que envolvem tanto a modelagem da interface líquido-vapor quanto das interfaces líquido-sólido e vapor-sólido. A menos que seja indicado, as simulações foram conduzidas numa rede D2Q9 com os parâmetros $\tau = 1,0$ e $\mathcal{G} = -0,15$, resultando na razão de densidades de $\rho_L/\rho_V \simeq 20$. As unidades utilizadas estão em unidades de rede, na qual a densidade de massa, a distância e o tempo são descritas em termos de partículas por sítio ($m = 1$), espaços de rede ($\Delta x = 1$) e passos de tempo ($\Delta t = 1$), respectivamente. Seguindo [12], utiliza-se a função $\varphi(\rho) = 1 - \exp(-\rho)$ no lugar da Eq. (14). Essas funções apresentam comportamento similar, porém esta escolha leva à melhoria da estabilidade nas simulações. Nas fronteiras do domínio de simulação foram impostas condições de contorno periódicas em todas as direções.

3.1. Tensão superficial

A tensão superficial de líquidos resulta do desbalanço de forças intermoleculares em regiões interfaciais, nas quais existe a variação brusca da densidade. Desse modo, a força resultante numa molécula próxima à interface líquido-vapor é diferente daquela sobre uma molécula que se encontra em uma região completamente homogênea (na qual a força resultante é nula). Para uma gota em equilíbrio com seu vapor, o efeito da tensão superficial é aumentar a pressão interna da gota, de acordo com a lei de Young-Laplace:

$$P_i - P_e = (D - 1) \frac{\sigma}{R},$$

onde P_i , P_e , σ , R e D representam a pressão interna e externa, a tensão superficial, o raio da gota e a dimensão espacial, respectivamente.

A lei de Young-Laplace diz que a pressão interna de uma gota pode ser modificada tanto pela variação da tensão superficial quanto pela variação do raio da gota. Em princípio, para um processo isotérmico, a tensão superficial não varia. Então, para testar a validade da lei de Young-Laplace para o modelo exposto acima, pode-se variar o raio da gota e medir a variação de pressão correspondente. A partir do gráfico $(P_i - P_e) \times 1/R$, pode-se determinar a tensão superficial através do coeficiente angular da reta. Os resultados obtidos com o método LB são mostrados na Fig. 4. Nota-se que a linearidade entre a diferença de pressão e o inverso do raio é observada, resultando na tensão superficial $\sigma \simeq 0,086$.

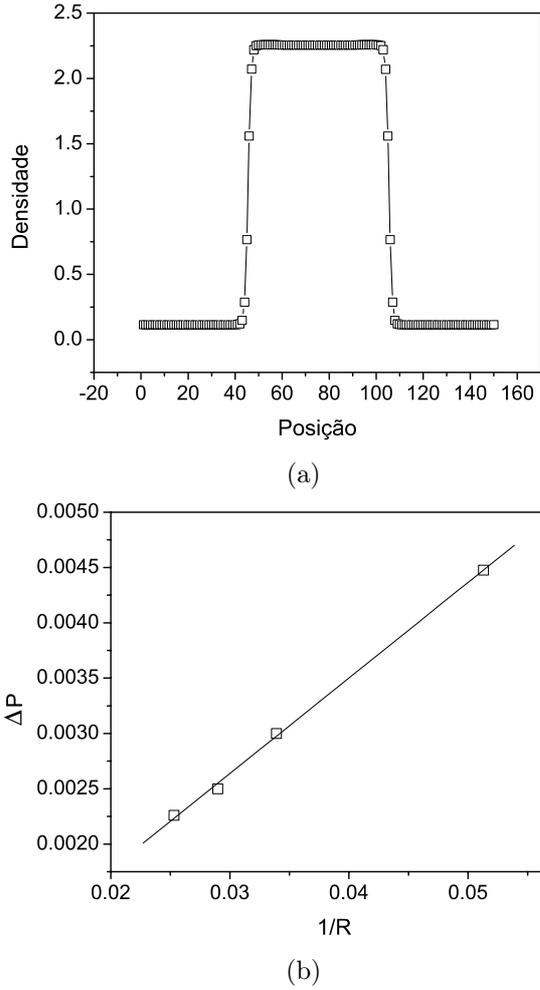


Figura 4 - Em (a) é mostrado o perfil de densidades de uma gota imersa em seu vapor para uma rede com tamanho de 150×150 sítios. (b) Verificação da lei de Young-Laplace para o modelo descrito no texto.

3.2. Transição de fase

A transição de fase líquido-vapor refere-se ao processo pelo qual líquido pode ser transformado em vapor (ou vice-versa) por meio da modificação de variáveis do sistema, como pressão, temperatura e volume. Por exemplo, é possível transformar o vapor aquecido contido num êmbolo em líquido por meio da diminuição do volume num processo a temperatura constante. Da mesma forma, o vapor aquecido pode ser transformado em líquido pela diminuição isovolumétrica da temperatura até um determinado valor crítico, no qual pequenas gotas líquidas começam a aparecer no recipiente. Fisicamente, a diminuição da temperatura faz com que a energia cinética das moléculas e o efeito das colisões diminua até um limite no qual as forças intermoleculares tornam-se dominantes e acabam por agrupar as moléculas em regiões específicas. Uma vez que a presença de forças intermoleculares pode levar à transição de fase, é presumível que o modelo LB descrito acima também possa exibir este tipo de comportamento para determinados valores críticos. Como citado

anteriormente, no modelo de Shan e Chen, o parâmetro que tem o mesmo papel da temperatura é dado por $-(1 - d_0)/\mathcal{G}$. Desse modo, a temperatura pode ser modificada tanto pela fração de partículas em repouso, d_0 , quanto pela intensidade do potencial de interação dada por \mathcal{G} . Por razões de estabilidade numérica, frequentemente assume-se $d_0 = 1/3$. Logo, somente a modificação de \mathcal{G} permitirá simular o efeito da temperatura no sistema.

Para fazer a simulação da transição de fase líquido-vapor usando o modelo LB, uma rede de 200×200 sítios foi preenchida com a densidade local $\rho = \rho_0(1+z)$, onde ρ_0 é a densidade de referência e z é uma perturbação aleatória pertencente ao intervalo $[-0,01, +0,01]$. Esta perturbação estatística é necessária, pois induzirá ao processo de transição de fase em condições favoráveis. O valor crítico \mathcal{G}_c , a partir do qual o sistema alcança as condições favoráveis para a transição de fase, pode ser obtido a partir da equação de estado, lembrando que este é um ponto de inflexão (ver Fig. 3):

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{\mathcal{G}_c, \rho_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2}\right)_{\mathcal{G}_c, \rho_c} = 0. \quad (15)$$

Resolvendo as equações acima, obtêm-se:

$$\mathcal{G}_c = -\frac{4(1 - d_0)}{b} = -\frac{1}{9}, \quad (16)$$

$$\rho_c \simeq 0,693. \quad (17)$$

Na determinação dos valores críticos acima, foi considerado que a rede D2Q9 é uma projeção no espaço bidimensional de uma rede hipercúbica de face centrada (FCHC) [18], na qual $D = 4$ e $b = 24$.

Inicialmente, verifica-se a partir da simulação, que a separação das fases é rápida, porém torna-se mais lenta devido à grande quantidade de gotículas competindo por aquelas partículas que ainda se encontram na fase gasosa. Na Fig. 5, pode ser visto que as gotas de raio menor são mais instáveis em relação as gotas maiores. Isso se deve aos efeitos da tensão superficial sobre a interface de maior curvatura, que leva a maior diferença de pressão em gotas menores, de modo que estas tendem a evaporar antecipadamente, enquanto que as gotas maiores tendem a crescer. Na Fig. 6 é mostrado o comportamento das densidades das fases líquida e vapor em função da temperatura definida para o modelo. Para obtenção desta curva de coexistência, uma interface plana foi inicializada perpendicularmente ao eixo y para cada valor de \mathcal{G} , numa rede com 5×600 sítios. No equilíbrio, as densidades da fase líquida e vapor foram determinadas através do perfil de densidades. Como previsto teoricamente, o valor crítico de $\mathcal{G}_c \simeq -1/9$ é confirmado pelas simulações, visto a tendência observada.

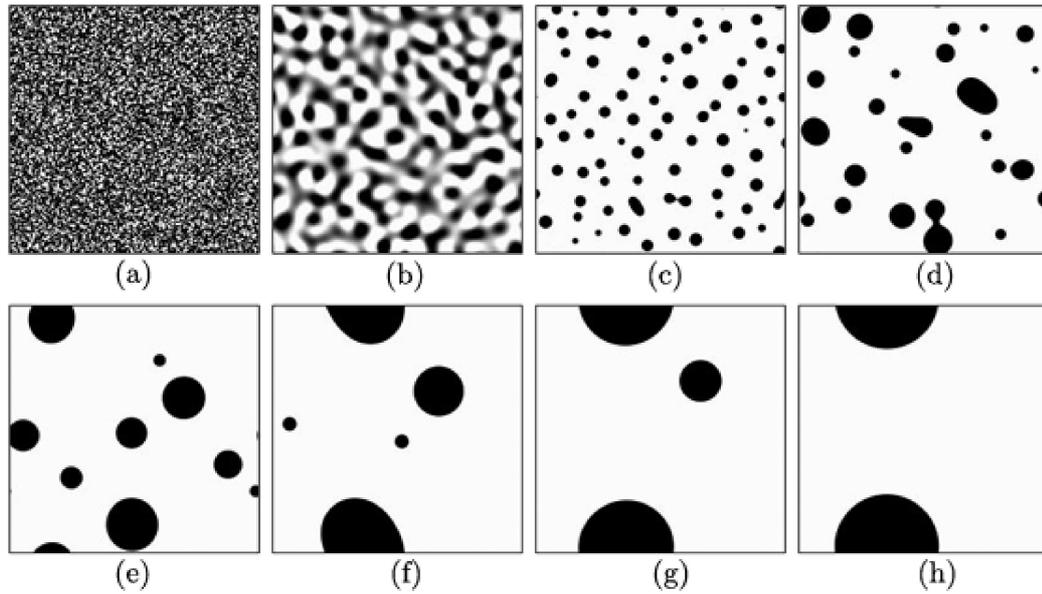


Figura 5 - Transição de fase simulada através do modelo LB para $\rho_0 = 1, 2$ e $\mathcal{G} = -0, 15$. A evolução do processo se dá de (a) a (h), no qual as regiões escuras apresentam a maior densidade, sendo identificadas como a fase líquida.

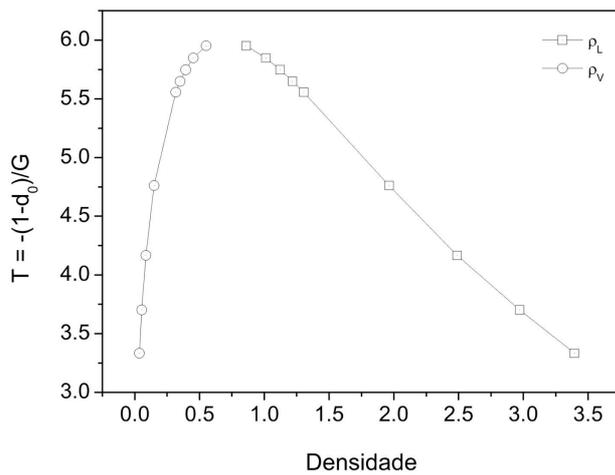


Figura 6 - Curva de coexistência de fases obtidas a partir de simulações com interface líquido-vapor plana. Verifica-se que a temperatura crítica prevista teoricamente, $-(1 - d_0)/\mathcal{G}_c = 6$, é confirmada pela tendência observada.

3.3. Molhabilidade

Num sentido mais amplo, a interação que ocorre entre dois fluidos e um sólido é chamada de molhabilidade. Essa propriedade é o resultado das interações moleculares existentes entre ambos os fluidos (por exemplo, líquido e vapor) e o substrato sólido. Quando líquido e vapor, estão em contato entre si, juntamente com a superfície sólida, observa-se a existência de uma linha comum para as três fases, conhecida como linha de contato. Essa configuração origina a definição do ângulo de contato θ , como sendo o ângulo resultante entre a linha tangente à interface que separa o líquido e o vapor

e a linha paralela à superfície do sólido, como mostrado na Fig. 7.

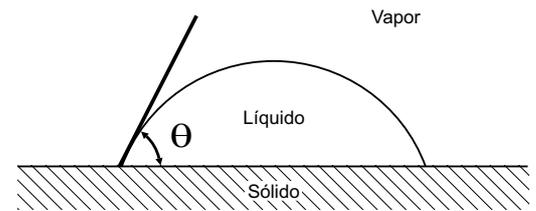


Figura 7 - Ilustração do ângulo de contato para uma gota molhante sobre uma superfície sólida.

O ângulo de contato representa um papel fundamental em fenômenos capilares, por exemplo, quando um tubo capilar fino é colocado em contato com uma superfície líquida. Neste caso, observa-se que se $\theta < 90^\circ$ (típico do sistema ar-água-vidro), o líquido invadirá o capilar até que a força capilar seja equilibrada pelo peso da coluna líquida formada com a invasão, diz-se então que o líquido é *molhante* para aquele sólido. Porém, se $\theta > 90^\circ$ (típico do sistema ar-mercúrio-vidro), observa-se que o líquido é repelido pelo capilar, originando uma depressão na superfície líquida, diz-se então que o líquido é *não-molhante* para aquele sólido. Quando $\theta = 90^\circ$, as forças capilares são nulas e nada ocorre.

No modelo LB, a relação entre forças de coesão (interações fluido-fluido) e adesão (interações fluido-sólido), que determina o ângulo de contato, pode ser simulada através da introdução das forças dadas pelas Eqs. (11) e (12), respectivamente. Para esse fim, uma gota líquida em contato com uma superfície sólida foi inicializada numa rede com 300×78 sítios para diferentes valores de ω . Após alcançado o equilíbrio mecânico,

o ângulo de contato foi medido a partir da seguinte relação (que assume aproximação esférica):

$$\tan\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{2H}{D}, \quad (18)$$

onde H e D são a altura e o diâmetro da base da gota, respectivamente.

Os resultados obtidos são mostrados nas Figs. 8 e 9. A partir da variação de ω , verifica-se que qualquer ângulo de contato entre 0 e π pode ser simulado. Nota-se que o aumento das forças de adesão leva a um menor ângulo de contato em concordância com métodos baseados em dinâmica molecular [1, 4]. Desse modo, uma ampla variedade de fenômenos capilares pode ser estudada a partir do modelo, especialmente em geometrias complexas que apresentam grande variabilidade espacial, nos quais o processo de invasão capilar pode ser extremamente complicado e difícil de ser simulado através de métodos convencionais baseados em equações puramente macroscópicas.

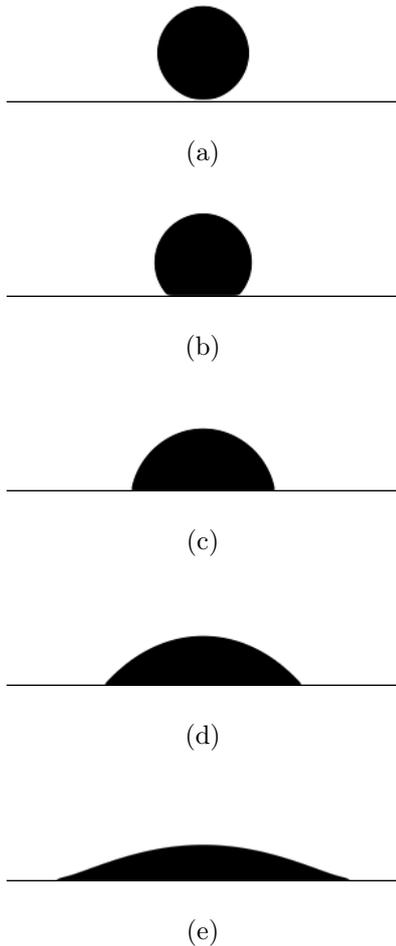


Figura 8 - Configurações de equilíbrio para uma gota em contato com uma superfície sólida para diferentes valores de ω . De (a) até (e) os seguintes ω 's foram ajustados: $-0,0200$, $-0,0350$, $-0,0500$, $-0,0575$ e $-0,0650$. Nota-se que o aumento das forças de adesão leva a um menor ângulo de contato.

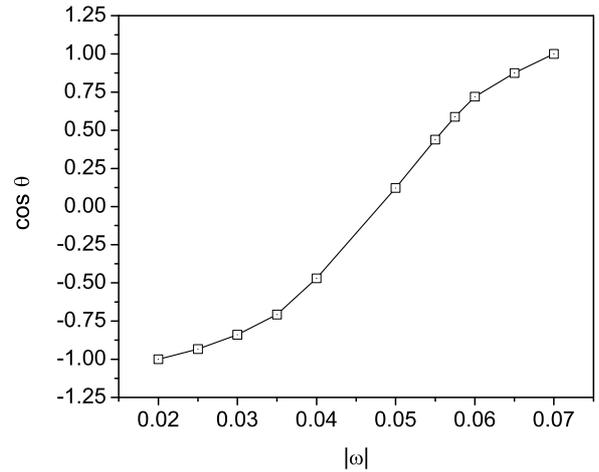


Figura 9 - Dependência do cosseno do ângulo de contato com a intensidade das forças de adesão.

3.4. Um exemplo dinâmico: A torneira gotejante

A fim de demonstrar a flexibilidade do método LB para a simulação de fenômenos dinâmicos, considera-se uma situação comumente encontrada no dia-a-dia: a torneira gotejante. A observação da dinâmica de gotejamento envolvida nesta aparentemente simples situação cotidiana, tem demonstrado que a modelagem deste fenômeno pode ser complicada e apresentar comportamento caótico [19]. Nota-se que dependendo da vazão do líquido, que pode ser modificada pela abertura ou fechamento da torneira, o gotejamento pode variar da formação e ruptura regular de gotas, passando por um regime irregular até tornar-se um filamento contínuo de líquido.

Para simular a torneira gotejante, uma rede com 125×255 sítios foi inicializada com uma porção de líquido ($\rho_L = 2,235$) e outra de vapor ($\rho_V = 0,112$) localizadas na parte inferior e superior, respectivamente. Uma placa sólida foi colocada na base inferior, contendo um orifício com 15 espaços de rede de largura. O parâmetro que determina a intensidade das forças de adesão, ω , foi ajustado para $-0,02$, para o qual $\theta = 170^\circ$. Como são utilizadas condições periódicas de contorno em todas as direções, as partículas de líquido que saem pelo orifício são reinjetadas na parte superior, imitando assim, a torneira gotejante. Devido às forças capilares, o líquido deve ser forçado a fluir através do orifício, o que é feito utilizando a força gravitacional com $g = -8 \times 10^{-5}$ (unidades de rede). A sequência da formação e ruptura regular de gotas líquidas numa torneira é mostrada na Fig. 10. A partir da sequência de imagens obtida pela simulação, verifica-se que a formação de uma gota inicia-se lentamente através do orifício. A ruptura da primeira gota dá-se somente após o contato inicial da gota e a superfície líquida na parte inferior. Porém, as gotas que se formam posteriormente rompem-se depois de um tamanho crítico ser alcançado,

no qual o peso da gota é suficientemente grande para diminuir a espessura do filamento contínuo que conecta a torneira à gota. Em seguida ao regime transitório inicial, a formação das gotas torna-se regular, seguindo aproximadamente a mesma dinâmica, pelo menos dentro do intervalo de tempo de simulação acompanhado.

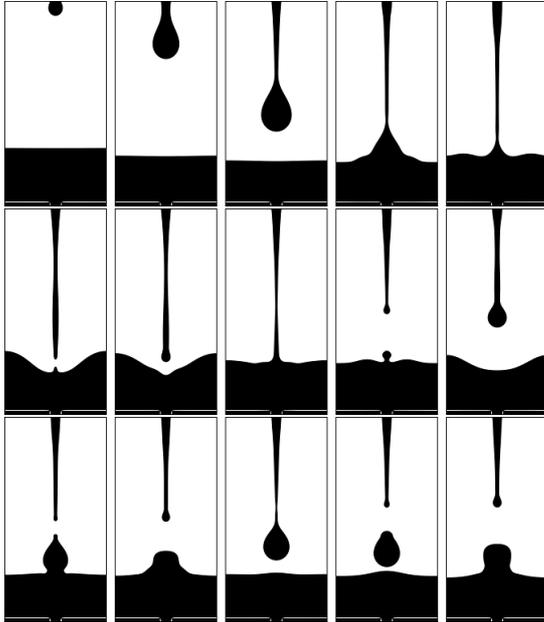


Figura 10 - Sequência da formação e ruptura regular de gotas líquidas numa torneira com orifício de 15 espaços de rede. As regiões escuras correspondem a fase líquida. O processo desenvolve-se da esquerda para direita e de cima para baixo.

Com o intuito de mostrar a influência das condições iniciais e de contorno no gotejamento de uma torneira, a largura do orifício pelo qual a fase líquida flui foi modificada para 19 espaços de rede. Os resultados obtidos são mostrados na Fig. 11. Nota-se que tal alteração modificou completamente o regime do escoamento, fazendo com que aquela formação e ruptura regular de gotas fosse transformada na formação de um filamento de líquido contínuo entre a “torneira” e a superfície líquida.

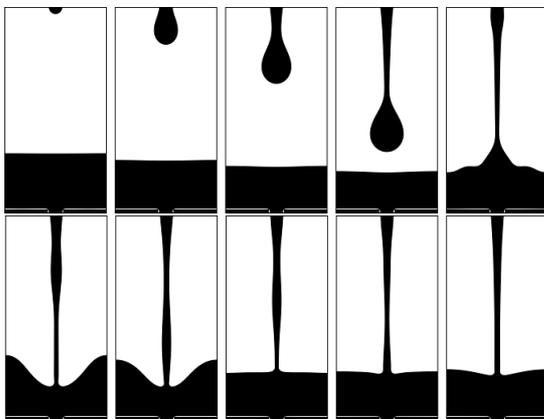


Figura 11 - Sequência da formação de um filamento de líquido numa torneira com orifício de 19 espaços de rede. As regiões es-

curas correspondem a fase líquida. O processo desenvolve-se da esquerda para direita e de cima para baixo.

Pode-se observar a riqueza de formas superficiais que existem no processo de formação de gotas numa torneira, mostrando o motivo pelo qual tal problema tem sido visto como um fenômeno complexo. A simples modificação da “largura da torneira”, o que altera a vazão de líquido, mostra como o regime é fortemente influenciado pelas condições iniciais e de contorno que antecedem a formação da primeira gota. Estas simulações mostram que o método LB pode prontamente servir como uma ferramenta auxiliar para o estudo de fenômenos físicos cujo entendimento completo ainda não está disponível.

4. Conclusão

Neste trabalho, mostra-se alguns exemplos da utilização do método *Lattice-Boltzmann* para a simulação de fenômenos físicos que envolvem as interfaces líquido-vapor, líquido-sólido e vapor-sólido. Embora apenas sistemas simples tenham sido considerados, fica evidente que o método é capaz de simular uma grande gama de fenômenos complexos. Essa flexibilidade é devida ao fato que propriedades físicas macroscópicas, como tensão superficial e ângulo de contato, serem obtidas como o resultado das interações mesoscópicas entre aglomerados de partículas. Porém, uma análise quantitativa aprofundada para problemas específicos é ainda necessária para realmente validar o modelo em questão. Mais importante ainda é a consideração de efeitos térmicos nas simulações mostradas. Como pode ser concluído através do texto, a temperatura no modelo considerado, não é bem definida, e acaba sendo apenas um parâmetro pré-definido, que não influencia *localmente* o sistema dinâmico; o que não é desejável, pois sabe-se que na transição líquido-vapor, há liberação de calor, uma vez que as moléculas na fase vapor apresentam maior mobilidade do que na fase líquida. Logo, a consideração coerente de efeitos térmicos é o fator determinante para se estabelecer a consistência física do método *Lattice-Boltzmann* para a modelagem de fenômenos complexos, frequentemente encontrados na natureza.

5. Agradecimentos

Ao suporte financeiro dado pela Agência Nacional do Petróleo (ANP), à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Referências

- [1] J.H. Sikkenk, J.O. Indekeu and J.M.J. van Leeuwen, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 98 (1987).

- [2] J. Koplik, J.R. Banavar and J.F. Willemsen, *Physical Review Letters* **60**, 1282 (1988).
- [3] P.A. Thompson and M.O. Robbins, *Physical Review Letters* **63**, 766 (1989).
- [4] M.J.P. Nijmeijer, C. Bruin and A.F. Bakker, *Phys. Rev. A* **42**, 6052 (1990).
- [5] S. Maruyama, T. Kimura and M. Lu, *Thermal Science and Engineering* **10**, 23 (2002).
- [6] Y.H. Qian, D. d'Humières and P. Lallemand, *Europhysics Letters* **17**, 479 (1992).
- [7] H. Chen, S. Chen and W.H. Matthaeus, *Physical Review A* **45**, R5339 (1992).
- [8] Sauro Succi, *The Lattice Boltzmann Equation for Fluid Dynamics and Beyond*, (Oxford University Press, Oxford, 2001), 288 p.
- [9] D. Wolf-Gladrow, *Lattice Gas Cellular Automata and Lattice Boltzmann Models: An Introduction* (Springer-Verlag, Berlin, 2000), 308 p.
- [10] P.L. Bhatnagar, E.P. Gross and M. Krook, *Phys. Rev.* **94**, 511 (1954).
- [11] S. Wolfram, *Journal of Statistical Physics* **45**, 471 (1986).
- [12] X. Shan and H. Chen, *Physical Review E* **47**, 1815 (1993).
- [13] X. Shan and H. Chen, *Physical Review E* **49**, 2941 (1994).
- [14] U. Frisch, B. Hasslacher and Y. Pomeau, *Physical Review Letters* **56**, 1505 (1986).
- [15] X. He and L.S. Luo, *Physical Review E* **56**, 6811 (1997).
- [16] S. Chapman and T.G. Cowling, *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases* (Cambridge University Press, Cambridge, 1970), 3rd ed.
- [17] N.S. Martys and H. Chen, *Physical Review E* **53**, 743 (1996).
- [18] P. d'Humières, D. Lallemand and U. Frish, *Europhysics Letters* **2**, 291 (1986).
- [19] R. Shaw, *The Dripping Faucet as a Model Chaotic System* (Aerial Press, Santa Cruz, 1984).

FLUID INTERFACES IN PHASE TRANSITION PROBLEMS: LATTICE-BOLTZMANN METHOD

Fabiano G. Wolf

fgwolf@lmpt.ufsc.br

Luis O. E. dos Santos

emerich@lmpt.ufsc.br

Paulo C. Philippi

philippi@lmpt.ufsc.br

Universidade Federal de Santa Catarina
Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas
Campus Universitário - Trindade
Florianópolis/SC - Brasil - 88040-900

Abstract. *The Lattice-Boltzmann method has been seen as an alternative model for the computational simulation of fluid dynamics. It is based on the Boltzmann transport equation, which serves as the foundation of kinetic theory of gases. Considering its suitability for complex geometry problems, it has been widely applied for the description of fluid flow with one or more components inside porous media, especially for interfacial phenomena studies. In this work, an interaction potential among particles was used for the modelling of the liquid-vapor interface. This method makes possible the simulation of phase equilibrium through an equation of state similar to the van der Waals equation. The method allows the inclusion of interaction terms among different particles, so that liquid-solid and vapor-solid interfaces can be simulated. In this work, some simulation results are presented related to the following problems: liquid-vapor phase transition, coexistence of a liquid droplet with its vapor and liquid-vapor interactions with solid surfaces. Preliminary results show that a large diversity of physical phenomena with respect to fluid-fluid and fluid-solid interfaces can be simulated. The inclusion of thermal effects leading to the correct understanding of the role of temperature gradients in phase transition and wetting processes is still necessary.*

Keywords: *Lattice-Boltzmann method, Phase transition, Liquid-vapor and fluid-solid interfaces, Wettability.*

1. Introduction

Presently, the study of capillary phenomena in porous media is a subject of great scientific and economic interest. This is a consequence of the constant development of computational methods and of the growing capacity of computers processing. Thus, simulation methods directly based on molecular dynamics become viable for studying complex problems in interfacial physics [Koplik et al., 1988, Thompson and Robbins, 1989, Maruyama et al., 2002]. However, these methods are still restricted to very small spatial and time scales, far away from those found in practical applications. In an attempt to take into consideration the essential aspects of the relevant micro-physics and to avoid the huge quantity of information in methods based on molecular dynamics, mesoscopic models of simplified systems of particles have been developed.

The Lattice-Boltzmann method (LBM) [Qian et al., 1992, Chen et al., 1992, Wolf-Gladrow, 2000] is based on the discretization of the Boltzmann's mesoscopic equation with the BGK [Bhatnagar et al., 1954] approach for the collision operator. In LBM, the particles distribution are restricted to a discrete lattice, where each site possesses a finite number of discrete velocities pointing to the neighbor sites. In spite of these simplifications, this discrete model recovers the Navier-Stokes equations appropriately for fluids dynamics in incompressible regime. This fact is an evidence that the macroscopic behavior of fluids does not depend on the complex microscopic dynamics involved in such systems [Wolfram, 1986].

In this work, Shan and Chen model [Shan and Chen, 1993, Shan and Chen, 1994] is used for modelling the liquid-vapor interface by including an interaction potential among the particles. This model makes possible the simulation of coexistence of liquid-vapor equilibrium through an equation of state similar to the van der Waals equation.

2. Lattice-Boltzmann method

The Lattice-Boltzmann method (LBM) [Qian et al., 1992, Chen et al., 1992, Wolf-Gladrow, 2000] is a mesoscopic method for the description of mechanical systems of particles. Although, it has been, historically, originated from Cellular Automata models [Frisch et al., 1986, Wolfram, 1986], recently, it has been shown [He and Luo, 1997] that LBM can be considered as based on a special discrete form of the continuous Boltzmann's equation. The LBM are build on the

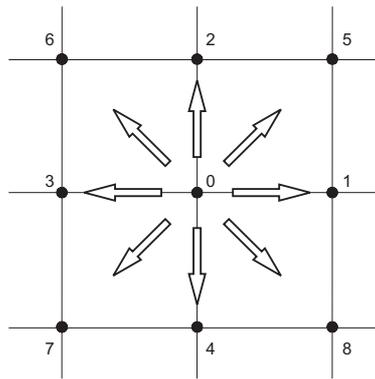


Figure 1. D2Q9 (two dimensions e nine velocities) Lattice. Note that the particles can have nine velocities, with the following magnitudes: $|\mathbf{c}_0| = 0$, $|\mathbf{c}_{1,2,3,4}| = 1$ e $|\mathbf{c}_{5,6,7,8}| = \sqrt{2}$.

mesoscopic scale, in which the system description is done using a single particle distribution function, $f_i(\mathbf{x}, t)$, representing the number of particles with velocity \mathbf{c}_i at the site \mathbf{x} and time t , where $i = 0 \dots b$. In LBM, the particles are restricted to a discrete lattice, in a manner that each group of particles can move only in a finite number b of directions and with a limited number of velocities (see Figure 1). Therefore, physical and velocity space are discretized. The local macroscopic properties such as total mass (the particle mass, m , is assumed unitary), $\rho(\mathbf{x})$, and total momentum, $\rho(\mathbf{x})\mathbf{u}(\mathbf{x})$, can be obtained from the distribution function in the following way:

$$\rho(\mathbf{x}) = \sum_i f_i \quad (1)$$

$$\rho(\mathbf{x})\mathbf{u}(\mathbf{x}) = \sum_i f_i \mathbf{c}_i. \quad (2)$$

As a result of collisions, the single particle distribution function $f_i(\mathbf{x}, t)$ is modified on each site during the time space Δt . The evolution equation that describe this change is given by

$$f_i(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \Delta t, t + \Delta t) - f_i(\mathbf{x}, t) = \Omega_i \quad (3)$$

where Ω_i is the collision operator. This term must be chosen in a such way to preserve total mass and momentum (and energy in isothermal problems).

The simplest form to consider the collision effects among particles is to use the collision operator introduced by Bhatnagar, Gross e Krook (BGK) [Bhatnagar et al., 1954]. It describes collision as a relaxation process to the local equilibrium state,

$$\Omega_i = -\frac{\Delta t}{\tau}(f_i - f_i^{(eq)}) \quad (4)$$

where τ is a relaxation time and $f_i^{(eq)}$ is the single particle local equilibrium distribution. Hence, the governing mesoscopic equation for the LBM will be

$$f_i(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \Delta t, t + \Delta t) - f_i(\mathbf{x}, t) = -\frac{\Delta t}{\tau}(f_i - f_i^{(eq)}) \quad (5)$$

After the collision step, the evolution Eq. (5) demands the local information at \mathbf{x} and t , $f_i(\mathbf{x}, t)$, to be transmitted to the neighbor site $\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \Delta t$ at time $t + \Delta t$ in the propagation step.

The macroscopic behavior of Eq. (5) can be determined by the suitable choice of the equilibrium distribution, $f_i^{(eq)} = f_i^{(eq)}(\rho, \mathbf{u})$. In the present case, one needs to recover the macroscopic dynamics of fluids ruled by Navier-Stokes equations. For this purpose, the equilibrium distribution is chosen as [Qian et al., 1992]

$$f_i^{(eq)} = g_n \rho \left[1 + \frac{c_{i\alpha} u_\alpha}{c_s^2} + \frac{u_\alpha u_\beta}{2c_s^2} \left(\frac{c_{i\alpha} c_{i\beta}}{c_s^2} - \delta_{\alpha\beta} \right) \right], \quad (6)$$

where repeated index mean summation, the g_n are weight factors chosen to guarantee isotropy and c_s is the sound speed on the lattice. In table 1 some examples of discrete lattices are shown .

Lattice	c_s	g_0	g_1	g_2
D2Q9	$1/\sqrt{3}$	$4/9$	$1/9$	$1/36$
D3Q19	$1/\sqrt{3}$	$1/3$	$1/18$	$1/36$

Table 1. Parameters for the lattices D2Q9 e D3Q19. The weight factors g_0 , g_1 and g_2 correspond to that velocities with $|\mathbf{c}_0| = 0$, $|\mathbf{c}_i| = 1$ e $|\mathbf{c}_i| = \sqrt{2}$, respectively.

Using a multiscale method such as Chapman-Enskog [Chapman and Cowling, 1970] it is possible to show that the system described above recovers the following governing equations in the incompressible regime:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad (7)$$

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} = -\frac{\nabla P}{\rho} + \nu \nabla^2 \mathbf{u}, \quad (8)$$

where $P = c_s^2 \rho$ and $\nu = c_s^2(\tau - 1/2)$ are the thermodynamic pressure and the kinematic viscosity, respectively. The above equations represent the Navier-Stokes equations, for the mass and momentum conservation. The sound speed, c_s , can be rewritten in terms of the fraction of rest particles, d_0 , $c = |\mathbf{c}_i|$ and from the space dimension, D , resulting in $c_s = \sqrt{c^2(1 - d_0)/D}$.

Next to solid surfaces, a bounce-back boundary condition [Wolf-Gladrow, 2000] is imposed for the particles leaving the fluid domain. Bounce-back condition is simply the reversion of particles momentum, assuring fluid adherence at the solid surface.

2.1 Inclusion of interaction potential among the particles

In order to take into account the physical ingredients found in the microscopic interactions among molecules (or atoms) of a fluid, Shan e Chen [Shan and Chen, 1993] introduced an interaction potential among particles in the LBM. In this way, the model is able to reproduce the liquid-vapor phase transition and the coexistence of two distinct phases of a single component in equilibrium, the density distribution allowing automatically to identify both phases. The authors used the following interaction potential energy between a pair of particles group localized at the sites \mathbf{x} and \mathbf{y} :

$$V(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \varphi(\mathbf{x})G_i(\mathbf{x}, \mathbf{y})\varphi(\mathbf{y}), \quad (9)$$

where, considering the lattices in Table 1, $G_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \mathcal{G}$ for $|\mathbf{y} - \mathbf{x}| = \sqrt{2}$, $G_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = 2\mathcal{G}$ for $|\mathbf{y} - \mathbf{x}| = 1$ and $G_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = 0$ otherwise. The function φ is locally dependent on the density. Note that the magnitude of \mathcal{G} determine the potential strength between the particles at \mathbf{x} and \mathbf{y} , while the sign defines if the potencial is attractive or repulsive.

The resulting force is given by

$$\mathbf{F}_\sigma(\mathbf{x}) = -\varphi(\mathbf{x}) \sum_i G_i \varphi(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \Delta t) \mathbf{c}_i. \quad (10)$$

A similar form of interaction potential was used by Martys and Chen [Martys and Chen, 1996], for the case of a fluid interacting with a solid. In that situation, the resulting force in site \mathbf{x} , at time t is given by

$$\mathbf{F}_w(\mathbf{x}) = -\rho(\mathbf{x}) \sum_i W_i s(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \Delta t) \mathbf{c}_i \quad (11)$$

where, considering the lattices in Table 1, $W_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \omega$ for $|\mathbf{y} - \mathbf{x}| = \sqrt{2}$, $W_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = 2\omega$ for $|\mathbf{y} - \mathbf{x}| = 1$ e $W_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = 0$ otherwise. In the above expression, $s = 1$ represent that the nearest neighbor site is solid, while $s = 0$ represent that the nearest neighbor site is fluid.

Thus, the local velocity, $\mathbf{u}(\mathbf{x})$, in the equilibrium distribution (6) is modified by the interactions with the neighborhood in the following way:

$$\mathbf{u}' = \mathbf{u} + \frac{\tau}{\rho} (\mathbf{F}_\sigma + \mathbf{F}_w).$$

Again, the Chapman-Enskog method allows to determine the macroscopic behavior of this system. The only difference with respect to that governing equation obtained previously is the existence of a non-ideal equation of state (see Figure 2):

$$P = \frac{c^2}{D} \left[(1 - d_0)\rho + \frac{\mathcal{G}b}{2}\varphi^2(\rho) \right]. \quad (12)$$

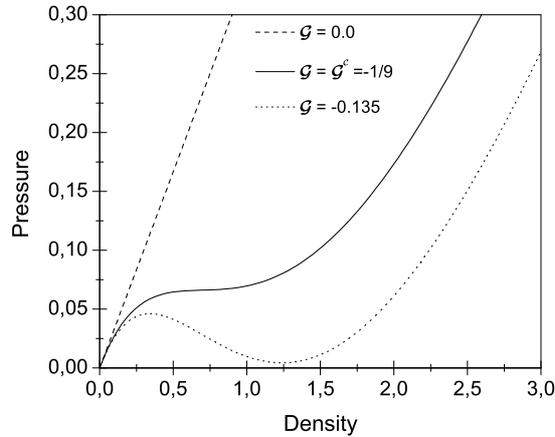


Figure 2. Pressure versus density for different values of \mathcal{G} . The critical value \mathcal{G}_c can be obtained from $\partial P/\partial \rho = \partial^2 P/\partial \rho^2 = 0$ at the critical point.

According to Shan and Chen [Shan and Chen, 1993], for a thermodynamically consistent isothermal process, $\varphi(\rho)$ must be chosen as:

$$\varphi(\rho) = \varphi_0 \exp(-\rho_0/\rho), \quad (13)$$

where ρ_0 e φ_0 are arbitrary constants. In the equation of state above, Eq. (13), the parameter $-(1 - d_0)/\mathcal{G}$ has the same role of the temperature in the van der Waals theory. In this way, temperature can be modified by changing the fraction of particles at rest and the strength of the interaction field [Shan and Chen, 1993].

3. Results and discussion

To test the ability of Shan and Chen model [Shan and Chen, 1993] to simulate different kind of interaction interfaces, simulations were performed involving the liquid-vapor, the liquid-solid and vapor-solid interfaces. Unless stated otherwise, the simulations were carried out on a D2Q9 lattice with the parameters $\tau = 1$ e $\mathcal{G} = 0.15$, resulting in a density ratio of $\rho_L/\rho_V \sim 20$. Following [Shan and Chen, 1993], the function $\varphi(\rho) = 1 - \exp(-\rho)$ was used, instead of Eq. (13). These functions show a similar behavior, however this choice leads to a better stability in the simulations. At the fluid boundaries of the simulation domain periodic boundary conditions were imposed.

3.1 Surface tension

The surface tension of liquids results of the disbalance of intermolecular forces at interfacial regions, in which exists an abrupt variation of the density. In this way, the resulting force in a molecule near the liquid-vapor interface is different from the force suffered by a molecule in a completely homogeneous region (where the resulting force is null). For a droplet in equilibrium with its vapor, the tension surface increases the internal pressure of the droplet, according to Young-Laplace law:

$$P_i - P_e = (D - 1) \frac{\sigma}{R},$$

where P_i , P_e , σ , R and D represent internal and external pressure, the surface tension, the droplet radius and the space dimension, respectively.

The Young-Laplace law tells that the internal pressure of the droplet can be modified by the surface tension variation and by the droplet radius. For an isothermal process, the surface tension does not suffer any variation. Then, to test the validity of the Young-Laplace law for the model described above, one can vary droplet radius and measure the corresponding pressure variation. With the graph $(P_i - P_e) \times 1/R$ it is possible to determine the surface tension directly from the angular coefficient of the straight line. The obtained results are shown in Figure 3. It is noticed $\sigma \sim 0.086$ for the surface tension, once the linearity between the pressure difference and the inverse of the radius is obtained from linear fit.

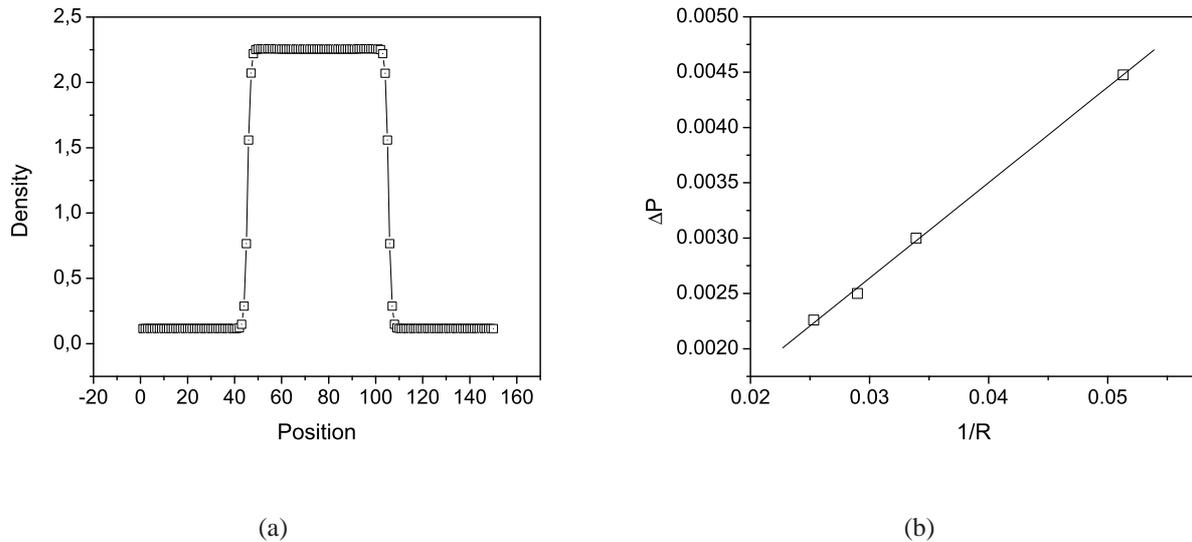


Figure 3. (a) Density profile of a droplet immersed in its own vapor on a lattice size of 150×150 sites. (b) Verification of Young-Laplace law for the model described in the text.

3.2 Phase transition

Phase transition refers to a process in which liquid can be transformed in vapor (or vice-versa) by changing the thermodynamics variables like pressure, temperature and volume. For instance, it is possible to transform vapor contained inside a chamber into liquid, from its volume reduction at constant temperature. In the same way, the heated vapor can be transformed in liquid by decreasing the temperature at constant volume, until a transition point, in which small liquid droplets begin to appear in the recipient.

Physically, the temperature reduction reduces the kinetic energy of molecules and the effects of collisions until a limit, where intermolecular forces become dominant, inducing the local aggregation of molecules. As mentioned previously, in Shan e Chen model, the parameter with the same role of temperature is given by $-(1 - d_0)/\mathcal{G}$. Thus, temperature can be modified by the fraction of particles at rest, d_0 , and by the intensity of interaction, given by \mathcal{G} . By reasons of numerical stability, d_0 is often assumed to be $1/3$. Hence, only the modification of \mathcal{G} it will allow to simulate the temperature effect on the system.

To make the simulation of the liquid-vapor phase transition using LBM, a lattice with size of 200×200 sites was filled with a local density $\rho = \rho_0(1 + z)$, where ρ_0 is a reference density and z is a randomic perturbation being in the range $[-0.01, +0.01]$. This statistical perturbation is necessary, because it will induce the phase transition in favorable conditions. The critical value \mathcal{G}_c , from which the system reaches favorable conditions to the phase transition, can be obtained from the equation of state, remembering that there is an inflection point (see Figure 2):

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_{\mathcal{G}_c, \rho_c} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \rho^2}\right)_{\mathcal{G}_c, \rho_c} = 0.$$

Solving the equation above, one gets

$$\mathcal{G}_c = -\frac{4(1 - d_0)}{b} = -\frac{1}{9},$$

$$\rho_c \simeq 0.693.$$

In the determination of critical values above, it was considered that a D2Q9 lattice is a projection on the two-dimensional space of the face centered hypercube lattice (FCHC) [d'Humières and Frish, 1986], in which $D = 4$ and $b = 24$.

It is verified from the simulation results, that the phase transition is very quick in the beginning of process, but it becomes slower due to the large amount of small droplets competing for those particles which are still in the vapor phase. In Figure 4, it can be seen that droplets with smaller radius are more unstable than the greater droplets. That is due to surface tension effects on the interface with a larger curvature, which leads to an increase in the pressure difference in the smaller droplets, in a way that these tend to evaporate, while those greater droplets tend to grow. In Figure 5 it is shown the behavior of the liquid and vapor phases and the ratio between them for different values of $|\mathcal{G}|$. The theoretical prediction of the critical value $\mathcal{G}_c \sim -1/9$ seems to be confirmed by the simulations, considering the tendency observed.

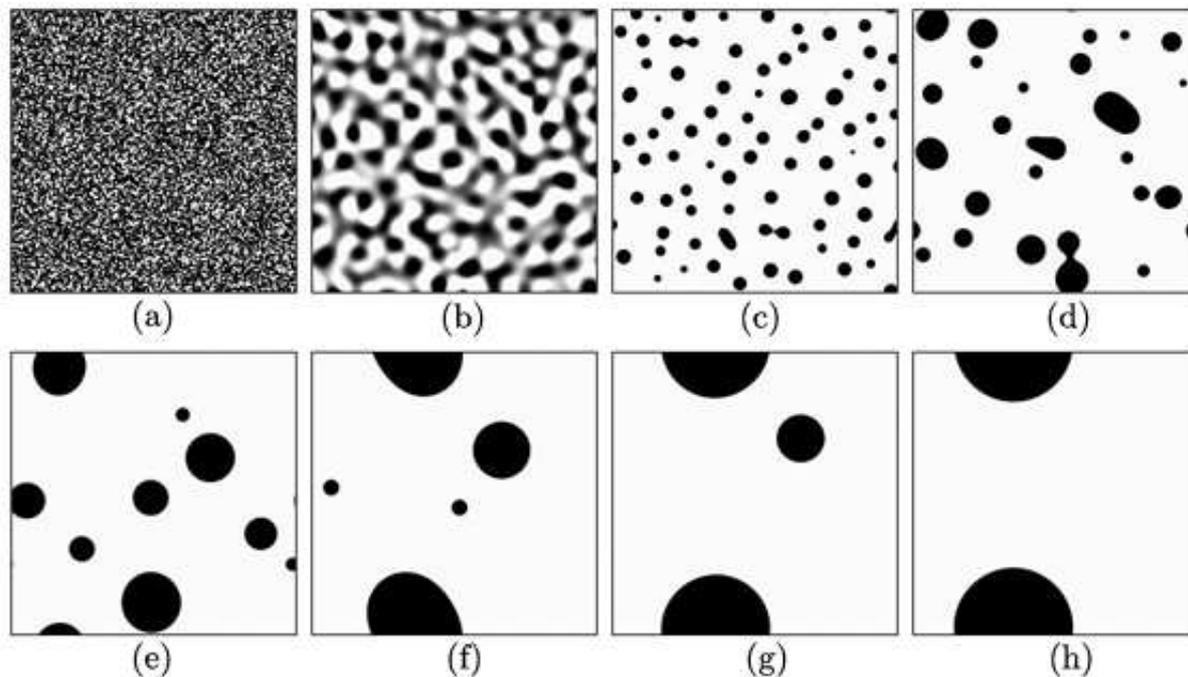


Figure 4. Phase transition simulated for $\rho_0 = 1.2$ e $\mathcal{G} = -0.15$. The evolution of the process is given from (a) to (h), in which the dark regions possess a greater density, being identified as the liquid phase.

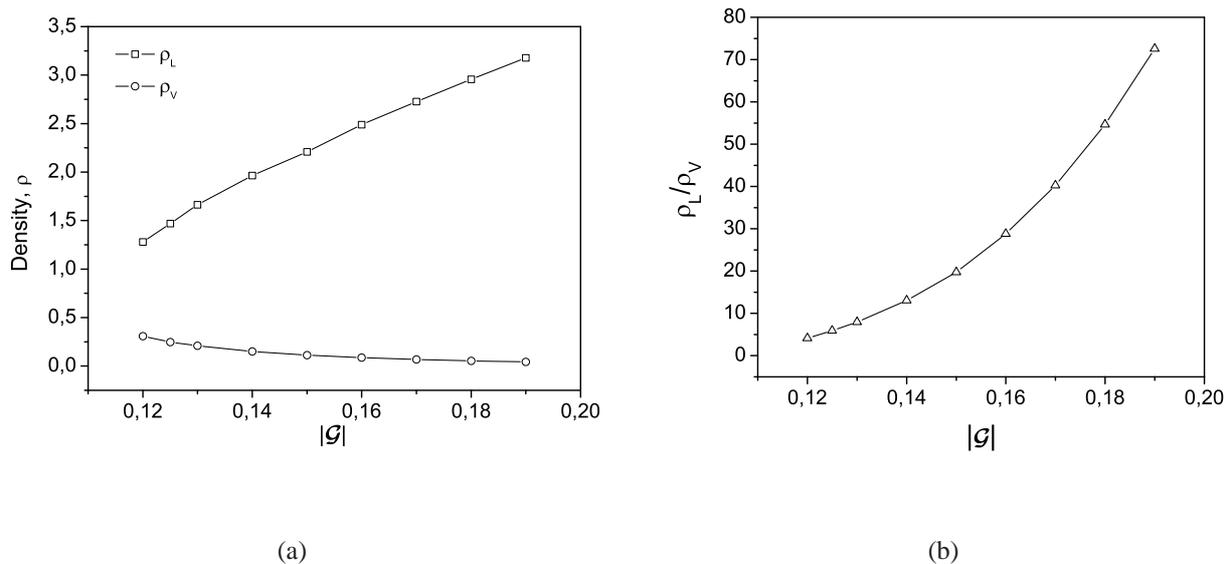


Figure 5. (a) Densities of liquid and vapor phases and (b) ratio between them as a function of $|\mathcal{G}|$ from several simulations of phase transition. Note that the value of $\mathcal{G}_{max} \simeq -0.19$ is the limit value for the implemented algorithm, implying in $(\rho_L/\rho_V)_{max} \sim 72$.

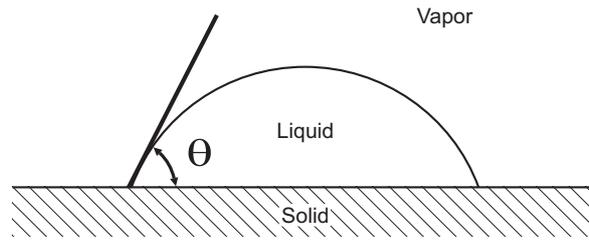


Figure 6. Illustration of the contact angle of a wetting droplet on a solid surface.

3.3 Wettability

Wettability is the result of molecular interactions existent between both the fluids (for instance, liquid and vapor) and the solid substrate. When liquid and vapor are in contact with a solid surface, one observes the existence of a common line among the three phases, named contact line. This configuration gives origin to the definition of the contact angle, θ , as the resulting angle between the tangent line on the interface which divides liquid and vapor and that parallel line to the solid surface, as it is shown in the Figure 6. In general, if $\theta < 90^\circ$ (typically a air-water-glass system), the liquid is *wetting* to that solid, while if $\theta > 90^\circ$ (typically a air-mercury-glass system), the liquid is *non-wetting* to that solid.

In LBM, the relation between the cohesion forces (fluid-fluid interactions) and adhesion forces (fluid-solid interactions), which determines the contact angle, can be simulated through the introduction of the forces given by the Eq. (10) and (11). The simulation was initialized with a liquid droplet in contact with a solid. In equilibrium conditions, the contact angle was measured using the following relation (that assumes spherical approximation):

$$\tan\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{2H}{D}, \quad (14)$$

where H and D are the height and droplet base diameter, respectively.

The obtained results are shown in Figures 7 and 8. Wettability, given by the contact angle, is dependent on the fluid-solid potential strength, which in the present model is given by ω (Eq. 11). This dependency is shown in Figure 8. In this manner, a broad variety of capillary phenomena can be studied using this model, especially in porous media that possess a large grande spatial variability, in which the invasion capillary process can be very complicated and difficult to simulate by means of convencional methods based on the purely macroscopic approaches.

4. Conclusion

In this work, we show sample cases involving the application of the *Lattice-Boltzmann* method to the physical modelling of liquid-vapor, liquid-solid and vapor-solid interfaces. Despite the fact that just simple physical systems have been considered, it is evident that the method is able to simulate a large variety of complex phenomena, whose the complete understanding is not yet available. This flexibility is consequence of the fact that physical properties, like surface tension and contact angle, are resultant of mesoscopic interactions among aggregations of particles. This characteristic becomes the method applicable to the porous media with a large spatial variability, without any additional implementation difficulties and computational requirements. The inclusion of thermal effects leading to the correct understanding of the role of temperature gradients in phase transition and wetting processes is still necessary.

5. Acknowledgements

To the financial support by National Agency of Petroleum (ANP) and Projects and Studies Supporter (FINEP).

6. References

- Bhatnagar, P. L., Gross, E. P., and Krook, M. (1954). A model for collision processes in gases. i. small amplitude processes in charged and neutral one-component systems. *Phys. Rev.*, 94(511).
- Chapman, S. and Cowling, T. G. (1970). *The mathematical theory of non-uniform gases*. Cambridge University Press, 3rd edition.
- Chen, H., Chen, S., and Matthaeus, W. H. (1992). Recovery of the Navier-Stokes equations using a lattice-gas Boltzmann method. *Physical Review A*, 45(8):R5339–5342.
- d’Humières, D. Lallemand, P. and Frish, U. (1986). Lattice gas models for 3d hydrodynamics. *Europhys. Lett.*, 2:291–297.
- Frisch, U., Hasslacher, B., and Pomeau, Y. (1986). Lattice-gas automata for the navier-stokes equations. *Physical Review Letters*, 56(14):1505–1508.

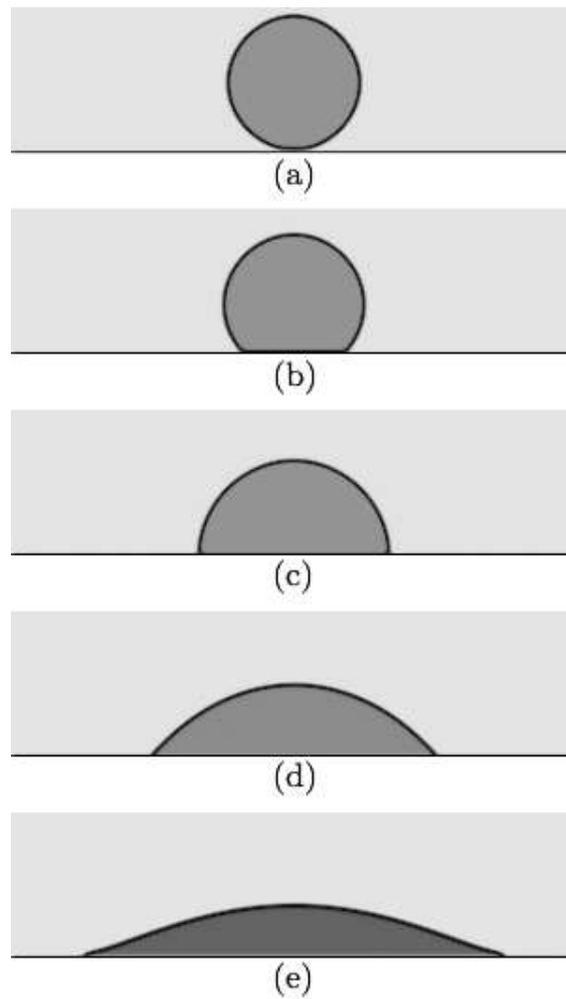


Figure 7. Equilibrium configurations of a droplet on the contact with a solid surface. From (a) until (e) the following ω' 's were adjusted to: 0.02, 0.035, 0.048, 0.0575 e 0.065. It is noted that the increase of adhesion forces leads to a decrease in the contact angle.

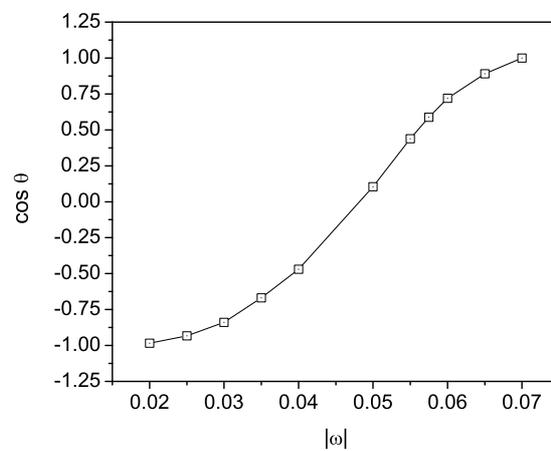


Figure 8. Cosine of the contact angle as a function of the adhesion forces.

- He, X. and Luo, L. S. (1997). Theory of lattice Boltzmann method: From the Boltzmann equation to the lattice Boltzmann equation. *Physical Review E*, 56(6):6811–6817.
- Koplik, J., Banavar, J. R., and Willemsen, J. F. (1988). Molecular dynamics of poiseuille flow and moving contact lines. *Physical Review Letters*, 60(13).
- Martys, N. S. and Chen, H. (1996). Simulation of multicomponent fluids in complex three-dimensional geometries by the lattice Boltzmann method. *Physical Review E*, 53(1):743–750.
- Maruyama, S., Kimura, T., and Lu, M. (2002). Molecular scale aspects of liquid droplet on a solid surface. *Thermal Science and Engineering*, 10(6).
- Qian, Y. H., d’Humières, D., and Lallemand, P. (1992). Lattice BGK models for Navier-Stokes equations. *Europhysics Letters*, 17(6):479–484.
- Shan, X. and Chen, H. (1993). Lattice Boltzmann model for simulating flows with multiple phases and components. *Physical Review E*, 47(3):1815–1819.
- Shan, X. and Chen, H. (1994). Simulation of nonideal gases and liquid-gas phase transitions by the lattice Boltzmann equation. *Physical Review E*, 49(4):2941.
- Thompson, P. A. and Robbins, M. O. (1989). Simulation of contact line motion: slip and the dynamic contact angle. *Physical Review Letters*, 63(7).
- Wolf-Gladrow, D. (2000). *Lattice gas cellular automata and lattice Boltzmann models: An introduction*. Springer-Verlag, Berlin, 308 pp.
- Wolfram, S. (1986). Cellular automaton fluids 1: Basic theory. *Journal of Statistical Physics*, 45(3/4):471–526.

7. Responsibility notice

The author(s) is (are) the only responsible for the printed material included in this paper



Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

MODELAGEM DA MOLHABILIDADE SOBRE SUPERFÍCIES SÓLIDAS PELO MÉTODO *LATTICE-BOLTZMANN* BASEADO EM MEDIADORES DE CAMPO

Fabiano G. Wolf¹, Luis O. E. dos Santos² e Paulo C. Philippi³

Universidade Federal de Santa Catarina
Departamento de Engenharia Mecânica
Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas
Trindade, Florianópolis/SC, 88040-900, Brasil.

¹fgwolf@lmpt.ufsc.br, ²emerich@lmpt.ufsc.br e ³philippi@lmpt.ufsc.br

Resumo

Neste trabalho, o método *Lattice-Boltzmann* foi utilizado para a simulação computacional das interfaces líquido-vapor e fluido-sólido. A modelagem da interface líquido-vapor foi feita através de um método conhecido na literatura. Para o caso da interface fluido-sólido, introduz-se um método baseado em mediadores de campo de superfície. Este método torna possível a simulação de potenciais de interação de longa distância, permitindo a análise da influência da forma do potencial sobre o ângulo de contato. Os resultados obtidos mostram que o ângulo de contato depende fortemente da maneira com que o potencial de interação decai com a distância. Nota-se que o aumento das forças de adesão leva à diminuição do ângulo de contato em concordância com resultados encontrados na literatura.

Abstract

In this work, the Lattice-Boltzmann method was used for the computational simulation of the liquid-vapor and fluid-solid interfaces. The modelling of the liquid-vapor interface was performed through a known method found in the literature. For the case of the fluid-solid interface, we introduce a method based on surface field mediators. This method makes possible the simulation of long-range interaction potentials, allowing the analysis of the influence of the potential form in the contact angle. The obtained results show that the contact angle is strongly dependent of the decline of the potential that is used. It is noticed that the increase of the adhesion forces leads to the decrease of the contact angle in agreement with results found in the literature.

1 Introdução

O estudo de problemas que envolvem fenômenos de superfície, nos quais diferentes fluidos podem interagir com substratos sólidos, sempre foi assunto de grande interesse científico e econômico. Uma das propriedades físicas que tem sido intensivamente estudada é a molhabilidade sobre superfícies sólidas. Esta propriedade é devida à ação de forças de interação de longa distância entre as moléculas do fluido e do sólido, e leva à

observação macroscópica do ângulo de contato, geralmente definido através da equação de Young [1]. Para que a molhabilidade seja modelada corretamente, a utilização de potenciais de interação fisicamente consistentes para a representação das interações entre diferentes tipos de moléculas é de grande importância, uma vez que tal propriedade é de fato apenas o resultado estatístico de interações intermoleculares que ocorrem na escala microscópica. O papel das forças de longa distância tem se mostrado fundamental na explicação de fenômenos envolvendo a interação de líquidos e sólidos [2].

Neste trabalho, um método *Lattice-Boltzmann* baseado em mediadores de campo de superfície, é introduzido para a modelagem e simulação de forças de longa distância entre o fluido e o sólido, permitindo o estudo mais aprofundado de diferentes fenômenos físicos que ocorrem na região de transição fluido-sólido. É fundamentado num conceito similar proposto por Santos et al. [3] para a simulação da dinâmica de fluidos imiscíveis.

2 Método *Lattice-Boltzmann*

O método *Lattice-Boltzmann* (LB) [4, 5] é um método mesoscópico para a descrição de um sistema mecânico de partículas. Embora, historicamente, tenha sido originado de Autômatos Celulares, como o *Lattice-Gas Automata* [6], recentemente foi mostrado [7] que o método LB pode ser considerado como uma forma discreta da equação de Boltzmann para gases diluídos. Como a equação de Boltzmann, os modelos LB são formulados na escala mesoscópica, na qual a descrição do sistema não é feita diretamente a partir das partículas individuais, mas através da função distribuição de partículas, $f_i(\mathbf{x}, t)$, que representa o valor esperado do número de partículas com velocidade \mathbf{c}_i no sítio \mathbf{x} e no tempo t , onde $i = 0 \dots b$. Nos modelos LB, as partículas são restritas a uma rede discreta, de forma que cada grupo de partículas pode se deslocar somente num número finito b de direções e com um número limitado de velocidades. Assim, tanto o espaço físico quanto o espaço de velocidades são discretizados. As propriedades macroscópicas locais como massa total (a massa m de cada partícula é assumida unitária), $\rho(\mathbf{x})$, e quantidade de movimento, $\rho(\mathbf{x})\mathbf{u}(\mathbf{x})$, podem ser obtidas da função distribuição da seguinte forma:

$$\rho(\mathbf{x}) = \sum_i f_i \quad (1)$$

$$\rho(\mathbf{x})\mathbf{u}(\mathbf{x}) = \sum_i f_i \mathbf{c}_i. \quad (2)$$

Devido ao efeito das colisões, a função distribuição de partículas, $f_i(\mathbf{x}, t)$, é modificada em cada sítio da rede durante o intervalo de tempo Δt . A forma mais simples de considerar o efeito das colisões entre partículas é utilizar o operador introduzido por Bhatnagar-Gross-Krook (BGK) [8], este garante a conservação da massa e da quantidade de movimento durante a colisão. A equação de evolução do método LB com o operador BGK é dada por

$$f_i(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \Delta t, t + \Delta t) - f_i(\mathbf{x}, t) = -\frac{\Delta t}{\tau} (f_i - f_i^{(eq)}) \quad (3)$$

onde τ e $f_i^{(eq)}$ são o tempo de relaxação e a distribuição de equilíbrio local de partículas, respectivamente. Após a colisão entre partículas, a equação de evolução 3 exige que a informação local em \mathbf{x} e em t , $f_i(\mathbf{x}, t)$, seja transportada para o sítio vizinho $\mathbf{x} + \mathbf{c}_i \Delta t$ no tempo $t + \Delta t$, o que é feito através da etapa de propagação.

O comportamento macroscópico da equação de evolução 3 pode ser determinado através da escolha adequada da distribuição de equilíbrio, $f_i^{(eq)} = f_i^{(eq)}(\rho, \mathbf{u})$. No presente caso, busca-se resgatar a dinâmica macroscópica de fluidos regida pelas equações de Navier-Stokes. Para esse fim, a distribuição de equilíbrio é escolhida como [4]

$$f_i^{(eq)} = g_i \rho \left[1 + \frac{c_{i\alpha} u_\alpha}{c_s^2} + \frac{u_\alpha u_\beta}{2c_s^2} \left(\frac{c_{i\alpha} c_{i\beta}}{c_s^2} - \delta_{\alpha\beta} \right) \right], \quad (4)$$

onde índices repetidos no produto representam soma aqueles índices, g_i 's são fatores escolhidos para garantir isotropia e c_s é a velocidade do som na rede.

Através do método multi-escala de Chapman-Enskog [9] pode ser mostrado que o sistema descrito acima recupera as seguintes equações governantes em regime incompressível:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0, \quad (5)$$

$$\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} = -\frac{\nabla P}{\rho} + \nu \nabla^2 \mathbf{u}, \quad (6)$$

onde $P = c_s^2 \rho$ e $\nu = c_s^2 (\tau - 1/2)$ são a pressão termodinâmica e a viscosidade cinemática, respectivamente. As equações 5 e 6 são conhecidas como a equação da continuidade e a equação de Navier-Stokes, respectivamente.

Na presença de superfícies sólidas, a condição de contorno *bounce-back* é utilizada. Este condição de contorno consiste em inverter a quantidade de movimento das partículas, garantindo a condição de *não-eskorregamento*.

2.1 Interação fluido-fluido

Para a modelagem da interface líquido-vapor, o modelo de Shan e Chen [10] foi utilizado. Este modelo introduz no método LB um potencial de interação entre as partículas constituintes do fluido, permitindo a simulação da coexistência de duas fases distintas em equilíbrio, no qual a densidade automaticamente identifica ambas as fases. Para esse fim, os autores introduziram o seguinte energia potencial de interação entre pares de partículas localizadas entre em \mathbf{x} e \mathbf{y} :

$$V(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \varphi(\mathbf{x})G_i(\mathbf{x}, \mathbf{y})\varphi(\mathbf{y}), \quad (7)$$

onde $G_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = \mathcal{G}$ para $|\mathbf{y} - \mathbf{x}| = \sqrt{2}$, $G_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = 2\mathcal{G}$ para $|\mathbf{y} - \mathbf{x}| = 1$ e $G_i(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = 0$ para dois sítios que não sejam primeiros vizinhos. A função φ é dependente da densidade de partículas local. Note que a magnitude de \mathcal{G} determina a intensidade do potencial de interação entre as partículas em \mathbf{x} e \mathbf{y} , enquanto seu sinal define se o potencial é atrativo ou repulsivo.

A força resultante deste potencial para $\mathbf{y} = \mathbf{x} + \mathbf{c}_i\Delta t$ é dada por

$$\mathbf{F}_\sigma(\mathbf{x}) = -\varphi(\mathbf{x}) \sum_i G_i \varphi(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i\Delta t) \mathbf{c}_i. \quad (8)$$

A partir destas definições, a quantidade de movimento local, $\rho(\mathbf{x})\mathbf{u}(\mathbf{x})$, na distribuição de equilíbrio 4 é modificada devido às interações com as vizinhanças da seguinte forma:

$$\rho\mathbf{u}' = \rho\mathbf{u} + \tau(\mathbf{F}_\sigma + \mathbf{F}_w).$$

onde \mathbf{F}_w é a força de interação fluido-sólido, descrita na seção seguinte. Novamente, o método de Chapman-Enskog permite determinar o comportamento macroscópico deste sistema. A única diferença em relação às equações obtidas anteriormente, é a existência de uma equação de estado não-ideal:

$$P = \frac{c^2}{D} \left[(1 - d_0)\rho + \frac{\mathcal{G}b}{2}\varphi^2(\rho) \right]. \quad (9)$$

onde d_0 é a fração de partículas em repouso, $c = |\mathbf{c}_i|$ e D é a dimensão espacial. No trabalho de Shan e Chen [10], a função $\varphi(\rho)$ foi escolhida como:

$$\varphi(\rho) = 1 - \exp(-\rho). \quad (10)$$

Observando a equação de estado 9, nota-se que o parâmetro $-(1 - d_0)/\mathcal{G}$ tem o mesmo papel que a temperatura na teoria de van der Waals, uma vez que a temperatura pode ser modificada tanto pela fração de partículas em repouso quanto pela intensidade do campo de interação [10].

2.2 Interação fluido-sólido baseada em mediadores de campo

Neste trabalho, o carácter de interação de longa distância entre partículas de fluido e de sólido situadas numa rede discreta, é simulada por meio de mediadores de campo de superfície. Isso é feito através da emissão de mediadores que transportam a informação da densidade de partículas para outras regiões do domínio.

Conceitualmente, os mediadores de campo assemelham-se aqueles mediadores de campo utilizados na teoria quântica de campos para a descrição de interações de longa distância; por exemplo, os fótons naquela teoria são os mediadores de campo eletromagnético e se deslocam com a velocidade da luz (as interações entre átomos são quase instantâneas). No caso dos mediadores citados aqui, a velocidade de deslocamento é a dada por $\Delta x/\Delta t$, onde Δx é o espaço entre sítios vizinhos e Δt é o tempo necessário para uma partícula se deslocar entre esses dois sítios.

Para a simulação da interação de longa distância, utiliza-se o seguinte procedimento:

1. Mediadores de superfície são emitidos a partir das paredes sólidas carregando a informação da densidade da parede, sendo ρ_w para as velocidades $|\mathbf{c}_i| = \sqrt{2}$ e $2\rho_w$ para as velocidades $|\mathbf{c}_i| = 1$;
2. Os mediadores são propagados juntamente com as partículas – o que torna o método *eficiente* do ponto de vista computacional. Quando o mediador percorre a distância entre dois sítios, este perde a informação da parede de acordo com o potencial que se deseja simular, de acordo com a seguinte relação:

$$\mathcal{M}_i^s(\mathbf{x} + \mathbf{c}_i\Delta t, t + \Delta t) = \alpha(r)\mathcal{M}_i^s(\mathbf{x}, t)$$

onde \mathcal{M}_i^s e $\alpha(r)$ representam a densidade de mediadores e a função que representa o potencial de interação dependente da distância.

3. Após a propagação, $\mathcal{M}_i^s(\mathbf{x}, t)$ contém a informação da parede e da distância percorrida pelo mediador, e dependendo do potencial utilizado, deve ser utilizado no cálculo do novo $\alpha(r)$.
4. Retorna-se ao item 2.

A força de interação sobre as partículas situadas no sítio \mathbf{x} , devido aos mediadores de superfície pode ser escrita como:

$$\mathbf{F}_w(\mathbf{x}, t) = -\omega\rho(\mathbf{x}) \sum_i \mathcal{M}_i^s(\mathbf{x}, t)\mathbf{c}_i. \quad (11)$$

O processo de emissão e propagação de mediadores de superfície ocorre em cada passo de tempo. Assim, quando o mediador deixa a posição \mathbf{x} outro assume tal posição. Então, depois que o mediador percorre uma distância total L (L é o tamanho característico do domínio) *toda* a informação sobre as paredes sólidas está disponível localmente, juntamente com as correções devido à distância. Assim, as interações de longa distância com as superfícies sólidas (estáticas), passam a ser *instantâneas* e a velocidade com que os mediadores são propagados não é mais importante.

3 Molhabilidade

Para uma gota em equilíbrio com seu vapor e em contato com uma superfície sólida, observa-se a existência de uma linha comum para as três fases, conhecida como linha de contato. Essa configuração origina a definição macroscópica do ângulo de contato θ , como sendo o ângulo resultante entre a linha tangente à interface líquido-vapor e a linha paralela à superfície do sólido. Considerando a definição macroscópica e assumindo uma superfície esférica, o ângulo de contato pode ser medido a partir da seguinte relação:

$$\tan\left(\frac{\theta}{2}\right) = \frac{h}{r}, \quad (12)$$

onde h e r são a altura e o raio da base da gota, respectivamente.

Num sentido microscópico, a molhabilidade de uma superfície sólida é o resultado das interações moleculares existentes entre ambos os fluidos e o substrato sólido, se revelando como a relação entre forças de coesão e adesão. Nota-se que a medida que as forças de adesão são aumentadas em relação as forças de coesão, mais afinidade a superfície sólida terá pela fase líquida (com maior densidade), ou seja, menor será o ângulo de contato. Este resultado tem sido prontamente confirmado por simulações da dinâmica molecular de fluidos simples [11, 12], nos quais as moléculas interagem entre si por meio de potenciais de interação simplificados, como por exemplo, o potencial de Lennard-Jones.

4 Resultados e discussão

Uma vez que o método proposto neste trabalho torna possível a interação fluido-sólido entre partículas que estejam separadas por uma distância maior que um espaço de rede, a dependência do ângulo de contato com a forma do potencial de atração entre o sólido e o fluido pode ser determinada. Para esse fim, uma rede D2Q9 foi utilizada como um domínio de 500×78 sítios e com os parâmetros $\tau = 1$ e $\mathcal{G} = 0.15$. A condição inicial consistiu de uma gota líquida ($\rho_L = 2.26$) em contato com uma superfície sólida, estando ambas as fases em contato com vapor ($\rho_V = 0.116$). A função de decaimento dos mediadores de superfície foi ajustada para $\alpha(r) = \exp(-r/\kappa)$. Nas fronteiras do domínio de simulação foram impostas condições de contorno periódicas. Os resultados obtidos para a dependência de θ em função dos parâmetros ω e κ são mostrados nas figuras 2 e 3.

Como não existe nenhuma força externa atuando sobre o sistema, a superfície da gota deve ser esférica. Porém, verifica-se que a partir da figura 2 que para $\omega = 0.325$, a suposição de curvatura esférica não é válida, tornando necessária a definição de um ângulo microscópico ou mesoscópico para aquela região próxima da linha de contato. Entretanto, a definição macroscópica de ângulo de contato ainda pode ser adotada para o caso em questão, pela desconsideração daquela região próxima à linha de contato, que diverge do comportamento esférico, e extrapolando a curvatura da parte posterior da gota até a superfície sólida, o que ilustra exatamente a definição macroscópica. Para isto, mede-se o ângulo θ_h numa altura h da superfície sólida (usando a relação 12), onde a aproximação esférica é satisfeita, e calcula-se a ângulo de contato requerido, θ , a partir da seguinte relação trigonométrica (ver figura 1):

$$\theta = \arccos\left(1 - \frac{H}{r_h} \sin \theta_h\right),$$

onde H é altura total da gota, r_h e θ_h são raio da base e o ângulo medido na altura h , respectivamente.

Os resultados obtidos mostram que o ângulo de contato depende fortemente da forma do potencial de interação utilizado. Nota-se que o aumento das forças de adesão leva à diminuição do ângulo de contato, em

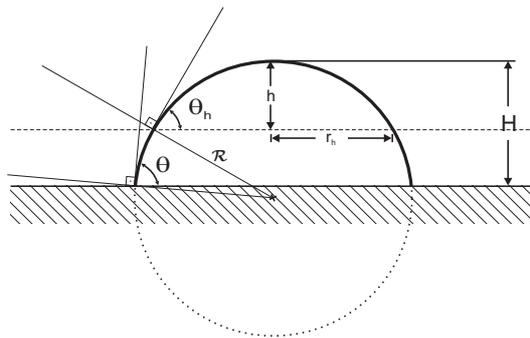


Figura 1: Representação geométrica do ângulo de contato corrigido.

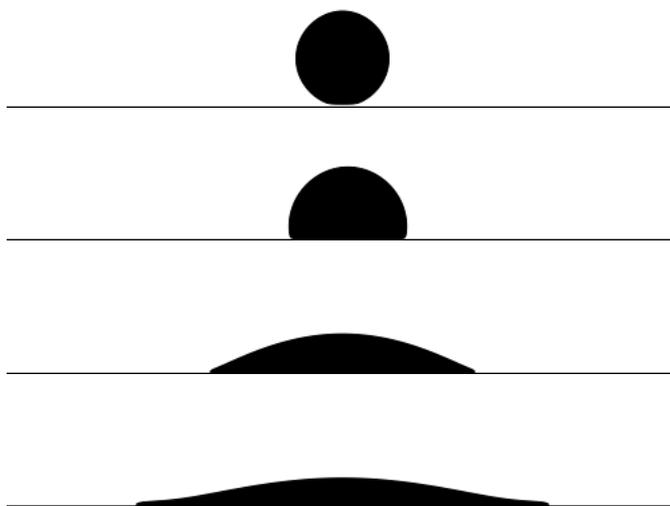
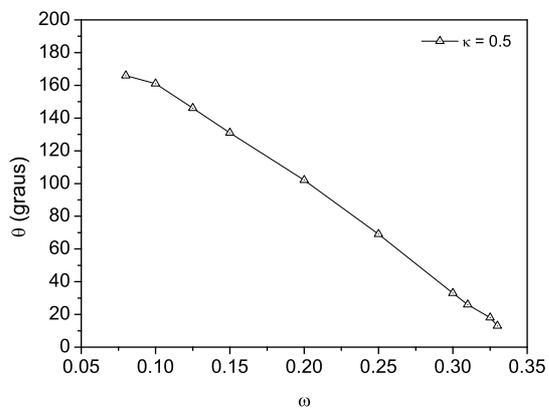
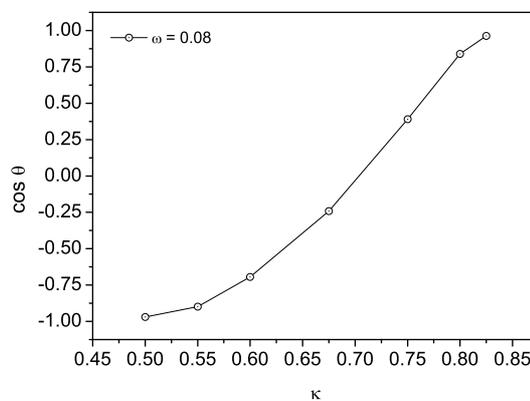


Figura 2: Configurações de equilíbrio para $\kappa = 0.5$ e diferentes valores para ω . De cima para baixo, ω foi ajustado para 0.08, 0.20, 0.30 e 0.325, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 3: Dependência do ângulo de contato com a forma do potencial de interação.

acordo com simulações baseadas em dinâmica molecular [11, 12]. Verifica-se que a dependência de θ com ω parece ser linear, em concordância com os resultados obtidos a partir de um modelo Lattice-Boltzmann com aproximação de campo médio para a energia livre [13]. A variação do parâmetro κ , que regula o decaimento da intensidade do campo de interação, permite modificar a influência das partículas mais afastadas da superfície sólida sobre a linha de contato, mostrando que mesmo que a contribuição do sítio mais próximo seja diminuída, o mesmo ângulo de contato pode ser obtido devido às interações que ocorrem entre partículas separadas por distâncias mais longas.

5 Conclusão

Neste trabalho, o método *Lattice-Boltzmann* foi utilizado para a modelagem da interface líquido-vapor. Com o objetivo de simular a molhabilidade sobre superfícies sólidas, o método baseado em mediadores de campo de superfície foi introduzido para a modelagem da interface fluido-sólido. Este método torna possível a simulação de potenciais de interação de longa distância, permitindo a análise da influência da forma do potencial sobre o ângulo de contato. Os resultados obtidos mostram que o ângulo de contato depende fortemente do modo com que o potencial decai com a distância. Nota-se que o aumento das forças de adesão leva à diminuição do ângulo de contato em concordância com resultados encontrados na literatura.

6 Agradecimentos

Ao suporte financeiro dado pela Agência Nacional do Petróleo (ANP).

Referências

- [1] T. Young. An essay on the cohesion of fluids. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 95:65–87, 1805.
- [2] A. M. Cazabat. How does a droplet spread? *Contemporary Physics*, 28(4):347–364, 1987.
- [3] L. O. E. Santos, P. C. Facin, and P. C. Philippi. Lattice-Boltzmann model based on field mediators for immiscible fluids. *Physical Review E*, 68:056302, 2003.
- [4] Y. H. Qian, D. d’Humières, and P. Lallemand. Lattice BGK models for Navier-Stokes equations. *Europhysics Letters*, 17(6):479–484, 1992.
- [5] H. Chen, S. Chen, and W. H. Matthaeus. Recovery of the Navier-Stokes equations using a lattice-gas Boltzmann method. *Physical Review A*, 45(8):R5339–5342, 1992.
- [6] U. Frisch, B. Hasslacher, and Y. Pomeau. Lattice-gas automata for the navier-stokes equations. *Physical Review Letters*, 56(14):1505–1508, 1986.
- [7] X. He and L. S. Luo. Theory of lattice Boltzmann method: From the Boltzmann equation to the lattice Boltzmann equation. *Physical Review E*, 56(6):6811–6817, 1997.
- [8] P. L. Bhatnagar, E. P. Gross, and M. Krook. A model for collision processes in gases. i. small amplitude processes in charged and neutral one-component systems. *Phys. Rev.*, 94(511), 1954.
- [9] S. Chapman and T. G. Cowling. *The mathematical theory of non-uniform gases*. Cambridge University Press, 3rd edition, 1970.
- [10] X. Shan and H. Chen. Lattice Boltzmann model for simulating flows with multiple phases and components. *Physical Review E*, 47(3):1815–1819, 1993.
- [11] J. H. Sikkenk, J. O. Indekeu, and J. M. J. van Leeuwen. Molecular-dynamics simulation of wetting and drying at solid-fluid interfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 59:98–101, 1987.
- [12] M. J. P. Nijmeijer, C. Bruin, and A. F. Bakker. Wetting and drying of an inert wall by a fluid in a molecular-dynamics simulation. *Phys. Rev. A*, 42:6052–6059, 1990.
- [13] J. Zhang and D. Y. Kwok. Apparent slip over a solid-liquid interface with a no-slip boundary condition. *Phys. Rev. E*, 70(056701), 2004.