

Tese apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Física de Plasmas.

**Lucas Gabriel Leite Fernandez Pollito**

**TEORIA CINÉTICA DO NÚCLEO DE  
ESPALHAMENTO APLICADO AO TRANSPORTE DE  
PEQUENAS PARTÍCULAS EM MEIOS GASOSOS**

Tese aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:



Prof. Dr. Carlos Alberto Bomfim Silva

Orientador

Prof. Dr. Pedro Teixeira Lacava

Pró-Reitor de Pós-Graduação

Campo Montenegro  
São José dos Campos, SP - Brasil  
2020

**Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)**  
**Divisão de Informação e Documentação**

Pollito, Lucas Gabriel Leite Fernandez  
Teoria Cinética do Núcleo de Espalhamento Aplicado ao Transporte de Pequenas Partículas em Meios Gasosos / Lucas Gabriel Leite Fernandez Pollito.  
São José dos Campos, 2020.  
103f.

Tese de Doutorado – Curso de Física. Área de Física de Plasmas – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2020. Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Bomfim Silva.

1. Núcleo de Espalhamento. 2. Força de Arrasto. 3. Força de Termoforese. I. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. II. Título.

## **REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA**

POLLITO, Lucas Gabriel Leite Fernandez. **Teoria Cinética do Núcleo de Espalhamento Aplicado ao Transporte de Pequenas Partículas em Meios Gasosos**. 2020. 103f. Tese de Doutorado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

## **CESSÃO DE DIREITOS**

NOME DO AUTOR: Lucas Gabriel Leite Fernandez Pollito

TÍTULO DO TRABALHO: Teoria Cinética do Núcleo de Espalhamento Aplicado ao Transporte de Pequenas Partículas em Meios Gasosos.

TIPO DO TRABALHO/ANO: Tese / 2020

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta tese e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta tese pode ser reproduzida sem a autorização do autor.

---

Lucas Gabriel Leite Fernandez Pollito  
Rua Albertino Baptista, 270  
11660-455 – Caraguatatuba–SP

# TEORIA CINÉTICA DO NÚCLEO DE ESPALHAMENTO APLICADO AO TRANSPORTE DE PEQUENAS PARTÍCULAS EM MEIOS GASOSOS

**Lucas Gabriel Leite Fernandez Pollito**

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marco Antonio Ridente	Presidente	-	ITA
Prof. Dr. Carlos Alberto Bomfim Silva	Orientador	-	ITA
Prof. Dr. Rodrigo Savio Pessoa	Membro Interno	-	ITA
Prof. Dr. Iberê Luiz Caldas	Membro Externo	-	USP
Prof. Dr. Clóves Gonçalves Rodrigues	Membro Externo	-	PUC GOIÁS

Ao meu orientador, sem o qual não teria  
conseguido concluir esta difícil tarefa.

# Agradecimentos

Agradecimentos especiais aos:

Meus Pais, pela toda ajuda possível e impossível que eles deram para que esse término de Doutorado fosse possível;

Ao meu Orientador, por toda a dedicação nesse trabalho, mesmo em seus momentos de folga; Aos Professores do ITA, que me ajudaram de várias formas;

Ao Prof. Malheiro, pela imensa ajuda e incentivo a esse trabalho;

E aos colegas com quem dividi as salas de Pós-Graduação, pelo carinho e amizade.

Este estudo foi financiado em partes pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de financiamento 001.

*"If I have seen farther than others,  
it is because I stood on the shoulders of giants."*

— SIR ISAAC NEWTON

# Resumo

Investigou-se através do conceito de teoria cinética de núcleo de espalhamento o transporte de pequenas partículas em meio gasoso em regime molecular livre. O núcleo de espalhamento é geralmente usado para fornecer condições de contorno da interação gás-superfície para a equação cinética de Boltzmann em problemas de escoamento de fluidos limitados por superfícies sólidas (MAXWELL, 1879),(SHARIPOV, 2001). Desenvolveu-se uma expressão geral para a força de transporte explicitamente em termos do núcleo de espalhamento e da função de distribuição de velocidades das moléculas do gás. As aproximações que restringem a expressão geral, em primeiro lugar, permitem usar a solução de Chapman-Enskog de primeira ordem para a função de distribuição das moléculas  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$  que mostra três tipos de mecanismos de transporte, ou forças, tais que  $\mathbf{F} = \mathbf{F}_D + \mathbf{F}_T + \mathbf{F}_S$ . Em que  $\mathbf{F}_D$  é a força de arrasto sobre a partícula devido ao seu movimento relativo no gás,  $\mathbf{F}_T$  é a força de termoforese devido a um gradiente de temperatura presente no gás e  $\mathbf{F}_S$  é devido às forças de cisalhamento na superfície da partícula. Em segundo lugar, é possível usar qualquer um dentre os vários modelos de núcleo de espalhamento publicados na literatura especializada. Os modelos mais tradicionais de núcleos incluem a reflexão especular, a reflexão difusa e a Maxwell, e são limitados e não descrevem totalmente o modo de reflexão real na interação molécula-partícula. Então, diante dessa limitação foi proposto uma generalização do modelo do núcleo de reflexão recentemente desenvolvido por Struchtrup (STRUCHTRUP, 2013) para estudar a força de arrasto, a força de termoforese e a velocidade de termoforese em pequenas partículas. Os resultados obtidos a partir da expressão teórica para a força de arrasto foram comparados com os dados experimentais disponíveis e foi concluído que, para este caso, é necessário incluir explicitamente a velocidade de impacto e a rugosidade da superfície da partícula, efeitos estes que são previstos pelo modelo de ativação térmica da interação molécula-partícula do núcleo de Struchtrup. Observou-se que os parâmetros de impacto e de rugosidade afetam sensivelmente a intensidade da força de termoforese e da velocidade de transporte na termoforese, quando comparadas com o caso particular de Maxwell. Mostrou-se que a denominada velocidade de termoforese é muito sensível a energia potencial de interação entre as partículas e as moléculas do gás.

# Abstract

We investigated through the scattering kernel kinetic concept the transport of small particles in gaseous media in a free molecular regime. The scattering kernel is generally used to provide gas-surface interaction boundary conditions for Boltzmann kinetic equation in flow problems (MAXWELL, 1879), (SHARIPOV, 2001). We developed a general expression for the transport force explicitly in terms of the scattering kernel and of gas molecule velocity distribution function. As approximations that restrict a general expression, first, allow to use the first order Chapman-Enskog solution for the distribution function of gas molecules  $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$  which shows three types of transportation mechanisms, or forces, such that  $\mathbf{F} = \mathbf{F}_D + \mathbf{F}_T + \mathbf{F}_S$ . Where  $\mathbf{F}_D$  is the drag force on the particle due to its relative motion in the gas,  $\mathbf{F}_T$  is the thermophoretic force due to a gradient of temperature in the gas and  $\mathbf{F}_S$  is due to shear forces on the particle. Second, it is possible to use any of the several scattering kernel models published in the literature. The traditional simple reflection kernels, specular, diffuse and Maxwell, which comprises particular cases of the generalized force, are limited and do not fully describe the real reflection mode of molecule-particle interaction. So, in the face of this limitation, we proposed a generalization of the Struchtrup (STRUCHTRUP, 2013) reflection kernel model to study the drag force, thermophoretic force and thermophoretic velocity on small particles. The results obtained from the theoretical expression for the drag force were compared with the available experimental data and it was concluded that, for this case, it is necessary to explicitly include the impact velocity and the roughness of the surface particle, effects that are predicted by the thermal activation model of the molecule-particle interaction of the Struchtrup kernel. It was observed that the impact and roughness parameters significantly affect the intensity of the thermophoretic force and thermophoretic velocity transport, when compared with the particular case of Maxwell. It has been shown that the so-called thermophoretic velocity is very sensitive to the potential energy of interaction between particles and gas molecules.



# Lista de Figuras

FIGURA 1.1 – Uma partícula imersa em um fluido. $F_d$ indica a força de arrasto e $F_g$ a força da gravidade. ( Fonte - Wikipedia ) . . . . .	15
FIGURA 1.2 – Esquema do resultado da ação da força de termoforese. Perto da região do cilindro aquecido, não existem partículas de fumaça. (Fonte - Wikipedia.) . . . . .	17
FIGURA 1.3 – Força de termoforese: Ilustração de como ficam os vetores velocidade e força. (Fonte - Mädler and Friedlander, Aerosol and Air Quality Research, Vol. 7, No. 3, pp. 304-342, 2007) . . . . .	18
FIGURA 1.4 – Separador de partículas. Dado um fluxo de partículas, sem segregação de tamanho, quando chegam perto da região aquecida entre as placas coletoras, a força de termoforese consegue separar partículas contidas no fluxo. Partículas menores são depositadas primeiro. Fonte - <a href="http://aerosol.ees.ufl.edu/Thermophoresis/section01.html">http://aerosol.ees.ufl.edu/Thermophoresis/section01.html</a> ) . . . . .	19
FIGURA 1.5 – Esquema simplificado da fabricação de uma fibra óptica. O gás composto de Silica e Germânio entra no cilindro aquecido, e somente as partículas de Silica e Germanio são depositadas na parede do tubo devido à força de termoforese, que acontece devido ao gradiente de temperatura. (Fonte: Thermophoresis: The mass transfer mechanism in modified chemical vapor deposition, Volume 50, Issue: 9, Publication Year: 1979, Page(s): 5676- 5681). . . . .	20
FIGURA 1.6 – Manipulação de micromoléculas - Nesta figura , um filme fino de água no formato das letras DNA foi colocado em baixo das moléculas, ficando este filme fino a uma temperatura menor que todo o resto. Aquecendo o filme, as letras DNA ficam sem moléculas, mostrando que a força de termoforese “expulsa” as moléculas.(Fonte - Phys. Chem. Chem. Phys., 2011,13, 9918-9928) . . . . .	20
FIGURA 3.1 – Simulação de uma colisão difusa . . . . .	38

- FIGURA 3.2 – (a) modelo de colisão e quadro de referência. (b) Relações entre os vários vetores. Fonte: Z.Li , Physical Review E 68, 061206 (2003). . . . . 39
- FIGURA 3.3 – Tipos de espalhamento : (a) Para  $b < b_0$ , as partículas colidem com um ângulo de espalhamento  $-\infty < \chi \leq \pi$ , (b) para  $b = b_0$ , espalhamento do tipo órbita ocorre e  $\chi \rightarrow -\infty$ , e (c) para  $b > b_0$ , o espalhamento do tipo especular toma lugar e  $\chi < 0$ . . . . . 49
- FIGURA 4.1 – O potencial efetivo de Rudyak-Krasnolutski em função do raio para quatro valores distintos do produto  $g^*b^*$ . . . . . 55
- FIGURA 4.2 – Variação da integral colisional  $\Omega_{GM}^{(1,1)*}$  para três valores distintos do parâmetro de impacto  $\alpha$ , e das integrais limítrofes  $\Omega_s^{(1,1)*}$ ,  $\Omega_d^{(1,1)*}$  e  $\Omega_{iso}^{(1,1)*}$ , em função do raio da partícula. . . . . 57
- FIGURA 4.3 – Variação da integral colisional  $\Omega_{GM}^{(1,1)*}$  para três valores distintos do fator de rugosidade  $\gamma$ , e das integrais  $\Omega_s^{(1,1)*}$ ,  $\Omega_d^{(1,1)*}$  e  $\Omega_{iso}^{(1,1)*}$ , em função do raio da partícula. . . . . 59
- FIGURA 4.4 – Ajuste numérico da força de arrasto relativa aos pontos experimentais para partículas de cobre imersas em nitrogênio (linha pontilhada). 59
- FIGURA 4.5 – Ajuste numérico da força de arrasto relativa aos pontos experimentais para partículas de prata imersas em nitrogênio (linha pontilhada). 60
- FIGURA 4.6 – Mudança do parâmetro  $\alpha$  na força de arrasto relativa, e mostrando os pontos experimentais da prata. . . . . 62
- FIGURA 4.7 – Mudança do parâmetro  $\gamma$  na força de arrasto relativa, e mostrando os pontos experimentais da prata. . . . . 62
- FIGURA 4.8 – Gráfico da força de termoforese adimensional em função do raio da partícula, para quatro valores distintos do parâmetro de impacto  $\alpha$ . 64
- FIGURA 4.9 – Força de termoforese adimensional em função do raio das partículas, mostrando o caso de Maxwell (linha azul) e para três valores da rugosidade  $\gamma$  distintos. . . . . 65
- FIGURA 4.10 – Velocidade adimensional de termoforese para três valores de  $\alpha$  distintos,  $\alpha = 0, 1, 0, 2$  e  $0, 3$ . O modelo de Maxwell-Li-Wang está representado pela linha azul, em que  $\alpha = 0$ . . . . . 66
- FIGURA 4.11 – Velocidade adimensional de termoforese para três valores do parâmetro de impacto  $\gamma$  distintos,  $\gamma = 0, 7, 0, 4$  e  $0, 1$ . O modelo de Maxwell-Li-Wang está representado pela linha azul, em que  $\gamma = 1$ . . . . . 67

# Sumário

1	INTRODUÇÃO . . . . .	13
2	TÓPICOS EM TEORIA CINÉTICA DE TRANSPORTE . . . . .	25
2.1	Núcleos de Espalhamento na Teoria Cinética . . . . .	25
2.2	Método de Chapman-Enskog para Solução da Equação de Boltzmann . . . . .	28
2.2.1	A equação Integral . . . . .	28
2.2.2	Solução da equação integral . . . . .	32
3	A TEORIA CINÉTICA DO NÚCLEO DE ESPALHAMENTO E O TRANSPORTE DE PEQUENAS PARTÍCULAS EM AMBIENTE GASOSO NO REGIME MOLECULAR LIVRE . . . . .	36
3.1	A Expressão Geral para a Força de Transporte . . . . .	37
3.2	O Transporte de Pequenas Partículas no Modelo do Núcleo de Espalhamento de Maxwell Generalizado por Struchtrup . . . . .	44
3.2.1	A Função de Acomodação e o Núcleo de Espalhamento de Struchtrup . . . . .	51
4	RESULTADOS . . . . .	54
5	CONCLUSÃO . . . . .	68
	REFERÊNCIAS . . . . .	71
	APÊNDICE A – APÊNDICE . . . . .	75
A.1	CALCULO DA FORÇA DE ARRASTO E DE TERMOFORESE . . . . .	75
A.1.1	FORÇA DE ARRASTO NO CASO DE REFLEXÃO ESPECULAR EM TERMOS DA INTEGRAL COLISIONAL. . . . .	75
A.1.2	FORÇA DE TERMOFORESE NO CASO DE REFLEXÃO ESPECULAR EM TERMOS DAS INTEGRAIS COLISIONAIS. . . . .	80

---

A.1.3	A FORÇA DE ARRASTO E DE TERMOFORESE PARA O ESPALHAMENTO DIFUSO GENERALIZADO DE STRUCHTRUP . . .	81
A.1.4	A FORÇA DE ARRASTO E DE TERMOFORESE PARA O ESPALHAMENTO ISOTRÓPICO . . . . .	85
<b>A.2</b>	<b>Programa escrito em JULIA para o cálculo das integrais de colisão . . .</b>	<b>88</b>
A.2.1	As variáveis adimensionais . . . . .	88
<b>A.3</b>	<b>PROGRAMA EM JULIA PARA O CÁLCULO DAS INTEGRAIS COLISIONAIS . . . . .</b>	<b>90</b>

# 1 Introdução

Neste trabalho investiga-se por meio da teoria cinética do núcleo de espalhamento, o transporte de pequenas partículas (em escala micrométrica ou nanométrica) em meios gasosos (ou fluidos) no regime molecular livre. Para tanto, dentro de certas restrições, escreve-se uma expressão generalizada para as forças de transporte explicitamente em função do núcleo de espalhamento e da função de distribuição de velocidades das moléculas do gás. A expressão geral obtida permite utilizar a solução de primeira ordem para a função de distribuição, obtida por meio do método de Chapman-Enskog aplicado à equação cinética de Boltzmann das moléculas do gás. Por sua vez, essa solução permite analisar três principais mecanismos de transporte, ou forças, tais que,  $\mathbf{F} = \mathbf{F}_D + \mathbf{F}_T + \mathbf{F}_S$  em que  $\mathbf{F}_D$  é a força de arrasto sobre a partícula devido ao seu movimento em relação ao meio gasoso,  $\mathbf{F}_T$  é a força de termoforese devido a um gradiente de temperatura no gás e  $\mathbf{F}_S$  representa as possíveis forças de cisalhamento sobre a partícula. O núcleo de espalhamento, presente na expressão geral da força de transporte, é geralmente usado para descrever a interação gás-superfície usada como condição de contorno para a equação cinética de Boltzmann em problemas de escoamento de fluidos (MAXWELL, 1879), (SHARIPOV, 2001), (STRUCHTRUP, 2013). Percebeu-se ao longo do desenvolvimento desse trabalho a importância da utilização do núcleo de espalhamento no tratamento do problema de transporte de pequenas partículas uma vez que nele incorpora-se o modelo teórico dos possíveis processos de interação molécula-partícula. Observou-se também que o uso dessa teoria para expressar as forças de transporte permite a liberdade de escolha dos diversos modelos de núcleos divulgados na literatura e assim decidir qual deles melhor descreve os dados experimentais. Daí o adjetivo generalizada usado para a força de transporte desenvolvida nesta dissertação. Saliente-se que a especificação de tal núcleo não é um problema simples, uma vez que o fenômeno físico associado ao processo de interação das moléculas do gás com a superfície da partícula é extremamente complicado, ainda não completamente entendido, envolvendo diversos aspectos físicos como temperatura da partícula, condução de calor, velocidades normais e tangenciais, rugosidade e natureza da superfície da partícula etc. O transporte de partículas pequenas (nano ou micropartículas) em meios fluidos desempenha atualmente um papel importante em várias áreas tecnológicas, entre outras, tecnologias de aerossóis, biotecnologia, tecnologia de semicondutores e ciências atmosféricas e ambientais

(ZHENG, 2002), o que tem motivado o trabalho de vários grupos de pesquisa [(MADLER; FRIEDLANDER, 2007), (RUDYAK; BELKIN, 2010), (PIAZZA; PAROLA, 2008)].

A força de arrasto, a de termoforese e das tensões viscosas que atuam nas partículas suspensas em meios fluidos dependem do regime do escoamento. Esse é normalmente caracterizado pelo número de Knudsen  $Kn = \lambda/L$  em que  $\lambda$  é o caminho livre médio do gás e  $L$  é o comprimento característico das partículas. A análise teórica do transporte de partículas em gases é especialmente mais complexa no regime contínuo ( $Kn \ll 1$ ) e no de transição ( $Kn \sim 1$ ) uma vez que a distribuição de velocidade das moléculas do gás é significativamente afetada pelo movimento das partículas. Entretanto, no regime molecular livre ( $Kn \gg 1$ ) o problema simplifica-se pois nessas condições a presença das partículas não afeta a distribuição de velocidades das moléculas do gás de modo que é possível escrever a equação de transporte do momentum das partículas unicamente em termos da função de distribuição das moléculas do gás. Esta simplificação, então, permite utilizar a expansão de primeira ordem de Chapman-Enskog da função de distribuição de velocidades das moléculas do meio, para obter as expressões das forças necessárias para análise do transporte das partículas.

A seguir faz-se uma breve revisão de alguns resultados importantes sobre o transporte de partículas esféricas em meios fluidos.

Em 1851, Stokes, em seu notável trabalho (STOKES, 1851), resolveu a equação de Navier-Stokes para uma esfera rígida em contato com um fluido em regime laminar, isto é, macroscopicamente, o fluido tratado como um meio contínuo move-se em camadas sem que haja mistura dessas camadas. Para uma esfera de raio  $R$  se movendo num fluido viscoso sob ação da gravidade com uma velocidade relativa  $\mathbf{V}$ , sob condições de contorno em que o fluido “cola” na superfície da esfera, ele mostrou que a força de arrasto que o fluido exerce sobre a esfera é dada por :

$$\mathbf{F}_A = -6\pi\mu R\mathbf{V} \quad (1.1)$$

Em que  $\mu$  é a viscosidade do fluido e o sinal negativo denota as orientações opostas entre  $\mathbf{F}_A$  e  $\mathbf{V}$ . Para uma dedução deste resultado o leitor pode consultar a referência (LANDAU; LIFSHITZ, 1987). A Figura 1.1 mostra uma representação de uma partícula imersa em um fluido e movendo-se verticalmente sob ação das forças de arrasto e do peso.

Em 1905, Einstein (EINSTEIN, 1905) em sua investigação sobre a teoria do movimento browniano, mostrou que o coeficiente da força de arrasto,  $k_d = 6\pi\mu R$ , relaciona-se com o coeficiente browniano de difusão:  $D = kT/k_d$ .

Em 1910, Cunningham (CUNNINGHAM, 1910) percebeu que sob as condições de contorno de Stokes, a equação era válida somente para o regime contínuo em que o número



FIGURA 1.1 – Uma partícula imersa em um fluido.  $F_d$  indica a força de arrasto e  $F_g$  a força da gravidade. ( Fonte - Wikipedia )

de Knudsen  $Kn = \lambda/R \ll 1$ , significando que o caminho livre médio entre as moléculas, representado por  $\lambda$ , é muito menor que o raio  $R$  das partículas. Cunningham então introduziu um fator de correção  $C(Kn)$  na equação de Stokes:  $C(Kn) = 1 + A'Kn$ , em que  $A'$  é um parâmetro. Assim, a equação de Stokes-Cunningham é dada por:

$$\mathbf{F}_A = \frac{-6\pi\mu R\mathbf{V}}{C}. \quad (1.2)$$

Mais tarde, Knudsen e Weber (KNUDSEN; WEBER, 1911) perceberam que  $A'$  é constante apenas para pequenos valores de  $Kn$  e propuseram um fator de correção para todos os valores de  $Kn$ . Assim a Eq. 1.2 toma a forma:

$$\mathbf{F}_A = \frac{-6\pi\mu R\mathbf{V}}{1 + Kn[A + B \exp(-E/Kn)]} \quad (1.3)$$

onde  $A$ ,  $B$  e  $E$  são constantes que devem ser determinadas experimentalmente. A equação acima é conhecida como fórmula de Stokes-Cunningham e tem sido muito usada na instrumentação moderna para a medição das dimensões e mobilidades de pequenas partículas. A determinação destas constantes iniciou-se com os trabalhos clássicos de Millikan (MILLIKAN, 1910), (MILLIKAN, 1917), (MILLIKAN, 1923) em que mediu a mobilidade de uma grande quantidade de gotículas de óleo. Diversos autores mediram as constantes  $A$ ,

$B$  e  $E$  ( para mais informações o leitor pode consultar a referência (LI; WANG, 2003a), tabela I).

A equação 1.3, com  $Kn \ll 1$ , reproduz a equação 1.1 e para  $Kn \gg 1$ , regime molecular livre, toma a forma:

$$\mathbf{F}_\infty = \frac{-6\pi\mu R^2 \mathbf{V}}{\lambda(A+B)} \quad (1.4)$$

em que o subscrito  $\infty$  indica altos valores de  $Kn$ . Note que para  $Kn \gg 1$  a força de arrasto é proporcional a  $R^2$  enquanto para  $Kn \ll 1$  é proporcional a  $R$ .

Por sugestão de Milikan, Epstein (EPSTEIN, 1924) usou a teoria cinética e obteve uma expressão para a força de arrasto, decorrente do movimento relativo de uma partícula num gás, no regime molecular livre

$$\mathbf{F}_\infty = -\frac{8}{3}\delta\sqrt{2\pi m_g k T N} R^2 \mathbf{V}, \quad (1.5)$$

em que  $\delta$  é um fator numérico que depende do modelo de reflexão das moléculas do gás sobre a partícula. Se  $\delta = 1$  obtém-se o valor limítrofe da força de arrasto para o caso do espalhamento especular e  $\delta = (8 + \pi)/8$  o valor limítrofe para o espalhamento difuso. A saber,  $k$  é a constante de Boltzmann,  $m_g$  é a massa das moléculas do gás e  $N$  é a densidade numérica do gás. Milikan (MILLIKAN, 1923) então notou que seus dados experimentais para a força de arrasto sobre micropartículas de óleo, no regime  $Kn \gg 1$ , poderiam ser explicados por meio de uma combinação linear entre a força de arrasto especular e a difusa obtida por Epstein,

$$\mathbf{F}_\infty = \varphi \mathbf{F}_{\infty, d} + (1 - \varphi) \mathbf{F}_{\infty, s} = -\frac{8 + \pi\varphi}{3}\sqrt{2\pi m_g k T N} R^2 \mathbf{V} \quad (1.6)$$

e sugeriu que  $\varphi = 0,9$  indicando que 90% das colisões entre as moléculas do gás e a partícula são de natureza difusa.

Além da força de arrasto sobre as partículas, devido ao seu movimento relativo em relação ao gás (fluido), também pode atuar nas partículas a força termoforética assim chamada em função do fenômeno denominado termoforese (“transportado pelo calor”) em que partículas suspensas num fluido, com uma distribuição não uniforme de temperatura, em geral, movimentam-se da região de maior temperatura para a região de menor temperatura. Ou seja, a força termoforética age, ou transporta as partículas, quando existe um gradiente de temperatura no fluido. A termoforese desempenha um papel importante em várias áreas tecnológicas. Dentre elas incluem-se a tecnologia de aerossóis (KAYE, 1932), biotecnologia (WALDMANN, 1959) e tecnologia de combustão (GOMEZ; ROSNER, 1993). Várias destas aplicações empregam a força termoforética para manipular ou se-



parar estruturas suspensas num meio fluido, tais como nanopartículas, micropartículas e biomoléculas. Percebe-se na literatura um interesse renovado em tal assunto decorrente dos métodos experimentais desenvolvidos ao longo das últimas décadas (BRAUN; LIBCHABER, 2002), e de alguns dados experimentais atualmente disponíveis (RUDYAK *et al.*, 2002a).

O fenômeno da termoforese em uma mistura de gases foi observado pela primeira vez e relatado por John Tyndall (TYNDALL, 1870) em 1870. Observou que em torno de um corpo quente, colocado numa câmara cheia de ar empoeirado, existe uma região do espaço livre de partículas de poeira. A força que remove as partículas da região quente é a denominada força termoforética.

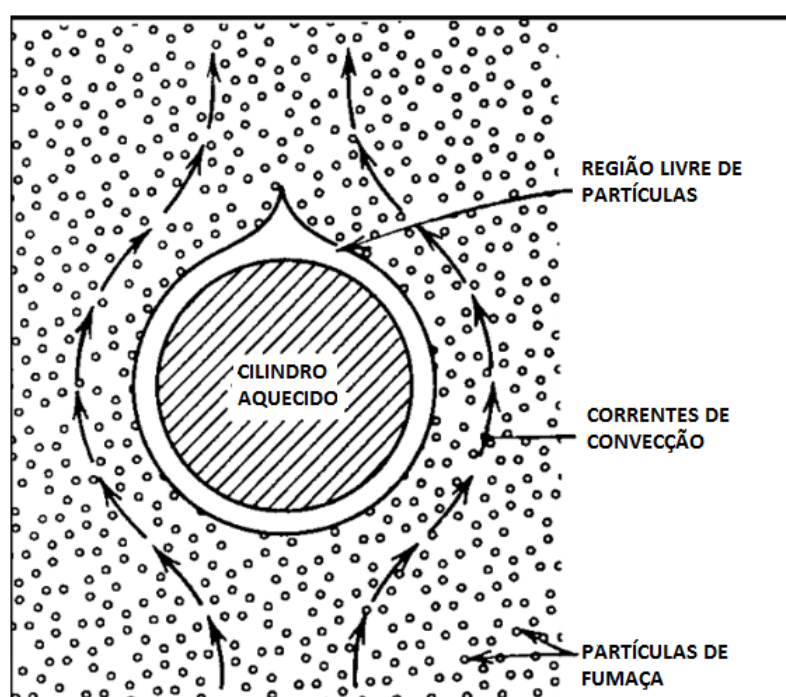


FIGURA 1.2 – Esquema do resultado da ação da força de termoforese. Perto da região do cilindro aquecido, não existem partículas de fumaça. (Fonte - Wikipedia.)

A Figura 1.2 mostra o movimento de partículas de fumaça em torno de um cilindro central aquecido. Mostra também uma região livre de partículas. Devido a diferença de temperatura entre as regiões. As moléculas da região quente possuem um momentum médio maior que as moléculas da região fria. Assim, as partículas de fumaça não conseguem chegar à região próxima do cilindro aquecido uma vez que são empurradas na direção oposta pelo choque com as moléculas de maior momentum, adquirindo portanto um movimento macroscópico que é descrito pela força de arrasto e de termoforese.

A Figura 1.3 ilustra a direção e sentido da força de termoforese sobre uma partícula e a magnitude do vetor velocidade das moléculas, indicada pelo tamanho das setas, nas

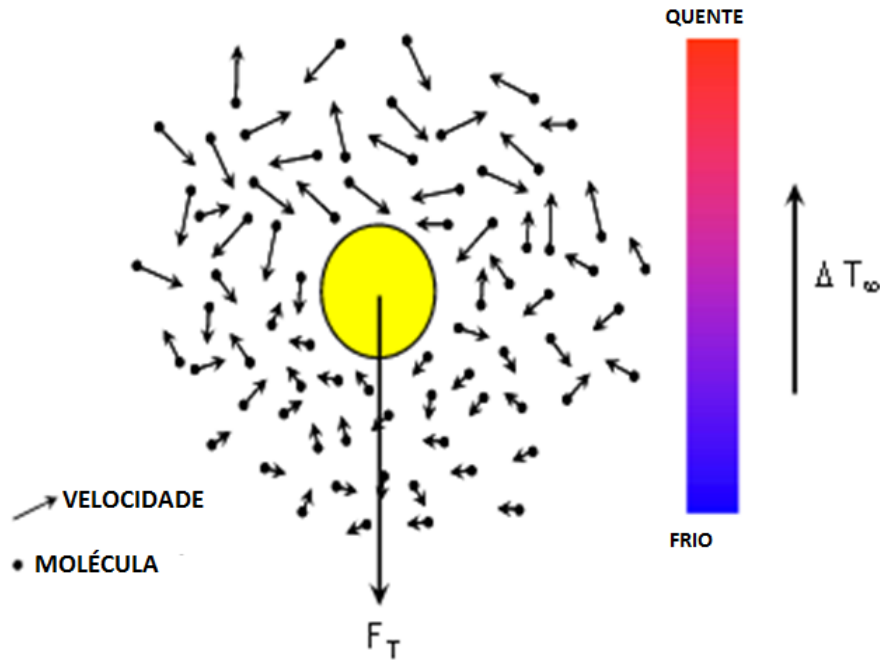


FIGURA 1.3 – Força de termoforese: Ilustração de como ficam os vetores velocidade e força. (Fonte - Mädler and Friedlander, *Aerosol and Air Quality Research*, Vol. 7, No. 3, pp. 304-342, 2007)

regiões quentes e frias. No regime molecular livre mostrado na figura o transporte das partículas em direção à região de temperatura mais baixa resulta do bombardeamento das moléculas de energia mais alta presentes na região mais quente.

O trabalho pioneiro de Epstein em 1929 (EPSTEIN, 1929), no qual obteve a expressão para força termoforética no regime contínuo ( $Kn \ll 1$ ), proporcionou um avanço considerável sobre a natureza e aplicação de tal força [(PIAZZA; PAROLA, 2008), (Rosner, 1980), (ZHENG, 2002), (SONE, 2002)].

Em 1959 Waldmann (WALDMANN, 1959) obteve uma expressão para a força de termoforese no regime molecular livre ( $Kn \gg 1$ ), para o modelo de corpo rígido na colisão partícula-molécula. Tal expressão que continua sendo fundamental em aplicações práticas da termoforese pela engenharia moderna, é dada por:

$$\mathbf{F}_T = -\frac{8}{15} \sqrt{\frac{2\pi m_g}{kT}} \kappa R^2 \nabla T \quad (1.7)$$

em que  $\kappa$  é a condutividade térmica do gás e  $\nabla T$  o gradiente de temperatura. A velocidade de termoforese correspondente é obtida no regime estacionário quando a força resultante sobre a partícula é nula, isto é,  $\mathbf{F}_T + \mathbf{F}_A = \mathbf{0}$ , cuja expressão é dada por:

$$\mathbf{V}_T = \frac{-\kappa \nabla T}{5(1 + \pi\varphi/8)NkT} \quad (1.8)$$

em que  $\varphi$  é conhecido como fator de acomodação do momentum para o qual usualmente toma-se o valor  $\varphi = 0,9$ , conforme sugerem os experimentos de Millikan (MILLIKAN, 1923) com gotas de óleo.

A seguir ilustram-se algumas aplicações da termoforese.

A Figura 1.4 mostra esquematicamente um Seletor/Capturador de pequenas partículas. O fluxo de partículas ao aproximar-se da região, entre as placas coletoras, aquecida por um fio central, a força de termoforese atua e separa as partículas sem segregação de tamanho, uma vez que na aproximação considerada a velocidade de termoforese não depende da massa.

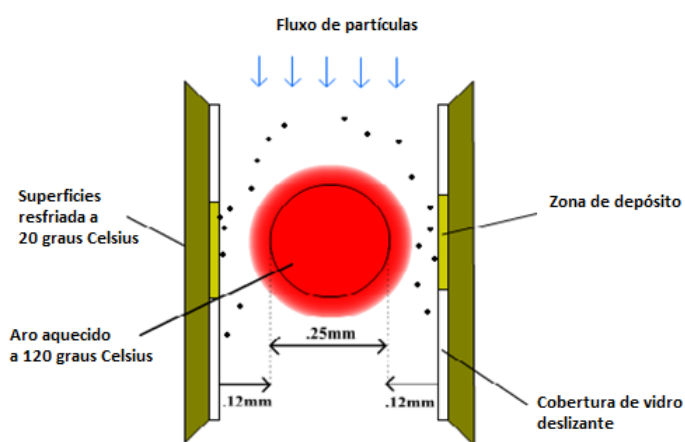


FIGURA 1.4 – Separador de partículas. Dado um fluxo de partículas, sem segregação de tamanho, quando chegam perto da região aquecida entre as placas coletoras, a força de termoforese consegue separar partículas contidas no fluxo. Partículas menores são depositadas primeiro. Fonte - <http://aerosol.ees.ufl.edu/Thermophoresis/section01.html>

As partículas contidas no fluxo, ao atravessar a região aquecida, sofrem um desvio causado pela força de termoforese em direção aos dois coletores que são mantidos numa temperatura mais baixa e posicionados à esquerda e à direita da região aquecida.

A Figura 1.5 mostra esquematicamente a fabricação de uma fibra óptica. Fibras ópticas para telecomunicações são produzidas num processo modificado de deposição de vapor químico em que partículas de germanium-sílica (de 10 *nm* ou mais) contidas num feixe de alta temperatura são depositadas na parede interna do pré-molde da fibra óptica. Nesse processo a força de termoforese predomina e atua para depositar as partículas sobre a parede do tubo. Após o processo de deposição a pré-forma é calcinada em uma fibra óptica (SIMPKINS *et al.*, 1979).

A Figura 1.6 mostra a manipulação de biomoléculas (DNA), ou de pequenas partículas, por meio de forças térmicas devido ao aquecimento local com laser combinado com o mecanismo de termoforese (em misturas líquidas também denominado difusão térmica ou efeito Soret) gerado por um gradiente estático de temperatura. Por exemplo (Figura

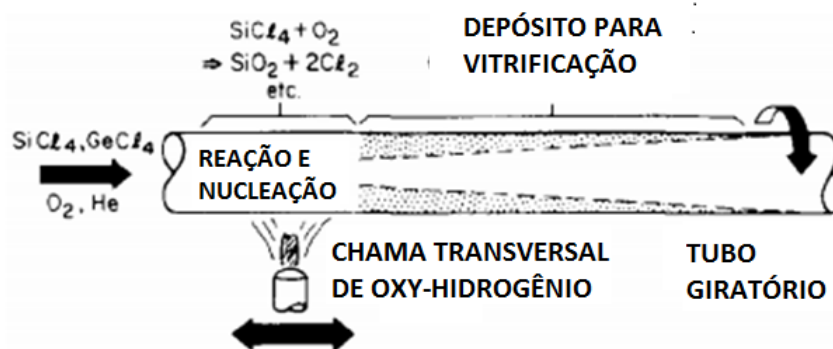


FIGURA 1.5 – Esquema simplificado da fabricação de uma fibra óptica. O gás composto de Silica e Germânio entra no cilindro aquecido, e somente as partículas de Silica e Germanio são depositadas na parede do tubo devido à força de termoforese, que acontece devido ao gradiente de temperatura. (Fonte: Thermophoresis: The mass transfer mechanism in modified chemical vapor deposition, Volume 50, Issue: 9, Publication Year: 1979, Page(s): 5676- 5681).

1.6), em uma camada fina de água entre duas janelas de vidro, por meio de aquecimento local (2K) com um laser infravermelho concentram-se num molde moléculas de DNA com 1000 pares de base no formato das letras D, N e A. A concentração do DNA no molde foi medida usando a técnica de fluorescência óptica. Em uma câmara resfriada a 3 °C o DNA acumula-se nas letras D, N e A aquecidas (efeito Soret negativo) enquanto à temperatura ambiente de 20 °C o DNA é termofóbico (efeito Soret positivo) conforme mostrado pelas letras D, N e A escuras, (WEINERT *et al.*, 2011).

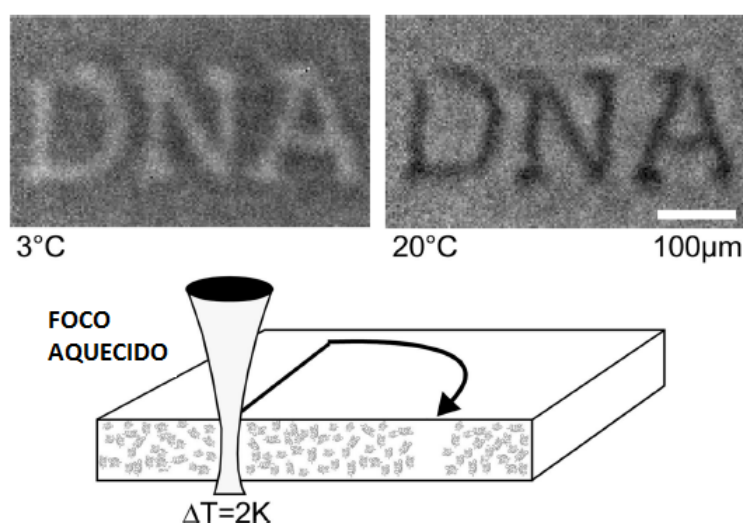


FIGURA 1.6 – Manipulação de micromoléculas - Nesta figura, um filme fino de água no formato das letras DNA foi colocado em baixo das moléculas, ficando este filme fino a uma temperatura menor que todo o resto. Aquecendo o filme, as letras DNA ficam sem moléculas, mostrando que a força de termoforese “expulsa” as moléculas. (Fonte - Phys. Chem. Chem. Phys., 2011,13, 9918-9928)

Mostrou-se nas Figuras 1.4, 1.5 e 1.6 acima, apenas alguns poucos exemplos de possíveis aplicações da termoforese. Aplicações mais complexas, entre outras, incluem nanotecnologias em transporte de nutrientes para dentro de células e tecnologia de semicondutores.

Sabe-se também que uma pequena partícula esférica movendo-se num escoamento cisalhante (com gradiente de velocidade) de um fluido é submetida a uma força perpendicular à direção do escoamento. Tal força é denominada força de elevação. Historicamente, os efeitos desta força foram identificados pela primeira vez por Poiseuille em 1836 ao perceber que em tubos capilares, corpúsculos de sangue tendiam a manter-se afastados das paredes (POISEUILLE, 1836).

A força de elevação desempenha um papel importante em muitas áreas, como engenharia química de processos de combustão (Dandy & Dwyer 1990), e poluição do ar e saúde pública (Salmanzadeh et al., 2012). Portanto, é imprescindível uma descrição quantitativa dessa força para entender o transporte de pequenas partículas em aplicações práticas. Nesse esforço, Kröger e Hütter (Kröger & Hütter (2006)) estudaram a força de elevação em partículas esféricas em gases rarefeitos e descobriu-se que o sentido da força é negativo, ou seja, contrário ao gradiente de velocidade. Liu & Bogy (LIU; BOGY, 2008) foram os primeiros a dar uma fórmula explícita para a força de elevação num escoamento cisalhante de um gás diluído supondo colisões rígidas entre as moléculas e a partícula,

$$\mathbf{F}_L = -\frac{1}{6}(2 + \sigma_\tau - \sigma_p)\pi\rho\mathbf{G}R^2\lambda V \quad (1.9)$$

em que  $\sigma_\tau$  e  $\sigma_p$  são os coeficientes de acomodação tangencial e normal, os quais dependem do tipo de espalhamento sofrido pelas moléculas ao colidirem com a superfície da partícula. Quando a reflexão é puramente difusa ( $\sigma_\tau = \sigma_p = 1$ ) ou especular ( $\sigma_\tau = \sigma_p = 0$ ), a fórmula se reduz a:

$$\mathbf{F}_L = -\frac{1}{3}\pi\rho\mathbf{G}R^2\lambda V \quad (1.10)$$

em que  $\rho$  é a viscosidade do fluido,  $V$  é a velocidade relativa entre a partícula e o fluido,  $\mathbf{G}$  é o gradiente de velocidade do fluxo  $\lambda$  é o caminho livre médio do fluido.

Em trabalho recente os autores Luo, Wang, Xia e Li ((LUO *et al.*, 2016)) argumentam que para partículas menores, de tamanho na escala nanométrica, a teoria de colisão de corpo rígido torna-se questionável e a interação de corpo não-rígido entre as partículas e as moléculas do gás deve ser considerada. Portanto, a força de sustentação mostrada na equação 1.10 pode não se aplicar a nanopartículas. Dessa forma, considerando colisões não-rígidas, os autores obtiveram a força de elevação sobre partículas esféricas movendo-se

num escoamento cisalhante linear de gases rarefeitos,

$$\mathbf{F}_L = m_r \int_{\mathbf{v}} f_1 g \mathbf{g} Q(g) d\mathbf{v} \quad (1.11)$$

em que  $m_r$  é a massa molécula-partícula reduzida,  $Q(g)$  a seção de choque do modelo colisional e  $f_1$  a contribuição do termo de cisalhamento da função de distribuição de velocidades moleculares.

Discutem-se agora alguns detalhes da investigação teórica empreendida. O sistema em consideração pode ser classificado como um sistema de duas fases, ou uma mistura binária constituída de partículas sólidas e pequenas em suspensão em um meio gasoso ou fluido. A princípio pode-se usar a teoria cinética de gases diluídos [(HIRSCHFELDER; CURTISS, 1954)] e tratar o transporte da mistura binária por meio de duas equações cinéticas de Boltzmann acopladas: uma para as partículas e outra para o gás, cujo acoplamento ocorre em função das colisões entre as moléculas do gás e as partículas da mistura. As equações de Boltzmann são não lineares e para obter rigorosamente suas soluções faz-se necessário uma análise das escalas temporais e dos parâmetros espaciais, intrínsecos ao sistema, com o fim de simplificar ou desacoplar as equações conforme usualmente explicado em teorias cinéticas mais avançadas [(KLIMONTOVICH, 1982), (BALESCU, 1997)]. Além disso, as soluções de tais equações dependem do potencial de interação entre as partículas e as moléculas do gás o qual não é precisamente conhecido nem experimentalmente abordado na literatura. O transporte de partículas é essencialmente dependente do processo de interação partícula-molécula. Tal interação revela-se um processo complexo, coletivo, geralmente inelástico e dependente do estado da superfície o qual está relacionado com tamanho, rugosidade, oscilações térmicas, moléculas adsorvidas e natureza dos átomos constituintes da partícula. Em geral é desafiador lidar com a natureza exata do processo colisional partícula-molécula diretamente na equação cinética de Boltzmann. Entre outras tentativas citam-se aqui a teoria cinética de gases granulares e a de moléculas poliatômicas [(KREMER, 2010)]. Conforme Tammet [(TAMMET, 1995), (TAMMET, 1994)], o conceito macroscópico do tamanho de uma nanopartícula (na literatura nanopartículas são partículas ultra pequenas cuja escala de tamanho varia de  $1nm$  a  $100 nm$ ) não é definido facilmente e difícil de conhecer a estrutura precisa das camadas da superfície da partícula.

Em função das razões apresentadas no parágrafo anterior, propõe-se neste trabalho utilizar a teoria cinética do núcleo de espalhamento (capítulos II e III) que descreve as complexas interações envolvidas na troca de momentum e de energia, entre uma molécula do gás e uma partícula, por meio de probabilidades de transição associadas a possíveis modos (canais) de espalhamento das moléculas pela superfície da partícula. Como será explicado no capítulo III, modelos de núcleos de espalhamento mais elaborados, ou generalizados, relacionam-se com os experimentos através do conceito macroscópico de coefi-

cientes de acomodação, definidos a partir da quantidade de movimento (ou de energia) líquida das moléculas incidentes transmitidas para a superfície da partícula.

No esforço para melhor entender o processo de interação partícula-molécula (consequentemente o transporte) a expressão generalizada, desenvolvida neste trabalho, para as forças de transporte, permite analisar diversos modelos teóricos de núcleo de espalhamento encontrados na literatura [(MAXWELL, 1879), (STRUCHTRUP, 2013), (CERCIGNANI; LAMPIS, 1971)-(GORJI; JENNY, 2014)] e possivelmente escolher aquele que melhor se ajusta os dados experimentais disponíveis. Resultados encontrados em publicações recentes (LI; WANG, 2003a),(LI; WANG, 2003b)-(LUO *et al.*, 2016) para a força arrasto, termoforese e de elevação, podem ser obtidos como casos particulares da expressão generalizada a partir da especificação do núcleo de espalhamento. Ao leitor interessado em uma discussão mais detalhada sobre a teoria cinética do núcleo de espalhamento recomenda-se a referência [(CERCIGNANI, 1975)].

Maxwell em 1879 [(MAXWELL, 1879)] foi o primeiro cientista a sugerir um modo de interação gás-superfície que posteriormente foi usado como condição de contorno para escoamentos de fluidos limitados por superfícies. Seu modelo é equivalente a selecionar um núcleo de espalhamento em que uma fração  $\varphi$ , das moléculas do gás que incidem sobre a superfície, é difusamente re-emitida e obedece uma função de distribuição de velocidades Maxwelliana caracterizada pela temperatura da superfície  $T_W$  enquanto o restante das moléculas (fração  $1 - \varphi$ ) é especularmente refletida. O parâmetro fenomenológico  $\varphi$  é às vezes chamado coeficiente de acomodação uma vez que expressa a tendência do gás em acomodar-se ao estado macroscópico da superfície. Um modelo mais preciso de interação gás superfície foi desenvolvido por Cercignani e Lampis [(CERCIGNANI; LAMPIS, 1971)] equivalente a um núcleo de espalhamento com dois coeficientes de acomodação um para o momentum tangencial e outro para o normal à superfície. Esse modelo apresenta uma boa concordância com resultados experimentais de espalhamento de feixes moleculares por superfícies sólidas.

As idéias iniciadas por Maxwell, e de estudos posteriores sobre a interação de moléculas com uma superfície sólida, são então extrapoladas para tratar a interação de pequenas partículas com as moléculas de um gás. Espera-se que a forma da interação partícula-molécula dependa do tamanho da partícula uma vez que quanto maior a partícula mais ela comporta-se como um objeto macroscópico, por outro lado, quanto menor mais ela comporta-se como uma molécula. Em 1917, Chapman e Enskog (CHAPMAN; COWNLING, 1970), (FERZIGER *et al.*, 1972), independentemente, por meio de soluções perturbativas da equação cinética de Boltzmann desenvolveram a teoria do transporte molecular de gases diluídos.

Sabe-se que o movimento térmico dos átomos ou moléculas que constituem as partículas, a energia de impacto das moléculas do gás e a rugosidade da superfície da partícula

afetam os processos de acomodação do momentum e da energia e, conseqüentemente, o transporte das partículas [(CERCIGNANI, 1975), (KOGAN, 1969)]. Em função dessas constatações, utiliza-se neste trabalho o modelo generalizado do núcleo de espalhamento do tipo de Maxwell, recentemente desenvolvido por Struchtrup [(STRUCHTRUP, 2013)], em que os coeficientes de acomodação agora dependem da velocidade de impacto das moléculas e a reflexão difusa de uma molécula na superfície da partícula é considerada como um processo termicamente ativado. Tal escolha também serve como primeira ilustração da expressão da força de transporte generalizada desenvolvida no capítulo III.

Em síntese, todas as discussões feitas anteriormente estabelecem o cenário para o desenvolvimento deste trabalho no qual priorizam-se as forças de arrasto e de termoforese. O transporte de pequenas partículas proporcionado pela força de elevação será analisado em trabalho posterior.

Este trabalho além da Introdução contém mais algumas partes. No capítulo II faz-se uma revisão teórica sobre núcleos de espalhamento. Apresenta-se de modo sucinto o método perturbativo de Chapman - Enskog para obter a solução de primeira ordem da função de distribuição de velocidades das moléculas do gás, necessária para o desenvolvimento deste trabalho. No capítulo III apresenta-se a teoria do transporte de nanopartículas em gases no regime molecular livre e desenvolve-se a força de arrasto, termoforese e de elevação em função do núcleo de espalhamento. Discutem-se os modelos especular, isotrópico e difusivo do espalhamento de moléculas interagindo com nanopartículas. Calculam-se a força de arrasto, a força de elevação, de termoforese e a velocidade de termoforese. Argumenta-se sobre a função de acomodação do momentum  $\varphi$  e das novas funções de acomodação propostas pelo núcleo de espalhamento usado nesta dissertação, que de certo modo traduz o desconhecimento sobre o processo exato de interação entre uma partícula e as moléculas do gás.

No capítulo IV apresentam-se os resultados dos cálculos numéricos e discussão deles.

No capítulo V desenvolvem-se as conclusões.

No Apêndice mostram-se as deduções matemáticas das forças de arrasto e de termoforese. Definem-se as variáveis adimensionais utilizadas na construção dos gráficos e no desenvolvimento do código escrito na linguagem JULIA (BEZANSON *et al.*, 2017) para o cálculo numérico das integrais colisionais.



# 2 Tópicos em Teoria Cinética de Transporte

Este capítulo, trata de alguns tópicos da teoria cinética, ligados diretamente a esta tese, necessários para tornar o texto mais completo e claro. Por outro lado, o leitor poderá avaliar as restrições envolvidas no tratamento cinético do transporte de pequenas partículas abordado neste trabalho.

## 2.1 Núcleos de Espalhamento na Teoria Cinética

Para discussões posteriores recorda-se que em teoria cinética de gases a função de distribuição  $f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t)$  é definida de tal modo que  $f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t)d\mathbf{x}d\mathbf{c}$  representa o número médio de moléculas com velocidades no intervalo infinitesimal  $\{\mathbf{c}, \mathbf{c} + d\mathbf{c}\}$  e no intervalo de posição  $\{\mathbf{x}, \mathbf{x} + d\mathbf{x}\}$  no instante  $t$ .

Considere uma parede cuja superfície limita uma região ocupada por um gás. Considere o ponto de vista de um observador em repouso em relação à parede de modo que as velocidades são medidas em relação à parede. Uma moléculas do gás ao atingir a parede interage com os átomos (ou moléculas) da parede e retornam ao gás com velocidade e direção diferentes da inicial. Escreve-se a função de distribuição na vizinhança da parede na forma

$$f_W = \begin{cases} f_I, & \mathbf{c}' \cdot \mathbf{n} \leq 0 \\ f_R, & \mathbf{c} \cdot \mathbf{n} > 0 \end{cases} \quad (2.1)$$

em que  $f_I(\mathbf{x}, \mathbf{c}', t)$  é a função de distribuição das moléculas incidentes,  $f_R(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t)$  a função de distribuição das moléculas refletidas e  $\mathbf{n}$  é o vetor unitário normal à superfície da parede que aponta para o interior do gás. O símbolo que aparece como índice superior na velocidade incidente  $\mathbf{c}'$  é usado para distinguir da velocidade das moléculas refletidas  $\mathbf{c}$ .

Em geral, uma molécula do gás ao atingir a parede com velocidade  $\mathbf{c}'$  é refletida com uma velocidade  $\mathbf{c}$  que é estritamente determinada apenas se o percurso da molécula den-

tro da parede pode ser calculado exatamente. Em princípio, o percurso, bem como o mecanismo correto da interação molécula-parede, pode ser determinado resolvendo em detalhes o problema da interação entre uma molécula e o aglomerado de átomos (moléculas) da parede. Tal cálculo é extremamente difícil porque depende de um grande número de detalhes, tais como as localizações e velocidades de todos os átomos (moléculas) que constituem a parede e participam da interação. Portanto, adota-se o ponto de vista estatístico da teoria cinética e espera-se construir expressões analíticas realistas para a densidade de probabilidade de transição  $\mathfrak{R}(\mathbf{c}' \rightarrow \mathbf{c}, \mathbf{x}, t; \tau)$ , ou núcleo de espalhamento como se conhece na literatura. Esse núcleo de espalhamento descreve a densidade de probabilidade de uma molécula que atinge a parede com velocidade entre  $\mathbf{c}'$  e  $\mathbf{c}' + d\mathbf{c}'$  num ponto  $\mathbf{x}$  da superfície da parede, no instante  $t$  e é refletida praticamente no mesmo ponto com velocidade entre  $\mathbf{c}$  e  $\mathbf{c} + d\mathbf{c}$  após um intervalo de tempo  $\tau$  (tempo de adsorção ou tempo de residência sobre a superfície). O problema da interação molécula-parede agora é então transferido para a construção de uma densidade de probabilidade de transição que descreva o processo físico de troca de momentum e energia entre uma molécula e a parede. Supõe-se que o tempo de residência  $\tau$  de uma molécula sobre a superfície é bem menor do que qualquer tempo característico do problema, assim o núcleo não depende de  $\tau$  e o denota-se na forma  $\mathfrak{R}(\mathbf{c}' \rightarrow \mathbf{c})$  em que omite-se a dependência em  $\mathbf{x}$  e  $t$  por conveniência de notação.

A função de distribuição de velocidade das moléculas refletidas pode ser obtida em função da respectiva distribuição de velocidade das moléculas incidentes e do núcleo de espalhamento  $\mathfrak{R}(\mathbf{c}' \rightarrow \mathbf{c})$  (CERCIGNANI, 1975), isto é,

$$|\mathbf{c} \cdot \mathbf{n}| f_R(\mathbf{c}) = \int_{\mathbf{c}' \cdot \mathbf{n} < 0} |\mathbf{c}' \cdot \mathbf{n}| \mathfrak{R}(\mathbf{c}' \rightarrow \mathbf{c}) f_I(\mathbf{c}') d\mathbf{c}', \quad \mathbf{c}' \cdot \mathbf{n} > 0 \quad (2.2)$$

em que  $\mathbf{c}'$  e  $\mathbf{c}$  são, respectivamente, as velocidades das moléculas incidentes e refletidas na superfície da parede,  $\mathbf{c}' \cdot \mathbf{n}$  é o componente normal da velocidade  $\mathbf{c}'$ ,  $\mathbf{c} \cdot \mathbf{n}$  o componente normal de  $\mathbf{c}$ . Mais detalhes dos cálculos que levam à expressão 2.2 podem ser vistos no Capítulo III no qual obteve-se a expressão análoga para moléculas incidindo sobre a superfície de uma partícula em movimento.

Os núcleos de espalhamento fisicamente aceitáveis satisfazem a condição de normalização

$$\int_{\mathbf{c} \cdot \mathbf{n} > 0} \mathfrak{R}(\mathbf{c}' \rightarrow \mathbf{c}) d\mathbf{c} = 1 \quad (2.3)$$

e a relação de reciprocidade (CERCIGNANI, 1975)

$$|\mathbf{c}' \cdot \mathbf{n}| \exp\left(-\frac{m\mathbf{c}'^2}{2kT_W}\right) \mathfrak{R}(\mathbf{c}' \rightarrow \mathbf{c}) = |\mathbf{c} \cdot \mathbf{n}| \exp\left(-\frac{m\mathbf{c}^2}{2kT_W}\right) \mathfrak{R}(-\mathbf{c} \rightarrow -\mathbf{c}'). \quad (2.4)$$

Discutem-se agora alguns modelos mais simples do núcleo de espalhamento frequentemente citados na literatura. O primeiro, denominado especular, descreve a interação de uma molécula com uma parede lisa e rígida. Uma molécula que incide com velocidade  $\mathbf{c}'$  será refletida especularmente preservando o componente tangencial de sua velocidade. Nesse caso simples o núcleo é dado por uma função generalizada delta de Dirac, isto é,

$$\mathfrak{R}(\mathbf{c}' \rightarrow \mathbf{c}) = \delta[\mathbf{c}' - \mathbf{c} + 2\mathbf{n}(\mathbf{c} \cdot \mathbf{n})]. \quad (2.5)$$

O segundo considera a interação de uma molécula com uma parede rugosa. Uma parede perfeitamente rugosa e rígida refletirá aleatoriamente as moléculas em direções arbitrárias enquanto preserva o módulo de suas velocidades. Esse tipo de interação é descrito pelo núcleo denominado isotrópico:

$$\mathfrak{R}_{iso}(\mathbf{c}' \rightarrow \mathbf{c}) = \frac{1}{\pi} \frac{|\mathbf{c} \cdot \mathbf{n}|}{(c')^3} \delta(c' - c). \quad (2.6)$$

No outro extremo, o terceiro, o núcleo de reflexão difusa descreve a interação de uma molécula com uma parede mais real constituída de átomos que vibram. Uma das possibilidades é que a reflexão seja perfeitamente difusa, em que as moléculas do gás ao colidirem com a parede e trocarem momentum e energia, entram em equilíbrio térmico com a parede, são refletidas aleatoriamente e deixam a superfície da parede com uma função de distribuição Maxwelliana de velocidades caracterizada pela temperatura da parede  $T_W$ . Nesse caso o núcleo é dado por

$$\mathfrak{R}_d(\mathbf{c}' \rightarrow \mathbf{c}) = |\mathbf{c} \cdot \mathbf{n}| \frac{m^2}{2\pi(kT_W)^2} \exp\left(-\frac{m\mathbf{c}^2}{2kT_W}\right). \quad (2.7)$$

Por fim, Maxwell (MAXWELL, 1879), em seu modelo histórico do núcleo de espalhamento conclui, que o modo mais realista de reflexão corresponde a uma combinação linear dos núcleos especular e difuso cuja expressão analítica é dada por,

$$\mathfrak{R}(\mathbf{c}' \rightarrow \mathbf{c}) = (1 - \varphi)\delta[\mathbf{c}' - \mathbf{c} + 2\mathbf{n}(\mathbf{c} \cdot \mathbf{n})] + \varphi |\mathbf{c} \cdot \mathbf{n}| \frac{m^2}{2\pi(kT_W)^2} \exp\left(-\frac{m\mathbf{c}^2}{2kT_W}\right), \quad (2.8)$$

em que  $\delta$  é a função generalizada ou distribuição delta de Dirac,  $m$  é a massa molecular das partículas de gás,  $k$  é a constante de Boltzmann, e o parâmetro  $\varphi$  chamado coeficiente

de acomodação representa a fração das moléculas refletidas difusivamente e  $(1 - \varphi)$  a fração restante refletida especularmente.

Conforme discutido na literatura o modelo de núcleo de Maxwell ( difuso - especular ) não descreve precisamente a interação gás-parede (KOGAN, 1969). Dessa forma, são necessários modelos mais detalhados como o proposto por Cercignani-Lampis (CERCIGNANI; LAMPIS, 1971) que introduz dois coeficientes de acomodação um para o componente normal do momentum das moléculas e outro para o componente tangencial.

## 2.2 Método de Chapman-Enskog para Solução da Equação de Boltzmann

Apresenta-se aqui uma versão simplificada do método de Chapman-Enskog mas suficiente para as argumentações deste trabalho. Para maiores detalhes o leitor pode consultar as referências (CHAPMAN; COWNLING, 1970), (HIRSCHFELDER; CURTISS, 1954) e (KREMER, 2010).

### 2.2.1 A equação Integral

A idéia básica do método na versão simplificada consiste em escrever a função de distribuição contendo dois termos aditivos. O primeiro corresponde à função de distribuição de Maxwell que fornece os valores locais da densidade de massa, da velocidade hidrodinâmica e da temperatura. Este termo representa a primeira aproximação para a função de distribuição. O segundo termo corresponde ao desvio da função de distribuição de Maxwell e representa a segunda aproximação para a função de distribuição. Destes obtêm-se as grandezas de transporte associadas com o deviante da pressão  $p_{<ij>}$  e com o fluxo de calor  $q_i$  definidos adiante. Escreve-se, portanto

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t) = f^{(0)}(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t)[1 + \phi(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t)] \quad (2.9)$$

em que  $f^{(0)}$  é a função de distribuição local de Maxwell dada por,

$$f^{(0)}(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t) = \frac{\rho}{m} \left( \frac{\beta}{\pi} \right)^{3/2} e^{-\beta C^2}, \quad (2.10)$$

$f^{(0)}\phi$  o seu desvio do equilíbrio, com  $\beta = m/2kT$ ,  $\mathbf{C} = \mathbf{c} - \mathbf{v}$ ,  $\mathbf{v}$  é a velocidade hidrodinâmica do gás e  $k$  a constante de Boltzmann.

Na teoria cinética, as quantidades que caracterizam o estado macroscópico de um gás são definidas a partir da função de distribuição  $f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t)$ . Com base nas quantidades

microscópicas tais como a massa  $m$ , o momento linear  $mc_i$  e a energia  $(1/2)mc^2$ , definem-se respectivamente a densidade de massa  $\rho$ , a densidade do momentum linear  $\rho v_i$  e a densidade de energia  $\rho u$ :

$$\rho(\mathbf{x}, t) = \int m f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t) d\mathbf{c}, \quad (2.11)$$

$$\rho v_i(\mathbf{x}, t) = \int m c_i f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t) d\mathbf{c}, \quad (2.12)$$

$$\rho u(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{2} \int m c^2 f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t) d\mathbf{c}. \quad (2.13)$$

O tensor de pressão é dado por

$$p_{ij}(\mathbf{x}, t) = \int m C_i C_j f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t) d\mathbf{c}, \quad (2.14)$$

e seu deviante  $p_{\langle ij \rangle}$  é o tensor de traço nulo

$$p_{\langle ij \rangle} = p_{ij} - \frac{1}{3} p_{rr} \delta_{ij}. \quad (2.15)$$

A pressão do gás  $p$  é identificada como um terço do traço do tensor pressão,

$$p(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{3} p_{rr} = \frac{1}{3} \int m C^2 f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t) d\mathbf{c}, \quad (2.16)$$

e a temperatura absoluta para um gás clássico é dada por

$$T(\mathbf{x}, t) = \frac{m}{3k\rho} \int m C^2 f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t) d\mathbf{c}. \quad (2.17)$$

O vetor fluxo de calor é definido na forma

$$q_i(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{2} \int m C^2 C_i f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t) d\mathbf{c}. \quad (2.18)$$

A partir das definições acima, dadas por 2.11, 2.12 e 2.17, verificam-se que

$$\rho(\mathbf{x}, t) = \int m f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t) d\mathbf{c} = \int m f^{(0)}(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t) d\mathbf{c} \quad (2.19)$$

$$\mathbf{v}_i(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{\rho} \int m c_i f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t) d\mathbf{c} = \frac{1}{\rho} \int m c_i f^{(0)}(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t) d\mathbf{c} \quad (2.20)$$

$$T(\mathbf{x}, t) = \frac{m}{3k\rho} \int mC^2 f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t) d\mathbf{c} = \frac{m}{3k\rho} \int mC^2 f^{(0)}(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t) d\mathbf{c} \quad (2.21)$$

Portanto, das equações 2.9, 2.19, 2.20 e 2.21 concluí-se que

$$\int \psi f^{(0)} \phi d\mathbf{c} = 0, \quad (2.22)$$

em que  $\psi$  representa um dos somatórios invariantes,  $m$ ,  $mc_i$  e  $mc^2$  (ou  $m$ ,  $mC_i$ , e  $mC^2$ ), isto é, uma função  $\psi = \psi(\mathbf{c})$  que é preservada durante o processo colisional de modo que satisfaz a condição  $\psi'_1 + \psi' = \psi_1 + \psi$ .

Por outro lado, ao inserir a função de distribuição dada pela equação 2.9 nas definições do tensor pressão 2.14 e do fluxo de calor 2.18, obtêm-se

$$p_{ij} = p\delta_{ij} + \int mC_i C_j f^{(0)} \phi d\mathbf{c} = p\delta_{ij} + p_{\langle ij \rangle}, \quad (2.23)$$

$$q_i = \int m \frac{C^2}{2} C_i f^{(0)} \phi d\mathbf{c}. \quad (2.24)$$

As equações 2.23 e 2.24 indicam que podemos determinar o deviante do tensor pressão  $p_{\langle ij \rangle}$  e o fluxo de calor  $q_i$  através do conhecimento do desvio  $f^{(0)} \phi$  da função de distribuição  $f$ .

No método de Chapman-Enskog o desvio do equilíbrio local,  $f^{(0)} \phi$  da função de distribuição é determinado a partir da equação de Boltzmann

$$\frac{\partial f}{\partial t} + c_i \frac{\partial f}{\partial x_i} + F_i \frac{\partial f}{\partial c_i} = \int (f'_1 f' - f_1 f) g b d b d \varepsilon d\mathbf{c}_1. \quad (2.25)$$

Substituindo na equação de Boltzmann 2.25 a expressão da função de distribuição  $f$ , dada pela equação 2.9, e mantendo somente o termo mais importante em cada lado da equação obtém-se o seguinte resultado:

$$\left( \frac{\partial}{\partial t} + c_i \frac{\partial}{\partial x_i} + F_i \frac{\partial}{\partial c_i} \right) f^{(0)} = \int f^{(0)} f_1^{(0)} (\phi'_1 + \phi' - \phi_1 - \phi) g b d b d \varepsilon d\mathbf{c}_1. \quad (2.26)$$

Esta escolha tem a seguinte justificativa: no lado direito consideram-se somente os termos lineares em  $\phi$ , pois numa teoria linearizada os produtos de  $\phi$  são considerados termos de segunda ordem; no lado esquerdo somente as derivadas da função de distribuição maxweliana  $f^{(0)}$  são levadas em consideração pois elas correspondem às forças termodinâmicas que induzem o surgimento do desvio  $f^{(0)} \phi$ . Na dedução da equação 2.26 utiliza-se a relação de equilíbrio  $f_1^{(0)} f^{(0)} = f_1'^{(0)} f'^{(0)}$ .

A equação 2.26 pode ser escrita na forma compacta

$$Df^{(0)} = I[\phi], \quad (2.27)$$

em que o operador diferencial  $D$  e o operador integral  $I$  são definidos pelas expressões

$$D \equiv \frac{\partial}{\partial t} + c_i \frac{\partial}{\partial x_i} + F_i \frac{\partial}{\partial c_i}, \quad (2.28)$$

$$I[\phi] \equiv \int f^{(0)} f_1^{(0)} (\phi'_1 + \phi' - \phi_1 - \phi) g b d b d \varepsilon d \mathbf{c}_1. \quad (2.29)$$

A equação 2.27 não é mais uma equação íntegro-diferencial, e sim uma equação integral não homogênea para função  $\phi$ . A solução desta equação é um dos problemas fundamentais da teoria cinética dos gases pois leva à determinação dos coeficientes de transporte em termos das interações moleculares.

Para que  $\phi$  seja uma solução da equação integral 2.27 é necessário que o lado esquerdo desta equação satisfaça a condição

$$\int \psi Df^{(0)} d\mathbf{c} = 0, \quad (2.30)$$

em que  $\psi$  é um somatório invariante. A condição 2.30 é consequência do fato de que, para toda função  $\varphi(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t)$ , vale:

$$\begin{aligned} \int \varphi I[\phi] d\mathbf{c} &= \int \varphi f^{(0)} f_1^{(0)} (\phi'_1 + \phi' - \phi_1 - \phi) g b d b d \varepsilon d \mathbf{c}_1 d\mathbf{c} \\ &= \int \phi f^{(0)} f_1^{(0)} (\varphi'_1 + \varphi' - \varphi_1 - \varphi) g b d b d \varepsilon d \mathbf{c}_1 d\mathbf{c} = \int \phi I[\varphi] d\mathbf{c}. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Em particular, se  $\varphi$  for um somatório invariante a integral 2.31 é nula e segue a equação 2.30.

As derivadas em  $Df^{(0)}$  são calculadas fazendo atuar sobre a função definida na equação 2.10 o operador definido em 2.28, assim obtém-se

$$\begin{aligned} Df^{(0)} &= f^{(0)} \left\{ \frac{\mathcal{D}\rho}{\rho} + \frac{\mathcal{D}T}{T} \left( \beta C^2 - \frac{3}{2} \right) + 2\beta C_i (\mathcal{D}\mathbf{v}_i + F_i) \right. \\ &\quad \left. + C_i \left[ \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial x_i} + \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} \left( \beta C^2 - \frac{3}{2} \right) + 2\beta C_j \frac{\partial \mathbf{v}_j}{\partial x_i} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (2.32)$$

em que usou-se a derivada material temporal  $\mathcal{D} \equiv \partial/\partial t + \mathbf{v}_i \partial/\partial x_i$ .

Com a substituição de 2.32 em 2.30 e da integração da equação resultante, quando  $\psi$  assume respectivamente os valores  $m$ ,  $mc_i$  e  $mc^2$ , seguem-se então as seguintes equações:

$$\mathcal{D}\rho + \rho \frac{\partial \mathbf{v}_i}{\partial x_i} = 0, \quad (2.33)$$

$$\rho \mathcal{D}\mathbf{v}_i + \frac{\partial p}{\partial x_i} = \rho F_i, \quad (2.34)$$

$$\frac{3}{2} \rho \frac{k}{m} \mathcal{D}T + p \frac{\partial \mathbf{v}_i}{\partial x_i} = 0. \quad (2.35)$$

Essas equações 2.33 a 2.35 são utilizadas para a eliminar as derivadas temporais da densidade de massa, da velocidade hidrodinâmica e da temperatura na equação 2.32, o que resulta em:

$$Df^{(0)} = f^{(0)} \left\{ \frac{1}{T} (\beta C^2 - \frac{5}{2}) C_i \frac{\partial T}{\partial x_i} + 2\beta C_i C_j \frac{\partial \mathbf{v}_{<i}}{\partial x_{j>}} \right\}. \quad (2.36)$$

Finalmente, com base em 2.27, 2.29 e 2.36 escreve-se a equação integral não homogênea para a função  $\phi$  que se reduz a

$$\begin{aligned} f^{(0)} \left\{ \frac{1}{T} (\beta C^2 - \frac{5}{2}) C_i \frac{\partial T}{\partial x_i} + 2\beta C_i C_j \frac{\partial \mathbf{v}_{<i}}{\partial x_{j>}} \right\} &= I[\phi] \\ &= \int f^{(0)} f_1^{(0)} (\phi'_1 + \phi' - \phi_1 - \phi) g b d b d \epsilon d \mathbf{c}_1. \end{aligned} \quad (2.37)$$

## 2.2.2 Solução da equação integral

Da análise do lado esquerdo da equação 2.37 infere-se que o desvio da função de distribuição  $\phi$  deve ter a forma

$$\phi = -A(\beta C^2 - \frac{5}{2}) \frac{C_i}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} - B 2\beta C_i C_j \frac{\partial \mathbf{v}_{<i}}{\partial x_{j>}}, \quad (2.38)$$

em que  $A = A(\rho, T)$  e  $B = B(\rho, T)$  são dois coeficientes escalares a serem determinados a partir da equação 2.37. Numa teoria mais elaborada os coeficientes  $A$  e  $B$  também dependem da velocidade peculiar e corresponde às primeiras aproximações num desenvolvimento em polinômios (polinômios de Sonine) nas velocidades das partículas.

Substituindo 2.38 na equação 2.37 e igualando os coeficientes de  $\partial T / \partial x_i$  e  $\partial \mathbf{v}_{<i} / \partial x_{j>}$



obtêm-se respectivamente

$$f^{(0)}(\beta C^2 - \frac{5}{2})C_i = -AI[(\beta C^2 - \frac{5}{2})C_i], \quad (2.39)$$

$$f^{(0)}C_{\langle i}C_{j\rangle} = -BI[C_{\langle i}C_{j\rangle}]. \quad (2.40)$$

Para determinar o coeficiente  $A$  multiplica-se a equação 2.39 por  $(\beta C)^2 C_i$  e integra-se a equação resultante sobre a velocidade  $\mathbf{c}$ , então obtém-se

$$\frac{15}{4} \frac{\rho}{m} = -A\beta^2 \int C^2 C_i I[(\beta C^2 - \frac{5}{2})C_i] d\mathbf{c}. \quad (2.41)$$

Denotando por  $U_1$  a integral do lado direito da equação 2.41, segue da propriedade de comutação explícita na equação 2.31 que:

$$U_1 = \int C^2 C_i I[(\beta C^2 - \frac{5}{2})C_i] d\mathbf{c} = \int (\beta C^2 - \frac{5}{2}) C_i I[C^2 C_i] d\mathbf{c}. \quad (2.42)$$

Para o cálculo da integral  $U_1$  trocam-se as variáveis de integração  $\mathbf{C}$  e  $\mathbf{C}_1$  e adotam-se como novas variáveis a velocidade relativa  $\mathbf{g}$  e a velocidade do centro de massa  $\mathbf{G}$  definidas por

$$\mathbf{g} = \mathbf{C}_1 - \mathbf{C}, \quad \mathbf{G} = \frac{\mathbf{C}_1 + \mathbf{C}}{2}. \quad (2.43)$$

A lei de conservação de momento linear implica que  $\mathbf{G}' = \mathbf{G}$  assim as equações 2.43 fornecem

$$\mathbf{C} = \mathbf{G} - \frac{1}{2}\mathbf{g}, \quad \mathbf{C}_1 = \mathbf{G} + \frac{1}{2}\mathbf{g} \quad (2.44)$$

e

$$\mathbf{C}' = \mathbf{G} - \frac{1}{2}\mathbf{g}', \quad \mathbf{C}'_1 = \mathbf{G} + \frac{1}{2}\mathbf{g}'. \quad (2.45)$$

Agora, com base nas equações 2.44 e 2.45, e sabendo que para colisões elásticas  $g' = g$  obtém-se

$$(C^2 C_i)' + (C^2 C_i)' - (C^2 C_i)^1 - (C^2 C_i) = G_j (g'_i g'_j - g_i g_j). \quad (2.46)$$

Além disso, o jacobiano da transformação do elemento de volume possui módulo unitário o que implica  $d\mathbf{C}d\mathbf{C}_1 = dg d\mathbf{G}$ . Portanto, utilizando as equações 2.10 e 2.42 a 2.46 a

integral  $U_1$  toma a forma

$$U_1 = \left(\frac{\rho}{m}\right)^2 \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^3 \int e^{-2\beta G^2} e^{-\frac{\beta}{2}g^2} \left[\beta(G^2 - G_s g_s + \frac{1}{4}g^2) - \frac{5}{2}\right] \\ \times \left(G_i - \frac{1}{2}g_i\right) G_j (g'_i g'_j - g_i g_j) g b d b d \varepsilon d \mathbf{G} d \mathbf{g}. \quad (2.47)$$

A integração da equação 2.47 em relação a  $\mathbf{G}$  resulta

$$U_1 = \left(\frac{\beta}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\rho}{m}\right)^2 \frac{1}{2^3} \int e^{-\frac{\beta}{2}g^2} g_i g_j (g'_i g'_j - g_i g_j) g b d b d \varepsilon d \vec{g}. \quad (2.48)$$

A expressão final para  $U_1$  é obtida efetuando na equação 2.48 as integrais em relação ao ângulo azimutal  $\varepsilon$  e aos ângulos das coordenadas esféricas de  $\vec{g}$ . Assim,

$$U_1 = -\sqrt{\pi} \left(\frac{2}{\beta}\right)^{\frac{5}{2}} \left(\frac{\rho}{m}\right)^2 \Omega^{(2,2)}. \quad (2.49)$$

Na equação acima introduziu-se a integral de colisão

$$\Omega^{(2,2)} = \int_0^\infty e^{-\gamma^2} \gamma^7 Q^{(2)}(\gamma) d\gamma = \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-\gamma^2} \gamma^7 (1 - \cos^2 \chi) b d b d \gamma, \quad (2.50)$$

escrita em termos da secção efetiva de choque  $Q^{(2)}(\gamma)$ . Além disso,  $\mathbf{g}' \cdot \mathbf{g} = g^2 \cos \chi$ , em que  $\chi$  é o ângulo de espalhamento e  $\gamma = \sqrt{\beta/2} g$  representa a velocidade relativa adimensional. Resulta portanto das equações 2.41 , 2.49 que o coeficiente  $A$  é dado por

$$A = \frac{15}{32} \frac{m}{\rho} \frac{1}{\Omega^{(2,2)}} \sqrt{\frac{m}{\pi k T}}. \quad (2.51)$$

Para o cálculo do coeficiente  $B$ , multiplica-se a equação 2.40 pelo fator  $\beta^2 C_{<i} C_{>j}$ , integra-se a equação resultante sobre a velocidade  $\mathbf{c}$ . Segue portanto que

$$\frac{5}{2} \frac{\rho}{m} = -B \beta^2 \int C_{<i} C_{>j} I[C_{<i} C_{>j}] d\mathbf{c}. \quad (2.52)$$

A integral do lado direito da equação 2.52, denotada por

$$U_2 = \int C_{<i} C_{>j} I[C_{<i} C_{>j}] d\mathbf{c} \quad (2.53)$$

é calculada usando a mesma metodologia empregada para determinar a integral anterior  $U_1$ . Inicia-se com a mudança nas variáveis de integração de  $(\mathbf{c}, \mathbf{c}_1)$  para  $(\mathbf{g}, \mathbf{G})$  de modo que a partir das equações 2.10 , 2.43 a 2.46 segue

$$U_2 = \frac{1}{2} \left(\frac{\rho}{m}\right)^2 \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^3 \int e^{-2\beta G^2} e^{-\frac{\beta}{2} g^2} (g'_{<i} g'_{>} - g_{<i} g_{>}) \\ \times (G_{<i} G_{>} - G_{<i} g_{>} + \frac{1}{4} g_{<i} g_{>}) g b d b d \varepsilon d \mathbf{G} d \mathbf{g}. \quad (2.54)$$

A integração subsequente da equação 2.54 em relação a  $\mathbf{G}$ ,  $\varepsilon$  e aos ângulos das coordenadas esféricas de  $\mathbf{g}$  resulta em

$$U_2 = -\sqrt{\pi} \left(\frac{2}{\beta}\right)^{\frac{5}{2}} \left(\frac{\rho}{m}\right)^2 \Omega^{(2,2)} = U_1 \quad (2.55)$$

Por fim, as equações 2.52 e 2.55 fornecem o coeficiente  $B$ , ou seja

$$B = \frac{5}{16} \frac{m}{\rho \Omega^{(2,2)}} \sqrt{\frac{m}{\pi k T}} = \frac{2}{3} A. \quad (2.56)$$

Determinados os coeficientes escalares o desvio  $\phi$  finalmente é conhecido e, graças às equações 2.38 , 2.51 e 2.56, dado por

$$\phi = -\frac{15}{32} \frac{m}{\rho \Omega^{(2,2)}} \sqrt{\frac{m}{\pi k T}} \left[ \left( \beta C^2 - \frac{5}{2} \right) \frac{C_i}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{4}{3} \beta C_i C_j \frac{\partial \mathbf{v}_{<i}}{\partial x_{>}} \right]. \quad (2.57)$$

Assim, o produto  $f^{(0)}\phi$  fornece a solução de primeira ordem em  $Kn$  para a função de distribuição  $f(\mathbf{x}, \mathbf{c}, t)$  regida pela equação de Boltzmann. Ao substituir  $f^{(0)}\phi$  nas equações 2.23 e 2.24 obtêm-se respectivamente as leis de Navier-Stokes e de Fourier para o transporte de momentum e calor, isto é,

$$p_{ij} = p \delta_{ij} - 2\mu \frac{\partial \mathbf{v}_{<i}}{\partial x_{>}}, \quad (2.58)$$

e

$$q_i = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad (2.59)$$

em termos dos coeficientes de transporte

$$\mu = \frac{5}{16} \frac{1}{\Omega^{(2,2)}} \sqrt{\frac{m k T}{\pi}} \quad (2.60)$$

e

$$\kappa = \frac{75k}{64m} \frac{1}{\Omega^{(2,2)}} \sqrt{\frac{m k T}{\pi}} \quad (2.61)$$

e denominados respectivamente viscosidade e condutividade térmica do gás. O primeiro termo de  $\phi$  fornecerá a força de transporte de termoforese e o segundo as forças relacionadas ao tensor de tensão viscosa.

# 3 A Teoria Cinética do núcleo de espalhamento e o transporte de pequenas partículas em ambiente gasoso no regime molecular livre

O sistema em foco neste trabalho pode ser visto como uma mistura binária constituída de pequenas partículas sólidas em suspensão num meio gasoso ou fluido. A princípio, para misturas diluídas pode-se usar a teoria cinética de gases diluídos [(HIRSCHFELDER; CURTISS, 1954)] e tratar o transporte por meio de duas equações cinéticas de Boltzmann acopladas: uma para as partículas e outra para o gás, cujo acoplamento ocorre em função das colisões entre as moléculas do gás e as partículas da mistura. As duas equações de Boltzmann são não lineares e acopladas de modo que, para obter rigorosamente suas soluções, é necessário apelar para técnicas numéricas ou perturbativas o que tornaria o trabalho extremamente complicado. Entretanto, com algumas aproximações, é possível simplificar o sistema de equações bem como implementar a teoria cinética do núcleo de espalhamento já introduzida no Capítulo II.

Assume-se que as partículas em suspensão estão muito diluídas e muito mais rarefeitas do que o meio gasoso, isto é, o parâmetro de rarefação de van der Waals  $\varepsilon_p$  e o parâmetro virial  $\eta_p$  das partículas satisfazem, respectivamente,  $\varepsilon_p = n_p R^3 \ll 1$  e  $\eta_p = n_p/n_g \ll 1$  em que  $n_p$  é a densidade numérica das partículas,  $R$  o raio e  $n_g$  a densidade numérica do gás. Portanto, nesta situação, desprezam-se as colisões entre as partículas, bem como as colisões molécula-partícula frente às colisões entre as moléculas do gás de tal modo que a presença das partículas não afeta o estado do gás descrito pela função de distribuição de velocidade das moléculas. Nessas condições, a função de distribuição de velocidade das moléculas pode ser diretamente obtida a partir da solução da respectiva equação cinética de Boltzmann como se o gás estivesse na ausência das partículas. Isso permite obter soluções aproximadas da equação de Boltzmann pelo método de Chapman-Enskog discutido em sua forma simplificada no capítulo II. Considera-se também o gás no regime molecular livre caracterizado pelo número de Knudsen  $Kn = \lambda/R \gg 1$ , em que o

caminho livre médio das moléculas do gás,  $\lambda$ , é muito maior que o raio médio  $R$  das partículas. Essas aproximações permitem tratar o movimento das partículas como independentes sob ação da força de transporte exercida pelo meio gasoso e calcular diretamente essa força pela transferência líquida do momentum molecular para a superfície da partícula proporcionada pelas colisões partícula-molécula,

O modo exato de espalhamento entre as moléculas de um gás e uma partícula tem sido extremamente difícil de ser modelado em função da complexidade inerente ao processo.

No espalhamento especular, ou reflexão especular, a partícula e as moléculas do gás colidem elasticamente e instantaneamente. Observe que nesse modo de espalhamento o ângulo de incidência é igual ao de reflexão, daí vem o termo especular. No espalhamento difuso as moléculas do gás não são imediatamente refletidas, elas ficam um certo tempo em contato com a partícula antes de serem espalhadas aleatoriamente com um certo ângulo. A reflexão difusa pode ser explicada primariamente através do argumento de que a superfície das partículas apresenta certa rugosidade, ou por múltiplas colisões da molécula com a superfície da partícula. Foi observado que o tamanho das partículas também influem no tipo de espalhamento. Partículas maiores estão mais sujeitas a esse tipo de espalhamento pois facilitam as múltiplas colisões, por causa de sua maior superfície de contato, e estão muito mais propensas a absorver a energia translacional das moléculas do gás após o impacto inicial o que pode tornar o espalhamento inelástico.

O espalhamento difuso também é influenciado pelo fenômeno de adsorção, ou seja, da adesão de moléculas na superfície. Este fenômeno é mais observado em baixas temperaturas quando há o favorecimento de ligações mais fortes entre as moléculas do gás e as partículas. As moléculas do gás adsorvidas na superfície das partículas por um tempo finito executam um caminho aleatório e depois podem ser emitidas, ou seja, liberada da partícula, resultando no espalhamento difuso. A causa da emissão pode ser atribuída a flutuações térmicas locais.

### 3.1 A Expressão Geral para a Força de Transporte

Na literatura, a teoria cinética do núcleo de espalhamento descreve a interação gás-superfície usada como condição de contorno para a equação de Boltzmann em problemas de escoamento de gases ou fluidos limitados por meio de superfícies sólidas. A seguir adapta-se essa mesma teoria para analisar o processo de interação entre as moléculas de um gás e pequenas partículas.

A extrapolação da interação molécula-parede para a interação molécula-partícula re-

quer alguns comentários. As partículas são consideradas como pequenos corpos sólidos de raio médio  $R$ . Em geral, conforme discutido na literatura, espera-se que o modo de interação mude com o tamanho da partícula (LI; WANG, 2004), (TAMMET, 1995). Na escala nanométrica, ou menor, se o tamanho efetivo da partícula se aproxima do tamanho das moléculas o processo colisional deve ser descrito pela teoria do transporte molecular de Chapman-Enskog (KREMER, 2010). Em escalas micrométricas, as moléculas do gás interagem com a superfície sólida de uma partícula cujo tamanho é muito maior que o das moléculas. Nesse caso o comportamento colisional deve concordar com a formulação de Millikan-Epstein (MILLIKAN, 1923), (EPSTEIN, 1924) para micropartículas. Em escalas maiores as propriedades termodinâmicas do material constituinte das partículas devem ser consideradas. Dados experimentais (Capítulo IV) mostram a existência de uma transição do regime de espalhamento com o tamanho da partícula, conforme será visto no Capítulo IV. Na escala nanométrica predomina o espalhamento especular e na escala micrométrica o difusivo. Isso acarreta uma respectiva transição na dinâmica colisional para partículas do tamanho de alguns nanômetros.

Experimentos em dinâmica molecular revelam que a transição entre o espalhamento especular e o difuso ocorre para partículas com um raio de aproximadamente  $2,5 \text{ nm}$ . Abaixo desse raio predomina-se o espalhamento especular. A Figura 3.1 mostra o caminho aleatório executado por uma molécula quando adsorvida na superfície de uma nanopartícula. Resultado obtido por meio de dinâmica molecular (LI; WANG, 2005).



FIGURA 3.1 – Simulação de uma colisão difusa

Para estabelecer o problema, considere um gás em equilíbrio local cujo estado é descrito pela função de distribuição de velocidade das moléculas em equilíbrio local  $f(\mathbf{v})$ . A velocidade das moléculas do gás em relação à velocidade do centro de massa do meio gasoso é  $\mathbf{v}$ . Uma pequena partícula esférica de raio  $R$  move-se com velocidade instantânea  $\mathbf{V}$  também em relação ao meio gasoso. Por conveniência fixa-se um sistema de coordenadas solidário à partícula com origem  $O$  em seu centro de massa. A velocidade das moléculas do gás são medidas em relação ao referencial da partícula e dada por  $\mathbf{g} = \mathbf{v} - \mathbf{V}$  antes da colisão e  $\mathbf{g}' = \mathbf{v}' - \mathbf{V}$  após a colisão. Ver Figura-3.2. O eixo  $z$  do sistema de coordenadas

é paralelo à velocidade  $\mathbf{g}$  do feixe de moléculas incidentes sobre a partícula e  $\mathbf{i}$ ,  $\mathbf{j}$  e  $\mathbf{k}$  são os vetores unitários associados às respectivas coordenadas  $x$ ,  $y$  e  $z$ .

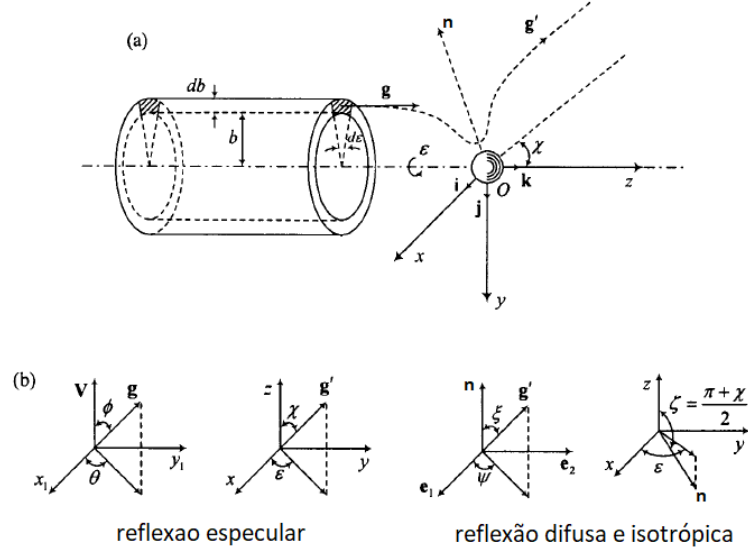


FIGURA 3.2 – (a) modelo de colisão e quadro de referência. (b) Relações entre os vários vetores. Fonte: Z.Li , Physical Review E 68, 061206 (2003).

Assume-se que a dinâmica do movimento das moléculas incidentes em direção à superfície da partícula, bem como do movimento das moléculas refletidas afastando-se da superfície, é regida pelo potencial de interação entre a partícula e a molécula. Neste trabalho utiliza-se o potencial de interação central especialmente construído por Rudyak e Krasnolutski [(RUDYAK *et al.*, 2002b)] para a interação molécula-partícula. Esse potencial será apresentado em detalhes no Capítulo IV e no Apêndice. Na dinâmica de colisões binárias em potenciais centrais (HIRSCHFELDER; CURTISS, 1954) os parâmetros mais importantes são o ângulo de espalhamento  $\chi$  que é obtido em função do parâmetro de impacto  $b$ , da velocidade relativa  $g$  e do potencial de interação central  $U(r)$ , isto é:

$$\chi(g, b) = \pi - 2b \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{dr}{r^2 \sqrt{1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{U(r)}{\frac{1}{2}m_r g^2}}} \quad (3.1)$$

e a seção de choque de transporte definida por

$$Q(g) = 2\pi \int_0^{\infty} (1 - \cos(\chi)) b db. \quad (3.2)$$

Em geral, na teoria aqui apresentada, supõe-se que a velocidade da partícula é baixa se comparada com a velocidade térmica das moléculas do gás e que a massa da partícula

é muito maior do que a massa das moléculas, de modo que a massa reduzida molécula-partícula  $m_r$  é aproximadamente a massa da molécula  $m$ . Supõe-se também que o tempo de residência, ou tempo médio de adsorção das moléculas na superfície da partícula é pequeno comparado com qualquer tempo característico do processo colisional, a fim de certificar-se que qualquer molécula incidente seja refletida a partir do mesmo elemento de superfície.

No referencial fixado na partícula, o número  $dN^I$  de moléculas que incidem sobre um elemento de área  $dS$  da superfície da partícula, com velocidades no intervalo infinitesimal  $\mathbf{g}$  e  $\mathbf{g} + d\mathbf{g}$ , no intervalo de tempo  $dt$ , é dado por

$$dN^I = |\mathbf{g} \cdot \mathbf{n}| f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} dS dt \quad (3.3)$$

em que  $\mathbf{g} = \mathbf{v} - \mathbf{V}$  é a velocidade relativa das moléculas do gás,  $\mathbf{n}$  é o vetor unitário local normal à superfície da partícula em  $dS$  e  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{n} < 0$ . Observe na Figura 3.2 que as moléculas incidentes vêm do setor cilíndrico de parâmetro de impacto  $b$  e área  $b db d\epsilon$ .

Parte das moléculas incidentes serão refletidas pela superfície da partícula com velocidades no intervalo  $\mathbf{g}'$  e  $\mathbf{g}' + d\mathbf{g}'$  de modo que o número  $dN^{IR}$  de moléculas refletidas em  $dS$ , no intervalo de tempo  $dt$  é dado pelo núcleo de espalhamento  $\mathfrak{R}(\mathbf{g} \rightarrow \mathbf{g}')$ , isto é,

$$\frac{dN^{IR}}{dN^I} = \mathfrak{R}(\mathbf{g} \rightarrow \mathbf{g}') d\mathbf{v}' \quad (3.4)$$

em que  $\mathfrak{R}(\mathbf{g} \rightarrow \mathbf{g}') d\mathbf{v}'$  fornece a probabilidade de uma molécula incidente com velocidade  $\mathbf{g}$  seja refletida com velocidade  $\mathbf{g}' = \mathbf{v}' - \mathbf{V}$ . Usando a expressão para  $dN^I$  na Eq. 3.4 obtém-se

$$dN^{IR} = |\mathbf{g} \cdot \mathbf{n}| f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} dS dt \mathfrak{R}(\mathbf{g} \rightarrow \mathbf{g}') d\mathbf{v}'. \quad (3.5)$$

O número total de moléculas,  $dN^R$ , refletidas em  $dS$  no intervalo de tempo  $dt$ , no intervalo de velocidades entre  $\mathbf{g}'$  e  $\mathbf{g}' + d\mathbf{g}'$  é obtido integrando-se o resultado dado pela Eq. 3.5 sobre todo o intervalo de velocidades do feixe de moléculas incidentes, isto é

$$dN^R = d\mathbf{v}' dS dt \int_{\mathbf{g} \cdot \mathbf{n} < 0} |\mathbf{g} \cdot \mathbf{n}| f(\mathbf{v}) \mathfrak{R}(\mathbf{g} \rightarrow \mathbf{g}') d\mathbf{v}. \quad (3.6)$$

O mesmo número também pode ser determinado introduzindo a função de distribuição para as moléculas refletidas  $f_R(\mathbf{v}')$ , de modo similar à Eq. (3.3) para  $dN^I$  mas com



$\mathbf{g}' \cdot \mathbf{n} > 0$ , assim

$$dN^R = |\mathbf{g}' \cdot \mathbf{n}| f_R(\mathbf{v}') d\mathbf{v}' dS dt \quad (3.7)$$

Igualando as duas últimas expressões, Eq. (3.6) e Eq. (3.7), obtém-se

$$f_R(\mathbf{v}') = \frac{1}{|\mathbf{g}' \cdot \mathbf{n}|} \int_{\mathbf{g} \cdot \mathbf{n} < 0} |\mathbf{g} \cdot \mathbf{n}| f(\mathbf{v}) \mathfrak{R}(\mathbf{g} \rightarrow \mathbf{g}') d\mathbf{v} \quad (3.8)$$

que fornece  $f_R(\mathbf{v}')$  em termos da função de distribuição das moléculas incidentes  $f(\mathbf{v})$  e do núcleo de espalhamento.

O fluxo de momentum carregados pelas moléculas refletidas, em  $dS$  em  $dt$  é dado por

$$\mathbf{P}_R = \int_{\mathbf{g}' \cdot \mathbf{n} > 0} m \mathbf{g}' |\mathbf{g}' \cdot \mathbf{n}| f_R(\mathbf{v}') d\mathbf{v}'. \quad (3.9)$$

Substituindo a expressão para  $f_R(\mathbf{v}')$ , Eq. 3.8, obtém-se

$$\mathbf{P}_R = \int_{\mathbf{g}' \cdot \mathbf{n} > 0} m \mathbf{g}' d\mathbf{v}' \left[ \int_{\mathbf{g} \cdot \mathbf{n} < 0} |\mathbf{g} \cdot \mathbf{n}| f(\mathbf{v}) \mathfrak{R}(\mathbf{g} \rightarrow \mathbf{g}') d\mathbf{v} \right]. \quad (3.10)$$

O fluxo de momentum carregados pelas moléculas incidentes e que atingem o elemento de superfície  $d\mathbf{S}$  em  $dt$  é

$$\mathbf{P}_I = \int_{\mathbf{g} \cdot \mathbf{n} < 0} m \mathbf{g} |\mathbf{g} \cdot \mathbf{n}| f(\mathbf{v}) d\mathbf{v}. \quad (3.11)$$

A força de transporte resultante  $\mathbf{F}$ , exercida pelo meio gasoso sobre a partícula, é então obtida integrando a diferença entre o fluxo de momentum incidente e refletido sobre toda a superfície da partícula, isto é,

$$\mathbf{F} = \int_S (\mathbf{P}_I - \mathbf{P}_R) dS. \quad (3.12)$$

Substituindo a Eq. (3.11) de  $\mathbf{P}_I$  e a Eq. (3.10) de  $\mathbf{P}_R$  na Eq. (3.12) acima obtém-se a expressão geral da força de transporte explicitamente em função do núcleo de espalhamento e da função de distribuição de velocidades das moléculas do gás que incidem sobre

a partícula:

$$\mathbf{F} = \int_S \int_{\mathbf{g} \cdot \mathbf{n} < 0} |\mathbf{g} \cdot \mathbf{n}| f(\mathbf{v}) \times \left\{ m\mathbf{g} - \int_{\mathbf{g}' \cdot \mathbf{n} > 0} m\mathbf{g}' \mathfrak{R}(\mathbf{g} \rightarrow \mathbf{g}') d\mathbf{v}' \right\} d\mathbf{v} dS \quad (3.13)$$

em que  $\mathbf{g} \cdot \mathbf{n} < 0$ ,  $\mathbf{g}' \cdot \mathbf{n} > 0$  e  $m$  é a massa das moléculas do gás. Ou, usando a condição de normalização do núcleo de espalhamento,

$$\int_{\mathbf{g}' \cdot \mathbf{n} > 0} \mathfrak{R}(\mathbf{g} \rightarrow \mathbf{g}') d\mathbf{v}' = 1, \quad (3.14)$$

obtem-se uma outra expressão equivalente para a força geral de transporte, dada por

$$\mathbf{F} = \int_S \int_{\mathbf{g} \cdot \mathbf{n} < 0} |\mathbf{g} \cdot \mathbf{n}| f(\mathbf{v}) \times \left\{ \int_{\mathbf{g}' \cdot \mathbf{n} > 0} (m\mathbf{g} - m\mathbf{g}') \mathfrak{R}(\mathbf{g} \rightarrow \mathbf{g}') d\mathbf{v}' \right\} d\mathbf{v} dS. \quad (3.15)$$

A expressão geral (3.13), ou (3.15), para a força exercida sobre a partícula pelo gás circunvizinho, pode ser explorada de duas maneiras. Primeiro, conforme já discutido, o movimento da partícula não altera a função de distribuição de velocidade das moléculas do gás, então, nesse caso, é possível usar a solução de Chapman-Enskog da equação de Boltzmann para a função de distribuição de velocidade das moléculas do gás  $f(\mathbf{v})$ , e descrever o transporte das partículas com aproximação de primeira ordem em  $K_n$ . Segundo, é possível testar diversos modelos teóricos do núcleo de espalhamento disponíveis na literatura [(MAXWELL, 1879), (STRUCHTRUP, 2013), (CERCIGNANI; LAMPIS, 1971)-(GORJI; JENNY, 2014)] para verificar o que melhor ajusta-se aos dados experimentais e, consequentemente, descreve mais precisamente o processo de interação molécula-partícula. A função de distribuição fornecida pela teoria cinética de Chapman-Enskog de gases diluídos, até a primeira ordem de aproximação, conforme demonstrado no Capítulo II, é dada por

$$f(\mathbf{v}) = f_M [1 + \phi] \quad (3.16)$$

sendo  $f_M$  a função de distribuição Maxwelliana de equilíbrio local, isto é,

$$f_M = \frac{N}{(2\pi kT/m)^{3/2}} \exp[-\mathbf{v}^2/(2kT/m)] \quad (3.17)$$

e

$$\phi = -\frac{15}{32} \frac{1}{N \Omega^{(2,2)}} \sqrt{\frac{m}{\pi k T}} \left[ \left( \beta \mathbf{v}^2 - \frac{5}{2} \right) \frac{v_i}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} + \frac{4}{3} \beta v_i v_j \frac{\partial u_{<i}}{\partial x_{j>}} \right] \quad (3.18)$$

em que  $f_M \phi$  representa o desvio de primeira ordem [(KREMER, 2010)]. Escolhe-se a notação usual com índices latinos para tensores cartesianos e o parenteses angular indica a parte simétrica e de traço nulo do tensor. Na Eq. 3.18  $k$  é a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura absoluta do gás,  $N$  a densidade numérica das moléculas,  $\Omega^{(2,2)}$  é um caso particular das chamadas integrais colisionais [(HIRSCHFELDER; CURTISS, 1954)],  $\beta = m/2kT$  e  $m$  a massa das moléculas do gás.

As Eqs. (3.13), (3.16) e (3.18) juntas mostram três tipos de mecanismo de transporte, ou forças, tal que a força resultante  $\mathbf{F} = \mathbf{F}_D + \mathbf{F}_T + \mathbf{F}_S$ , em que a primeira  $\mathbf{F}_D$  proveniente da contribuição de  $f_M \phi$  é a força de arrasto sobre a partícula devido ao seu movimento em relação ao gás:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_D &= \int_S \int_{\mathbf{g} \cdot \mathbf{n} < 0} |\mathbf{g} \cdot \mathbf{n}| f_M \\ &\times [m\mathbf{g} - \int_{\mathbf{g}' \cdot \mathbf{n} > 0} m\mathbf{g}' \mathfrak{R}(\mathbf{g} \rightarrow \mathbf{g}') d\mathbf{v}'] d\mathbf{v} dS. \end{aligned} \quad (3.19)$$

A segunda,  $\mathbf{F}_T$ , vem da contribuição  $f_M \phi_1$  em que  $\phi_1$  é o termo de  $\phi$  da Eq. 3.18 contendo o gradiente de temperatura, representa a força de termoforese:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_T &= \int_S \int_{\mathbf{g} \cdot \mathbf{n} < 0} |\mathbf{g} \cdot \mathbf{n}| f_M \phi_1 \\ &\times [m\mathbf{g} - \int_{\mathbf{g}' \cdot \mathbf{n} > 0} m\mathbf{g}' \mathfrak{R}(\mathbf{g} \rightarrow \mathbf{g}') d\mathbf{v}'] d\mathbf{v} dS. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Finalmente, a terceira,  $\mathbf{F}_S$  vem da contribuição  $f_M \phi_2$  em que  $\phi_2$  é o termo de  $\phi$  da Eq. (3.18) que contém o gradiente da velocidade macroscópica do gás e as forças de cisalhamento:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_S &= \int_S \int_{\mathbf{g} \cdot \mathbf{n} < 0} |\mathbf{g} \cdot \mathbf{n}| f_M \phi_2 \\ &\times [m\mathbf{g} - \int_{\mathbf{g}' \cdot \mathbf{n} > 0} m\mathbf{g}' \mathfrak{R}(\mathbf{g} \rightarrow \mathbf{g}') d\mathbf{v}'] d\mathbf{v} dS. \end{aligned} \quad (3.21)$$

As expressões gerais das forças respectivamente definidas pelas Eqs. (3.19), (3.20)

e (3.21) mostram que o mecanismo de transporte depende do modo de espalhamento das moléculas, funcionalmente descrito pelo conceito de núcleo de espalhamento. Uma vez definido o modelo de reflexão das moléculas do gás na superfície da partícula, ou núcleo de espalhamento, a diferença entre as forças  $\mathbf{F}_D$ ,  $\mathbf{F}_T$  e  $\mathbf{F}_S$  vem do estado do meio gasoso. Se o gás encontra-se em um estado de equilíbrio global dado pela distribuição maxweliana,  $f = f_M$ , e a partícula move-se através do gás, a troca efetiva de momentum entre a partícula e as moléculas dá origem à força de arrasto  $\mathbf{F}_D$ . Uma vez que a troca efetiva de momentum com as moléculas que atingem a parte frontal da partícula é maior do que a troca efetiva de momentum com as moléculas que atingem a parte traseira a força de arrasto, ou de resistência, é oposta à velocidade instantânea  $\mathbf{V}$  da partícula.

Se o estado do gás é descrito pela distribuição  $f = f_M(1 + \phi_1)$  a contribuição extra para a troca efetiva de momentum proporcionada pelo termo  $f_M \phi_1$  ( $\phi_1$  é o termo do gradiente de temperatura no gás) dá origem à força de termoforese,  $\mathbf{F}_T$ . A força de termoforese atua no sentido oposto ao gradiente de temperatura e transporta as partículas de regiões quentes para regiões mais frias visto que a troca efetiva de momentum com as moléculas na região quente é maior do que a troca efetiva de momentum na região fria. Do mesmo modo se  $f = f_M(1 + \phi_2)$ , em que  $\phi_2$  é o termo do gradiente da velocidade macroscópica do gás, o termo adicional em  $f_M \phi_2$  dá origem às forças de cisalhamento,  $\mathbf{F}_S$ . Usualmente uma partícula movendo-se num escoamento cisalhante é submetida a uma força perpendicular à direção do escoamento e denominada força de elevação. Pode ocorrer que a força de cisalhamento seja oposta ao gradiente de velocidade devido a uma transferência maior de momentum entre as moléculas e a partícula na região de velocidade mais alta.

## 3.2 O Transporte de Pequenas Partículas no Modelo do Núcleo de Espalhamento de Maxwell Generalizado por Struchtrup

Neste trabalho aplica-se a expressão geral da força de transporte, Eq. (3.13), para analisar o transporte de pequenas partículas num meio gasoso. Para tal fim, dentre vários publicados na literatura, utiliza-se o núcleo de espalhamento generalizado de Maxwell e o modelo de ativação para os coeficientes de acomodação, ambos desenvolvidos recentemente por H. Struchtrup [(STRUCHTRUP, 2013)]. Em tal modelo, os coeficientes de acomodação dependem da velocidade de impacto da molécula e sua reflexão difusa é interpretada como um processo termicamente ativado promovido pelo estado térmico da superfície da partícula cuja temperatura  $T_W$  é igual à temperatura do gás  $T$  e tomada como uma medida de ativação da superfície. O núcleo de reflexão generalizado de Struchtrup,  $\mathfrak{R}_{GM}$ , conforme Maxwell, é formado pela superposição dos três núcleos básicos de reflexão,

o especular, o difusivo e o isotrópico, ponderados respectivamente pelos coeficientes de acomodação microscópicos,  $\Gamma(g)$  para a especular,  $\Theta(g)$  para a reflexão difusa e  $\Lambda(g)$  para a reflexão isotrópica, ou seja,

$$\mathfrak{R}_{GM}(\mathbf{g} \rightarrow \mathbf{g}') = \Theta(g)\mathfrak{R}_{dGM} + \Gamma(g)\mathfrak{R}_s + \Lambda(g)\mathfrak{R}_{iso}. \quad (3.22)$$

Em que,

$$\mathfrak{R}_{dGM} = \chi_0 |\mathbf{g}' \cdot \mathbf{n}| f_0(\mathbf{g}')\Theta(\mathbf{g}') \quad (3.23)$$

é o núcleo generalizado de Maxwell para a reflexão difusa,

$$\mathfrak{R}_{iso} = \frac{1}{\pi} \frac{|\mathbf{g}' \cdot \mathbf{n}|}{g^3} \delta[g - g'] \quad (3.24)$$

é o núcleo isotrópico de reflexão incorporado ao modelo,

$$\frac{1}{\chi_0} = \int_{\mathbf{g}' \cdot \mathbf{n} > 0} |\mathbf{g}' \cdot \mathbf{n}| f_0(\mathbf{g}')\Theta(\mathbf{g}') d\mathbf{v}' \quad (3.25)$$

é a constante escolhida para garantir a condição de normalização

$$\Theta(g) + \Gamma(g) + \Lambda(g) = 1, \quad (3.26)$$

do núcleo generalizado e  $\mathfrak{R}_s$  é o núcleo de reflexão especular dado por

$$\mathfrak{R}_s = \delta[\mathbf{g}' - \mathbf{g} + 2\mathbf{n}(\mathbf{g} \cdot \mathbf{n})]. \quad (3.27)$$

Seguindo o ansatz de Struchtrup, ao considerar o modelo de reflexão de uma molécula pela superfície da partícula como um processo termicamente ativado, o coeficiente de acomodação microscópico  $\Theta(g)$  é apropriadamente dado por um fator de Boltzmann, isto é,

$$\begin{aligned} \Theta(g) &= \Theta_0 \exp\left(\frac{\epsilon - \alpha \frac{m}{2} g^2}{kT}\right) \\ &= \Theta_T(T) \exp\left(-\frac{\alpha \frac{m}{2} g^2}{kT}\right) \end{aligned} \quad (3.28)$$

em que  $\Theta_T(T) = \Theta_0 \exp[\epsilon/kT]$  e as constantes  $\alpha$ ,  $\epsilon$  e  $\Theta_0$  são parâmetros de ajuste. O ansatz de Struchtrup(Eq.3.28) é uma maneira simples de introduzir a probabilidade de reflexão difusa como uma função da velocidade de impacto das moléculas e da temperatura da superfície da partícula. Fisicamente descreve o comportamento da colisão molécula-

partícula por meio de dois fatores concorrentes: a velocidade de impacto molecular e a temperatura superficial da partícula, ou, a energia cinética e a energia térmica de ativação da superfície. Moléculas com velocidade de impacto maiores possuem maior probabilidade de serem refletidas especularmente ou espalhadas isotropicamente sem alteração na energia, enquanto partículas com superfícies mais quentes propiciam uma troca de energia mais eficiente com as moléculas implicando numa probabilidade maior para a reflexão difusa. O parâmetro  $\epsilon > 0$  fornece um bônus em energia que reforça a probabilidade de reflexão difusa.

Os coeficientes microscópicos de acomodação,  $\Gamma(g)$  para a reflexão especular e  $\Lambda(g)$  para o espalhamento isotrópico são dados respectivamente por

$$\Gamma(g) = (1 - \Theta(g))\gamma, \quad (3.29)$$

$$\Lambda(g) = (1 - \Theta(g))(1 - \gamma), \quad (3.30)$$

em que  $\gamma$  é um parâmetro real que mede a rugosidade da superfície da partícula definido como a razão entre o número de moléculas que são especularmente refletidas e o número daquelas que não são difusivamente refletidas.

Neste trabalho focaliza-se na análise das forças generalizadas de arrasto e de termoforese que podem atuar nas partículas. As forças das tensões de cisalhamento, tal como a força de elevação, serão tratadas futuramente em outro trabalho. Inicia-se, então, a análise inserindo o núcleo generalizado  $\mathfrak{R}_{GM}(\mathbf{g} \rightarrow \mathbf{g}')$  da Eq.(3.22) na Eq. (3.19) e na Eq. (3.20) para obter a força de arrasto generalizada,

$$\mathbf{F}_{GM,D} = \int_S \int_{\mathbf{g} \cdot \mathbf{n} < 0} |\mathbf{g} \cdot \mathbf{n}| f_M \left\{ m\mathbf{g} - \int_{\mathbf{g}' \cdot \mathbf{n} > 0} m\mathbf{g}' [\Theta(g)\mathfrak{R}_{dGM} + \Gamma(g)\mathfrak{R}_s + \Lambda(g)\mathfrak{R}_{iso}] d\mathbf{v}' \right\} d\mathbf{v}dS, \quad (3.31)$$

e a força de termoforese generalizada

$$\mathbf{F}_{GM,T} = \int_S \int_{\mathbf{g} \cdot \mathbf{n} < 0} |\mathbf{g} \cdot \mathbf{n}| f_M \phi_1 \left\{ m\mathbf{g} - \int_{\mathbf{g}' \cdot \mathbf{n} > 0} m\mathbf{g}' [\Theta(g)\mathfrak{R}_{dGM} + \Gamma(g)\mathfrak{R}_s + \Lambda(g)\mathfrak{R}_{iso}] d\mathbf{v}' \right\} d\mathbf{v}dS. \quad (3.32)$$

Essas expressões mostram a dependência das forças com os três modos básicos de reflexão das moléculas do gás ponderados pelos respectivos coeficientes de acomodação microscópicos. Usando o sistema de coordenadas cilíndricas  $(b, \epsilon, z)$  mostrado na Figura-3.1 para

efetuar a integração sobre a superfície da partícula, empregando a condição de normalização  $\Theta(g) + \Gamma(g) + \Lambda(g) = 1$  e usando as respectivas expressões  $\mathfrak{R}_{dGM}$ ,  $\mathfrak{R}_s$ , e  $\mathfrak{R}_{iso}$  ( ver Eqs. 3.23-A.5) na Eq. (3.31), após uma longa sequência de cálculos cujos detalhes encontram-se no Apêndice, obtém-se para a força de arrasto a expressão

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{GM,D} = & \int_A \int_{\mathbf{g.n}<0} m\mathbf{g}g f_M [\Theta(g) + \Gamma(g) + \Lambda(g)] d\mathbf{v}bdbd\varepsilon + \\ & \int_A \int_{\mathbf{g.n}<0} m\mathbf{g}g f_M \Theta(g) \text{sen}\left(\frac{\chi}{2}\right) \sqrt{\frac{1}{1+\alpha}} \frac{1}{g} \sqrt{\frac{\pi kT}{2m}} bdbd\varepsilon d\mathbf{v} \\ & - \int_A \int_{\mathbf{g.n}<0} m\mathbf{g}g f_M \Gamma(g) \cos \chi bdbd\varepsilon d\mathbf{v} + \int_A \int_{\mathbf{g.n}<0} \frac{2}{3} m\mathbf{g}g \sin\left(\frac{\chi}{2}\right) f_M \Lambda(g) bdbd\varepsilon d\mathbf{v} \end{aligned} \quad (3.33)$$

Fatorando os coeficientes de acomodação na expressão 3.33 e integrando sobre o ângulo  $\varepsilon$  obtém-se,

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{GM,D} = & \int_{\mathbf{g.n}<0} m\mathbf{g}g f_M \Theta(g) \overline{Q_d} d\mathbf{v} + \\ & \int_{\mathbf{g.n}<0} m\mathbf{g}g f_M \Gamma(g) Q_s d\mathbf{v} + \\ & \int_{\mathbf{g.n}<0} m\mathbf{g}g f_M \Lambda(g) \overline{Q_{iso}} d\mathbf{v} \end{aligned} \quad (3.34)$$

em que

$$\overline{Q_d} = 2\pi \int_0^\infty \left(1 + \text{sen}\left(\frac{\chi}{2}\right) \sqrt{\frac{1}{1+\alpha}} \frac{1}{g} \sqrt{\frac{\pi kT}{2m}}\right) bdb, \quad (3.35)$$

$$Q_s = 2\pi \int_0^\infty (1 - \cos \chi) bdb, \quad (3.36)$$

$$\overline{Q_{iso}} = 2\pi \int_0^\infty \left(1 + \frac{2}{3} \sin\left(\frac{\chi}{2}\right)\right) bdb \quad (3.37)$$

são respectivamente denominadas de secção de choque generalizada de espalhamento difuso, especular e isotópico. Porém, percebe-se que há uma divergência na integral,  $\int_0^\infty \text{sen}\left(\frac{\chi}{2}\right) bdb$ . Essa divergência pode ser curada interpretando corretamente a colisão de uma molécula com uma partícula na reflexão difusiva ou isotrópica. Fisicamente o espalhamento difuso ( isotrópico ) é efetivo quando ocorre o "contato" físico para que a molécula do gás seja adsorvida pela partícula e então seja reemitida conforme prevê o

espalhamento difuso ( isotrópico ). Nesse caso, o parâmetro de impacto  $b$  deve variar de zero até um certo valor crítico  $b_0$ , que denota o valor máximo do parâmetro de impacto para um “contato” físico. Acima deste valor crítico  $b_0$  não ocorrerá o espalhamento difuso ( isotrópico ), mas somente o especular. A Figura 3.3 mostra os tipos de colisão entre uma molécula do gás e uma partícula. No primeiro caso (a) o espalhamento pode ser tanto especular quanto difuso. No terceiro caso (c) o espalhamento será somente especular (não há “contato” físico). No segundo caso (b), a molécula pode orbitar a partícula efetuando voltas em torno dela. Ou seja, quando  $b \rightarrow b_0$ , o ângulo de espalhamento  $\chi \rightarrow -\infty$ . Assim, as respectivas expressões das secções de choque generalizadas de espalhamento difuso e isotópico, Eq. 3.35 e Eq. 3.37, são agora reescritas na forma fisicamente adequada

$$Q_d(g) = 2\pi \int_0^{b_0} \left(1 + \frac{1}{g} \sqrt{\frac{1}{1+\alpha}} \sqrt{\frac{\pi k T}{2m}} \operatorname{sen} \frac{\chi}{2}\right) b db + 2\pi \int_{b_0}^{\infty} (1 - \cos \chi) b db \quad (3.38)$$

e

$$Q_{iso}(g) = 2\pi \int_0^{b_0} \left(1 + \frac{2}{3} \operatorname{sen} \frac{\chi}{2}\right) b db + 2\pi \int_{b_0}^{\infty} (1 - \cos \chi) b db. \quad (3.39)$$

A força de arrasto generalizada mostrada na Eq. 3.34 é reescrita compactamente na forma fisicamente correta

$$\mathbf{F}_{GM,D} = \int_{\mathbf{g} \cdot \mathbf{n} < 0} m g \mathbf{g} f_M(\mathbf{v}) Q_{GM}(g) d\mathbf{v} \quad (3.40)$$

em que

$$Q_{GM}(g) = \Theta(g)Q_d + \Gamma(g)Q_s + \Lambda(g)Q_{iso} \quad (3.41)$$

é a secção de choque do espalhamento generalizado para o processo de colisão molécula-partícula.

Inserindo a expressão de  $f_M(\mathbf{v})$ , Eq. (3.17), na Eq. (3.40), lembrando que  $\mathbf{v} = \mathbf{g} + \mathbf{V}$ ,  $d\mathbf{v} = d\mathbf{g}$  e usando as coordenadas esféricas definidas na Figura-3.1b para efetuar as integrações sobre as coordenadas angulares da velocidade  $\mathbf{g}$  obtêm-se as expressões

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{GM,D} = & -\frac{8}{3} \sqrt{2\pi m k T} N R^2 \Omega_{dGM}^{(1,1)*} \mathbf{V} \\ & -\frac{8}{3} \sqrt{2\pi m k T} N R^2 \Omega_{sGM}^{(1,1)*} \mathbf{V} \\ & -\frac{8}{3} \sqrt{2\pi m k T} N R^2 \Omega_{isoGM}^{(1,1)*} \mathbf{V} \end{aligned} \quad (3.42)$$



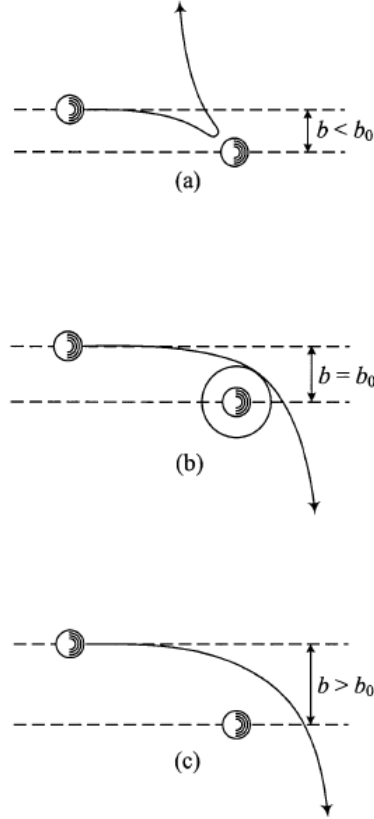


FIGURA 3.3 – Tipos de espalhamento : (a) Para  $b < b_0$ , as partículas colidem com um ângulo de espalhamento  $-\infty < \chi \leq \pi$ , (b) para  $b = b_0$ , espalhamento do tipo órbita ocorre e  $\chi \rightarrow -\infty$ , e (c) para  $b > b_0$ , o espalhamento do tipo especular toma lugar e  $\chi < 0$ .

em que

$$\Omega_{dGM}^{(1,1)*} = \frac{\int_0^\infty \zeta^5 e^{-\zeta^2} \Theta(g) Q_d(g) d\zeta}{\pi R^2}, \quad (3.43)$$

$$\Omega_{sGM}^{(1,1)*} = \frac{\int_0^\infty \zeta^5 e^{-\zeta^2} \Gamma(g) Q_s(g) d\zeta}{\pi R^2}, \quad (3.44)$$

e

$$\Omega_{isoGM}^{(1,1)*} = \frac{\int_0^\infty \zeta^5 e^{-\zeta^2} \Lambda(g) Q_{iso}(g) d\zeta}{\pi R^2}. \quad (3.45)$$

Aqui a variável esférica  $\zeta = g/\sqrt{2kT/m}$  representa o módulo da velocidade adimensional relativa. As equações, Eq. 3.43, Eq. 3.44 e Eq. 3.45 chamadas de integrais colisionais reduzidas (adimensionais) e generalizadas dos respectivos modos de espalhamento difuso, especular e isotrópico. O adjetivo generalizada refere-se à presença dos coeficientes de acomodação nos integrandos. Essas integrais reduzem-se às integrais colisionais particulares

mais simples tomando  $\Theta(g) = \Gamma(g) = \Lambda(g) = 1$  [(HIRSCHFELDER; CURTISS, 1954)].

Reescreve-se a equação (3.42) compactamente na forma

$$\mathbf{F}_{GM,D} = -\frac{8}{3}\sqrt{2\pi mkT}NR^2\Omega_{GM}^{(1,1)*}\mathbf{V}, \quad (3.46)$$

em que

$$\Omega_{GM}^{(1,1)*} = \frac{\int_0^\infty \zeta^5 e^{-\zeta^2} (\Theta(g)Q_d + \Gamma(g)Q_s + \Lambda(g)Q_{iso})d\zeta}{\pi R^2} = \frac{\int_0^\infty \zeta^5 e^{-\zeta^2} Q_{GM}(g)d\zeta}{\pi R^2} \quad (3.47)$$

é a integral colisional generalizada, reduzida, obtida a partir das Eqs. 3.43, 3.44 e 3.45.

Observa-se da Eq. 3.46 que  $\Omega_{GM}^{(1,1)*}$  representa o módulo da força de arrasto adimensional medida em relação ao módulo da força de Epstein (Ver Eq. 1.5) no modo especular. Observe também que o núcleo de espalhamento de Struchtrup torna a força de arrasto relativa, generalizada,  $\Omega_{GM}^{(1,1)*}$ , Eq.(3.47), dependente dos coeficientes microscópicos de transporte  $\Theta(g)$ ,  $\Gamma(g)$  e  $\Lambda(g)$ . Os vários casos particulares são: A)  $\Theta(g) = 0$ ,  $\Gamma(g) = 1$ ,  $\Lambda(g) = 0$  ( $\gamma = 1$ ) implica  $\Omega_{GM}^{(1,1)*} = \Omega_s^{(1,1)*}$  que dá o módulo da força de arrasto no espalhamento especular; B) espalhamento difuso,  $\Theta(g) = 1$ ,  $\Gamma(g) = 0$  e  $\Lambda(g) = 0$  implica  $\Omega_{GM}^{(1,1)*} = \Omega_d^{(1,1)*}$  que dá o módulo da força de arrasto no espalhamento difuso; e C)  $\Theta(g) = 0$ ,  $\Gamma(g) = 0$ ,  $\Lambda(g) = 1$  (superfície completamente rugosa,  $\gamma = 0$ ) implica  $\Omega_{GM}^{(1,1)*} = \Omega_{iso}^{(1,1)*}$  que dá o módulo da força de arrasto no espalhamento isotrópico.

Usando as Eqs. (3.29), (3.30) na Eq.(3.47) e colocando o resultado na Eq. (3.46), escreve-se a força de arrasto generalizada em termos dos parâmetros ajustáveis do modelo de Struchtrup  $\alpha$ ,  $\epsilon$ ,  $\Theta_0$  e do coeficiente de rugosidade  $\gamma$ :

$$\mathbf{F}_{GM,D} = -\frac{8}{3\pi}\sqrt{2\pi mkT}N\mathbf{V} \int_0^\infty \zeta^5 e^{-\zeta^2} d\zeta \times \{\Theta(g)Q_d + (1 - \Theta(g)) [\gamma Q_s + (1 - \gamma)Q_{iso}]\} \quad (3.48)$$

em que  $\Theta(g) = \Theta_0 \exp[(\epsilon - \alpha mg^2/2)/kT]$  definido na Eq. (3.28) deve ser inserido explicitamente na Eq. 3.48. Casos particulares dessa força, citados na literatura, incluem superfícies polidas (sem rugosidade,  $\gamma = 1$ ), núcleos sem ativação térmica kernels ( $\alpha = 0$ ) e sem modulação da energia ( $\epsilon = 0$ ) das moléculas refletidas. Nessa categoria encontram-se o núcleo de Maxwell ( $\gamma = 1$ ) para superfícies completamente difusivas ( $\Theta(g) = \Theta_0 = 0.9$ ) [(LI; WANG, 2003a), (KOGAN, 1969)]; o núcleo do modo especular ( $\Theta(g) = 0$ ;  $\Theta_0 = 0$ ) [(CUNNINGHAM, 1910)] e o núcleo do modo difusivo ( $\Theta(g) = 1$ ;  $\Theta_0 = 1$ ) [(LI; WANG, 2003a)].

Efetuada o mesmo procedimento, até então desenvolvido para encontrar a força de arrasto no modelo do núcleo de espalhamento de Struchtrup, e iniciando a partir da Eq. 3.32 encontra-se a expressão correspondente para a força generalizada de termoforese,

$$\mathbf{F}_{GM,T} = -\frac{8}{3} \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} R^2 \kappa |\nabla T| \left( \frac{6}{5} \Omega_{GM}^{(1,2)*} - \Omega_{GM}^{(1,1)*} \right) \frac{\mathbf{V}}{V} \quad (3.49)$$

em que toma-se a velocidade da partícula na direção do gradiente de temperatura, ou seja,  $\nabla T = |\nabla T| \mathbf{V}/V$ .

Finalmente, determina-se agora a velocidade generalizada de transporte de termoforese que é a velocidade da partícula impondo que a força total sobre ela é nula, ou seja,  $\mathbf{F}_{GM,T} + \mathbf{F}_{GM,D} = \mathbf{0}$ . Dessa forma, usando as expressões 3.46 e 3.49 obtém-se para a velocidade de termoforese a expressão

$$\mathbf{V}_{GM,T} = \left( 1 - \frac{6}{5} \frac{\Omega_{GM}^{(1,2)*}}{\Omega_{GM}^{(1,1)*}} \right) \frac{\kappa \nabla T}{NkT}. \quad (3.50)$$

Nas Eqs. 3.49 e 3.50,  $\kappa$  é a condutividade térmica do gás,  $k$  a constante de Boltzmann,  $T$  a temperatura absoluta,  $N$  a densidade numérica das moléculas,  $\mathbf{V}$  a velocidade da partícula, e  $\Omega_{GM}^{(1,2)*}$  é a integral de colisão adimensional dada por

$$\Omega_{GM}^{(1,2)*} = \frac{\int_0^\infty \gamma^7 e^{-\gamma^2} (\Theta(g)Q_d + \Gamma(g)Q_s + \Lambda(g)Q_{iso}) d\gamma}{\pi R^2}. \quad (3.51)$$

### 3.2.1 A Função de Acomodação e o Núcleo de Espalhamento de Struchtrup

A especificação de um modelo adequado do núcleo de espalhamento não é uma tarefa fácil uma vez que o processo físico de interação das moléculas do gás com a superfície da partícula é complicado conforme argumentos apresentados no Capítulo II.

A funções de acomodação de certo modo traduz a complexidade do processo de reflexão, ou espalhamento, das moléculas pelas partículas. A dedução rigorosa de uma possível expressão analítica para esta função deve envolver a temperatura pois quanto maior a temperatura maior é a energia cinética e menor é a probabilidade das moléculas do gás serem adsorvidas pela nanopartícula. Também deve depender da forma ou “irregularidades” na superfície da partícula, bem como da energia de ligação entre as moléculas do gás e a nanopartícula pois quanto maior é essa energia menor é a taxa de espalhamento difuso. O fenômeno da adsorção física das moléculas incidentes influencia as características do espalhamento difuso e consequentemente a função acomodação. Um tratamento detalhado para a função de acomodação com todas essas características ainda não encontra-se dispo-

nível. Dessas e de outras considerações (Ver Capítulo II) é usual encontrar na literatura modelos de núcleo de espalhamento contendo certo número de parâmetros que podem ser denominados funções de acomodação. Uma possibilidade é considerar uma superposição de modos, ou de núcleos, de espalhamento mais simples. Por exemplo, uma das aproximações mais antigas e largamente utilizada para o núcleo de espalhamento e devido a Maxwell [(MAXWELL, 1879)] considera que uma fração  $1 - \varphi$  das moléculas é refletida especularmente enquanto a fração  $\varphi$  é refletida difusamente, em conformidade com uma função de distribuição de velocidades maxwelliana contendo a temperatura da superfície  $T_W$ .

Num tratamento mais rigoroso é necessário considerar os efeitos do aumento da relação de tamanho partícula/molécula no transporte das partículas, e conseqüentemente, levar em conta suas propriedades macroscópicas como a condução térmica de calor no interior da partícula e o stress na sua superfície. A complexidade aqui apresenta-se no acoplamento da dinâmica microscópica colisional partícula-molécula com os procesos termodinâmicos simultâneos na partícula. Em geral esse acoplamento é feito por meio de condições de contorno, sobre a superfície da partícula, para grandezas macroscópicas apropriadas. Neste trabalho supõe-se que a condutividade térmica do material da partícula é alta o suficiente para garantir a igualdade entre a temperatura da superfície da partícula e a temperatura do gás. Não aborda-se neste trabalho o acoplamento mencionado mas sim o efeito do aumento do tamanho da partícula. Nessa direção, então, adotou-se neste trabalho tanto o núcleo de espalhamento de Henning Struchtrup como a análise recente de Li e Wang (LI; WANG, 2003b) em que propõem uma expressão analítica da função de acomodação do momentum, obtida empiricamente, levando em consideração o tamanho da partícula e a dependência com o número de Knudsen, na forma,

$$\varphi(R) = \frac{1 + 0,9 Kn \left\{ 1 - 1/\left[1 + (R/\beta)^\phi\right]\right\}}{1 + Kn}, \quad (3.52)$$

em que  $\beta$  e  $\phi$  são parâmetros de ajuste, que diferem para cada tipo de interação molécula-partícula e podem ser interpretados respectivamente como o raio crítico e  $\phi$  a curvatura na transição. Com base em evidências experimentais e teóricas  $\varphi(R)$  assume os valores assintóticos de  $\sim 1$  e  $0$  nos respectivos limites  $R \gg \beta$  (partículas grandes) e  $R \ll \beta$  (partículas pequenas). A constante  $0,9$  garante que para partículas grandes a probabilidade de espalhamento do modo difuso é maior do que as probabilidades dos outros modos. Com a proposta acima da equação 3.52 eles ampliaram o modelo do núcleo de espalhamento de Maxwell no qual a função  $\varphi(R)$  é constante. O trabalho de Li e Wang, embora empírico, mostra um esforço no sentido de aprimorar o entendimento sobre o transporte de partículas em gases diluídos por meio da função de acomodação.

Dados experimentais destacam nitidamente uma transição do espalhamento especular

para o espalhamento difusivo com o aumento do raio de partícula  $R$ , ou tamanho de partícula, conforme relatado no Capítulo IV. Essa é uma característica importante que deve ser incluída na expressão de  $\Omega_{GM}^{(1,1)*}$  do modelo generalizado de Struchtrup a fim de se ajustar à transição. Isso pode ser feito introduzindo uma dependência do raio no modelo de energia de ativação de Struchtrup para o coeficiente de acomodação microscópico difusivo  $\Theta(g)$  que agora deve se tornar  $\Theta(g, R)$ . Para tal fim adota-se a função de acomodação de momento no regime molecular livre obtida da Eq. 3.52:

$$\varphi(R) = 0.9\{1 - 1/[1 + (R/\beta)^\phi]\}.$$

Essas observações devem então ser transportadas para o modelo de Struchtrup do coeficiente de acomodação microscópica difusa  $\Theta(g, R)$ .

Para introduzir a dependência com o raio da partícula no coeficiente de acomodação microscópico  $\Theta(g) = \Theta_0 \exp(\epsilon/kT) \times \exp(-\alpha mg^2/2)/kT$ , do modelo de ativação de Struchtrup, toma-se então  $\Theta_0 \exp(\epsilon/kT) = \varphi(R)$ . Esta expressão pode ser invertida e interpretada como um bônus energético de ativação extra equivalente  $\epsilon$  funcionalmente dependente do tamanho de partícula  $R$ , que é dado por  $\epsilon(R) = kT \ln[\varphi(R)/\Theta_0]$ . Então, o coeficiente de acomodação microscópica difusa  $\Theta(g, R)$ , em variáveis adimensionais, é dado por

$$\Theta(g^*, R) = \varphi(R) \exp(-\alpha \frac{g^{*2}}{T^*}).$$

Neste contexto, uma partícula perfeitamente ativa é aquela de tamanho  $R$  tal que as moléculas de gás que deixam a superfície da partícula são descritas por uma distribuição maxwelliana cuja temperatura é igual à temperatura  $T_W$  da superfície da partícula. Além disso, é tentador supor que a existência de um raio crítico ( $\beta \simeq 2,4nm$ , conforme evidenciam os resultados do Capítulo IV) além de indicar o início da transição efetiva do modo de reflexão especular para o difuso, também indique o início do conceito macroscópico de uma partícula. Como é conhecido da Mecânica Estatística, para partículas de tamanho macroscópico a separação dos níveis de energia internos é tão pequena que a interconversão entre a energia cinética translacional das moléculas e a energia interna da partícula é melhorada. Como resultado, a transferência de calor entre o gás e a partícula é aumentada, de acordo com as observações de Tammet [(TAMMET, 1995), (TAMMET, 1994)]. No núcleo de Struchtrup essa interconversão é ditada pelo parâmetro de ativação adimensional  $\alpha$  presente no coeficiente de acomodação microscópico  $\Theta(g, R)$ .

## 4 Resultados

A partir da teoria apresentada nos capítulos II e III, como também discutido no artigo publicado pelo próprio autor desta tese de Doutorado referente a análise da força de arrasto (POLLITO; SILVA, 2020), neste capítulo apresentam-se os resultados numéricos obtidos e necessários para a análise quantitativa das principais características e mudanças introduzidas pelo núcleo de Struchtrup no transporte de pequenas partículas de prata, ou de óxido de cobre, imersas em um gás de nitrogênio. Pretende-se também e analisar a parametrização e as funções de acomodação presentes no núcleo de espalhamento proposto no trabalho de Struchtrup (STRUCHTRUP, 2013).

Percebe-se das expressões gerais 3.46, 3.49 e 3.50 que tanto as forças de arrasto e de termoforese, como a velocidade termoforética de transporte, dependem da dinâmica microscópica através das integrais colisionais e dependem de parâmetros macroscópicos como temperatura, densidade de moléculas e a condutividade térmica do gás. Fisicamente, as integrais colisionais representam a conexão entre a força macroscópica de transporte e a dinâmica microscópica representada pela seção de choque e pelo ângulo de espalhamento que, por sua vez depende, do parâmetro de impacto, da energia cinética e da energia potencial de interação molécula-partícula. Todos os resultados aqui apresentados são criticamente dependentes da forma do potencial de interação. Em vista disso, utiliza-se o potencial de interação obtido recentemente por Rudyak-Krasnolutski (RK) (LORD, 1991) especificamente construído para a interação binária entre uma partícula e uma molécula do meio gasoso. Este potencial é construído a partir da superposição do potencial de interação de Lennard-Jones [12 – 6] (LJ) entre uma molécula do gás e cada átomo (molécula) da partícula considerada ela mesma como uma esfera de raio  $R$  (ver a expressão do potencial de Rudyak no Apêndice A).

Antes de prosseguir convém esclarecer que todos os resultados mostrados nos gráficos foram obtidos e construídos em termos das variáveis adimensionais definidas no Apêndice A e denotadas pelo símbolo  $*$ .

Os resultados apresentados nas figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.5 são obtidos para o transporte de partículas de prata em nitrogênio gasoso, e o resultado mostrado na figura 4.4 para partículas de óxido de cobre em nitrogênio gasoso. Na figura 4.1 mostra-se a forma

do potencial efetivo de RK (adimensional) em função do raio  $r^*$  para alguns valores do produto  $g^*b^*$ . O potencial efetivo é dado pela soma da energia potencial intermolecular e da energia potencial centrífuga, ou seja,

$$\Phi_{ef}^* = \Phi^*(r^*) + g^{*2}b^{*2}/r^{*2}. \quad (4.1)$$

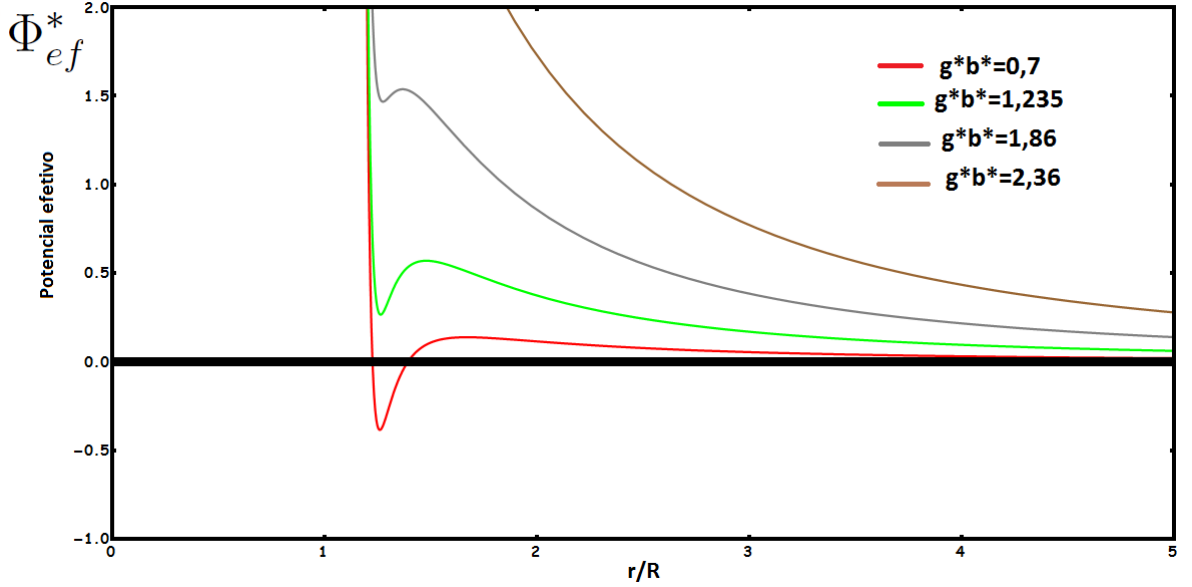


FIGURA 4.1 – O potencial efetivo de Rudyak-Krasnolutski em função do raio para quatro valores distintos do produto  $g^*b^*$ .

As órbitas das moléculas espalhadas pela partícula dependem da curva do potencial efetivo mostrado na figura 4.1. Quando a energia total do par molécula-partícula coincide com o máximo local das curvas do potencial a molécula pode orbitar a partícula como na figura 3.3(b) e o ângulo de espalhamento  $\chi \rightarrow -\infty$ . Os máximos locais ocorrem aproximadamente nos pontos em que as força atrativa se equilibra com a repulsão centrífuga. Nota-se também que ao aumentar o produto  $g^*b^*$  o máximo e o mínimo local se aproximam e para um determinado valor ocorre um ponto de inflexão a partir do qual o potencial torna-se monotonicamente decrescente.

Inicia-se com a análise da força de arrasto cujas expressões são fornecidas pelas equações 3.46-3.48. A integral de colisão adimensional,  $\Omega_{GM}^{(1,1)*}$ , mede a intensidade da força de arrasto adimensional, ou seja, relativa ao modelo de esfera rígida de Epstein. Em variáveis adimensionais, a força de arrasto relativa é dada por:

$$\Omega_{GM}^{(1,1)*} = \frac{1}{T^{*3}} \int_0^\infty g^{*5} \exp\left[-\frac{g^{*2}}{T^*}\right] (\Theta(g^*, R)Q_d^*(g^*) + (1 - \Theta(g^*, R)) [\gamma Q_s^*(g^*) + (1 - \gamma)Q_{iso}^*(g^*)]) dg^*. \quad (4.2)$$

Em que,  $T^* = kT/\varepsilon'$ ,  $g^{*2} = mg^2/(2\varepsilon')$ ,  $\varepsilon' = (2\pi\varepsilon\sigma^3/3V)$  e  $\sigma^* = \sigma/R$ .  $\varepsilon$  (não confundir

com o ângulo cilíndrico usado na seção 2) e  $\sigma$  são os parâmetros, relativo à profundidade do poço do potencial e ao diâmetro de colisão, do potencial de interação de Lennard-Jones 12 – 6 para a interação de uma molécula do gás com um átomo da partícula. As relações usuais de Lorentz-Berthelot são usadas para determinar os coeficientes  $\sigma = (\sigma_{gás} + \sigma_{part})/2$  e  $\varepsilon = \sqrt{\varepsilon_{gás}\varepsilon_{part}}$ . Em que,  $\sigma_{gás}$  e  $\varepsilon_{gás}$  são os parâmetros do potencial de LJ na interação entre duas moléculas do gás e  $\sigma_{part}$  e  $\varepsilon_{part}$  são os correspondentes para os átomos que constituem as partículas. Respectivamente,  $\sigma^* = \sigma/R$  e  $\varepsilon'$  são o diâmetro de colisão e a profundidade efetiva do poço do potencial adimensional de Rudyak-Krasnolutski  $\Phi^*(r^*) = \Phi(r^*)/\varepsilon'$ ;  $r' = r/R$  e  $r$  é a distância entre o centro de uma molécula e o centro da partícula. Finalmente,  $V$  é o volume efetivo da partícula por átomo e,  $Q_{d, s, iso}^*(g^*) = Q_{d, s, iso}(g)/\pi R^2$  são, respectivamente, as secções de choque adimensionais dos modos de reflexão difuso, especular e isotrópico, relativas à secção de choque da esfera rígida.

Em todos os cálculos numéricos efetuados para o transporte de partículas de prata em nitrogênio gasoso, os parâmetros do potencial de LJ para a interação entre dois átomos de prata são  $\sigma_{part} = 2,540 \times 10^{-10}m$ ,  $\varepsilon_{part} = 3995,4K$ , e a densidade de massa da partícula de prata  $\rho_{prata} = 10,5 g/cm^3$ . Nos cálculos numéricos efetuados para partículas de óxido de cobre em nitrogênio gasoso os parâmetros do potencial de LJ para a interação entre duas moléculas de óxido de cobre são  $\sigma_{cobre} = 4,124 \times 10^{-10}m$ ,  $\varepsilon_{cobre} = 2909,1 K$  e a densidade de massa da partícula de óxido de cobre  $\rho_{cobre} = 6,1 g/cm^3$ . Em ambos os casos os parâmetros do potencial de LJ para a interação entre duas moléculas de nitrogênio são  $\sigma_{gás} = 3,652 \times 10^{-10}m$ ,  $\varepsilon_{gás} = 98,4K$  [(CRC..., 2004)].

Agora, analisam-se as integrais colisionais. Estas são importantes por dois motivos: o primeiro é que nelas estão contidas informações microscópicas sobre a colisão, como o potencial e a seção de choque, além disso, é função do estado macroscópico através da temperatura local do gás. O segundo é que carregam a informação a respeito do tipo de processo de espalhamento generalizado, informação esta contida na seção de choque generalizada  $Q_{GM}(g)$  (Eq. 3.41) e suas funções de acomodação microscópicas.

A figura 4.2 mostra a integral colisional generalizada reduzida  $\Omega_{GM}^{(1,1)*}$  (força de arrasto relativa) para partículas de prata em nitrogênio em função do raio da partícula, para três valores distintos do parâmetro de impacto  $\alpha$ . Mostra também os casos limítrofes particulares  $\Omega_s^{(1,1)*}$ ,  $\Omega_d^{(1,1)*}$  e  $\Omega_{iso}^{(1,1)*}$  dos respectivos modos de reflexão especular, difuso e isotrópico. Alguns parâmetros são fixados com a finalidade de observar o efeito do parâmetro de impacto na força de arrasto:  $T = T_W = 300 K$ ,  $\epsilon = 0$ ,  $\gamma = 1$  e  $\Theta_0 = 1$ . Primeiro é possível concluir que a força relativa de arrasto decresce com o raio, ou tamanho da partícula. Com o aumento do raio o efeito do potencial de interação torna-se menos significativo uma vez que a integral colisional tende ao valor do limite assintótico da reflexão especular  $\Omega_s^{(1,1)*} = 1$ , ou difusa  $\Omega_d^{(1,1)*} = 1 + \pi/8$ , do potencial da esfera rígida. Nesse caso a força de arrasto tende aos valores calculados por Epstein [(EPSTEIN, 1924)] dados



na Eq. 1.5 com  $\delta = 1$  para o modo especular e  $\delta = 1 + \pi/8$  para o modo difuso. Segundo, percebe-se que os desvios da integral de colisão, em relação aos valores assintóticos da esfera rígida,  $\Omega_s^{(1,1)*} = 1$  e  $\Omega_d^{(1,1)*} = 1 + \pi/8$ , indicam a importância de considerar o potencial de interação menos “rígidos” no tratamento do transporte de partículas. O limite isotrópico mostrado corresponde à integral colisional  $\Omega_{iso}^{(1,1)*}$  cuja expressão é obtida fazendo  $\gamma = 0$  e  $\Theta(g) = 0$  na Eq. 4.2. Fisicamente descreve uma partícula completamente rugosa e rígida que reflete as moléculas em direções arbitrárias mas preserva o módulo das velocidades. O limite difuso mostrado representa a integral de colisão  $\Omega_d^{(1,1)*}$  cuja expressão é obtida tomando  $\Theta(g) = 1$  na Eq. 4.2. Fisicamente descreve uma partícula cuja superfície é perfeitamente ativa, isto é, as moléculas do gás ao interagirem com a partícula entram em equilíbrio térmico e são refletidas com uma distribuição maxwelliana de velocidade caracterizada pela temperatura da superfície da partícula  $T_W$ . Supõe-se que a temperatura da partícula é igual à temperatura do gás,  $T = T_W$ . Observe também que para qualquer valor fixo do raio a integral limítrofe isotrópica é levemente maior do que a difusa e a especular a menor entre elas.

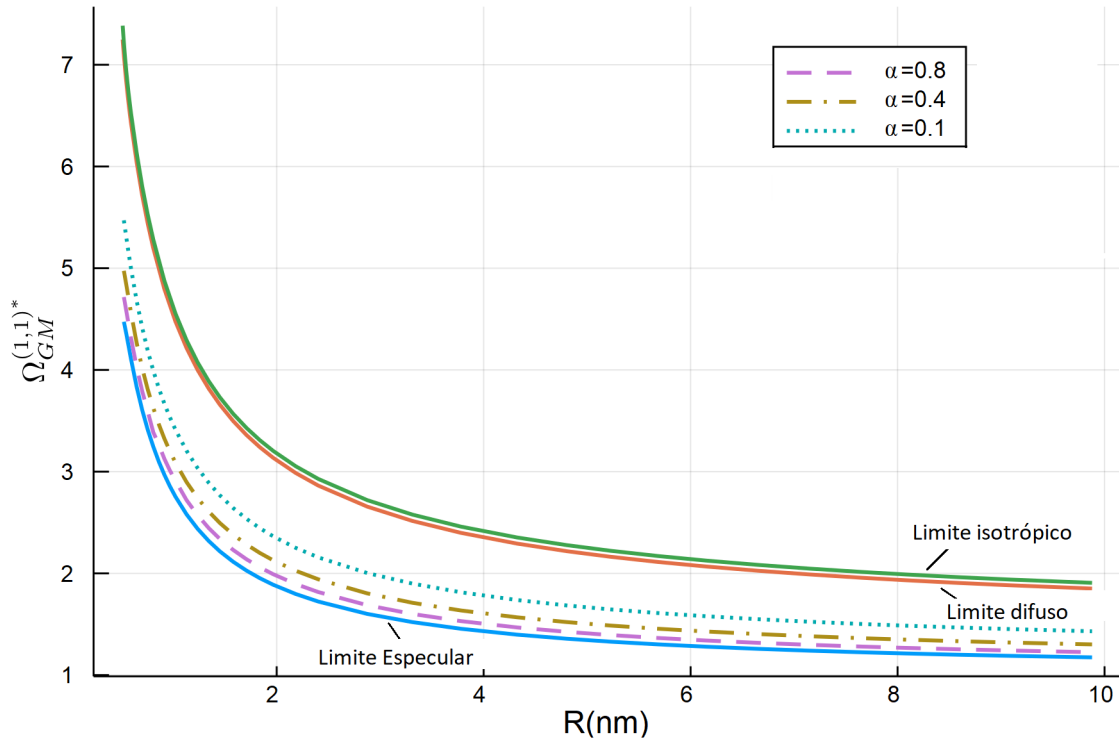


FIGURA 4.2 – Variação da integral colisional  $\Omega_{GM}^{(1,1)*}$  para três valores distintos do parâmetro de impacto  $\alpha$ , e das integrais limítrofes  $\Omega_s^{(1,1)*}$ ,  $\Omega_d^{(1,1)*}$  e  $\Omega_{iso}^{(1,1)*}$ , em função do raio da partícula.

Experimentos mostram que o processo de interação molécula-partícula depende da velocidade de impacto da molécula [(KOGAN, 1969)] e isto é previsto pelo modelo de ativação de Struchtrup. Note (Figura 4.2) que a força de arrasto  $\Omega_{GM}^{(1,1)*}$  decresce com o aumento do parâmetro de impacto, para qualquer valor fixo do raio da partícula. Esse

fato pode ser explicado da seguinte forma: o aumento do parâmetro de impacto amplifica o efeito da energia cinética da molécula incidente na colisão, isto é, moléculas com velocidades mais altas passam a ser especularmente, ou isotropicamente, espalhadas com maior probabilidade uma vez que aumentando  $\alpha$  diminui-se o coeficiente de acomodação  $\Theta(g)$ . Isso acarreta menos troca de energia entre as moléculas e a partícula visto que o tempo de interação é menor, assim o efeito da adsorção e da termalização das moléculas do gás torna-se menos acentuado. Consequentemente, o espalhamento dito especular, aquele que tem menor integral de colisão, ocorre com maior probabilidade independente do raio da partícula, o que também é verificado em (LI; WANG, 2005).

A figura 4.3 mostra a integral de colisão reduzida  $\Omega_{GM}^{(1,1)*}$  para partículas de prata em nitrogênio em função do raio da partícula e três valores distintos do fator de rugosidade  $\gamma$ . Os parâmetros fixos são  $T = 300K$ ,  $\alpha = 0$ ,  $\epsilon = 0$  e  $\Theta_0 = 0.5$  assim escolhidos com a finalidade de observar o efeito do fator de rugosidade sobre a força de arrasto. O fator de rugosidade por sua própria definição é um número real compreendido entre zero e um que mede a rugosidade da superfície da partícula. Para uma superfície perfeitamente rugosa  $\gamma = 0$  e para uma superfície perfeitamente lisa  $\gamma = 1$ . Salienta-se também que a adsorção ou o aprisionamento de moléculas na superfície depende diretamente da rugosidade. Quanto mais imperfeições (rugosidade) na superfície da partícula, o espalhamento tende a ser difusivo por causa de uma maior facilidade de adsorção da molécula sobre a partícula. Se  $\gamma$  decresce, isto é se a superfície torna-se mais e mais rugosa, a integral colisional  $\Omega_{GM}^{(1,1)*}$  aumenta para qualquer valor fixado do raio da partícula. Este é um dos fatores que afetam o espalhamento difusivo. Em outras palavras, a rugosidade facilita a "captura" da molécula incidente aumentando assim a integral de colisão e, consequentemente, a força de arrasto. relativa.

As figuras 4.4 e 4.5 mostram os dados experimentais, distinguidos por pequenos círculos, da força de arrasto relativa  $\Omega_{GM}^{(1,1)*}$  em função do raio  $R$ , respectivamente, para a suspensão de partículas de óxido de cobre interagindo com nitrogênio gasoso, e para a suspensão de partículas de prata também interagindo com nitrogênio gasoso. Em ambos os casos em uma temperatura ambiente  $T = T_W = 300K$ . As linhas pontilhadas mostram o melhor ajuste numérico da força de arrasto relativa aos pontos experimentais. As figuras também mostram as curvas limítrofes contínuas das integrais colisionais dos modos de reflexão especular e difuso.

Os pontos experimentais foram obtidos a partir de três estudos experimentais independentes do coeficiente de difusão e da mobilidade elétrica. Para maiores detalhes consulte a referência [(RUDYAK *et al.*, 2002a)] para partículas de óxido de cobre, e as referências [(SCHEIBEL *et al.*, 1983)] e [(MORA *et al.*, 2003)] para partículas de prata. Usando a definição do coeficiente de arrasto  $k_d$ ,  $\mathbf{F}_{GM,D} = -k_d \mathbf{V}$ , obtém-se a partir da Eq. 3.46  $k_d = \frac{8}{3} \sqrt{2\pi m_r k T} N R^2 \Omega_{GM}^{(1,1)*}$  que fornece a mobilidade elétrica  $Z = q/k_d$  e o coeficiente de

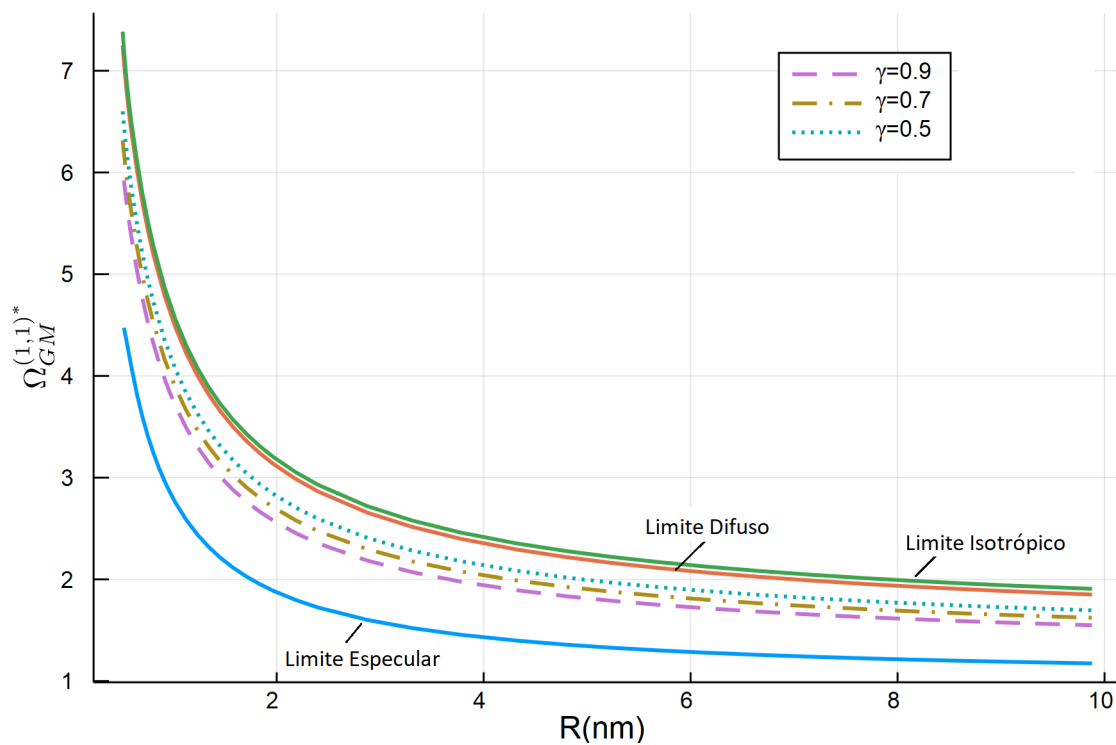


FIGURA 4.3 – Variação da integral colisional  $\Omega_{GM}^{(1,1)*}$  para três valores distintos do fator de rugosidade  $\gamma$ , e das integrais  $\Omega_s^{(1,1)*}$ ,  $\Omega_d^{(1,1)*}$  e  $\Omega_{iso}^{(1,1)*}$ , em função do raio da partícula.

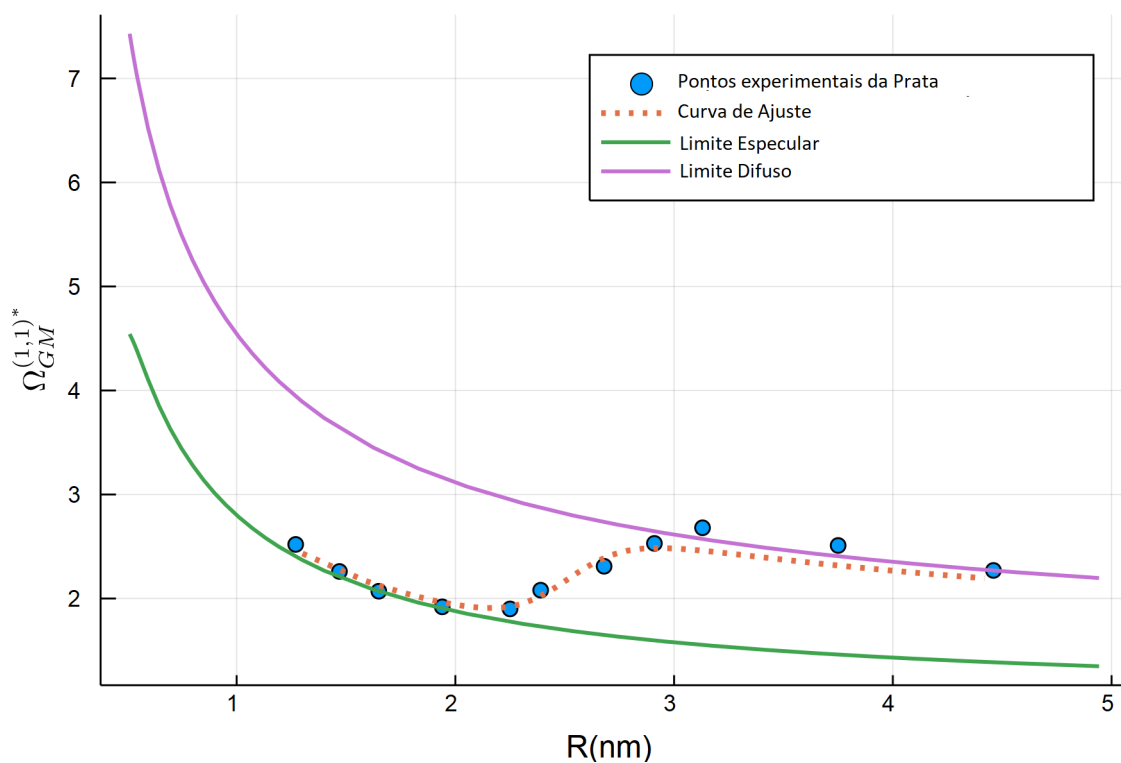


FIGURA 4.4 – Ajuste numérico da força de arrasto relativa aos pontos experimentais para partículas de cobre imersas em nitrogênio (linha pontilhada).

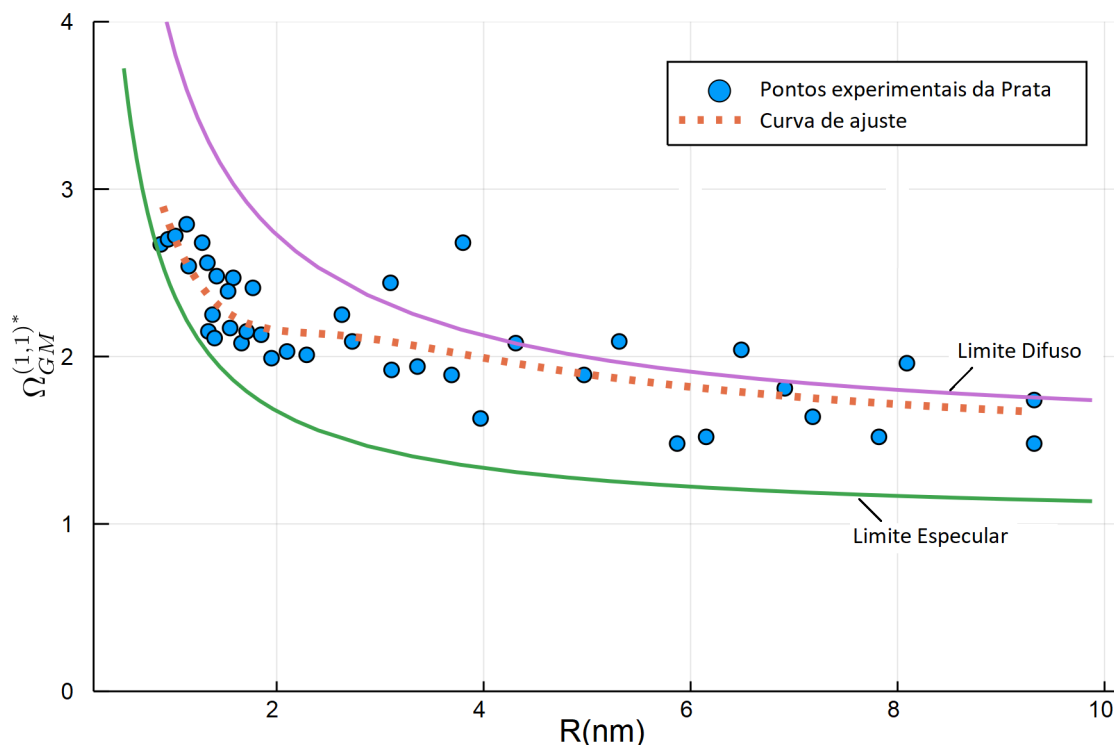


FIGURA 4.5 – Ajuste numérico da força de arrasto relativa aos pontos experimentais para partículas de prata imersas em nitrogênio (linha pontilhada).

difusão  $D = kT/k_d$  funcionalmente dependente de  $\Omega_{GM}^{(1,1)*}$ . Portanto, essa integral colisional pode ser calculada a partir dos dados experimentais dos coeficientes de mobilidade elétrica e de difusão, para partículas de raios diferentes [(RUDYAK *et al.*, 2002a)], [(MORA *et al.*, 2003)]. Aqui  $m_r$  é a massa reduzida molécula-partícula,  $N$  a densidade do gás,  $q$  a carga elétrica na partícula em experimentos que usam a mobilidade elétrica e  $T$  a temperatura do meio gasoso. O raio da partícula é calculado a partir da massa da partícula  $m_p$  e da densidade de massa do material que constitui a partícula.

Os dados experimentais destacam uma transição do espalhamento especular para espalhamento difusivo com o aumento do raio de partícula  $R$ , ou tamanho de partícula. Esta transição é melhor vista na Fig. 4.4 para óxido de cobre. Essa característica importante não aparece nos resultados mostrados na Fig. 4.2 ou Fig. 4.3 e de alguma forma deve ser incluída na expressão para  $\Omega_{GM}^{(1,1)*}$  com o fim de ajustar a transição. Isso pode ser feito introduzindo uma dependência com o raio no modelo de energia de ativação de Struchtrup para o coeficiente de acomodação difusivo microscópico  $\Theta(g)$ , que então passa a depender do raio, isto é,  $\Theta(g, R)$ . Para introduzir a dependência do raio das partículas no modelo de ativação de Struchtrup, através do coeficiente de acomodação microscópico  $\Theta(g) = \Theta_0 \exp(\epsilon/kT) \times \exp(-\alpha m g^2/2)/kT$ , toma-se, conforme já discutido no Capítulo III,  $\Theta_0 \exp(\epsilon/kT) = \varphi(R)$ . Nessa expressão a função  $\varphi(R)$ , que varia com o tamanho da partícula ( $R$ ), é a função de acomodação empírica do momentum do modo difuso, pro-

Materiais	$\beta$	$\phi$	$\alpha$	$\gamma$
Partículas de Óxido de cobre imersas em gás nitrogênio	2,53	18,97	0	0,960
Partículas de prata imersas em gás nitrogênio	2,26	4,47	0,0566	0,795

TABELA 4.1 – Valores de  $\beta$ ,  $\phi$ ,  $\alpha$  e  $\gamma$  que melhor ajusta os dados experimentais à expressão teórica da força de arrasto. Tanto para partículas de óxido de cobre como para partículas de prata em nitrogênio.

posta por Li e Wang [(LI; WANG, 2003a)], [(LI; WANG, 2003b)], e que no regime molecular livre é dada por:

$$\varphi(R) = 0,9\{1 - 1/[1 + (R/\beta)^\phi]\}. \quad (4.3)$$

A constante  $\beta$  é interpretada como o raio crítico da transição do espalhamento do modo especular para o difuso, e a constante  $\phi$  determina a curvatura da transição. Essas constantes empíricas são determinadas ajustando-as aos dados experimentais. As observações feitas são então transportadas para o coeficiente de acomodação microscópica difusa do modelo de ativação de Struchtrup que, em variáveis adimensionais, é modificado para

$$\Theta(g^*, R) = \varphi(R) \exp(-\alpha \frac{g^{*2}}{T^*}). \quad (4.4)$$

Agora, introduzindo a expressão de  $\Theta(g^*, R)$ , equação (4.4), na Eq. (4.2), a força de arrasto relativa varia com o tamanho da partícula. Com essa alteração na expressão da força foram então obtidos o melhor ajuste numérico da força de arrasto adimensional  $\Omega_{GM}^{(1,1)*}$  aos dados experimentais. Esses ajustes são mostrados nas figuras pelas linhas pontilhadas. A Tabela I resume os valores numericamente ajustados dos parâmetros  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\beta$  e  $\phi$  que melhor representam os dados experimentais da força de arrasto sobre as partículas de óxido de cobre e partículas de prata. Convém enfatizar que cada conjunto de valores para as constantes  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\beta$  e  $\phi$  define de modo único uma possível curva de ajuste, e que o conjunto de valores mostrados na Tabela-I define a curva que melhor se ajusta aos pontos experimentais. O conjunto de valores do melhor ajuste a princípio reflete as características do processo físico que se deseja explicar. Isso ajuda a entender o comportamento das curvas mostradas nas figuras, tanto para a força de arrasto (Figuras 4.6 e 4.7) quanto para aquelas da força de termoforese, em que fixa-se um dos valores de  $\alpha$  ou de  $\beta$  beta.

As figuras 4.6 e 4.7, a seguir, mostram respectivamente o efeito do parâmetro de impacto  $\alpha$  e do coeficiente de rugosidade  $\gamma$  no ajuste dos pontos experimentais. Observa-se que o parâmetro de impacto  $\alpha$  ( $\alpha = 0, 1, 0, 2, 0, 3$ ) ajusta a região acima do valor crítico de  $R$  localizado no intervalo de transição  $2nm < R < 3nm$ . Por sua vez, o coeficiente de

rugosidade  $\gamma$  ( $\gamma = 0,9, 0,6, 0,3$ ) ajusta a região abaixo do valor crítico de  $R$ .

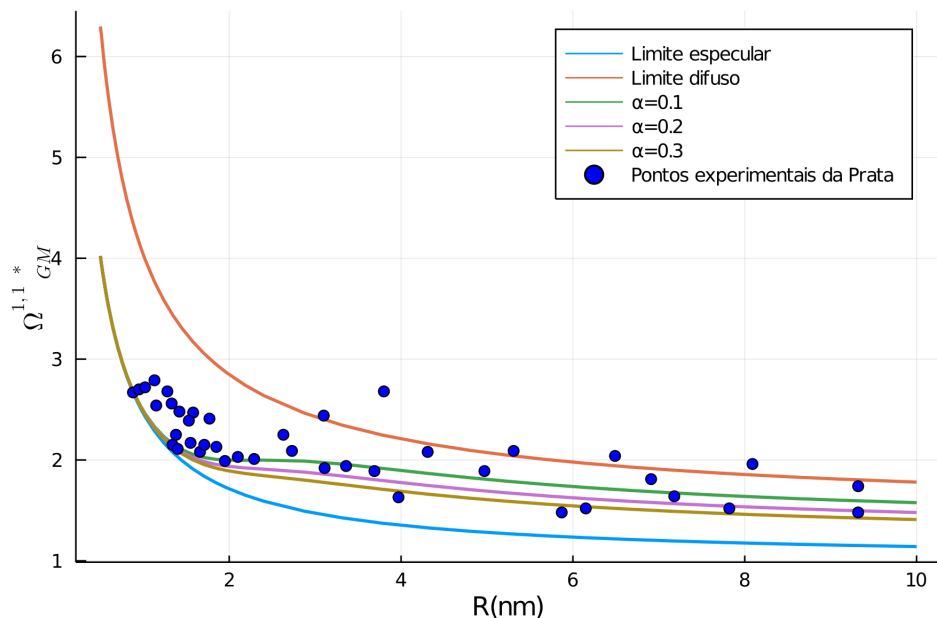


FIGURA 4.6 – Mudança do parâmetro  $\alpha$  na força de arrasto relativa, e mostrando os pontos experimentais da prata.

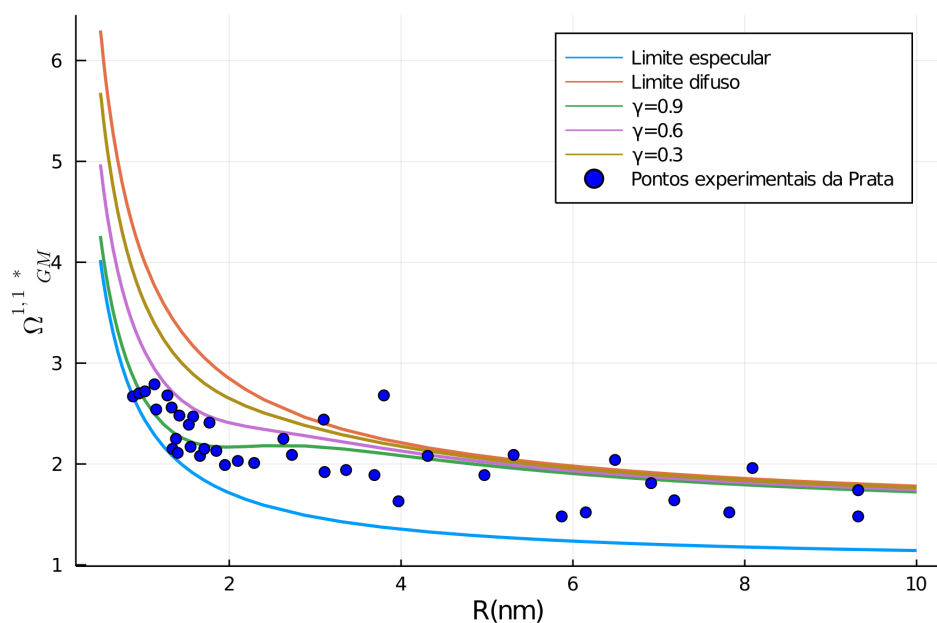


FIGURA 4.7 – Mudança do parâmetro  $\gamma$  na força de arrasto relativa, e mostrando os pontos experimentais da prata.

Como já mencionou-se, é um fato experimental que a interação molécula-partícula depende da velocidade de impacto da partícula [(KOGAN, 1969)] e isso é captado pelo modelo de ativação de Struchtrup através do parâmetro de impacto  $\alpha$ . Os resultados apresentados na Tabela-I confirmam esse fato por meio da dependência da força de arrasto com

o fator de impacto das moléculas. Observe que a intensidade do impacto das moléculas tem uma pequena influência ( $\alpha \neq 0$ ) no caso das partículas de prata em nitrogênio. A Tabela-I mostra, conforme proposto pelo modelo do núcleo de espalhamento de ativação de Struchtrup e de acordo com os dados experimentais usados nas simulações, que a rugosidade das partículas não pode ser desprezada uma vez que  $\gamma \neq 1$ . Observa-se que as partículas de óxido de cobre são menos rugosas praticamente lisas enquanto as partículas de prata possuem certa rugosidade. Sobre o raio crítico  $\beta$ , seu valor (numericamente bem perto do valor apresentado por Wang [(WANG, 2009)]) encontra-se na região do gráfico onde a transição do espalhamento é significativa e localizado próximo ao ponto de inflexão da curva ajustada. Observe que a curvatura  $\phi$  é mais acentuada na linha pontilhada de ajuste do óxido de cobre. Por fim, as simulações permitem concluir que o comportamento da força de arrasto adimensional expresso por  $\Omega_{GM}^{(1,1)*}$  e, conseqüentemente, o transporte de partículas em gases, dependem fortemente da tamanho da partícula, do parâmetro de impacto  $\alpha$ , do fator de rugosidade  $\gamma$  e da própria natureza do material constituinte das partículas, por exemplo, através dos parâmetros efetivos do potencial de Lennard-Jones da interação molécula-partícula.

As figuras 4.8 a 4.11 referem-se ao caso do transporte devido à força de termoforese, todas para o caso de partículas de prata imersas em nitrogênio gasoso.

Inicia-se com a análise da força de termoforese adimensional,  $\mathbf{F}_{GM,T}^*$ , cuja expressão é obtida dividindo-se a expressão da força generalizada de termoforese, Eq. 3.49, pela expressão da força de termoforese de Waldmann Eq. 1.7, o resultado é,

$$\mathbf{F}_{GM,T}^* = -5(\Omega_{GM}^{(1,1)*} - \frac{6}{5}\Omega_{GM}^{(1,2)*})\frac{\mathbf{V}}{V}. \quad (4.5)$$

Além da integral  $\Omega_{GM}^{(1,1)*}$  (Eq. 4.2) a força depende da integral colisional  $\Omega_{GM}^{(1,2)*}$  que, em variáveis adimensionais e obtida a partir da Eq. 3.51, é dada por:

$$\Omega_{GM}^{(1,2)*} = \frac{1}{3T^{*4}} \int_0^\infty g^{*7} \exp\left[-\frac{g^{*2}}{T^*}\right] (\Theta(g^*, R)Q_d^*(g^*) + (1 - \Theta(g^*, R)) [\gamma Q_s^*(g^*) + (1 - \gamma)Q_{iso}^*(g^*)]) dg^*. \quad (4.6)$$

A figura 4.8 mostra, em função do raio da partícula, para a temperatura de  $T = 300K$ ,  $\gamma = 1$ ,  $\Theta(g^*, R) = \varphi(R) \exp(-\alpha \frac{g^{*2}}{T^*})$ , os gráficos da força de termoforese adimensional para três valores de  $\alpha$  diferentes. A função  $\varphi(R)$  é dada pela expressão 4.3 com os valores de  $\phi$  e  $\beta$  dados na Tabela-I. As curvas de cores marrom, verde e roxa referem-se ao uso do modelo de Struchtrup, com  $\alpha = 0, 1, 0, 2$  e  $0, 3$  respectivamente. A linha de cor azul refere-se ao modelo de Maxwell-Li-Wang, em que  $\alpha = 0$ . A força termoforética desenvolvida por Waldmann sobre partículas esféricas vale para o potencial do tipo esfera

dura.e concorda muito bem para partículas na escala micrométrica, (LOYALKA, 1992). Entretanto para escalas nonométricas a suposição do potencial rígido é questionável uma vez que a interação molécula-partícula pode ser importante (LI; WANG, 2003a). Note que a força de termoforese adimensional mostrada na figura de fato desvia-se do modelo de interação de corpo rígido em comparação com o modelo de potencial “macio”. Os gráficos da figura mostram que com o aumento do parâmetro de impacto  $\alpha$  a força de termoforese diminui para qualquer valor fixo do raio, e não varia para  $R$  aproximadamente menor que  $2 \text{ nm}$ . O aumento do parâmetro de impacto favorece o espalhamento especular devido a persistência da velocidade molecular. Isto leva a diminuição da força de termoforese adimensional em função do menor tempo de interação molécula-partícula.

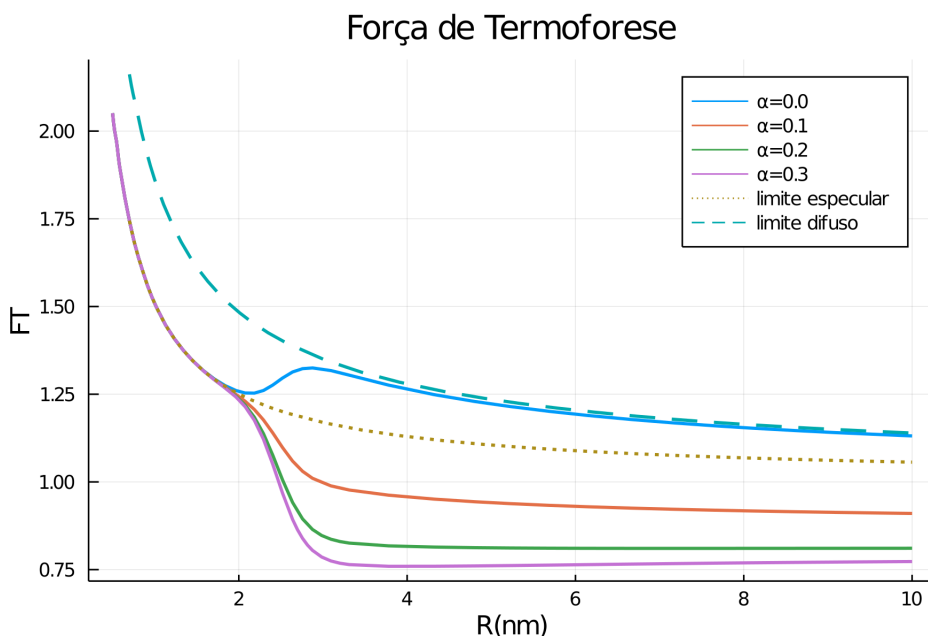


FIGURA 4.8 – Gráfico da força de termoforese adimensional em função do raio da partícula, para quatro valores distintos do parâmetro de impacto  $\alpha$ .

A figura 4.9 mostra, em função do raio da partícula, para a temperatura de  $T = 300K$ , para  $\alpha = 0$ ,  $\Theta(g^*, R) = \varphi(R) \exp(-\alpha \frac{g^{*2}}{T^*})$ , os gráficos da força de termoforese adimensional para três valores de  $\gamma$  distintos. A linha de cor azul refere-se ao modelo de Maxwell-Li-Wang como na figura 4.3. As curvas de cores marrom, verde e roxa referem-se ao uso do modelo de Struchtrup, com  $\gamma = 0, 7, 0, 4$  e  $0, 1$  respectivamente. Os gráficos mostram que, com o aumento da rugosidade  $\gamma$ , ou seja, com a diminuição do valor de  $\gamma$ , a força de termoforese adimensional aumenta para qualquer valor fixo do raio. O aumento da rugosidade da superfície da partícula favorece o espalhamento difuso, como mostrado na figura 4.3 em seu respectivo gráfico. Isto leva a um aumento da intensidade da força de termoforese.

No regime estacionário, a soma da força de arrasto e de termoforese é nula, determina-se, a partir desta condição, a velocidade de termoforese que é dada pela equação 3.50.



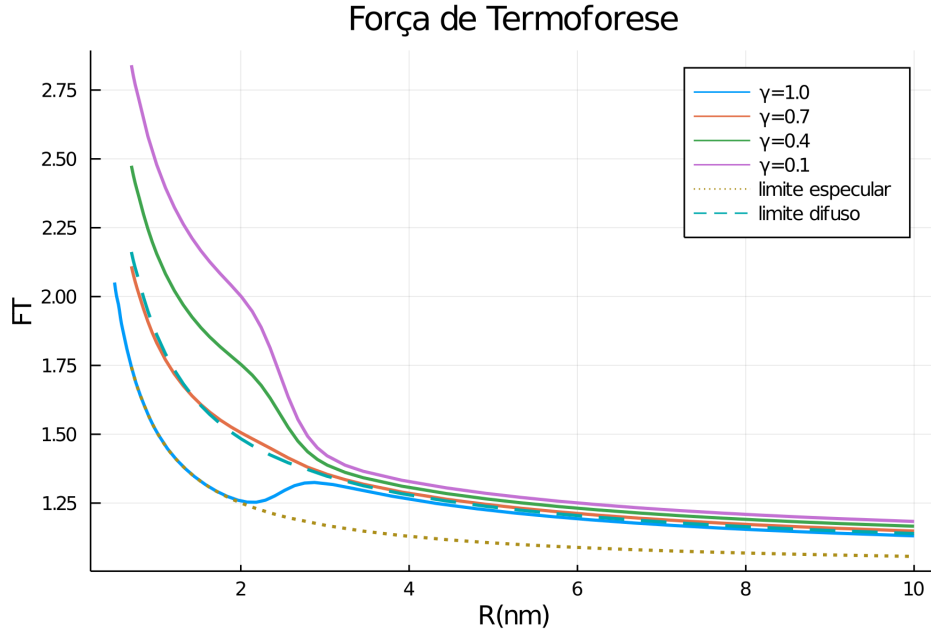


FIGURA 4.9 – Força de termoforese adimensional em função do raio das partículas, mostrando o caso de Maxwell (linha azul) e para três valores da rugosidade  $\gamma$  distintos.

As figuras 4.10 e 4.11 mostram os gráficos da razão entre a velocidade de termoforese proposta neste trabalho (Eq. 3.50) e a velocidade de termoforese proposta por Waldmann (Eq. 1.8), cujo resultado define a expressão da velocidade de termoforese adimensional:

$$V_{GM,T}/V_{T,W} = (1 + \pi\varphi/8) \left( 5 - 6 \frac{\Omega_{GM}^{(1,2)*}}{\Omega_{GM}^{(1,1)*}} \right). \quad (4.7)$$

A figura 4.10 mostra, em função do raio da partícula, para a temperatura de  $T = 300K$ ,  $\gamma = 1$ ,  $\Theta(g^*, R) = \varphi(R) \exp(-\alpha \frac{g^{*2}}{T^*})$ , os gráficos da velocidade de termoforese adimensional  $V_{GM,T}/V_{T,W}$  dada pela Eq. 4.7 para três valores de  $\alpha$  diferentes. As curvas de cores marrom, verde e roxa referem-se ao uso do modelo de Struchtrup, com  $\alpha = 0, 1, 0, 2$  e  $0, 3$  respectivamente. A linha de cor azul refere-se ao modelo de Maxwell-Li-Wang, em que  $\alpha = 0$ . Lembra-se que que a velocidade de Waldmann é válida para uma interação rígida entre a molécula e a partícula. Os resultados numéricos sintetizados na figura mostram que para raios crescentes, maiores dos que os mostrados, a velocidade de termoforese se iguala à velocidade de Waldmann que na figura corresponde ao limite assintótico  $V_{GM,T}/V_{T,W} = 1$ . Isso evidencia a relevância e a necessidade de considerar o potencial de interação não rígido ("macio") no transporte de partículas. Observa-se que ao mudar a energia de impacto, aumentando o fator de impacto  $\alpha$ , para todo  $R$  fixo e  $R > 2nm$  a velocidade de termoforese diminui. Isso decorre do favorecimento da persistência das velocidades moleculares. Se  $R < 2nm$  a velocidade não é alterada. Todas essas observações mostram e o efeito da mudança promovida pelo modelo de ativação de Struchtrup na velocidade de transporte das partículas.

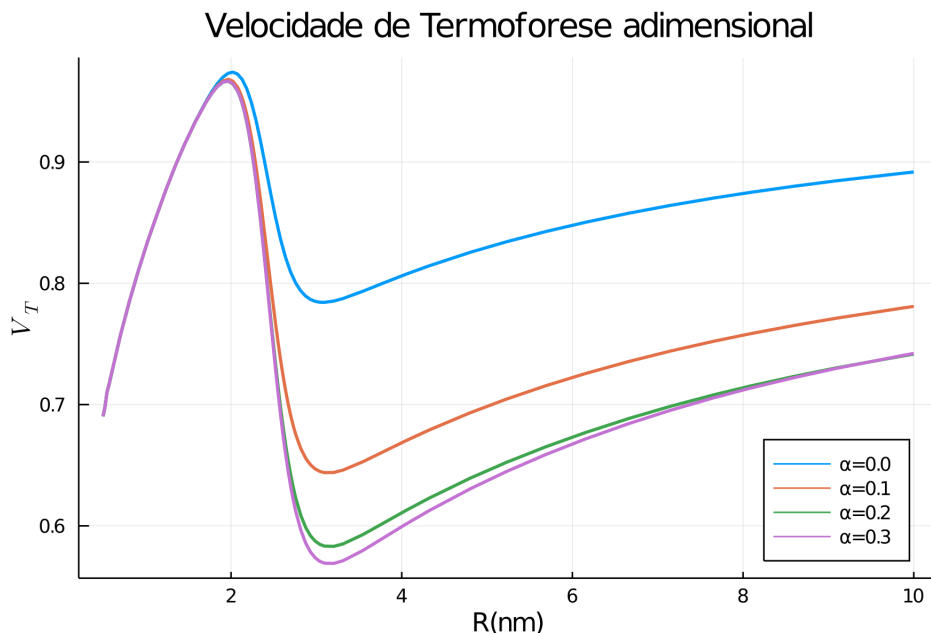


FIGURA 4.10 – Velocidade adimensional de termoforese para três valores de  $\alpha$  distintos,  $\alpha = 0, 1, 0, 2$  e  $0, 3$ . O modelo de Maxwell-Li-Wang está representado pela linha azul, em que  $\alpha = 0$ .

A figura 4.11 mostra, em função do raio da partícula, para a temperatura de  $T = 300K$ ,  $\alpha = 0$ ,  $\Theta(g^*, R) = \varphi(R) \exp(-\alpha \frac{g^{*2}}{T^*})$ , os gráficos da velocidade de termoforese adimensional  $V_{GM,T}/V_{T,W}$  para três valores do fator de rugosidade  $\gamma$  diferentes. As curvas de cores marrom, verde e roxa referem-se ao uso do modelo de Struchtrup, com  $\gamma = 0, 7, 0, 4$  e  $0, 1$  respectivamente. A linha de cor azul refere-se ao modelo de Maxwell-Li-Wang, em que  $\gamma = 1$ . Os resultados numéricos mostram também a necessidade de se considerar potenciais não rígidos, como o de Rudyak usado neste trabalho. Com a mudança somente da rugosidade percebe-se pouca diferença entre o modelo de Maxwell e o modelo de ativação. Para raios crescentes, maiores dos que os mostrados na figura, a velocidade de termoforese se iguala à velocidade de Waldmann que na figura corresponde ao limite assintótico  $V_{GM,T}/V_{T,W} = 1$ . Observa-se que, para todo  $R$  fixo e  $R > 2$ , ao aumentar a rugosidade da partícula, ou seja, diminuir o valor de  $\gamma$  a velocidade de termoforese aumenta uma vez que é favorecido o espalhamento difuso.

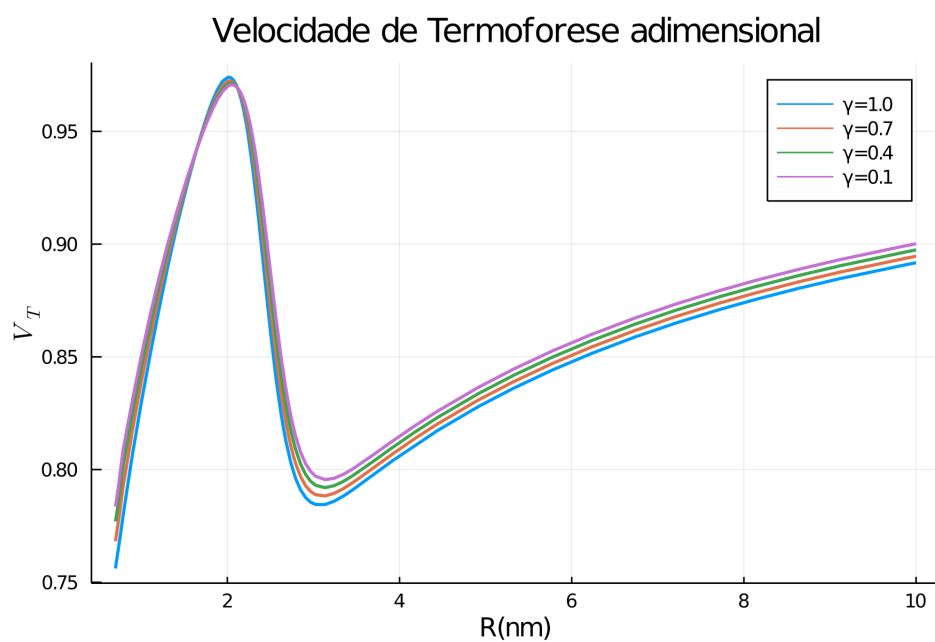


FIGURA 4.11 – Velocidade adimensional de termoforese para três valores do parâmetro de impacto  $\gamma$  distintos,  $\gamma = 0,7, 0,4$  e  $0,1$ . O modelo de Maxwell-Li-Wang está representado pela linha azul, em que  $\gamma = 1$ .

## 5 Conclusão

Este trabalho aborda a teoria cinética do núcleo de espalhamento no transporte de partículas, a princípio em escala nanométrica ou micrométrica, em meios gasosos. Percebeu-se que na literatura especializada existe uma grande quantidade de trabalhos publicados sobre possíveis modelos de núcleos de espalhamento. Percebeu-se também que as forças de transporte discutidas nesse trabalho são abordadas separadamente. Motivado por essa constatação escreveu-se uma equação geral de transporte em função do núcleo de espalhamento e da função de distribuição de velocidade das moléculas do gás do meio transportador. A equação incorpora duas características. Primeiro, mostra, em primeira ordem de aproximação do método de Chapman-Enskog, três tipos de mecanismos de transporte, ou forças, tais que  $\mathbf{F} = \mathbf{F}_D + \mathbf{F}_T + \mathbf{F}_S$  em que a primeira contribuição  $\mathbf{F}_D$  é a força de arrasto na partícula devido ao seu movimento relativo no gás, a segunda contribuição é a força termoforética devido a um gradiente de temperatura no gás, e a terceira representa o transporte de partículas devido às forças de cisalhamento. Em segundo lugar, a expressão geral da força também mostra que todos esses mecanismos dependem do modelo de interação molécula-partícula, ou modos de espalhamento, que são funcionalmente descritos pelos núcleos de reflexão, ou de espalhamento.

É esclarecedor mencionar que modelos de núcleos mais elaborados, como o de Structrup, contêm funções empíricas, denominadas funções de acomodação, que devem refletir a dependência do caráter da interação sobre a velocidade das moléculas que incidem na partícula. Desde que o caráter da interação molécula-partícula também depende, entre outros aspectos, dos tipos de gás e partículas envolvidos e da estrutura das partículas, as funções de acomodação devem também conter algumas constantes que podem ser ajustadas aos dados experimentais. O caso específico do núcleo de Structrup tem quatro constantes ajustáveis. Esses valores simultâneos da curva do melhor ajuste em princípio especificam a função que descreve a natureza da força ou da grandeza ajustada.

Modelos simples de interação molécula-partícula, bem documentados na literatura, compreendem o núcleo de reflexão especular ( $\mathfrak{R}_s$ ), o núcleo de reflexão difusa ( $\mathfrak{R}_d$ ) e o núcleo de Maxwell ( $\mathfrak{R}_M$ ). Esses núcleos tradicionais são limitados e não descrevem corretamente o modo de reflexão da interação molécula-partícula. Por outro lado, experimentos comprovam que o movimento térmico dos átomos da partícula, a energia de impacto das

moléculas a rugosidade da superfície da partícula e o tamanho da partícula (especificado pelo seu raio) afetam o processo colisional molécula-partícula e, macroscopicamente, o processo de acomodação do momentum e da energia e, por fim, todo o transporte das partículas. Diante dessas observações foi proposto neste trabalho uma alteração do núcleo de espalhamento recentemente desenvolvido por Struchtrup que incorpora os aspectos mencionados e que teoricamente descreve melhor o transporte. Especificamente o modelo do núcleo de espalhamento de Struchtrup introduz quatro constantes ajustáveis: o parâmetro de impacto que mede a intensidade do impacto molecular, o fator de rugosidade que simula a rugosidade da superfície da partícula, uma constante que depende da estrutura da partícula e o fator da energia de ativação. A alteração do modelo de Struchtrup, conforme discutido no Capítulo III, propõe que o fator de energia de ativação dependa do raio da partícula em equivalência com a função de acomodação do momentum desenvolvida por Li-Wang. Assim, duas das constantes ajustáveis do modelo de Struchtrup são equivalentemente substituídas pelas duas constantes ajustáveis da função de acomodação de Li-Wang: o fator associado ao raio crítico da transição e o fator associado à curvatura do melhor ajuste da transição.

Os dados experimentais para a força de arrasto, mostrados nos resultados deste trabalho, evidenciam de fato uma transição do regime de espalhamento especular para o regime de reflexão difusa com o tamanho da partícula. Essa característica importante não é prevista pelo modelo de Struchtrup daí a necessidade de alterá-lo introduzindo uma função de acomodação dependente do raio da partícula com o fim de ajustar os dados experimentais.

A partir da teoria cinética do núcleo de espalhamento desenvolvida neste trabalho para o núcleo alterado de Struchtrup, calcularam-se a força de arrasto, a força de termoforese e a velocidade de termoforese para partículas em um gás diluído considerando o potencial de interação molécula-partícula desenvolvido por Rudyak. A partir da análise dos resultados mostrados nos respectivos gráficos, para os dois tipos diferentes de partículas estudados (prata e óxido de cobre), verificam-se, com o aumento do tamanho das partículas, os respectivos comportamentos limítrofes da força de arrasto de Epstein, e da velocidade de termoforese de Waldmann, válidas para o potencial de interação do tipo esfera rígida. No entanto, para partículas de tamanho nanométrico, o ajuste da expressão teórica da força de arrasto com os dados experimentais evidencia a necessidade de um potencial não rígido. Conclui-se portanto que o transporte das partículas é extremamente dependente da forma do potencial de interação.

Tanto o transporte de partículas de óxido de cobre em nitrogênio como o transporte de partículas de prata em nitrogênio, analisados nos resultados, mostram que o melhor ajuste dos dados experimentais da força de arrasto com a respectiva expressão teórica, obtida com o modelo do núcleo alterado de Struchtrup, exige a introdução das constantes de im-

pacto e da rugosidade no processo de acomodação de energia e momentum nas interações molécula-partícula e, conseqüentemente, no transporte das partículas. Essas conclusões são corroboradas pelos valores não nulos dessas constantes mostrados na Tabela-I.

Note-se que o núcleo de Maxwell e o próprio núcleo de Struchtrup são casos particulares do novo núcleo de espalhamento alterado de Struchtrup usado neste trabalho. Como propostas futuras a teoria aqui desenvolvida permite utilizar modelos de núcleos mais aprimorados como o de Cercignani-Lampis que contém duas constantes ajustáveis uma para a acomodação do momentum tangencial e outra para a acomodação do momentum normal à superfície da partícula.

Não existe um modelo teórico que explique a transição, isto é, para partículas com  $R > \sim 2,5$  nm, a ocorrência de uma inflexão na integral de colisão  $\Omega_{GM}^{(1,1)*}$ , ou força de arrasto, de modo que o espalhamento passe a ser mais difuso. Neste trabalho argumenta-se que com o aumento do raio o número de átomos que constituem a partícula aumenta e assim passe a comportar-se como um objeto macroscópico. Portanto apresentar comportamentos macroscópicos como conduzir calor, cisalhamento na superfície, graus de liberdade internos que podem ser excitados e aumentar a chance de ocorre a adsorção na superfície. O modelo de ativação de Struchtrup corrobora com esse argumento uma vez que a medida de ativação da superfície é dada pela temperatura. Para  $R < 2,5$  nm a partícula assemelha-se a uma molécula grande, onde o potencial de interação potencial é relevante e o comportamento cinético pode ser descrito pela teoria de Chapman-Enskog.

# Referências

BALESCU, R. **Statistical dynamics: matter out of equilibrium**. [S.l.]: World Scientific, 1997.

BEZANSON, J.; EDELMAN, A.; KARPINSKI, S.; SHAH, V. B. Julia: A fresh approach to numerical computing. **SIAM review**, SIAM, v. 59, n. 1, p. 65–98, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1137/141000671>>.

BRAUN, D.; LIBCHABER, A. Trapping of dna by thermophoretic depletion and convection. **Physical review letters**, APS, v. 89, n. 18, p. 188103, 2002.

CERCIGNANI, C. **Theory and application of the Boltzmann equation**. [S.l.]: Scottish Academic Press, 1975.

CERCIGNANI, C.; LAMPIS, M. Kinetic models for gas-surface interactions. **transport theory and statistical physics**, Taylor Francis, v. 1, n. 2, p. 101–114, 1971.

CHAPMAN, S.; COWNLING, T. **The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases**. Cambridge: Cambridge University Press, 1970.

CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition Edited by David R. Lide (National Institute of Standards and Technology). CRC Press LLC: Boca Raton. 2003. 2616 pp. \$139.95. ISBN 0-8493-0484-9. **Journal of the American Chemical Society**, American Chemical Society, v. 126, n. 5, p. 1586–1586, Feb 2004. ISSN 0002-7863. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja0336372>>.

CUNNINGHAM, E. On the Velocity of Steady Fall of Spherical Particles through Fluid Medium. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A**, v. 83, n. 563, p. 357–365, 1910.

EINSTEIN, A. Über die von der molekularkinetischen theorie der wärme geforderte bewegung von in ruhenden flüssigkeiten suspendierten teilchen. **Annalen der Physik**, v. 322, n. 8, p. 549–560, 1905. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19053220806>>.

EPSTEIN, P. S. On the resistance experienced by spheres in their motion through gases. **Phys. Rev.**, v. 23, p. 710–733, 1924.

EPSTEIN, P. S. Zur theorie des radiometers. **Zeitschrift für Physik**, v. 54, n. 7, p. 537–563, Jul 1929. ISSN 0044-3328. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF01338485>>.

- FERZIGER, J. H.; KAPER, H. G.; KAPER, H. G. **Mathematical theory of transport processes in gases**. [S.l.]: North-Holland, 1972.
- GOMEZ, A.; ROSNER, D. E. Thermophoretic effects on particles in counterflow laminar diffusion flames. **Combustion Science and Technology**, Taylor Francis, v. 89, n. 5-6, p. 335–362, 1993. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/00102209308924118>>.
- GORJI, M. H.; JENNY, P. A gas-surface interaction kernel for diatomic rarefied gas flows based on the cercignani-lampis-lord model. **Physics of Fluids**, AIP Publishing LLC, v. 26, n. 12, p. 122004, 2014.
- HIRSCHFELDER, J.; CURTISS, C. **Molecular theory of gases and liquids**. New York: Wiley, 1954.
- KAYE, B. H. B. H. **Direct characterization of fineparticles**. EUA: Wiley, 1932.
- KLIMONTOVICH, Y. L. **Kinect Theory of Nonideal Gases Nonideal Plasmas**. Moscou: Moscou State University, USSR, 1982.
- KNUDSEN, M.; WEBER, S. Luftwiderstand gegen die langsame bewegung kleiner kugeln. **Annalen der Physik**, v. 341, n. 15, p. 981–994, 1911. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19113411506>>.
- KOGAN, M. N. **Rarefied Gas Dynamics. Translated from Russian**. [S.l.]: Plenum Press, 1969.
- KREMER, G. M. **An introduction to the Boltzmann equation and transport processes in gases**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2010.
- LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. **Fluid Mechanics, Second Edition: Volume 6 (Course of Theoretical Physics)**. 2. ed. Butterworth-Heinemann, 1987. Paperback. (Course of theoretical physics / by L. D. Landau and E. M. Lifshitz, Vol. 6). ISBN 0750627670. Disponível em: <<http://www.worldcat.org/isbn/0750627670>>.
- LI, Z.; WANG, H. Drag force, diffusion coefficient, and electric mobility of small particles. I. Theory applicable to the free-molecule regime. **Physical Review E**, v. 68, n. 6, p. 061206, 2003.
- LI, Z.; WANG, H. Drag force, diffusion coefficient, and electric mobility of small particles. ii. application. **Phys. Rev. E**, v. 68, p. 061207, 2003.
- LI, Z.; WANG, H. Thermophoretic force and velocity of nanoparticles in the free molecule regime. **Phys. Rev. E**, v. 70, p. 021205, 2004.
- LI, Z.; WANG, H. Gas-nanoparticle scattering: A molecular view of momentum accommodation function. **Physical review letters**, APS, v. 95, n. 1, p. 014502, 2005.
- LIU, N.; BOGY, D. B. Forces on a rotating particle in a shear flow of a highly rarefied gas. **Physics of Fluids**, American Institute of Physics, v. 20, n. 10, p. 107102, 2008.
- LORD, R. Some extensions to the cercignani–lampis gas–surface scattering kernel. **Physics of Fluids A: Fluid Dynamics**, American Institute of Physics, v. 3, n. 4, p. 706–710, 1991.



- LOYALKA, S. Thermophoretic force on a single particle—i. numerical solution of the linearized boltzmann equation. **Journal of aerosol science**, Elsevier, v. 23, n. 3, p. 291–300, 1992.
- LUO, S.; WANG, J.; XIA, G.; LI, Z. Lift force on nanoparticles in shear flows of dilute gases: negative or positive? **Journal of Fluid Mechanics**, Cambridge University Press, v. 795, p. 443–454, 2016.
- MADLER; FRIEDLANDER. Transport of nanoparticles in gases: Overview and recent advances. **Aerosol and Air Quality Research**, v. 17, p. 304–342, 2007.
- MAXWELL, J. C. On stresses in rarified gases arising from inequalities of temperature. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 170, p. 231–256, 1879. Disponível em: <<http://rstl.royalsocietypublishing.org/content/170/231.short>>.
- MILLIKAN, R. I. a new determination of e, n, and related constants. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, Taylor Francis, v. 34, n. 199, p. 1–30, 1917. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/14786440708635672>>.
- MILLIKAN, R. A. The isolation of an ion, a precision measurement of its charge, and the correction of stokes's law. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 32, n. 822, p. 436–448, 1910. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<https://science.sciencemag.org/content/32/822/436>>.
- MILLIKAN, R. A. The general law of fall of a small spherical body through a gas, and its bearing upon the nature of molecular reflection from surfaces. **Phys. Rev.**, v. 22, p. 1–23, 1923.
- MORA, J. F. de la; JUAN, L. D.; LIEDTKE, K.; SCHMIDT-OTT, A. Mass and size determination of nanometer particles by means of mobility analysis and focused impaction. **Journal of aerosol science**, Elsevier, v. 34, n. 1, p. 79–98, 2003.
- PIAZZA, R.; PAROLA, A. Thermophoresis in colloidal suspensions. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 20, n. 15, p. 153102, mar 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F0953-8984%2F20%2F15%2F153102>>.
- POISEUILLE, J. Observations of blood flow. **Ann Sci Nat STrie**, v. 5, n. 2, 1836.
- POLLITO, L. G.; SILVA, C. A. Scattering kernel kinetic approach of small particles transport in a free molecular regime in gaseous media. **Brazilian Journal of Physics**, Springer, v. 50, n. 6, p. 814–825, 2020.
- Rosner, D. E. Thermal /Soret/ diffusion effects on interfacial mass transport rates. **PhysicoChemical Hydrodynamics**, v. 1, n. 2-3, p. 159–185, jan. 1980.
- RUDYAK, V. Y.; BELKIN, A. Transport processes of nanoparticles in gases and liquids. In: **New Frontiers of Nanoparticles and Nanocomposite Materials**. [S.l.]: Springer, 2010. p. 135–168.
- RUDYAK, V. Y.; KRASNOLUTSKII, S.; NASIBULIN, A.; KAUPPINEN, E. Methods of measuring the diffusion coefficient and sizes of nanoparticles in a rarefied gas. In: **NAUKA/INTERPERIODICA. Doklady Physics**. [S.l.], 2002. v. 47, n. 10, p. 758–761.

- RUDYAK, V. Y.; KRASNOLUTSKII, S. L.; NASIBULIN, A. G.; KAUPPINEN, E. I. Methods of measuring the diffusion coefficient and sizes of nanoparticles in a rarefied gas. **Doklady Physics**, v. 47, n. 10, p. 758–761, Oct 2002. ISSN 1562-6903. Disponível em: <<https://doi.org/10.1134/1.1519325>>.
- SCHEIBEL, H.; PORSTENDO, J. *et al.* Generation of monodisperse ag-and nacl-aerosols with particle diameters between 2 and 300 nm. **Journal of Aerosol Science**, Elsevier, v. 14, n. 2, p. 113–126, 1983.
- SHARIPOV, F. Rarefied gas flow through a thin orifice. 08 2001.
- SIMPKINS, P.; GREENBERG-KOSINSKI, S.; MACCHESNEY, J. Thermophoresis: the mass transfer mechanism in modified chemical vapor deposition. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 50, n. 9, p. 5676–5681, 1979.
- SONE, Y. **Kinetic Theory and Fluid Dynamics**. Boston: Birkhauser;, 2002.
- STOKES, G. On the effect of the internal friction of fluids on the motion of pendulums. **Cambridge Philos. Soc.**, v. 9, p. 8, 1851.
- STRUCHTRUP, H. Maxwell boundary condition and velocity dependent accommodation coefficient. **Physics of Fluids**, v. 25, n. 11, p. 112001, 2013.
- TAMMET, H. 25. p. 13 concept of particle size in the nanometer range. **JAerS**, v. 25, p. 375–376, 1994.
- TAMMET, H. Size and mobility of nanometer particles, clusters and ions. **Journal of Aerosol Science**, Elsevier, v. 26, n. 3, p. 459–475, 1995.
- TYNDALL, J. On dust and disease. **Proc. Roy. Inst.**, v. 6, p. 3, 1870.
- WALDMANN, L. Uber die kraft eines inhomogenet gaases auf kleine suspendierte kugeln. **Zeitschrift fur naturforschung Part A-Astrophysik physik und physikalische chemie**, 14, n. 7, p. 589–599, 1959.
- WANG, H. Transport properties of small spherical particles. **Annals of the New York Academy of Sciences**, Wiley Online Library, v. 1161, n. 1, p. 484–493, 2009.
- WEINERT, F. M.; MAST, C. B.; BRAUN, D. Optical fluid and biomolecule transport with thermal fields. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 21, p. 9918–9928, 2011.
- ZHENG, F. Thermophoreses of spherical and non spherical particles. **Adv. Collid Int.**, v. 97, p. 255–278, 2002.

# Apêndice A - Apêndice

## A.1 CALCULO DA FORÇA DE ARRASTO E DE TERMOFORESE

Em todos os cálculos a seguir serão usadas as definições das coordenadas esféricas, mostradas na Figura-3.2, para os respectivos modos de reflexão especular, difuso, isotrópico e o de Maxwell generalizado proposto por Struchtrup.

Inicia-se com a expressão geral da força em termos do núcleo de espalhamento  $\mathfrak{R}(\mathbf{g} \rightarrow \mathbf{g}')$  e da função de distribuição de velocidade de equilíbrio do meio gasoso:

$$\mathbf{F} = \int_S \int_{\mathbf{g} \cdot \mathbf{n} < 0} |\mathbf{g} \cdot \mathbf{n}| f(\mathbf{v}) \left\{ m\mathbf{g} - \int_{\mathbf{g}' \cdot \mathbf{n} > 0} m\mathbf{g}' \mathfrak{R}(\mathbf{g} \rightarrow \mathbf{g}') d\mathbf{v}' \right\} d\mathbf{v} dS. \quad (\text{A.1})$$

Ou,

$$\mathbf{F} = \mathbf{I} - \mathbf{J} \quad (\text{A.2})$$

em que  $\mathbf{I}$  é a parcela devido a incidência das moléculas e a  $\mathbf{J}$  parcela refletida, logo,

$$\mathbf{I} = \int_S \int_{\mathbf{g} \cdot \mathbf{n} < 0} m\mathbf{g} |\mathbf{g} \cdot \mathbf{n}| f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} dS \quad (\text{A.3})$$

e

$$\mathbf{J} = \int_S \int_{\mathbf{g} \cdot \mathbf{n} < 0} |\mathbf{g} \cdot \mathbf{n}| f(\mathbf{v}) \left\{ \int_{\mathbf{g}' \cdot \mathbf{n} > 0} m\mathbf{g}' \mathfrak{R}(\mathbf{g} \rightarrow \mathbf{g}') d\mathbf{v}' \right\} d\mathbf{v} dS. \quad (\text{A.4})$$

### A.1.1 FORÇA DE ARRASTO NO CASO DE REFLEXÃO ESPECULAR EM TERMOS DA INTEGRAL COLISIONAL.

Para exemplificar o tipo de cálculo envolvido utiliza-se o caso especular como exemplo. Os cálculos são análogos para os casos difuso e isotrópico.

Inicia-se substituindo o respectivo núcleo de espalhamento especular na expressão geral da força:

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{R}_s = \delta[\mathbf{g}' - \mathbf{g} + 2\mathbf{n}(\mathbf{g}\cdot\mathbf{n})]. \quad (\text{A.5})$$

Então,

$$\mathbf{I} = \int_S \int_{\mathbf{g}\cdot\mathbf{n}<0} |\mathbf{g}\cdot\mathbf{n}| f(\mathbf{v}) m \mathbf{g} d\mathbf{v} dS, \quad (\text{A.6})$$

$$\mathbf{J} = \int_S \int_{\mathbf{g}\cdot\mathbf{n}<0} |\mathbf{g}\cdot\mathbf{n}| f(\mathbf{v}) \left\{ \int_{\mathbf{g}'\cdot\mathbf{n}>0} m \mathbf{g}' \delta[\mathbf{g}' - \mathbf{g} + 2\mathbf{n}(\mathbf{g}\cdot\mathbf{n})] d\mathbf{v}' \right\} d\mathbf{v} dS. \quad (\text{A.7})$$

Efetua-se a integral em  $\mathbf{v}'$ , em  $\mathbf{J}$ , lembrando que  $\mathbf{g}' = \mathbf{v}' - \mathbf{V}$  e  $d\mathbf{v}' = d\mathbf{g}'$ , assim,

$$\mathbf{J} = \int_S \int_{\mathbf{g}\cdot\mathbf{n}<0} |\mathbf{g}\cdot\mathbf{n}| f(\mathbf{v}) m \mathbf{g}' dS d\mathbf{v}. \quad (\text{A.8})$$

Utilizando a figura 3.2 nota-se que,

$$|\mathbf{g}\cdot\mathbf{n}| = g \cos \varsigma, \quad (\text{A.9})$$

$$dS \cos \varsigma = b db d\varepsilon. \quad (\text{A.10})$$

Assim,

$$\mathbf{J} = \int_A \int_{\mathbf{g}\cdot\mathbf{n}<0} g f(\mathbf{v}) m \mathbf{g}' b db d\varepsilon d\mathbf{v}. \quad (\text{A.11})$$

Sabe-se que  $g' = g$ . Substitue-se

$$\mathbf{g}' = g(\mathbf{k} \cos \chi + \mathbf{i} \sin \chi \cos \varepsilon + \mathbf{j} \sin \chi \sin \varepsilon), \quad (\text{A.12})$$

então,

$$\mathbf{J} = \int_A \int_{\mathbf{g}\cdot\mathbf{n}<0} g f(\mathbf{v}) m g (\mathbf{k} \cos \chi + \mathbf{i} \sin \chi \cos \varepsilon + \mathbf{j} \sin \chi \sin \varepsilon) b db d\varepsilon d\mathbf{v}. \quad (\text{A.13})$$

Porém:

$$\int_0^{2\pi} d\varepsilon = 2\pi, \quad (\text{A.14})$$

$$\int_0^{2\pi} \cos \varepsilon d\varepsilon = 0, \quad (\text{A.15})$$

$$\int_0^{2\pi} \sin \varepsilon d\varepsilon = 0, \quad (\text{A.16})$$

$$\mathbf{g} = g\mathbf{k}. \quad (\text{A.17})$$

Assim,

$$\mathbf{J} = \int_A \int_{\mathbf{g}\cdot\mathbf{n}<0} m\mathbf{g}g f(\mathbf{v}) \cos \chi bdb d\varepsilon d\mathbf{v} \quad (\text{A.18})$$

e, usando,  $|\mathbf{g}\cdot\mathbf{n}| = g \cos \zeta$  e  $dS \cos \zeta = bdb d\varepsilon$ , obtém-se

$$\mathbf{I} = \int_A \int_{\mathbf{g}\cdot\mathbf{n}<0} m\mathbf{g}g f(\mathbf{v}) bdb d\varepsilon d\mathbf{v}. \quad (\text{A.19})$$

Dessa forma a força é dada por,

$$\mathbf{F} = \mathbf{I} - \mathbf{J} = \int_A \int_{\mathbf{g}\cdot\mathbf{n}<0} m\mathbf{g}g f(\mathbf{v}) [1 - \cos \chi] bdb d\varepsilon d\mathbf{v}. \quad (\text{A.20})$$

Fazendo a integral em  $\varepsilon$

$$\mathbf{F} = \int_{\mathbf{g}\cdot\mathbf{n}<0} m\mathbf{g}g f(\mathbf{v}) \left( \int_0^{2\pi} (1 - \cos \chi) bdb \right) d\mathbf{v}, \quad (\text{A.21})$$

e definindo a secção de choque da reflexão especular

$$Q_s(g) = \int_0^{2\pi} (1 - \cos \chi) bdb \quad (\text{A.22})$$

$$\mathbf{F} = \int_{\mathbf{v}} mQ_s(g) f(\mathbf{v}) g\mathbf{g} d\mathbf{v}. \quad (\text{A.23})$$

Neste ponto usa-se a função de distribuição fornecida pela teoria cinética de Chapman-Enskog de gases diluídos, até a primeira ordem de aproximação, conforme demonstrado no Capítulo II, isto é (Ver também Cap. III),

$$f(\mathbf{v}) = f_M [1 + \phi_1].$$

Substitui-se a função  $f(\mathbf{v})$  acima na expressão obtida para  $\mathbf{F}$ , para obter a força de arrasto especular,

$$\mathbf{F}_{D,s} = \int_{\mathbf{v}} mQ_s(g)f_M g \mathbf{g} d\mathbf{v},$$

bem como a força de termoforese

$$\mathbf{F}_{T,s} = \int_{\mathbf{v}} m\mathbf{g} \cdot g \cdot f_M \phi_1 Q_s(g) d\mathbf{v}. \quad (\text{A.24})$$

Para obter a força de arrasto em termos da integral colisional substitui-se na expressão da respectiva força obtida acima, a função de distribuição maxwelliana  $f_M$  dada por,

$$f_M = \frac{N}{(2\pi kT/m)^{3/2}} \exp[-v^2/(2kT/m)]. \quad (\text{A.25})$$

Assim obtém-se:

$$\mathbf{F}_{D,s} = \frac{mN}{(2\pi kT/m)^{3/2}} \int_{\mathbf{v}} g \mathbf{g} \exp\left(\frac{-v^2}{\frac{2kT}{m}}\right) Q_s(g) d\mathbf{v}. \quad (\text{A.26})$$

Usando:

$$\mathbf{V} \ll \mathbf{v} \implies d\mathbf{v} = d\mathbf{g}, \quad (\text{A.27})$$

$$v^2 = \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} = (\mathbf{g} + \mathbf{V}) \cdot (\mathbf{g} + \mathbf{V}) = g^2 + V^2 + 2\mathbf{V} \cdot \mathbf{g} = g^2 + V^2 + 2Vg \cos \phi, \quad (\text{A.28})$$

$$d\mathbf{g} = g^2 \text{sen}\phi dg d\theta d\phi, \quad (\text{A.29})$$

$$\mathbf{g} = g \cos \phi \frac{\mathbf{V}}{V} + g \text{sen}\phi \cos \theta \mathbf{x} + g \text{sen}\phi \text{sen}\theta \mathbf{y}, \quad (\text{A.30})$$

e percebendo que as contribuições da força em  $\mathbf{x}$  e  $\mathbf{y}$  são nulas, uma vez que:

$$\int_0^{2\pi} \text{sen}\theta d\theta = \int_0^{2\pi} \cos \theta d\theta = 0, \quad (\text{A.31})$$

então:

$$\mathbf{F}_{D,s} = \frac{mN}{(2\pi kT/m)^{3/2}} \frac{\mathbf{V}}{V} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty g^4 \exp\left(-\left(\frac{g^2 + V^2 + 2Vg \cos \phi}{\frac{2kT}{m}}\right)\right) Q_s(g) \times \quad (\text{A.32})$$

$$\text{sen} \phi \cos \phi d\phi d\theta dg.$$

Mas,  $g \gg V$ ,  $kT \sim mg^2 \gg mgV$  e  $gV/(kT/m) \ll 1$ . Expandindo a exponencial em série:

$$\exp\left(-\left(\frac{g^2 + V^2 + 2Vg \cos \phi}{\frac{2kT}{m}}\right)\right) = \exp\left(-\frac{g^2}{\frac{2kT}{m}}\right) \left(1 - \frac{gV \cos \phi}{\frac{kT}{m}}\right) \quad (\text{A.33})$$

e sabendo que,

$$\int_0^{2\pi} d\theta = 2\pi, \quad (\text{A.34})$$

$$\int_0^\pi \text{sen} \phi \cos \phi d\phi = 0, \quad (\text{A.35})$$

$$\int_0^\pi \text{sen} \phi \cos^2 \phi d\phi = \frac{2}{3}, \quad (\text{A.36})$$

obtem-se:

$$\mathbf{F}_{D,s} = -\frac{4\pi}{3kT} \frac{m^2 N}{(2\pi kT/m)^{3/2}} \mathbf{V} \int_0^\infty g^5 \exp\left(-\frac{g^2}{\frac{2kT}{m}}\right) Q_s(g) dg. \quad (\text{A.37})$$

Tomando  $\zeta^2 = \frac{g^2}{\frac{2kT}{m}} \implies g = \zeta \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2}$  e  $dg = d\zeta \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2}$ . Efetuando essa troca de variáveis e simplificando:

$$\mathbf{F}_{D,s} = -\frac{8}{3\pi} \sqrt{2\pi mkT} N \mathbf{V} \int_0^\infty \zeta^5 e^{-\zeta^2} Q_s(g) d\zeta \quad (\text{A.38})$$

Define-se a integral de colisão

$$\Omega_s^{(1,1)} = \int_0^\infty \zeta^5 e^{-\zeta^2} Q_s(g) d\zeta, \quad (\text{A.39})$$

e normalizando com relação a integral de colisão da esfera rígida,

$$\Omega_s^{(1,1)*} = \frac{\Omega_s^{(1,1)}}{\pi R^2}. \quad (\text{A.40})$$

Obtém-se finalmente,

$$\mathbf{F}_{D,s} = -\frac{8}{3}\sqrt{2\pi mkT}NR^2\Omega_s^{(1,1)*}\mathbf{V}. \quad (\text{A.41})$$

### A.1.2 FORÇA DE TERMOFORESE NO CASO DE REFLEXÃO ESPECULAR EM TERMOS DAS INTEGRAIS COLISIONAIS.

Uma primeira expressão da força de termoforese já foi obtida na subsecção acima,

$$\mathbf{F}_{T,s} = \int_{\mathbf{v}} m\mathbf{g}\cdot g\cdot f_M\phi_1 Q_s(g)d\mathbf{v}. \quad (\text{A.42})$$

Mas,

$$f_M = \frac{mN}{(2\pi kT/m)^{3/2}} \exp\left(\frac{-v^2}{2kT/m}\right), \quad (\text{A.43})$$

$$\phi_1 = \frac{2m\kappa}{5N(kT)^2} \left(\frac{mv^2}{2kT} - \frac{5}{2}\right) \frac{\mathbf{V}\cdot\mathbf{v}}{V} \nabla T \quad (\text{A.44})$$

Substituindo A.43 , A.44 em A.42 , e simplificando:

$$\mathbf{F}_{T,s} = -\frac{8}{5\pi^{3/2}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{7/2} \kappa \nabla T \int_{\mathbf{v}} g\mathbf{g} \exp\left(\frac{-v^2}{2kT/m}\right) \left(\frac{mv^2}{2kT} - \frac{5}{2}\right) \frac{\mathbf{V}}{V} \cdot \mathbf{v} Q_s(g) d\mathbf{v}. \quad (\text{A.45})$$

Usando  $\mathbf{u} = \frac{\mathbf{V}}{V}$ ,  $v^2 = \mathbf{v}\cdot\mathbf{v} = (\mathbf{g} + \mathbf{V})\cdot(\mathbf{g} + \mathbf{V}) = g^2 + V^2 + 2\mathbf{V}\cdot\mathbf{g} = g^2 + V^2 + 2Vg \cos \phi \simeq g^2 + 2Vg \cos \phi$ ,  $g \gg V$ , pode-se expandir,

$$\exp\left(-\frac{g^2 + 2Vg \cos \phi}{2kT/m}\right) = (1 - gV \cos \phi / (kT/m)) \exp\left(\frac{-g^2}{2kT/m}\right) \approx \exp(-\zeta^2), \quad (\text{A.46})$$

E também escrever

$$\left(\frac{mv^2}{2kT} - \frac{5}{2}\right) \mathbf{u} \cdot \mathbf{v} \approx \left(\zeta^2 - \frac{5}{2}\right) (\zeta \sqrt{\frac{2kT}{m}} \cos \phi + V) + 2\zeta^2 V \cos^2 \phi \quad (\text{A.47})$$

em que,  $g = \zeta \left(\frac{2kT}{m}\right)^{1/2}$ . Usam-se A.46 e A.47,  $d\mathbf{v} = dg = g^2 \sin \phi d\theta d\phi$  e efetuando as intergrais em  $\theta$ , para reescrever a equação A.45:



$$\mathbf{F}_{T,s} = -\frac{16}{5\sqrt{\pi}} \frac{m}{2kT} \kappa \nabla T \mathbf{u} \int_0^\infty \int_0^\pi \zeta^4 e^{-\zeta^2} [(\zeta^2 - \frac{5}{2})(\zeta \sqrt{\frac{2kT}{m}} \cos \phi + V) + 2\zeta^2 V \cos^2 \phi] Q_s(g) \sin \phi \cos \phi d\phi d\zeta \quad (\text{A.48})$$

Fazendo as integrações em  $\phi$ , têm-se:

$$\mathbf{F}_{T,s} = \frac{8}{3} \sqrt{\frac{2m}{\pi kT}} \kappa \nabla T \left[ \int_0^\infty \zeta^5 e^{-\zeta^2} Q_s(g) d\zeta - \frac{2}{5} \int_0^\infty \zeta^7 e^{-\zeta^2} Q_s(g) d\zeta \right] \mathbf{u}. \quad (\text{A.49})$$

Definem-se as integrais colisionais,

$$\Omega_s^{(1,1)} = \int_0^\infty \zeta^5 e^{-\zeta^2} Q_s(g) d\zeta, \quad (\text{A.50})$$

$$\Omega_s^{(1,2)} = \int_0^\infty \zeta^7 e^{-\zeta^2} Q_s(g) d\zeta, \quad (\text{A.51})$$

e normalizando-as integrais de colisão em relação às respectivas integrais colisionais para a interação de corpo rígido, isto é,  $\Omega_s^{(1,2)*} = \Omega_s^{(1,2)}/3\pi R^2$ ,  $\Omega_s^{(1,1)*} = \Omega_s^{(1,1)}/\pi R^2$ , e substituindo em A.49, obtém-se:

$$\mathbf{F}_{T,s} = -\frac{8}{3} \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} R^2 \kappa \nabla T \left( \frac{6}{5} \Omega_s^{(1,2)*} - \Omega_s^{(1,1)*} \right) \mathbf{u} \quad (\text{A.52})$$

e igualmente no caso anterior, a mesma demonstração também vale para o caso difuso e isotrópico, somente substituindo o subíndice  $s$  da integral de colisão por  $d$  ou *iso*

### A.1.3 A FORÇA DE ARRASTO E DE TERMOFORESE PARA O ESPALHAMENTO DIFUSO GENERALIZADO DE STRUCHTRUP

Nesse caso o núcleo de espalhamento é:

$$\mathfrak{R}_{dGM} = \chi_0 |\mathbf{g}' \cdot \mathbf{n}| f_0(\mathbf{g}') \Theta(\mathbf{g}'), \quad (\text{A.53})$$

em que

$$\frac{1}{\chi_0} = \int_{\mathbf{g}' \cdot \mathbf{n} > 0} |\mathbf{g}' \cdot \mathbf{n}| f_0(\mathbf{g}') \Theta(\mathbf{g}') d\mathbf{v}', \quad (\text{A.54})$$

$$f_0(\mathbf{g}') = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{m}{kT}\right)^2 e^{-\frac{m}{2kT}(\mathbf{g}')^2}, \quad (\text{A.55})$$

e o coeficiente de acomodação  $\Theta(\mathbf{g}')$  dependente da velocidade para o caso difuso é dado por,

$$\Theta(\mathbf{g}') = \Theta_0 \text{Exp} \left[ \frac{\epsilon - \alpha \frac{m}{2} (\mathbf{g}')^2}{kT} \right] \quad (\text{A.56})$$

Substituem-se em  $\mathbf{J}$  e  $\mathbf{g}' = \mathbf{v}' - \mathbf{V} \implies d\mathbf{v}' = d\mathbf{g}'$ :

$$\mathbf{J} = \int_S \int_{\mathbf{g} \cdot \mathbf{n} < 0} |\mathbf{g} \cdot \mathbf{n}| f(\mathbf{v}) \left[ \int_{\mathbf{g}' \cdot \mathbf{n} > 0} m \mathbf{g}' |\mathbf{g}' \cdot \mathbf{n}| \chi_0 \Theta(\mathbf{g}') \frac{1}{2\pi} \left(\frac{m}{kT}\right)^2 e^{-\frac{m}{2kT}(\mathbf{g}')^2} d\mathbf{g}' \right] dS d\mathbf{v}. \quad (\text{A.57})$$

Calcula-se  $1/\chi_0$ :

$$\frac{1}{\chi_0} = \int_{\mathbf{g}' \cdot \mathbf{n} > 0} |\mathbf{g}' \cdot \mathbf{n}| f_0(\mathbf{g}') \Theta(\mathbf{g}') d\mathbf{g}' \quad (\text{A.58})$$

Substituindo,

$$|\mathbf{g}' \cdot \mathbf{n}| = g' \cdot \cos \xi \quad (\text{A.59})$$

a função de acomodação,

$$\Theta(\mathbf{g}') = \Theta_0 e^{\left(\frac{\epsilon - \alpha \frac{m}{2} (\mathbf{g}')^2}{kT}\right)}, \quad (\text{A.60})$$

e a função de distribuição de velocidades

$$f_0(g') = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{m}{kT}\right)^2 e^{-\frac{m}{2kT} g'^2}, \quad (\text{A.61})$$

e escrevendo  $d\mathbf{g}'$  e  $\mathbf{g}'$  em coordenadas esféricas

$$d\mathbf{g}' = g'^2 \text{sen} \xi dg' d\xi d\psi, \quad (\text{A.62})$$

$$\mathbf{g}' = g' \cdot (\cos \xi \cdot \mathbf{n} + \text{sen} \xi \cos \psi \mathbf{e}_1 + \text{sen} \xi \text{sen} \psi \mathbf{e}_2), \quad (\text{A.63})$$

com

$$\mathbf{n} = \cos \zeta \mathbf{k} + \text{sen} \zeta \cos \epsilon \mathbf{i} + \text{sen} \zeta \text{sen} \epsilon \mathbf{j}, \quad (\text{A.64})$$

e

$$\zeta = \frac{\pi + \chi}{2}, \quad (\text{A.65})$$

Encontra-se:

$$\frac{1}{\chi_0} = \left(\frac{m}{kT}\right)^2 \frac{1}{2\pi} \Theta_0 \int_0^\infty e^{-\frac{m}{2kT}(\mathbf{g}')^2} g'^3 e^{\left(\frac{\varepsilon - \alpha \frac{m}{2}(\mathbf{g}')^2}{kT}\right)} dg' \int_0^{\pi/2} \cos \xi \operatorname{sen} \xi d\xi \int_0^{2\pi} d\psi. \quad (\text{A.66})$$

Efetuando as integrações em  $g'$ ,  $\xi$ , e  $\psi$  encontram-se:

$$\int_0^\infty g'^3 \cdot e^{-\frac{m}{2kT}(\mathbf{g}')^2} e^{\left(\frac{-\alpha \frac{m}{2}(\mathbf{g}')^2}{kT}\right)} dg' = \frac{2}{(1 + \alpha)^2} \frac{k^2 T^2}{m^2}, \quad (\text{A.67})$$

$$\int_0^{\pi/2} \cos \xi \operatorname{sen} \xi d\xi = \frac{1}{2}, \quad (\text{A.68})$$

$$\int_0^{2\pi} d\psi = 2\pi. \quad (\text{A.69})$$

E por fim:

$$\chi_0 = \frac{1}{e^{\varepsilon/kT} \Theta_0} (1 + \alpha)^2. \quad (\text{A.70})$$

Agora substituindo em  $\mathbf{J}$ , e separando as integrais, têm-se:

$$\begin{aligned} \mathbf{J} &= \frac{1}{e^{\varepsilon/kT} \Theta_0} (1 + \alpha)^2 \Theta_0 \frac{1}{2\pi} \left(\frac{m}{kT}\right)^2 \mathbf{n} \int_{\mathbf{g} \cdot \mathbf{n} < 0} mgf(\mathbf{v}) b db d\varepsilon d\mathbf{v} \\ &\int_0^{2\pi} d\psi \int_0^{\pi/2} \operatorname{sen} \xi \cos \xi \cos \xi d\xi \int_0^\infty e^{-\frac{m}{2kT}(\mathbf{g}')^2} g'^4 e^{\left(\frac{\varepsilon - \alpha \frac{m}{2}(\mathbf{g}')^2}{kT}\right)} e^{\frac{\varepsilon}{kT}} dg'. \end{aligned} \quad (\text{A.71})$$

Resolvendo as integrais,

$$\int_0^\infty g'^4 e^{-\frac{m}{2kT}(\mathbf{g}')^2} e^{\left(\frac{-\alpha \frac{m}{2}(\mathbf{g}')^2}{kT}\right)} dg' = 3\sqrt{\frac{\pi}{2}} \left(\frac{kT}{(1 + \alpha)m}\right)^{5/2}, \quad (\text{A.72})$$

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \text{sen}\xi (\cos \xi)^2 d\xi = \frac{1}{3}, \quad (\text{A.73})$$

$$\int_0^{2\pi} d\psi = 2\pi, \quad (\text{A.74})$$

e rearranjando os termos,

$$\mathbf{J} = \sqrt[2]{\frac{1}{1+\alpha}} \sqrt[2]{\frac{\pi kT}{2m}} \mathbf{n} \int_A \int_{\mathbf{g}\cdot\mathbf{n}<0} mgf(\mathbf{v}) bdbd\varepsilon d\mathbf{v}. \quad (\text{A.75})$$

Substituindo o vetor  $\mathbf{n}$

$$\mathbf{n} = \cos \zeta \mathbf{k} + \text{sen} \zeta \cos \varepsilon \mathbf{i} + \text{sen} \zeta \text{sen} \varepsilon \mathbf{j} \quad (\text{A.76})$$

observa-se que as integrais em  $\mathbf{i}$  e  $\mathbf{j}$  são nulas. Então,

$$\mathbf{J} = \sqrt[2]{\frac{1}{1+\alpha}} \sqrt[2]{\frac{\pi kT}{2m}} \frac{g}{g} \cos \zeta \mathbf{k} \int_A \int_{\mathbf{g}\cdot\mathbf{n}<0} mgf(\mathbf{v}) bdbd\varepsilon d\mathbf{v} \quad (\text{A.77})$$

Lembrando que,

$$g\mathbf{k} = \mathbf{g} \quad (\text{A.78})$$

e

$$\cos \zeta = -\text{sen}\left(\frac{\chi}{2}\right). \quad (\text{A.79})$$

Obtém-se,

$$\mathbf{J} = -\text{sen}\left(\frac{\chi}{2}\right) \sqrt[2]{\frac{1}{1+\alpha}} \frac{1}{g} \sqrt[2]{\frac{\pi kT}{2m}} \int_A \int_{\mathbf{g}\cdot\mathbf{n}<0} mg\mathbf{g}f(\mathbf{v}) bdbd\varepsilon d\mathbf{v}. \quad (\text{A.80})$$

Mas:

$$\mathbf{I} = \int_A \int_{\mathbf{g}\cdot\mathbf{n}<0} mg\mathbf{g}f(\mathbf{v}) bdbd\varepsilon d\mathbf{v}, \quad (\text{A.81})$$

e

$$\mathbf{F} = \mathbf{I} - \mathbf{J}. \quad (\text{A.82})$$

Portanto,

$$\mathbf{F} = \int_{\mathbf{g} \cdot \mathbf{n} < 0} m \mathbf{g} g f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} \int_0^{\infty} 2\pi \left[ 1 + \frac{1}{g} \sqrt{\frac{\pi k T}{2m}} \sqrt{\frac{1}{1+\alpha}} \operatorname{sen}\left(\frac{\chi}{2}\right) \right] b db. \quad (\text{A.83})$$

Definindo,

$$Q_d(g) = \int_0^{\infty} 2\pi \left[ 1 + \frac{1}{g} \sqrt{\frac{\pi k T}{2m}} \sqrt{\frac{1}{1+\alpha}} \operatorname{sen}\left(\frac{\chi}{2}\right) \right] b db, \quad (\text{A.84})$$

então,

$$\mathbf{F} = \int_{\mathbf{g} \cdot \mathbf{n} < 0} m \mathbf{g} g f(\mathbf{v}) Q_d(g) d\mathbf{v}. \quad (\text{A.85})$$

Lembrando que  $f(\mathbf{v}) = f_M [1 + \phi_1]$  então a respectiva força de arrasto é dada por

$$\mathbf{F}_{D,d} = \int_{\mathbf{g} \cdot \mathbf{n} < 0} m \mathbf{g} g f_M Q_d(g) d\mathbf{v}, \quad (\text{A.86})$$

e a respectiva força de termoforese por

$$\mathbf{F}_{T,d} = \int_{\mathbf{g} \cdot \mathbf{n} < 0} m \mathbf{g} g f_M \phi_1 Q_d(g) d\mathbf{v}.$$

#### A.1.4 A FORÇA DE ARRASTO E DE TERMOFORESE PARA O ESPALHAMENTO ISOTRÓPICO

Nesse caso o núcleo de espalhamento isotrópico é

$$\mathfrak{R}_{iso} = \frac{1}{\pi} \frac{|\mathbf{g}' \cdot \mathbf{n}|}{g'^3} \delta[g - g']. \quad (\text{A.87})$$

Substituindo em  $\mathbf{J}$ :

$$\mathbf{J} = \int_S \int_{\mathbf{g} \cdot \mathbf{n} < 0} m \frac{|\mathbf{g} \cdot \mathbf{n}|}{(g)^3} \frac{1}{\pi} f(\mathbf{v}) \left[ \int_{\mathbf{g}' \cdot \mathbf{n} > 0} \mathbf{g}' |\mathbf{g}' \cdot \mathbf{n}| \delta[g - g'] dg' \right] dS d\mathbf{v} \quad (\text{A.88})$$

Mas,

$$|\mathbf{g}' \cdot \mathbf{n}| = g' \cdot \cos \xi, \quad (\text{A.89})$$

$$|\mathbf{g} \cdot \mathbf{n}| = g \cdot \cos \zeta, \quad (\text{A.90})$$

$$d\mathbf{v}' = d\mathbf{g}' = g'^2 \text{sen} \xi dg' d\xi d\psi, \quad (\text{A.91})$$

$$\mathbf{g}' = g'(\cos \xi \mathbf{n}) \quad (\text{A.92})$$

$$\mathbf{n} = \cos \zeta \mathbf{k} + \text{sen} \zeta \cos \varepsilon \mathbf{i} + \text{sen} \zeta \text{sen} \varepsilon \mathbf{j}, \quad (\text{A.93})$$

$$\zeta = \frac{\pi + \chi}{2}. \quad (\text{A.94})$$

As integrais em  $\mathbf{i}$  e  $\mathbf{j}$  são nulas. Efetuando as substituições,

$$\mathbf{J} = \int_A \int_{\mathbf{g} \cdot \mathbf{n} < 0} m \frac{g \cdot \cos \xi}{g^3} \frac{1}{\pi} f(\mathbf{v}) \left[ \int_{\mathbf{g}' \cdot \mathbf{n} > 0} g'(\cos \xi \mathbf{n}) g' \cdot \cos \xi \delta[g - g'] g'^2 \text{sen} \xi dg' d\xi d\psi \right] \frac{bdbd\varepsilon}{\cos \xi} d\mathbf{v}, \quad (\text{A.95})$$

$$\mathbf{J} = \int_S \int_{\mathbf{g} \cdot \mathbf{n} < 0} m \frac{g \cdot \cos \xi}{g^3} \frac{1}{\pi} f(\mathbf{v}) \left[ \int_{\mathbf{g}' \cdot \mathbf{n} > 0} g'(\cos \xi \mathbf{n}) g' \cos \xi \delta[g - g'] g'^2 \text{sen} \xi dg' d\xi d\psi \right] dS d\mathbf{v}, \quad (\text{A.96})$$

$$\mathbf{J} = \int_A bdbd\varepsilon \int_{\xi} \frac{\cos \xi \cos \xi \cos \xi \text{sen} \xi}{\cos \xi} d\xi \int_{\psi} d\psi \int_{\mathbf{g} \cdot \mathbf{n} < 0} m \frac{g}{g^3} \frac{1}{\pi} f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} \int_{\mathbf{g}' \cdot \mathbf{n} > 0} g'^4 \delta[g - g'] dg'. \quad (\text{A.97})$$

Mas,

$$\int_0^{\pi/2} (\cos \xi)^2 \text{sen} \xi d\xi = \frac{1}{3}, \quad (\text{A.98})$$

$$\int_0^{2\pi} d\psi = 2\pi \quad (\text{A.99})$$

$$\int_0^{\infty} g'^4 \delta[g - g'] dg' = g^4 \quad (\text{A.100})$$

$$\mathbf{J} = \frac{2}{3} \mathbf{n} \int_A bdbd\varepsilon \int_{\mathbf{g} \cdot \mathbf{n} < 0} m g^2 f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} \quad (\text{A.101})$$

$$\mathbf{g}\mathbf{n} = g \cos \zeta \mathbf{k} = -\mathbf{g} \sin\left(\frac{\chi}{2}\right) \quad (\text{A.102})$$

$$\mathbf{J} = -\frac{2}{3} \int_A bdbd\varepsilon \int_{\mathbf{g}\cdot\mathbf{n}<0} m\mathbf{g}\mathbf{g} \sin\left(\frac{\chi}{2}\right) f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} \quad (\text{A.103})$$

$$\int_0^{2\pi} d\varepsilon = 2\pi \quad (\text{A.104})$$

Efetuando as integrações,

$$\mathbf{J} = 2\pi \frac{2}{3} m \int_b \int_{\mathbf{g}\cdot\mathbf{n}<0} \mathbf{g} f(\mathbf{v}) \mathbf{g} \left(-\text{sen}\left(\frac{\chi}{2}\right)\right) bdb d\mathbf{v}. \quad (\text{A.105})$$

Mas,

$$\mathbf{F} = \mathbf{I} - \mathbf{J}, \quad (\text{A.106})$$

então,

$$\mathbf{F} = \int_{\mathbf{g}\cdot\mathbf{n}<0} m\mathbf{g}\mathbf{g} f(\mathbf{v}) \left[ \int_0^{\infty} 2\pi \left(1 + \frac{2}{3} \text{sen}\left(\frac{\chi}{2}\right) bdb \right) d\mathbf{v} \right]$$

Lembrando que  $f(\mathbf{v}) = f_M [1 + \phi_1]$  então a respectiva força de arrasto é dada por

$$\mathbf{F}_{D,iso} = \int_{\mathbf{g}\cdot\mathbf{n}<0} m\mathbf{g}\mathbf{g} f_M \left[ \int_0^{\infty} 2\pi \left(1 + \frac{2}{3} \text{sen}\left(\frac{\chi}{2}\right) bdb \right) d\mathbf{v} \right], \quad (\text{A.107})$$

e definindo,

$$Q_{iso}(g) = \int_0^{\infty} 2\pi \left(1 + \frac{2}{3} \text{sen}\left(\frac{\chi}{2}\right) bdb \right) \quad (\text{A.108})$$

obtem-se

$$\mathbf{F}_{D,iso} = \int_{\mathbf{g}\cdot\mathbf{n}<0} m\mathbf{g}\mathbf{g} f_M Q_{iso}(g) d\mathbf{v}. \quad (\text{A.109})$$

E a respectiva força de termoforese é,

$$\mathbf{F}_{T,iso} = \int_{\mathbf{g}\cdot\mathbf{n}<0} m\mathbf{g}\mathbf{g} f_M \phi_1 Q_{iso}(g) d\mathbf{v}. \quad (\text{A.110})$$

## A.2 Programa escrito em JULIA para o cálculo das integrais de colisão

Nesta seção, aborda-se sobre o programa utilizado para o cálculo das integrais de colisão no caso especular, difuso e isotrópico e a função acomodação.

### A.2.1 As variáveis adimensionais

No potencial de Rudyak 9-3 , temos :

$$\Phi(r) = \Phi_9(r) - \Phi_3(r) \quad (\text{A.111})$$

onde

$$\Phi_i = C_i \{ [(r - R)^{-i} - (r + R)^{-i}] - a_i [(r - R)^{-i+1} - (r + R)^{-i+1}] \} \quad (\text{A.112})$$

com  $a_9 = 9r/8$  ,  $a_3 = 3r/2$  ,  $C_9 = 4\pi\varepsilon\sigma^{12}/(45V)$  ,  $C_3 = 2\pi\varepsilon\sigma^6/(3V)$

Usando :

$$T^* = \frac{kT}{\varepsilon'} \quad (\text{A.113})$$

$$r^* = \frac{r}{R} \quad (\text{A.114})$$

$$\sigma^* = \frac{\sigma}{R} \quad (\text{A.115})$$

$$\begin{aligned} \Phi^*(r^*) = \frac{\Phi(r^*)}{\varepsilon'} = \frac{2}{15} \sigma^{*9} \left\{ \frac{1}{(r^* - 1)^9} - \frac{1}{(r^* + 1)^9} - \frac{9}{8r^*} \left[ \frac{1}{(r^* - 1)^8} - \frac{1}{(r^* + 1)^8} \right] \right\} - \sigma^{*3} \left\{ \frac{1}{(r^* - 1)^3} - \frac{1}{(r^* + 1)^3} - \frac{3}{2r^*} \left[ \frac{1}{(r^* - 1)^2} - \frac{1}{(r^* + 1)^2} \right] \right\} \quad (\text{A.116}) \end{aligned}$$

e  $\varepsilon' = 2\pi\varepsilon\sigma^3/(3V)$ .



Para o ângulo de espalhamento

$$\chi(g, b) = \pi - 2b \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{dr}{r^2 \sqrt{1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{\Phi(r)}{\frac{1}{2}m_r g^2}}} \quad (\text{A.117})$$

Usamos :

$$b^* = \frac{b}{R} \quad (\text{A.118})$$

$$g^{*2} = \frac{m_r g^2}{2\varepsilon'} \quad (\text{A.119})$$

e ficamos com :

$$\chi(g^*, b^*) = \pi - 2b^* \int_{r_{\min}}^{\infty} \frac{dr'}{r'^2 \sqrt{1 - \frac{b^{*2}}{r'^2} - \frac{\Phi'(r')}{g^{*2}}}} \quad (\text{A.120})$$

Para a seção de choque especular

$$Q_s(g) = 2\pi \int_0^{\infty} (1 - \cos \chi) b \cdot db \quad (\text{A.121})$$

a normalizamos em relação a seção de choque da esfera rígida

$$Q_s^*(g) = \frac{Q_s(g)}{\pi R^2} \quad (\text{A.122})$$

e então usando as variáveis adimensionais descritas aqui , temos :

$$Q_s^*(g^*) = 2 \int_0^{\infty} (1 - \cos \chi) b^* \cdot db^* \quad (\text{A.123})$$

Para a seção de choque difusa

$$Q_d(g) = 2\pi \left[ \int_0^{b_0} \left(1 + \frac{1}{g} \sqrt{\frac{\pi k T}{2m_r}} \text{sen} \frac{\chi}{2}\right) b \cdot db + \int_{b_0}^{\infty} (1 - \cos \chi) b \cdot db \right] \quad (\text{A.124})$$

ficamos com,

$$Q_d^*(g^*) = 2 \left[ \int_0^{b_0} \left(1 + \frac{\sqrt{\pi T^*}}{2g^*} \text{sen} \frac{\chi}{2}\right) b^* \cdot db^* + \int_{b_0}^{\infty} (1 - \cos \chi) b^* \cdot db^* \right] \quad (\text{A.125})$$

Por último, para as integrais de colisão

$$\Omega_{s/d}^{(1,l)*} = \frac{2 \int_0^\infty \zeta^{2l+3} e^{-\zeta^2} Q_{s/d}(g) d\zeta}{(l+1)! \pi R^2} \quad (\text{A.126})$$

e usando  $\zeta^2 = \frac{g^{*2}}{T^*}$  ficamos com :

$$\Omega_{s/d}^{(1,l)*} = \frac{2}{(l+1)! T^{*(l+2)}} \int_0^\infty g^{*(2l+3)} e^{-\frac{g^{*2}}{T^*}} Q_{s/d}^*(g^*) dg^* \quad (\text{A.127})$$

Temos também o limite de integração  $r_{\min} = r_{\min}(g^*, b^*)$  do ângulo de espalhamento que é definido como o máximo valor de  $r'$  para um dado  $g^*$  e  $b^*$ , visto que valores menores que o máximo levam o espalhamento a órbitas não permitidas.

Por último, temos o problema do  $b_0$ . Precisamos interpretá-lo matematicamente. Quando o ângulo de espalhamento começa a ir pra zero será o início da órbita. Para um determinado  $g^*$  e  $b^*$ , o parâmetro de impacto crítico  $b_0$  será o valor de  $b^*$  para  $\chi \rightarrow -\infty$ .

### A.3 PROGRAMA EM JULIA PARA O CÁLCULO DAS INTEGRAIS COLISIONAIS

A seguir mostra-se o programa desenvolvido para dar base numérica a esta tese, com o intuito de calcular as integrais colisionais.

```

julia versao 1.5.1 com o auxilio do editor ATOM
using NLSolve, Plots, QuadGK, Interpolations, Roots, ProgressMeter
using DelimitedFiles
aRe= [0.5;1;1.5;2;2.5;3;3.5;4;4.5;5;5.5;6;6.5;7;7.5;8;8.5;9;9.5;10]
aTe=[0.1;0.15;0.2;0.25;0.3;0.35;0.4]
lenR = length(aRe)
aσ = 0.319./aRe
Qa = [] # Variável onde será atribuída a função Qa(g,sigma)
Qb = [] # Variável onde será atribuída a função Qb(g,α,sigma)
Qc = [] # Variável onde será atribuída a função Qc(g,sigma)

# T = 0.1 ( T* caso necessite deixar fixo )
PrimeiraVez = false ( caso seja a primeira vez que estiver usando, colocar TRUE )

```

```

function Phi(r,sigma)
s3 = sigma^3
s9 = sigma^9
@fastmath 2/15*s9*(1/(r-1)^9-1/(r+1)^9-9/8/r*(1/(r-1)^8-1/(r+1)^8))-s3*(1/(r-1)^3-
1/(r+1)^3-3/2/r*(1/(r-1)^2-1/(r+1)^2))
end
function Phi1(r,sigma)
s3 = sigma^3
s9 = sigma^9
@fastmath ((3*s3)/(2*r^2*(1+r)^2)+(3*s3)/(r*(1+r)^3)-
(3*s3)/(1+r)^4 -(3*s9)/(20*r^2*(1+r)^8) -(6*s9)/(5*r*(1+r)^9) +(6*s9)/(5*(1+r)^10)-
(3*s3)/((r-1)^3*r)+
(6*s9)/(5*(r-1)^9*r)-(3*s3)/(2*(r-1)^2*r^2) +(3*s9)/(20*(r-1)^8*r^2) +
(3*s3)/(r-1)^4-(6*s9)/(5*(r-1)^10))
end
function Phi11(r,sigma)
s3 = sigma^3
s9 = sigma^9
@fastmath ((-3*s3)/(r^3*(1+r)^2)-(6*s3)/(r^2*(1+r)^3) -(9*s3)/(r*(1+r)^4)+
(12*s3)/(1+r)^5 +(3*s9)/(10*r^3*(1+r)^8) +(12*s9)/(5*r^2*(1+r)^9) +
(54*s9)/(5*r*(1+r)^10) -(12*s9)/(1+r)^11+(9*s3)/((r-1)^4*r) -(54*s9)/(5*(r-1)^10*r) +
(6*s3)/((r-1)^3*r^2) -(12*s9)/(5*(r-1)^9*r^2)+(3*s3)/((r-1)^2*r^3) -(3*s9)/(10*(r-1)^8*r^3)
-(12*s3)/(r-1)^5+(12*s9)/(r-1)^11)
end
# Potencial efetivo e suas derivadas
Veff(r,b,g,sigma) = Phi(r,sigma)+b^2*g^2/r^2
Veff1(r,b,g,sigma) = Phi1(r,sigma)-2b^2*g^2/r^3
Veff11(r,b,g,sigma) = Phi11(r,sigma)+6b^2*g^2/r^4
# O rc0, bc0 e gc0 vem das equações
# Phi(r)+b^2 g^2/r^2 = g^2
# Phi'(r)-2b^2 g^2/r^3 = 0

```

```

#  $\Phi''(r)+6b^2 g^2/r^4 = 0$ 
# Que são equivalentes a
#  $\Phi(r)+b^2 g^2/r^2 = g^2$ 
#  $\Phi(r)+r\Phi'(r)/2 = g^2$ 
#  $3\Phi'(r)+r\phi''(r) = 0$ 

function rc0bc0gc0(sigma)
rc0 = find_zero(r->3*Phi(r,sigma)+r*Phi'(r,sigma),(1.02,5),Roots.Brent())
gc0= sqrt(Phi(rc0,sigma)+rc0*Phi'(rc0,sigma)/2)
bc0 = rc0*sqrt(gc0^2-Phi(rc0,sigma))/gc0
rc0, bc0, gc0
end

# Função que calcula o r e o b críticos para um dado g
function frbc(g, sigma)
rc0,bc0,gc0 = rc0bc0gc0(sigma)
if g == gc0 return rc0, bc0 end
if g > gc0 || g == 0 error("g = $g, there is no critical b") end
rc = rc0
f(r,sigma) = Phi(r,sigma)+r*Phi'(r,sigma)/2-g^2
while f(rc0,sigma)*f(rc,sigma)>0 rc = rc+1 end
rc = find_zero(r->f(r,sigma),(rc0,rc),Roots.Brent())
bc = sqrt(rc^2*(g^2-Phi(rc,sigma))/g^2)
rc, bc
end

# Cálculo do r mínimo
function Rmin(b,g,sigma)
if b > 100 # Este caso é quando  $\Phi \rightarrow 0$  e  $g^2 r^2 - b^2 g^2 + \Phi = 0$ 
rmin = b
return rmin
end

```

```

rc0, bc0, gc0 = rc0bc0gc0(sigma)
if g == gc0 return rc0 end # É o caso de b e g críticos
if g > gc0 # Neste caso não tem extremos
rinitial = nextfloat(1.0)
rfinal = rinitial
while (g^2-Veff(rinitial,b,g,sigma))*(g^2-Veff(rfinal,b,g,sigma)) > 0 rfinal = rfinal+1
end
rmin = find_zero(r->g^2-Veff(r,b,g,sigma),(rinitial,rfinal),Roots.Brent())
return rmin
end
# Neste caso Veff tem máximo e mínimo e temos b crítico

rc, bc = frbc(g, sigma)
if b == bc return rc end
if b < bc
rinitial = nextfloat(1.0)
rfinal = rinitial
while (g^2-Veff(rinitial,b,g,sigma))*(g^2-Veff(rfinal,b,g,sigma)) > 0 rfinal = rfinal+1
end
rmin = find_zero(r->g^2-Veff(r,b,g,sigma),(rinitial,rfinal),Roots.Brent())
else
rfinal = rc
while (g^2-Veff(rc,b,g,sigma))*(g^2-Veff(rfinal,b,g,sigma)) > 0 rfinal = rfinal+1 end
rmin = find_zero(r->g^2-Veff(r,b,g,sigma),(rc,rfinal),Roots.Brent())
end
rmin
end

# Esta função retorna o integrando da função que dá o X (chi)
# A integração é feita em r (r* nos cálculos)
# X = pi - 2b*g*integrate(1/(r^2*sqrt(g^2-Veff)),r,rmin,Inf)

```

---

```

function dX(r,b,g,sigma)
if g == 0 return 0 end
rmin = Rmin(b,g,sigma)
den1 = g^2 - Veff(r,b,g,sigma)
den2 = -Veffl(rmin,b,g,sigma)*(r-rmin)
den1 = abs(den1)
den2 = abs(den2)
# The lines below are
# 2b*g*/r^2(1/sqrt(den1)-1/sqrt(den2))
t0 = 2*b*g/r^2
t1 = 1/sqrt(den1)
t2 = 1/sqrt(den2)
if abs(t2/t1) < 0.5
res = t0*t1*exp(log1p(-t2/t1))
else
res = t0*(t1-t2)
end
res
end

function X(b,g,sigma)
if g > 1e5 return 0 end
if g == 0 || b == 0 return pi end
rc0, bc0, gc0 = rc0bc0gc0(sigma)
if b == bc0 && g == gc0 return -Inf end
if 0 < g <= gc0
rc, bc = frbc(g, sigma)
if b == bc return -Inf end
end
rmin = Rmin(b,g,sigma)

```

```

if b > 100 return 0 end
if g < 0.2 && b > bc+0.2
return -4π*sigma^3/g^2/b^6
end
int = 2b*g*pi/(2rmin^(3/2)*sqrt(abs(Veffl(rmin,b,g,sigma))))
try
int = int + quadgk(r->dX(r,b,g,sigma), rmin, Inf, atol=1e-3)[1]
catch
println("b=$b, g=$g")
int = int + quadgk(r->dX(r,b,g,sigma), BigFloat(rmin), Inf, atol=1e-3)[1]
end
pi-int
end
function dQ(b,g,sigma)
2*(1-cos(X(b,g,sigma)))*b
end
function dQd(b,g,sigma,α,T)
2*(1+1/sqrt(1+α)*sqrt(π*T)/2g*sin(X(b,g,sigma)/2))*b
end
function dQi(b,g,sigma)
2*(1+2/3*sin(X(b,g,sigma)/2))*b
end
function Q(g,sigma)
if g > 1e5 return 0 end
if g == 0 return Inf end
rc0, bc0, gc0 = rc0bc0gc0(sigma)
if g > gc0
int = quadgk(b->dQ(b,g,sigma), 0, Inf, atol=1e-3)[1]
else

```

```

rc, bc = frbc(g, sigma)
int = quadgk(b->dQ(b,g,sigma), 0, bc-1e-3, atol=1e-3)[1]
int += quadgk(b->dQ(b,g,sigma), bc+1e-3, Inf, atol=1e-3)[1]
end
end
function Qd(g,sigma,alpha,T)
if g > 1e5 return 0 end
if g == 0 return Inf end
rc0, bc0, gc0 = rc0bc0gc0(sigma)
if g > gc0
int = quadgk(b->dQ(b,g,sigma), 0, Inf, atol=1e-3)[1]
else
rc, bc = frbc(g, sigma)
int = quadgk(b->dQd(b,g,sigma,alpha,T), 0, bc-1e-3, atol=1e-3)[1]
int = int + quadgk(b->dQ(b,g,sigma), bc+1e-3, Inf, atol=1e-3)[1]
end
int
end
function Qi(g,sigma)
if g > 1e5 return 0 end
if g == 0 return Inf end
rc0, bc0, gc0 = rc0bc0gc0(sigma)
if g > gc0
int = quadgk(b->dQ(b,g,sigma), 0, Inf, atol=1e-3)[1]
else
rc, bc = frbc(g, sigma)
int = quadgk(b->dQi(b,g,sigma), 0, bc-1e-3, atol=1e-3)[1]
int = int + quadgk(b->dQ(b,g,sigma), bc+1e-3, Inf, atol=1e-3)[1]
end
end

```



```
int
end
function calcQa()
ag = 0.01:0.05:3.01 # teste
a $\sigma$  = 0.03:0.025:0.83
a = collect(Iterators.product(ag, a $\sigma$ ))
out = zeros(size(a))
pm = Progress(length(out))
Threads.@threads for i in eachindex(a)
out[i] = Q(a[i]...)
next!(pm)
end
return out
end
function calcQb()
ag = 0.01:0.05:3.01 # teste
a $\sigma$  = 0.03:0.025:0.83
a $\alpha$  = 0:0.1:0.4
aT= 0.1:0.05:0.4
a = collect(Iterators.product(ag, a $\sigma$ , a $\alpha$ , aT))
out = zeros(size(a))
pm = Progress(length(out))
Threads.@threads for i in eachindex(a)
out[i] = Qd(a[i]...)
next!(pm)
end
return out
end
function calcQc()
```

```
ag = 0.01:0.05:3.01 # teste
aσ = 0.03:0.025:0.83
a = collect(Iterators.product(ag, aσ))
out = zeros(size(a))
pm = Progress(length(out))
Threads.@threads for i in eachindex(a)
out[i] = Qi(a[i]...)
next!(pm)
end
return out
end
# Função que interpola valores de Q
# Isto é necessário porque a função Q é custosa para calcular
# Então calculamos alguns pontos e interpolamos uma função.
# Modo de usar:
# Qa = interpQa()
# Depois usamos Qa(g,sigma)
function interpQa()
# ag = 0.01:0.1:1.5 # Array com os valores de g
# aσ = 0.03 : 0.05 : 0.6
#teste rapido
ag = 0.01:0.05:3.01 # teste
aσ = 0.03:0.025:0.83
if PrimeiraVez
mQ = [Q(g,sigma) for g in ag, sigma in aσ]
writedlm("Qa.dat,mQ)
else
mQ=readdlm("Qa.dat")
end
```

```

# Matriz com os valores de Q na grade
#iQ = interpolate(mQ, BSpline(Cubic(Line())), OnGrid()) # Interpola na grade
iQ = interpolate(mQ, BSpline(Cubic(Line(OnGrid()))))
sQ = scale(iQ, ag, aσ)
(x,y)->sQ(x,y)
end

# Modo de usar:
# Qb = interpQb()
# Depois usamos Qb(g,sigma,α)
function interpQb()
# ag = 0.01:0.1:1.5 # Array com os valores de g
# aα = 0:0.1:2
# aσ = 0.03 : 0.05 : 0.6
# aT= 0.0987:0.0203:0.119
ag = 0.01:0.05:3.01 # teste
aσ = 0.03 : 0.025 : 0.83
aα = 0:0.1:0.4
aT= 0.1:0.05:0.4
if PrimeiraVez
mQ = [Qd(g,sigma,α,T) for g in ag, sigma in aσ, α in aα, T in aT]
writedlm("Qb.dat",mQ)
else
mQ=readdlm("Qb.dat")
mQ = reshape(mQ,(length(ag),length(aσ),length(aα),length(aT)))
end

# Matriz com os valores de Q na grade
#iQ = interpolate(mQ, BSpline(Cubic(Line())), OnGrid()) # Interpola na grade
iQ = interpolate(mQ, BSpline(Cubic(Line(OnGrid()))))
sQ = scale(iQ, ag, aσ, aα,aT)

```

```

(x,y,z,w) -> sQ(x,y,z,w)
end
# Modo de usar:
# Qc = interpQc()
# Depois usamos Qc(g,sigma)
function interpQc()
# ag = 0.01:0.1:1.5 # Array com os valores de g
# aσ = 0.03 : 0.05 : 0.6
ag = 0.01:0.05:3.01 # teste
aσ = 0.03 : 0.025 : 0.83
if PrimeiraVez
mQ = [Qi(g,sigma) for g in ag, sigma in aσ]
writedlm("Qc.dat",mQ)
else
mQ=readdlm("Qc.dat")
end
# Matriz com os valores de Q na grade
#iQ = interpolate(mQ, BSpline(Cubic(Line())), OnGrid()) # Interpola na grade
iQ = interpolate(mQ, BSpline(Cubic(Line(OnGrid()))))
sQ = scale(iQ, ag, aσ)
(x,y)->sQ(x,y)
end
time0 = time()
println("Gerando a função Qa(g,sigma)")
Qa = interpQa()
tempod = (time() - time0)/60
println("Tempo decorrido: $tempod min")
time0 = time()
println("Gerando a função Qb(g,α,sigma,T) ")

```

```

Qb = interpQb()
tempod = (time() - time0)/60
println("Tempo decorrido: $tempod min")
time0 = time()
println("Gerando a função Qc(g,sigma)")
Qc = interpQc()
tempod = (time() - time0)/60
println("Tempo decorrido: $tempod min")
function dΩ11_s(g,sigma,T,α)
#R = 0.319/sigma
R=0.319/sigma ( caso da prata, o cobre é R=0.388/sigma)
α = 0
Θ(g) = 0
γ = 1
g^5*(1-Θ(g))*γ*Qa(g,sigma)*exp(-g^2/T)
end
Ω11_s(sigma,T,α) = 1/T^3*quadgk(g -> dΩ11_s(g,sigma,T,α) ,0.01 , 3.01, atol=1e-
3)[1]
function dΩ11_d(g,sigma,T,α)
R = 0.319/sigma
Θ(g) = exp(-α*g^2/T)
g^5*Θ(g)*Qb(g,sigma,α,T)*exp(-g^2/T)
end
Ω11_d(sigma,T,α) = 1/T^3*quadgk(g -> dΩ11_d(g,sigma,T,α) ,0.01 , 3.01, atol=1e-
3)[1]
function dΩ11_i(g,sigma,T)
R = 0.319/sigma
α = 0
Θ(g) = 0
γ = 0

```

```

g^5*(1-Θ(g))*(1-γ)*Qc(g,sigma)*exp(-g^2/T)
end
Ω11_i(sigma,T) = 1/T^3*quadgk(g -> dΩ11_i(g,sigma,T) ,0.01 , 3.01, atol=1e-3)[1]
function dΩ12_s(g,sigma,T)
R = 0.319/sigma
α = 0 # x[] são as constantes a serem calculadas pelo metodo neldermead
#φ = 0.9*(1-1/(1+(R/2.5)^15))
#Θ(g) = φ*exp(-α*g^2/T)
Θ(g) = 0
γ = 1
g^7*(1-Θ(g))*γ*Qa(g,sigma)*exp(-g^2/T)
end
Ω12_s(sigma,T) = 1/(3*(T^4))*quadgk(g -> dΩ12_s(g,sigma,T) ,0.01 , 3.01, atol=1e-3)[1]
function dΩ12_d(g,sigma,T)
R = 0.319/sigma
α = 0 # x[] são as constantes a serem calculadas pelo metodo neldermead
Θ(g) = 1
g^7*Θ(g)*Qb(g,sigma,α,T)*exp(-g^2/T)
end
Ω12_d(sigma,T) = 1/(3*(T^4))*quadgk(g -> dΩ12_d(g,sigma,T) ,0.01 , 3.01, atol=1e-3)[1]
function dΩ12_i(g,sigma,T)
R = 0.319/sigma
α = 0
Θ(g) = 0
γ = 0
g^7*(1-Θ(g))*(1-γ)*Qc(g,sigma)*exp(-g^2/T)
end
Ω12_i(sigma,T) = 1/(3*(T^4))*quadgk(g -> dΩ12_i(g,sigma,T) ,0.01 , 3.01, atol=1e-

```

3)[1]

function dΩ11\_g(g,sigma,T,α,γ)

R = 0.319/sigma

φ = 0.9\*(1-1/(1+(R/2.5)^15))

Θ(g) = φ\*exp(-α\*g^2/T)

g^5\*Θ(g)\*Qb(g,sigma,α,T)\*exp(-g^2/T) + g^5\*(1-Θ(g))\*γ\*Qa(g,sigma)\*exp(-g^2/T)

+

g^5\*(1-Θ(g))\*(1-γ)\*Qc(g,sigma)\*exp(-g^2/T)

end

Ω11\_g(sigma,T,α,γ) = 1/T^3\*quadgk(g -&gt; dΩ11\_g(g,sigma,T,α,γ) ,0.01 , 3.01, atol=1e-

3)[1]

function dΩ12\_g(g,sigma,T,α,γ)

R = 0.319/sigma

φ = 0.9\*(1-1/(1+(R/2.5)^15))

Θ(g) = φ\*exp(-α\*g^2/T)

g^7\*Θ(g)\*Qb(g,sigma,α,T)\*exp(-g^2/T) + g^7\*(1-Θ(g))\*γ\*Qa(g,sigma)\*exp(-g^2/T)

+

g^7\*(1-Θ(g))\*(1-γ)\*Qc(g,sigma)\*exp(-g^2/T)

end

Ω12\_g(sigma,T,α,γ) = 1/(3\*(T^4))\*quadgk(g -> dΩ12\_g(g,sigma,T,α,γ) ,0.01 , 3.01,  
atol=1e-3)[1]

T=0.1 φ(R) = 0.9\*(1-1/(1+(R/2.5)^15)) aa(R,α,γ)=6\*Ω12\_g(0.319/R,0.1,α,γ) bb(R,α,γ)=5\*Ω11\_g(0.319/R,0.1,α,γ) FT(R,α,γ)=aa(R,α,γ)-bb(R,α,γ) VT(R,α,γ)=(-1+aa(R,α,γ)/bb(R,α,γ))\*(5(1+3

$$f = f_M(1 - \phi_1 - \phi_2) \quad (\text{A.128})$$

$$f_M = \frac{N}{2\pi kT/m_r} \exp(-v^2/2kT/m_r) \quad (\text{A.129})$$

## FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO

1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO TD	2. DATA 18 de Janeiro de 2021	3. DOCUMENTO Nº DCTA/ITA/TD-030/2020	4. Nº DE PÁGINAS 103
5. TÍTULO E SUBTÍTULO: Teoria Cinética do Núcleo de Espalhamento Aplicado ao Transporte de Pequenas Partículas em Meios Gasosos			
6. AUTOR(ES): <b>Lucas Gabriel Leite Fernandez Pollito</b>			
7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES): Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA			
8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR: Núcleo de espalhamento; Arrasto; Termoforese			
9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO: Teoria cinética; Espalhamento; Arrasto; Equação de transporte de Boltzmann; Física.			
10. APRESENTAÇÃO: <span style="float: right;"><input checked="" type="checkbox"/> Nacional    <input type="checkbox"/> Internacional</span> ITA, São José dos Campos. Curso de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Física, Area de Física de Plasmas. Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Bomfim Silva. Defesa em 14/12/2020. Publicada em 2020			
11. RESUMO: Investigou-se através do conceito de teoria cinética de núcleo de espalhamento o transporte de pequenas partículas em meio gasoso em regime molecular livre. O núcleo de espalhamento é geralmente usado para fornecer condições de contorno da interação gás-superfície para a equação cinética de Boltzmann em problemas de escoamento de fluidos limitados por superfícies sólidas (MAXWELL, 1879),(SHARIPOV, 2001). Desenvolveu-se uma expressão geral para a força de transporte explicitamente em termos do núcleo de espalhamento e da função de distribuição de velocidades das moléculas do gás. As aproximações que restringem a expressão geral, em primeiro lugar, permitem usar a solução de Chapman-Enskog de primeira ordem para a função de distribuição das moléculas $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ que mostra três tipos de mecanismos de transporte, ou forças, tais que $\mathbf{F} = \mathbf{F}_D + \mathbf{F}_T + \mathbf{F}_S$ . Em que $\mathbf{F}_D$ é a força de arrasto sobre a partícula devido ao seu movimento relativo no gás, $\mathbf{F}_T$ é a força de termoforese devido a um gradiente de temperatura presente no gás e $\mathbf{F}_S$ é devido às forças de cisalhamento na superfície da partícula. Em segundo lugar, é possível usar qualquer um dentre os vários modelos de núcleo de espalhamento publicados na literatura especializada. Os modelos mais tradicionais de núcleos incluem a reflexão especular, a reflexão difusa e a Maxwell, e são limitados e não descrevem totalmente o modo de reflexão real na interação molécula-partícula. Então, diante dessa limitação foi proposto uma generalização do modelo do núcleo de reflexão recentemente desenvolvido por Struchtrup (STRUCHTRUP, 2013) para estudar a força de arrasto, a força de termoforese e a velocidade de termoforese em pequenas partículas. Os resultados obtidos a partir da expressão teórica para a força de arrasto foram comparados com os dados experimentais disponíveis e foi concluído que, para este caso, é necessário incluir explicitamente a velocidade de impacto e a rugosidade da superfície da partícula, efeitos estes que são previstos pelo modelo de ativação térmica da interação molécula-partícula do núcleo de Struchtrup. Observou-se que os parâmetros de impacto e de rugosidade afetam sensivelmente a intensidade da força de termoforese e da velocidade de transporte na termoforese, quando comparadas com o caso particular de Maxwell. Mostrou-se que a denominada velocidade de termoforese é muito sensível a energia potencial de interação entre as partículas e as moléculas do gás.			
12. GRAU DE SIGILO: <input checked="" type="checkbox"/> OSTENSIVO <input type="checkbox"/> RESERVADO <input type="checkbox"/> SECRETO			