



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. Esta 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 o 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

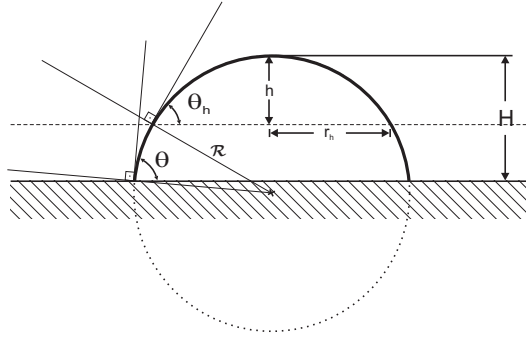


Figura 1: Representação geométrica do ângulo de contato corrigido.

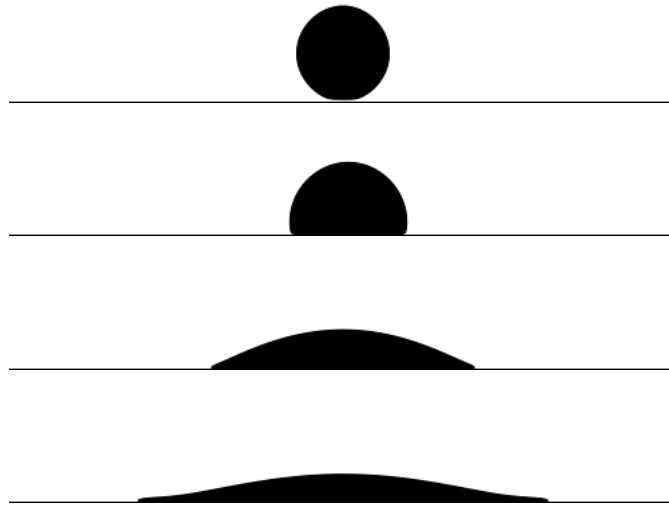
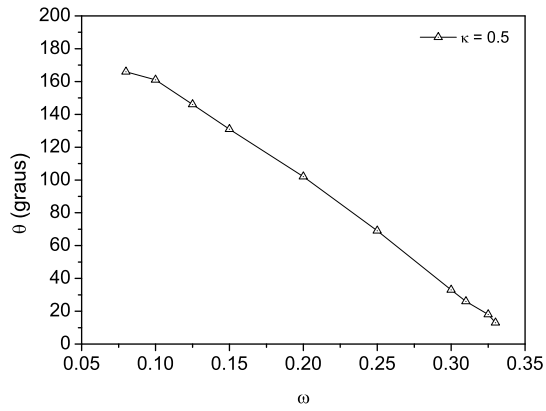
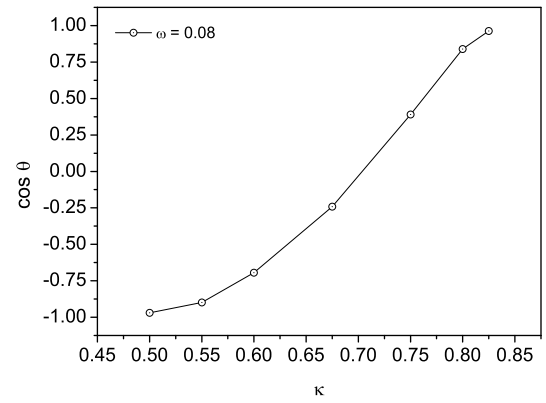


Figura 2: Configurações de equilíbrio para $\kappa = 0.5$ e diferentes valores para ω . De cima para baixo, ω foi ajustado para 0.08, 0.20, 0.30 e 0.325, respectivamente.



(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.