



Politecnico di Torino

COLLEGIO DI INGEGNERIA CHIMICA E DEI MATERIALI
Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Chimica e dei Processi Sostenibili

TESI DI LAUREA MAGISTRALE

Meccanismi di rottura di aggregati colloidali per tensioni fluidodinamiche

Candidato:
Francesco Maniscalco

Relatore:
prof. Marco Vanni

Anno Accademico 2016–2017
Sessione di dicembre 2017

Indice

Introduzione	xi
I Nozioni Teoriche	1
1 Moto di Stokes	3
1.1 Equazioni di Navier-Stokes	3
1.2 <i>Creeping flow</i>	4
1.3 Particella sferica in <i>creeping flow</i>	5
1.3.1 Moto rotazionale	6
1.3.2 Moto traslazionale	7
1.3.3 Moto elongazionale	8
1.4 Leggi di Faxén	9
1.5 Moto di taglio	11
2 Interazioni colloidali	13
2.1 Forze di precontatto	13
2.1.1 Interazioni di Van der Waals	13
2.1.2 Elettrostatica delle interfacce	16
2.1.3 Interazioni elettrostatiche	18
2.1.4 Teoria DLVO	22
2.2 Forze di post-contatto normali	22
2.2.1 Teoria di Hertz	23
2.2.2 Teoria JKR	23
2.3 Modellazione globale delle forze normali	25
2.4 Forze di post-contatto non normali	26
2.4.1 Modello di Marshall	26
2.4.2 Modello di Becker e Briesen	28
3 Dinamica Stokesiana	31
3.1 Punto forza, coppia e stresslet	31
3.2 Espansione in multipoli	32
3.3 Matrici di resistenza e mobilità	33
3.3.1 La <i>far-field approximation</i>	34
3.3.2 Forze di lubrificazione	35

II	Metodologia e Risultati	37
4	Metodologia	39
4.1	Algoritmo di Calcolo	39
4.1.1	Dati di input	39
4.1.2	Descrizione dell'algoritmo	40
4.2	Proprietà del sistema simulato	41
4.2.1	Parametri caratteristici	41
4.2.2	Campi di moto imposti	43
4.2.3	Assunzioni semplificative	44
4.2.4	Impostazioni computazionali	45
4.3	Tipologie di aggregati analizzati	45
5	Campo di moto elongazionale	49
5.1	Numero di coordinazione ed <i>aspect ratio</i>	49
5.2	Considerazioni preliminari	50
5.2.1	Casi elementari	51
5.3	Aggregati reticolari	53
5.4	Aggregati isostatici	63
5.5	Aggregati RCP	67
6	Campo di moto di taglio	73
6.1	Considerazioni preliminari	73
6.2	Aggregati reticolari	77
6.3	Aggregati RCP	86
6.4	Confronto fra campo elongazionale e di taglio	88
	Conclusioni	91

Elenco delle figure

1.1	Particella in campo di moto rotazionale.	6
1.2	Particella in campo di moto traslazionale.	7
1.3	Particella in campo di moto elongazionale.	9
1.4	Particella in campo di moto di taglio.	11
2.1	Determinazione della costante di Hamaker.	14
2.2	Determinazione della costante di Hamaker in sistemi colloidali.	16
2.3	Doppio strato elettrico: modello di Stern.	19
2.4	Repulsione elettrostatica fra due piani carichi.	19
2.5	Approssimazione di Derjaguin.	21
2.6	Particelle sferiche in contatto: teoria di Hertz.	23
2.7	Particelle sferiche in contatto: teoria JKR.	24
2.8	Modellazione globale delle forze normali.	25
2.9	Moti relativi non normali per due particelle in contatto.	26
2.10	Modello di Becker e Briesen.	28
4.1	Campo di moto elongazionale imposto.	43
4.2	Campo di moto di taglio imposto.	44
4.3	Aggregati isostatici.	46
4.4	Esempi di aggregati RCP.	47
4.5	Aggregato reticolare cubico a corpo centrato. BCC	47
4.6	Aggregati reticolari FCC e HCP.	48
5.1	Andamento temporale di $\dot{\eta}$ durante la fase di rottura in campo di moto elongazionale.	51
5.2	Andamento temporale di F_n nel dimero in campo di moto elongazionale.	52
5.3	Pentamero prima (t_1) e dopo (t_2) la rottura in campo elongazionale.	52
5.4	Andamento temporale di F_n nel pentamero in campo di moto elongazionale.	53
5.5	<i>Snapshots</i> del processo di rottura in campo elongazionale dell'aggregato HCP in successivi istanti di tempo.	54
5.6	Andamento temporale dell' <i>aspect ratio</i> nell'aggregato HCP in campo di moto elongazionale.	55
5.7	Andamento temporale del numero di coordinazione medio nell'aggregato HCP in campo di moto elongazionale.	55
5.8	<i>Snapshots</i> del processo di rottura in campo elongazionale dell'aggregato FCC in successivi istanti di tempo, modello senza forze di lubrificazione.	56
5.9	<i>Snapshots</i> del processo di rottura in campo elongazionale dell'aggregato FCC in successivi istanti di tempo, modello con forze di lubrificazione.	57

5.10	Andamento temporale dell' <i>aspect ratio</i> nell'aggregato FCC in campo di moto elongazionale.	57
5.11	Andamento temporale del numero di coordinazione medio nell'aggregato FCC in campo di moto elongazionale.	58
5.12	Aggregati BCC con cricca (in nero) orizzontale (a) e verticale (b).	59
5.13	<i>Snapshots</i> del processo di rottura in campo elongazionale dell'aggregato BCC in successivi istanti di tempo, modelli senza forze di lubrificazione. . .	60
5.14	<i>Snapshots</i> del processo di rottura in campo elongazionale dell'aggregato BCC in successivi istanti di tempo, modello con forze di lubrificazione. . . .	60
5.15	<i>Snapshots</i> del processo di rottura in campo elongazionale dell'aggregato BCCor in successivi istanti di tempo, modello senza forze di lubrificazione. .	61
5.16	Andamenti temporali di AR (a) e $\langle n_c \rangle$ (b) nell'aggregato BCC in campo di moto elongazionale.	61
5.17	Andamenti temporali di AR (a) e $\langle n_c \rangle$ (b) nell'aggregato BCCor in campo di moto elongazionale.	62
5.18	Andamenti temporali di AR (a) e $\langle n_c \rangle$ (b) nell'aggregato BCCve in campo di moto elongazionale.	62
5.19	<i>Snapshots</i> del processo di rottura in campo elongazionale dell'aggregato isostatico 14 in successivi istanti di tempo.	65
5.20	Andamento temporale dell' <i>aspect ratio</i> per i venti aggregati isostatici in campo di moto elongazionale.	66
5.21	Andamento temporale delle forze (F_n e F_S) e coppie (T_R e T_T), normalizzate rispetto ai propri valori massimi, relativi al legame che causa il cedimento complessivo dell'aggregato 14.	67
5.22	Andamento temporale dell' <i>aspect ratio</i> nell'aggregato rcp04 in campo di moto elongazionale.	68
5.23	Andamento temporale del numero di coordinazione medio nell'aggregato rcp04 in campo di moto elongazionale.	69
5.24	<i>Snapshots</i> del processo di rottura in campo elongazionale dell'aggregato rcp06 in successivi istanti di tempo, modello senza effetti di lubrificazione. .	69
5.25	<i>Snapshots</i> del processo di rottura in campo elongazionale dell'aggregato rcp06 in successivi istanti di tempo, modello con effetti di lubrificazione. .	70
5.26	Andamento temporale dell' <i>aspect ratio</i> per i dieci aggregati RCP in campo di moto elongazionale.	71
5.27	Andamento temporale del numero di coordinazione medio per i dieci aggregati RCP in campo di moto elongazionale.	72
6.1	Rotazione di un dimero in <i>shear flow</i> : sistema di riferimento.	73
6.2	Andamento adimensionalizzato di ω_z e F_n in un dimero in funzione di θ . .	74
6.3	Andamento temporale di F_n in un dimero a diversi valori di <i>shear rate</i> . . .	75
6.4	Andamento temporale di $\dot{\gamma}$ durante la fase di rottura in campo di moto di taglio.	76
6.5	Andamento temporale di F_n in un dimero e in un pentamero fino a rottura, campo di moto di taglio.	76
6.6	<i>Snapshots</i> del processo di rottura del pentamero in campo di taglio in successivi istanti di tempo.	77
6.7	<i>Snapshots</i> del processo di rottura dell'aggregato HCP in campo di taglio in successivi istanti di tempo, modello di Marshall semplice (MA).	78

6.8	<i>Snapshots</i> del processo di rottura dell'aggregato HCP in campo di taglio in successivi istanti di tempo, modello di Marshall con forze di lubrificazione (ML).	78
6.9	<i>Snapshots</i> del processo di rottura dell'aggregato HCP in campo di taglio in successivi istanti di tempo, modello di Becker e Briesen (BB).	78
6.10	Andamento temporale dell' <i>aspect ratio</i> nell'aggregato HCP in campo di moto di taglio.	79
6.11	Andamento temporale del numero di coordinazione medio nell'aggregato HCP in campo di moto di taglio.	80
6.12	<i>Snapshots</i> del processo di rottura dell'aggregato FCC in campo di taglio in successivi istanti di tempo, modello di Marshall semplice (MA).	80
6.13	<i>Snapshots</i> del processo di rottura dell'aggregato FCC in campo di taglio in successivi istanti di tempo, modello di Marshall con forze di lubrificazione (ML).	80
6.14	<i>Snapshots</i> del processo di rottura dell'aggregato FCC in campo di taglio in successivi istanti di tempo, modello di Becker e Briesen (BB).	81
6.15	Andamento temporale dell' <i>aspect ratio</i> nell'aggregato FCC in campo di moto di taglio.	81
6.16	Andamento temporale del numero di coordinazione medio nell'aggregato FCC in campo di moto di taglio.	82
6.17	<i>Snapshots</i> del processo di rottura dell'aggregato BCC in campo di taglio in successivi istanti di tempo, modello di Marshall semplice (MA).	83
6.18	<i>Snapshots</i> del processo di rottura dell'aggregato BCC in campo di taglio in successivi istanti di tempo, modello di Marshall con forze di lubrificazione (ML).	83
6.19	<i>Snapshots</i> del processo di rottura dell'aggregato BCCor in campo di taglio in successivi istanti di tempo, modello di Becker e Briesen (BB)	84
6.20	Andamenti temporali di AR (a) e $\langle n_c \rangle$ (b) nell'aggregato BCC in campo di moto di taglio.	84
6.21	Andamenti temporali di AR (a) e $\langle n_c \rangle$ (b) nell'aggregato BCCor in campo di moto di taglio.	85
6.22	Andamenti temporali di AR (a) e $\langle n_c \rangle$ (b) nell'aggregato BCCve in campo di moto di taglio.	85
6.23	<i>Snapshots</i> del processo di rottura dell'aggregato rcp04 in campo di taglio in successivi istanti di tempo, modello di Marshall semplice (MA).	86
6.24	<i>Snapshots</i> del processo di rottura dell'aggregato rcp04 in campo di taglio in successivi istanti di tempo, modello di Marshall con forze di lubrificazione (ML).	86
6.25	<i>Snapshots</i> del processo di rottura dell'aggregato rcp04 in campo di taglio in successivi istanti di tempo, modello di Becker e Briesen (BB).	87
6.26	Andamenti temporali di AR (a) nell'aggregato rcp04 in campo di moto di taglio.	87
6.27	Andamenti temporali di $\langle n_c \rangle$ (a) nell'aggregato rcp04 in campo di moto di taglio.	88

Elenco delle tabelle

4.1	Proprietà chimico-fisiche del sistema.	41
4.2	Proprietà meccaniche e geometriche del sistema.	41
4.3	Parametri della teoria JKR.	42
4.4	Parametri del modello di Marshall.	42
4.5	Parametri del modello di Becker e Briesen.	42
4.6	Parametri computazionali delle simulazioni con campo di moto elongazionale.	45
5.1	Valori di $\dot{\eta}_{cr}$ e $\dot{\eta}_{brk}$ per il pentamero in campo di moto elongazionale.	52
5.2	Valori di $\dot{\eta}_{cr}$ e $\dot{\eta}_{brk}$ per l'aggregato HCP in campo di moto elongazionale.	54
5.3	Valori di $\dot{\eta}_{cr}$ e $\dot{\eta}_{brk}$ per l'aggregato FCC in campo di moto elongazionale.	56
5.4	Valori di $\dot{\eta}_{brk}$ (s^{-1}) per gli aggregati reticolari cubici a corpo centrato in campo di moto elongazionale.	59
5.5	Valori di $\dot{\eta}_{brk}$ (s^{-1}) per i venti aggregati isostatici secondo il modello di Marshall (MA) e il modello di Marshall con lubrificazione (ML) con relativo scarto ($\epsilon(\dot{\eta}_{brk})$) e dimensione dei frammenti (solo MA) in campo di moto elongazionale	63
5.6	Valor medio ($\bar{\dot{\eta}}$) e scarto quadratico medio ($\sigma_{\dot{\eta}}$) relativi ai valori in tabella 5.5.	63
5.7	Valori di $\dot{\eta}_{cr}$ e $\dot{\eta}_{brk}$ per l'aggregato rcp04 in campo di moto elongazionale.	68
5.8	Valori di $\dot{\eta}_{brk}$ (s^{-1}) per i dieci aggregati RCP secondo il modello di Marshall (MA) e il modello di Marshall con lubrificazione (ML) con relativo scarto e ($\epsilon(\dot{\eta}_{brk})$) e dimensione dei frammenti (solo MA) in campo di moto elongazionale.	69
6.1	Valori di $\dot{\gamma}_{cr}$ e $\dot{\gamma}_{brk}$ per l'aggregato HCP in campo di moto di taglio.	77
6.2	Valori di $\dot{\gamma}_{cr}$ e $\dot{\gamma}_{brk}$ per l'aggregato FCC in campo di moto di taglio.	79
6.3	Valori di $\dot{\gamma}_{brk}$ (s^{-1}) per gli aggregati reticolari cubici a corpo centrato in campo di moto di taglio.	82
6.4	Valori di $\dot{\gamma}_{cr}$ e $\dot{\gamma}_{brk}$ per l'aggregato rcp04 in campo di moto di taglio.	86
6.5	Confronto dello <i>shear rate</i> di rottura fra il campo di moto elongazionale ed il campo di moto di taglio (modello di Marshall).	89

Elenco dei simboli

A	Costante di Hamaker	J
AR	<i>Aspect ratio</i>	-
a	Raggio della particella	m
b_0	Raggio della zona di contatto secondo la teoria di Hertz	m
b_1	Raggio della zona di contatto secondo la teoria JKR	m
D	Distanza molecola-interfaccia	m
D_0	Minima distanza molecola-interfaccia	m
d_f	Dimensione frattale	-
$\mathbf{E}^\infty$	Tensore della velocità di deformazione	s ⁻¹
$\mathbf{e}^\infty$	Vettore della velocità di deformazione	s ⁻¹
E	Modulo elastico	Pa
e	Carica dell'elettrone	C
$\mathbf{F}^h$	Forza fluidodinamica	N
$\mathbf{F}^e$	Forza esterna	N
$\mathbf{F}^b$	Forza browniana	N
F_a	Forza elettrostatica scambiata fra due piani carichi	N
F_{adh}	Forza di adesione	N
F_{JKR}	Forza scambiata fra due particelle secondo la teoria JKR	N
F_R	Forza elettrostatica scambiata fra due particelle cariche	N
F_S	Forza di <i>sliding</i>	N
F_{VdW}	Forza di Van der Waals	N
$\mathbf{g}$	Accelerazione gravitazionale	m s ⁻²
G	Modulo elastico a taglio	Pa
h	Distanza particella-particella	m
h_{po}	Distanza di <i>pull off</i>	m
$\mathcal{I}$	Matrice identitaria	-
I	Potenziale di ionizzazione della molecola	J
$\mathcal{J}$	Tensore di Oseen	m ⁻¹
k	Costante di Boltzmann	J K ⁻¹
k_f	Fattore frattale pre-esponenziale	-
k_R	Costante di <i>rolling</i>	N m
k_S	Costante di <i>sliding</i>	N m ⁻¹
k_T	Costante di <i>twisting</i>	N m
m	Massa di una particella	kg
$\mathbf{n}_{ij}$	Versore particella-particella	-
$\mathbf{n}_S$	Versore indicante la direzione di scorrimento	-
N	Numero totale di particelle	-
n	Numero di ioni per unità di volume	m ⁻³
$\langle n_c \rangle$	Numero di coordinazione medio	-
P	Pressione modificata del fluido	Pa

p	Pressione del fluido	Pa
R_g	Raggio di girazione	m
r, θ, ϕ	Coordinate cilindriche	m, rad, rad
$\mathbf{S}^h$	Stresslet fluidodinamico	N m
S_0	Minima distanza particella-particella	m
$\mathbf{T}^h$	Coppia fluidodinamica	N m
T	Temperatura	K
T_R	Coppia di <i>rolling</i>	N m
T_T	Coppia di <i>twisting</i>	N m
t	Tempo	s
$\mathbf{U}^P$	Velocità lineare della particella	m s ⁻¹
$\mathbf{u}$	Velocità lineare del fluido	m s ⁻¹
$\mathbf{u}_R$	Velocità di <i>rolling</i>	m s ⁻¹
$\mathbf{u}_S$	Velocità di scorrimento	m s ⁻¹
U	Energia legata alla formazione di un'interfaccia	J
U_T	Energia totale di contatto fra due particelle	J
$\mathbf{x}$	Vettore posizione	m
x, y, z	Coordinate rettangolari	m, m, m
z	Carica dello ione	-
z_0	Minima distanza di approccio	m
α	Polarizzabilità molecolare	C m ⁻² V ⁻¹
$\dot{\mathbf{I}}$	Tensore gradiente di velocità	s ⁻¹
$\dot{\gamma}$	<i>Shear rate</i>	s ⁻¹
γ_s	Energia superficiale	J m ⁻²
δ	Estensione dello stato di ioni adsorbiti	m
ε	Permeabilità elettrica del mezzo	-
ε_0	Permeabilità elettrica del vuoto	F m ⁻¹
$\dot{\eta}$	Componente gradiente di velocità in campo elongazionale	s ⁻¹
κ	Parametro di Debye	m ⁻¹
λ_L	Lunghezza di London	m
μ	Viscosità del fluido	Pa s
ν	Coefficiente di Poisson	-
ν_m	Frequenza	Hz
ξ	Allungamento della molla di <i>sliding</i>	m
ρ	Densità del fluido	kg m ⁻³
ρ_e	Densità elettrica	C m ⁻³
ρ_m	Densità molecolare	m ⁻³
$\boldsymbol{\sigma}$	Tensore degli sforzi	Pa
σ_0	Densità superficiale di carica	C m ⁻²
Φ	Energia potenziale d'interazione	J
Φ_R	Spostamento angolare di <i>rolling</i>	rad
Φ_R	Spostamento angolare di <i>twisting</i>	rad
ψ	Potenziale elettrico	V
$\tilde{\psi}$	Funzione di flusso	m ³ s ⁻¹
$\boldsymbol{\Omega}^\infty$	Tensore della velocità di rotazione	s ⁻¹
$\boldsymbol{\omega}$	Velocità angolare del fluido	s ⁻¹
$\boldsymbol{\omega}^P$	Velocità angolare della particella	s ⁻¹
$\tilde{\boldsymbol{\omega}}$	Vorticità	s ⁻¹

Introduzione

La chimica dei colloidi nacque circa alla metà del XIX secolo, quando il termine *colloidi* (dal greco *kòlla*, colla) venne coniato per distinguere delle sostanze liquide molto viscoso da quelle che, dissolvendosi perfettamente in soluzione, producevano un composto limpido dalle caratteristiche simili al solvente puro, i cosiddetti *cristalloidi*. Una classificazione più rigorosa si ebbe quando Micheal Faraday, e successivamente John Tyndall, studiarono la reazione di un composto all'attraversamento di un fascio di luce, notando che i composti colloidali non ne permettevano il passaggio: il fascio veniva difatti diffuso all'interno del composto e questo fenomeno, noto come *effetto Tyndall*, sarebbe stata la proprietà caratterizzante dei colloidi.

Nel corso degli anni i sistemi colloidali divennero sempre più oggetto di studi a causa delle loro caratteristiche peculiari che li distinguevano da tutte le altre sostanze e, con il progredire della fisica e della chimica, si giunse a una definizione scientificamente univoca: un colloide è una miscela in cui una sostanza, detta la fase *dispersa*, è appunto microscopicamente dispersa sotto forma di particelle di dimensione compresa tra 1 nm e 1 μm in un'altra sostanza, detta la fase *continua*.

I colloidi si possono a loro volta distinguere a seconda dello stato fisico delle due fasi, (solido, liquido o gassoso): ad esempio se entrambi le fasi sono liquide si parla di *emulsione*, se il gas è disperso nel liquido o nel solido si ha una *schiuma*. se invece si hanno delle particelle solide disperse in un mezzo liquido si ha una *sospensione*. Nell'esperienza quotidiana i colloidi più comuni sono sicuramente emulsioni e sospensioni: basti pensare alla maionese, un'emulsione di olio in acqua, o al fango, una sospensione di terra in acqua. Similmente, anche nell'industria di processo i colloidi più diffusi sono emulsioni e sospensioni, fortemente presenti in ogni suo settore: dall'industria alimentare all'industria petrolchimica, dai processi di separazione, alla polimerizzazione in emulsione. Lo sviluppo tecnologico ha quindi notevolmente incentivato l'analisi dei colloidi, in particolar modo delle sospensioni colloidali, i cui studi hanno visto una significativa crescita negli ultimi anni anche in ragione dei sempre più raffinati strumenti disponibili, che spaziano dalla simulazione numerica ai microscopi a forza atomica.

Nonostante l'immensa diffusione dei sistemi colloidali nella vita quotidiana e nella processistica industriale però, i fenomeni che conducono alla loro disgregazione sono al giorno d'oggi poco investigati. I primi studi sperimentali in *shear flow*, condotti alla fine degli anni 70, confermarono che la rottura di un aggregato colloidale avviene per *splitting* dell'aggregato "padre" in due o più aggregati secondari, mentre già a metà degli anni 80 si trovò che le dimensioni degli aggregati generati dalla rottura dipendono dal campo di moto del fluido mediante una legge di potenza [1].

Parallelamente si è proceduto con gli studi computazionali: nel 1979 Adler e Milles modellarono il calcolo della dimensione massima di un aggregato in seguito a rottura in *shear flow*, contemporaneamente inoltre si è approfonditamente analizzato il comportamento di due particelle in moto relativo immerse in un fluido. Tuttavia uno fra i primi

modelli validi proposti per un sistema formato da più particelle fu un metodo agli elementi discreti (DEM) di Cundall nel 1971, in cui il moto delle particelle viene simulato calcolando ad ogni intervallo di tempo la forza ed il momento idrodinamici totali agenti su ogni particella; nel caso in cui in un dato istante si abbia una sovrapposizione fra due particelle, veniva introdotta una forza repulsiva proporzionale alla sovrapposizione stessa. Nel 1989 Doi e Chen proposero un modello nel quale la forza idrodinamica esercitata dal fluido sulle particelle (o forza di Stokes) veniva calcolata integralmente per ogni particella, a prescindere che fosse più o meno esposta al fluido: questa ipotesi è nota come *free-draining approximation*.

Nel 1998 Higashitani e Iimura [2] modificarono il modello di Cundall, intervenendo in particolare sulla *free-draining approximation*: essi difatti suggerirono di calcolare la *drag force* soltanto sulla porzione di superficie delle particelle esposta direttamente all'azione del fluido; le interazioni interparticellari invece, grazie a cui veniva modellata la trasmissione degli stress nella parte interna degli aggregati, venivano implementate mediante il modello di Kelvin-Voigt. Ogni coppia di particelle difatti viene fittiziamente collegata da una molla elastica e un dissipatore viscoso in parallelo, i cui parametri vennero calcolati da Cundall e Strack (1979). Gli stessi autori, qualche anno dopo, applicarono lo stesso modello a un sistema tridimensionale [3] e ricavarono una relazione che lega il numero medio di particelle in un aggregato dopo la rottura e le forze idrodinamiche in gioco.

Recentemente si sono sviluppati numerosi approcci computazionali allo studio di sospensioni colloidali [4], tra i più semplici vi è la *Dinamica Browniana*: questa si focalizza principalmente sulla modellazione ed implementazione della forza browniana, responsabile del relativo moto. La forza browniana deve essere modellata in modo tale da rispettare sempre due fondamentali caratteristiche: la randomicità nella sua direzione ed intensità e l'equidistribuzione della corrispettiva energia cinetica nelle 3 direzioni dello spazio. Il limite della Dinamica Browniana (che è anche il motivo della sua relativa semplicità di implementazione) risiede però nell'approssimazione della *drag force* con l'espressione canonica della forza di Stokes, rendendola inadatta, ad esempio, alla descrizione di sospensioni concentrate, in cui la fluidodinamica è profondamente influenzata dalla compresenza delle particelle disperse; tuttavia la Dinamica Browniana si è rivelata sufficientemente precisa nella descrizione di gel e vetri colloidali, oltre che nella biofisica (dinamica di DNA e proteine).

Un metodo più rigoroso è stato invece proposto da Bossis e Brady nel 1984, con la formulazione della *Dinamica Stokesiana*, dove il moto di natura idrodinamica di ogni particella viene calcolato in maniera rigorosa mediante un'analisi dettagliata del campo di moto reale del fluido che verrà descritta brevemente nei successivi capitoli. La Dinamica Stokesiana si è rivelato un potente, seppur oneroso, strumento computazionale, in grado di descrivere accuratamente sistemi colloidali concentrati.

Tra gli altri approcci che hanno suscitato interesse nel campo scientifico, sia per la loro formulazione che per gli ottimi risultati raggiunti, vi sono le tecniche di simulazione in mesoscala (come la *Dinamica Collisionale Multi-Particella* o la *Dinamica Reticolare di Boltzmann*), le quali trattano il solvente come una serie di grosse particelle fittizie: il calcolo quindi non è più sviluppato mediante la risoluzione dell'equazione di Navier-Stokes, ma modellizzando le interazioni fra le particelle effettivamente disperse e le "particelle" di solvente.

Il presente lavoro si prefigge l'obiettivo di meglio comprendere i fenomeni ed i meccanismi che portano alla rottura di aggregati colloidali e di investigare il ruolo rivestito nella disgregazione dai moti tangenziali intercorrenti fra le particelle in contatto meccanico. Tali moti tangenziali, in particolare, verranno implementati secondo due modellizzazioni

diverse: la prima teoria è quella di Marshall [16], che prevede l'indipendenza relativa fra i moti di *sliding*, *rolling* e *twisting*; la seconda invece si deve a Becker e Briesen [19] e assume che tali moti siano collegati e influenti gli uni sugli altri. Si cercherà infine di meglio comprendere il ruolo delle forze di lubrificazione e la loro importanza nei processi di rottura. In quest'ottica, per simulare il comportamento degli aggregati colloidali si usa un algoritmo DEM implementante la formulazione FT della Dinamica Stokesiana.

La trattazione si compone essenzialmente di due parti, ciascuna delle quali composta da tre capitoli. Nella prima parte, finalizzata ad esporre brevemente le nozioni teoriche essenziali, il primo capitolo fornisce un riepilogo della fluidodinamica fondamentale per studiare l'evoluzione di sistemi colloidali, con particolare riguardo alla microidrodinamica. Il secondo capitolo invece verte sulle interazioni colloidali, focalizzandosi nella fattispecie sulle interazioni di Van der Waals ed elettrostatiche, che, congiuntamente, costituiscono la base della teoria DLVO; vengono poi trattate le diverse teorie modellizzanti le interazioni meccaniche di due particelle in contatto, sia normali (Hertz, JKR) che tangenziali (Marshall, Becker e Briesen). Il terzo capitolo invece presenta in breve le basi della Dinamica Stokesiana, il principale strumento computazionale utilizzato in questo lavoro.

Il primo capitolo della seconda parte poi è dedicato alla metodologia usata nelle prove e comprende una descrizione dell'algoritmo di calcolo utilizzato e tutti i parametri chimico-fisici e le caratteristiche dei sistemi studiati. Gli ultimi due capitoli infine comprendono una diffusa descrizione dei risultati ottenuti e sono rispettivamente centrati sulle due principali tipologie di campo di moto utilizzati in questo studio, ossia il campo di moto elongazionale piano ed il campo di moto di taglio.

Parte I

Nozioni Teoriche

Capitolo 1

Moto di Stokes

1.1 Equazioni di Navier-Stokes

Le equazioni che descrivono macroscopicamente il comportamento reologico di un fluido si ottengono a partire dal bilancio di materia e quantità di moto su un volume di controllo del fluido stesso:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \rho \mathbf{u} = 0 \quad (1.1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho \mathbf{u} + \nabla \cdot \rho \mathbf{u} \mathbf{u} = -\nabla p + \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma} + \rho \mathbf{g} \quad (1.2)$$

Si noti che le (1.1) e (1.2) sono valide per qualsiasi tipo di fluido, non essendo stata assunta alcuna ipotesi nella loro derivazione.

Nel caso di sospensioni colloidali tuttavia il fluido è quasi sempre un liquido, per cui può essere ritenuta valida l'ipotesi di *incomprimibilità*, ossia di densità costante. In questo caso la (1.1), nota come *equazione di continuità*, si riduce a:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0. \quad (1.3)$$

Spesso inoltre i fluidi utilizzati nei processi industriali sono *newtoniani*: per questi fluidi la viscosità può essere assunta costante e il tensore $\boldsymbol{\sigma}$ può essere espresso come:

$$\boldsymbol{\sigma} = \mu (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T). \quad (1.4)$$

Sotto le ipotesi di fluido newtoniano e di incomprimibilità, la (1.2) può essere notevolmente semplificata e riscritta nella forma che è nota come equazione di *Navier-Stokes*:

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{u} + \rho \mathbf{g}, \quad (1.5)$$

scelte poi una dimensione caratteristica l_0 , una velocità caratteristica u_o e una pressione modificata caratteristica $P_0 = p_0 + \rho g h_0$ del flusso (nel caso di sospensioni colloidali, le scelte più frequenti sono il raggio o il diametro delle particelle e la loro velocità terminale) è possibile generalizzare ulteriormente questo risultato, adimensionalizzando la (1.5) in modo tale da renderla valida per ogni geometria del sistema analizzato:

$$Re \left(\frac{\partial \check{\mathbf{u}}}{\partial \check{t}} + \check{\mathbf{u}} \cdot \check{\nabla} \check{\mathbf{u}} \right) = -\check{\nabla} \check{P} + \check{\nabla}^2 \check{\mathbf{u}}, \quad (1.6)$$

a primo membro della (1.6) compare un fattore adimensionato Re noto come *numero di Reynolds*, che può essere riscritto come:

$$Re = \frac{\rho l_0 u_0}{\mu} = \frac{l_0 u_0}{\nu} = \frac{F_i}{F_v}. \quad (1.7)$$

Il numero di Reynolds può essere quindi inteso come un rapporto fra le forze *inerziali* e le forze *viscose*: Se, ad esempio, $Re \rightarrow \infty$ le forze viscose posso essere trascurate e si avrà un fluido *inviscido*. Se, viceversa, $Re \ll 1$ le forze viscose sono preponderanti e il primo membro della (1.6), corrispondente ai termini convettivi, può essere trascurato:

$$0 = -\nabla P + \mu \nabla^2 \mathbf{u}, \quad (1.8)$$

oppure, esplicitando la pressione modificata:

$$0 = -\nabla p + \rho \mathbf{g} + \mu \nabla^2 \mathbf{u}. \quad (1.9)$$

1.2 *Creeping flow*

La (1.9) è nota come *equazione di Stokes* e il corrispondente regime fluidodinamico è detto di Stokes o *creeping flow*. Nelle maggior parte delle sospensioni colloidali le particelle hanno dimensione compresa fra 10^{-2} e $10 \mu\text{m}$: ad esempio per una particella di sabbia avente raggio pari $1 \mu\text{m}$ e che sedimenta in acqua a una velocità di $1 \mu\text{m s}^{-1}$, il numero di Reynolds è dell'ordine del milionesimo [5]. È quindi lecito assumere valida la condizione di *creeping flow* per gli aggregati colloidali, la quale gode di tre interessanti proprietà:

Linearità. È immediato notare che le equazioni (1.8) e (1.9) sono lineari rispetto a $\mathbf{u}$, ciò implica che una variazione nel termine di pressione o di forza si ripercuoterà linearmente nella variazione della velocità: ad esempio, nel caso di un flusso attraverso un condotto, un raddoppiamento del gradiente di pressione implica un raddoppio della velocità del fluido.

Questa proprietà comporta interessanti proprietà dal punto di vista matematico: sommando soluzioni diverse dell'equazione di Stokes, si otterrà ancora una soluzione dell'equazione di Stokes: in altre parole, vale il principio di *sovrapposizione degli effetti*.

Reversibilità. La linearità dell'equazione di Stokes implica anche un'altra proprietà notevole, la reversibilità: invertendo difatti le forze spingenti (forze esterne e gradiente di pressione) ogni elemento di fluido ripercorre esattamente la stessa traiettoria all'indietro. Grazie a questa proprietà, ad esempio, è possibile dimostrare che in un flusso di *Poiseuille*, a bassi valori di Re , una particella non attraversa le linee di flusso, rimanendo sempre alla stessa distanza dalle pareti.

Istantaneità. Nelle (1.8) e (1.9) non compare il termine temporale, che è presente soltanto attraverso le condizioni al contorno. Questo implica che, nel regime di Stokes, si ha una propagazione istantanea dell'informazione. Applicando l'operatore divergenza alla (1.9), si ottiene: ¹

$$\nabla^2 p = 0, \quad \nabla^2 \tilde{\omega} = 0 \quad (1.10)$$

¹ $\tilde{\omega} = \nabla \times \mathbf{u}$ è la *vorticità* del flusso.

In regime di Stokes ideale quindi, sia la pressione che la vorticità sono delle *armoniche*, hanno cioè velocità di propagazione infinita². In realtà questa è solo un'approssimazione, valida soltanto se si studiano moti su scale abbastanza grandi.

1.3 Particella sferica in *creeping flow*

La presenza di una particella all'interno di un flusso in regime di Stokes causa un disturbo al moto del fluido, il quale è costretto ad alterare il proprio percorso a causa della presenza della particella stessa. La modalità e l'entità del disturbo dipendono dalla geometria del sistema e dal moto relativo sfera-fluido, formalizzate da opportune condizioni al contorno.

La risoluzione dell'equazione di Stokes permette di esprimere il campo di velocità e di pressione del fluido in presenza della particella e di valutare quindi le varie sollecitazioni idrodinamiche a cui questa è sottoposta.

Forza. Ogni porzione di fluido a contatto con la superficie esterna della particella è caratterizzato da uno stato di tensione determinato dal campo di moto del fluido, che viene trasmesso alla particella a causa del contatto.

La *forza fluidodinamica* agente sulla particella è quindi data da

$$\mathbf{F}^h = \int_{S_P} \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n} dS. \quad (1.11)$$

Coppia. La *coppia fluidodinamica*, alla pari della coppia meccanica, produce momento angolare e causa la rotazione della particella. Preso come polo il centro della particella, la coppia è espressa da

$$\mathbf{T}^h = \int_{S_P} \mathbf{x} \times \boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n} dS. \quad (1.12)$$

Stresslet. In un'espansione basata sui momenti delle tensioni agenti sulla particella però la forza $\mathbf{F}^h$ rappresenta il momento di ordine zero, mentre la coppia $\mathbf{T}^h$ è solo la prima componente, asimmetrica, del momento totale risultante dalla distribuzione delle forze. Esiste una seconda parte, simmetrica, detta *stresslet*, che non compare direttamente nelle equazioni del moto, ma è fondamentale perché esprime la resistenza delle particelle rigide a un moto di deformazione. Lo stresslet è un tensore del secondo ordine e, per una particella sferica, è dato da:

$$S_{ij}^h = \int_{S_P} [\sigma_{ik}x_j + \sigma_{jk}x_i]n_k dS \quad (1.13)$$

L'espansione può essere estesa a momenti di ordine 2,3 ..., introducendo termini di ordine tensoriale sempre più elevato. Tipicamente però, l'espansione in termini di forza, coppia e stresslet fornisce un'approssimazione sufficiente per la gran parte dei casi di interesse.

L'aggregato colloidale quindi, come è stato notato più volte, disturba il moto del fluido, il cui campo di velocità si discosta da quello del moto indisturbato, formalizzato

²Una funzione $\mathbf{f}$ si dice *armonica* se $\nabla^2 \mathbf{f} = 0$.

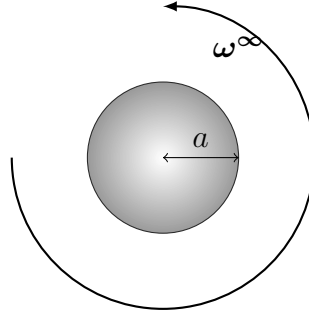


Figura 1.1: Particella in campo di moto rotazionale.

dal gradiente di velocità. Il gradiente di velocità è un tensore del secondo ordine che può essere scomposto in una componente *simmetrica* e in una *antisimmetrica*:³

$$\nabla \mathbf{u}^\infty = \frac{1}{2} \left(\nabla \mathbf{u}^\infty + (\nabla \mathbf{u}^\infty)^T \right) + \frac{1}{2} \left(\nabla \mathbf{u}^\infty - (\nabla \mathbf{u}^\infty)^T \right) \Rightarrow \nabla \mathbf{u}^\infty = \mathbf{E}^\infty + \mathbf{\Omega}^\infty. \quad (1.14)$$

La componente simmetrica $\mathbf{E}^\infty$ rappresenta il contributo di *elongazione*, mentre la componente antisimmetrica $\mathbf{\Omega}^\infty$ rappresenta il contributo di *rotazione*. Qualsiasi campo di moto quindi può essere interpretato, grazie al principio di sovrapposizione degli effetti, come la somma dei due campi di moto elementari di elongazione e rotazione pura.

Nei prossimi paragrafi, si analizzeranno il comportamento di una particella sferica immersa in un fluido in diversi campi di moto semplici.

1.3.1 Moto rotazionale

Si consideri una particella sferica di raggio a che ruoti ad una velocità angolare identificata dallo pseudovettore $\boldsymbol{\omega}_P$ in un fluido in quiete, oppure, equivalentemente, una particella fissa in un fluido che ruoti alla velocità $\boldsymbol{\omega}^\infty = -\boldsymbol{\omega}_P$ (Fig. 1.1).

Per semplicità di trattazione, conviene trattare pressione e velocità come *variabili di disturbo*: ad esempio sia $\mathbf{u}^\infty(\mathbf{x})$ la velocità indisturbata del fluido e $\mathbf{u}(\mathbf{x})$ la velocità reale del fluido, la variabile di disturbo corrispondente sarà $\mathbf{u}'(\mathbf{x}) = \mathbf{u}(\mathbf{x}) - \mathbf{u}^\infty(\mathbf{x})$. I campi di pressione e di velocità si otterranno risolvendo (1.9) e (1.3) con le opportune condizioni al contorno:

$$\mathbf{u}' = -\mathbf{u}^\infty \times \boldsymbol{\omega}^\infty, \quad |\mathbf{x}| = a \quad (1.15a)$$

$$\mathbf{u}', p' \rightarrow 0, \quad |\mathbf{x}| \rightarrow \infty \quad (1.15b)$$

È possibile dimostrare, sfruttando l'armonicità della pressione, che il disturbo indotto da questa è nullo e non risulta quindi affetto dalla presenza della particella:

$$p'(\mathbf{x}) = 0 \Rightarrow p(\mathbf{x}) = p^\infty(\mathbf{x}) \quad \forall \mathbf{x} \quad (1.16)$$

Poiché il termine di pressione è nullo, dalla (1.9) segue che anche la velocità è una funzione armonica: sfruttando nuovamente queste proprietà⁴ si dimostra che il campo di velocità è dato da:

$$\mathbf{u}'(\mathbf{x}) = -\boldsymbol{\omega}^\infty \times \mathbf{x} \left(\frac{a}{r} \right)^3. \quad (1.17)$$

³L'apice ∞ indica una proprietà (in questo caso la velocità) del fluido indisturbato.

⁴La soluzione all'equazione di Laplace in forma sferica è data da una serie di funzioni dette *armoniche sferiche solide*. Tra tutti i termini, si considera soltanto quello che consente di esprimere una dipendenza lineare di velocità e pressione da $\boldsymbol{\omega}^\infty$.

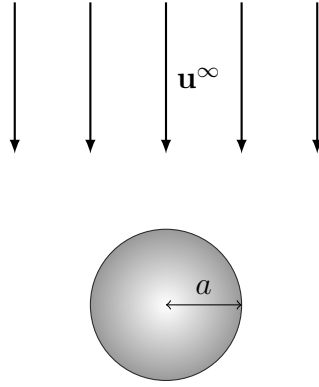


Figura 1.2: Particella in campo di moto traslazionale.

Per il calcolo della forza, della coppia e dello stresslet basta inserire i risultati della (1.17) nella (1.4), calcolare il tensore degli sforzi e valutare gli integrali (1.11), (1.12) e (1.13); si ottiene che la forza e lo stresslet sono nulli, mentre la coppia fluidodinamica si ottiene che:

$$\mathbf{T}^h = 8\pi\mu a^3 \boldsymbol{\omega}^\infty. \quad (1.18)$$

1.3.2 Moto traslazionale

Si consideri una particella sferica in quiete, in fluido che si muove ad una velocità $\mathbf{u}^\infty$ (caso riconducibile al processo di *sedimentazione*) (Fig. 1.2). In questo caso le condizioni al contorno delle (1.9) e (1.3) sono:

$$\mathbf{u}' = -\mathbf{u}^\infty \quad |\mathbf{x}| = a \quad (1.19a)$$

$$\mathbf{u}', p' \rightarrow 0 \quad |\mathbf{x}| \rightarrow \infty \quad (1.19b)$$

La risoluzione dell'equazione di Stokes in questo caso passa per la definizione di una funzione $\tilde{\psi}$ detta *funzione di flusso*: in un sistema di riferimento sferico, posto che u_ϕ sia nulla:

$$u_r = -\frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial \tilde{\psi}}{\partial \theta} \quad (1.20a)$$

$$u_\theta = \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \tilde{\psi}}{\partial r}, \quad (1.20b)$$

Applicando l'operatore laplaciano all'equazione di Stokes in coordinate polari ed introducendo la funzione di flusso come definita in (1.20), si ottiene

$$\left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\sin \theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right]^2 \tilde{\psi} = 0, \quad (1.21)$$

applicando poi ancora le condizioni al contorno, la soluzione di (1.21) fornisce il campo di moto del fluido:

$$\frac{u_r}{u^\infty} = \left(1 - \frac{3}{2} \left(\frac{a}{r} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{a}{r} \right)^3 \right) \cos \theta \quad (1.22a)$$

$$\frac{u_\theta}{u^\infty} = \left(-1 + \frac{3}{4} \left(\frac{a}{r} \right) + \frac{1}{4} \left(\frac{a}{r} \right)^3 \right) \sin \theta, \quad (1.22b)$$

che, in un espressione più compatta e generale, assume la forma:

$$\frac{u_i}{u_j^\infty} = -\frac{3a}{4} \left(\frac{\delta_{ij}}{r} + \frac{x_i x_j}{r^3} \right) - \frac{3a^3}{4} \left(\frac{\delta_{ij}}{3r^3} - \frac{x_i x_j}{r^5} \right). \quad (1.23)$$

In maniera del tutto analoga al caso precedente, il campo di pressione può essere calcolato sfruttando l'armonicità della funzione pressione e la sua necessaria dipendenza lineare da $\mathbf{u}^\infty$. Imponendo le condizioni al contorno, si ha:

$$p - p_\infty = -\frac{3\mu u^\infty}{2a} \left(\frac{a}{r} \right)^2 \cos \theta. \quad (1.24)$$

poiché le uniche componenti non nulle del vettore velocità sono u_r e u_θ , entrambe dipendenti soltanto da r e θ , le uniche componenti non nulle del tensore degli sforzi di taglio saranno σ_{rr} e $\sigma_{r\theta}$:

$$\sigma_{rr}|_{r=a} = \left(-p + 2\mu \frac{\partial u_r}{\partial r} \right) \Big|_{r=a} \quad (1.25a)$$

$$\sigma_{r\theta}|_{r=a} = \mu \left(r \frac{\partial}{\partial r} \frac{u_\theta}{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} \right) \Big|_{r=a} \quad (1.25b)$$

Poiché le espressioni analitiche di u_θ e u_r sono note, le derivate che compaiono in (1.25) sono di agevole calcolo. La forza idrodinamica risultante, secondo la (1.11), si compone infine di due termini, derivanti rispettivamente dai due componenti del tensore degli sforzi non nulli: il primo termine, generato da σ_{rr} è legato alla pressione del fluido⁵, mentre il termine generato da $\sigma_{r\theta}$ è dovuto agli sforzi tangenziali agenti sulla superficie totale della particella:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}^{drag} &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sigma_{rr} \cos(\theta) a^2 \sin(\theta) d\theta d\phi + \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sigma_{r\theta} a^2 \sin^2(\theta) d\theta d\phi = \\ &= 2\pi\mu a \mathbf{u}^\infty + 4\pi\mu a \mathbf{u}^\infty = 6\pi\mu a \mathbf{u}^\infty. \end{aligned} \quad (1.26)$$

La (1.26), avente la stessa direzione di $\mathbf{u}^\infty$, è nota come *forza di attrito di Stokes* (o *drag force*) ed è utilizzata, ad esempio, per il calcolo della velocità terminale una particella sferica immersa in un fluido. Si può dimostrare inoltre che in questo caso $\mathbf{T}^h$ e $\mathbf{S}^h$ sono entrambi nulli.

1.3.3 Moto elongazionale

Si consideri adesso la particella sferica fissa in un fluido avente campo di moto *elongazionale* (Fig. 1.3). In questo caso, essendo $\mathbf{E}^\infty$ la sola componente non nulla del tensore $\nabla \mathbf{u}^\infty$, la velocità indisturbata del fluido coincide con $\mathbf{E}^\infty \cdot \mathbf{x}$. Le condizioni al contorno dell'equazione di Stokes sono:

$$\mathbf{u}' = -\mathbf{E}^\infty \cdot \mathbf{x}, \quad |\mathbf{x}| = a \quad (1.27a)$$

$$\mathbf{u}', p' \rightarrow 0, \quad |\mathbf{x}| \rightarrow \infty \quad (1.27b)$$

I campi di velocità e pressione sono calcolati seguendo le stesse procedure sopra espote,

⁵Difatti il termine $\frac{\partial u_r}{\partial r}$ è nullo se valutato in $r = a$.

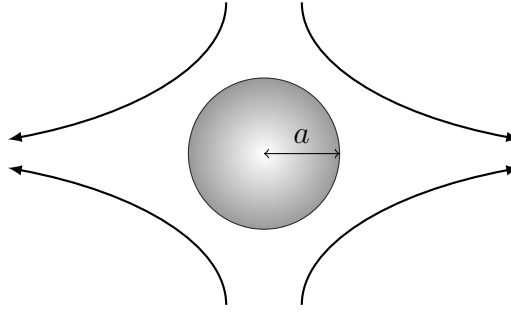


Figura 1.3: Particella in campo di moto elongazionale.

in questo caso però la condizione di linearità secondo $\mathbf{E}^\infty$, tensore del secondo ordine, produce delle complicazioni analitiche a cui seguono dei risultati più complessi:

$$u'_i = -\frac{5a^3}{2} \frac{x_i(x_j E_{jk}^\infty x_k)}{r^5} - \frac{a^5}{2} E_{jk}^\infty \left(\frac{\delta_{ij} x_k + \delta_{ik} x_j}{r^5} - \frac{5x_i x_j x_k}{r^7} \right), \quad (1.28a)$$

$$p' = -5\mu a^3 \frac{x_i E_{ij}^\infty x_j}{r^5}. \quad (1.28b)$$

Mentre la velocità tende a zero secondo due termini, uno dell'ordine di grandezza di r^{-2} e l'altro, più veloce, di r^{-4} , la pressione ha un andamento particolare: considerando l'esempio riportato in Fig. 1.3, la pressione, in termini di variabile di disturbo, sarà *positiva* quando il fluido si muove verso la sfera, *negativa* invece quando il fluido si allontana da essa.

Si può infine dimostrare che tra forza, coppia e stresslet, in moto elongazionale l'unica grandezza non nulla è appunto quest'ultima ed è uguale a:

$$\mathbf{S}^h = \frac{20\pi}{3} \mu a^3 \mathbf{E}^\infty. \quad (1.29)$$

1.4 Leggi di Faxén

In sintesi quindi, in ciascuna delle tre tipologie di moto analizzate, vi è una sola grandezza dinamica non nulla, che determina le caratteristiche del moto:

Moto traslazionale. La grandezza dinamica non nulla è la forza fluidodinamica $\mathbf{F}^h$ che induce un moto rettilineo alla particelle. Si è dimostrato che tale forza è pari a

$$\mathbf{F}^h = 6\pi\mu a \mathbf{u}^\infty. \quad (1.30)$$

Moto rotazionale. In questo caso il fluido pone le particelle in rotazione: conseguentemente l'unica grandezza ad essere diversa da zero è la coppia fluidodinamica $\mathbf{T}^h$ pari a

$$\mathbf{T}^h = 8\pi\mu a^3 \boldsymbol{\omega}^\infty. \quad (1.31)$$

Moto elongazionale. Questa tipologia di moto infine esercita un'azione di deformazione pura sulle particelle, senza che questa si muovi o ruoti: forza e coppia saranno quindi nulle, mentre lo stresslet E_{ij} è pari a

$$S_{ij}^h = \frac{20\pi}{3} \mu a^3 E_{ij}^\infty. \quad (1.32)$$

È interessante notare come, mentre la forza idrodinamica dipenda linearmente dal raggio della particella, sia la coppia che lo *stresslet* abbiano una dipendenza cubica da questo. Delle due potenze aggiuntive, una costituisce il braccio della forza rispetto al centro della particella, l'altra nasce dalla dipendenza lineare della velocità lineare alla superficie, a sua volta data dal prodotto del raggio per la velocità angolare.

I risultati appena riportati sono stati ricavati per una sfera in quiete immersa in fluido avente gradiente di velocità $\nabla \mathbf{u}^\infty$ costante. Tuttavia questi sono stati generalizzati per una particella avente generiche velocità lineare $\mathbf{U}^P$ e angolare $\boldsymbol{\omega}^P$ in un fluido avente un gradiente di velocità variabile nello spazio, prendendo il nome di *leggi di Faxén*:

$$\mathbf{F}^h = 6\pi\mu a \left[\left(1 + \frac{a^2}{6} \nabla^2 \right) \mathbf{u}^\infty \Big|_{|\mathbf{x}|=0} - \mathbf{U}^P \right] \quad (1.33a)$$

$$\mathbf{T}^h = 8\pi\mu a^3 (\boldsymbol{\omega}^\infty|_{|\mathbf{x}|=0} - \boldsymbol{\omega}^P) \quad (1.33b)$$

$$\mathbf{S}^h = \frac{20}{3}\pi\mu a^3 \left(1 + \frac{a^2}{10} \nabla^2 \right) \mathbf{E}^\infty \Big|_{|\mathbf{x}|=0} \quad (1.33c)$$

Dove la velocità lineare ed angolare del fluido ed il tensore $\mathbf{E}^\infty$ sono valutati nella posizione corrispondente al centro della particella, come se questa fosse assente. Ad una attenta analisi delle leggi di Faxén, si può notare che:

- se la particella è fissa ($\mathbf{U}^P$ e $\boldsymbol{\omega}^P$ nulle) e il gradiente di velocità è costante, le equazioni (1.33) si riducono a quelle precedentemente espresse;
- nell'espressione della coppia idrodinamica $\mathbf{T}^h$ è assente una componente derivativa, presente invece sia nella forza che nello stresslet. Nella risoluzione dell'equazione di Stokes in un campo di moto rotazionale difatti si è mostrato come il termine $\nabla \mathbf{u}^\infty$, riconducibile alla curvatura del flusso, fosse nullo. È interessante confrontare il campo di velocità nel moto rotazionale con i campi di velocità del moto traslazionale ed elongazionale: questi ultimi hanno due termini che dipendono dalla distanza dalla particella, di cui uno preponderante (rispettivamente $\propto r^{-1}$ e r^{-2}) e uno che decade più velocemente ($\propto r^{-3}$ e r^{-4}). Il primo termine è riconducibile rispettivamente alla forza di trascinamento e al primo momento della distribuzione di forze sulla superficie della particella, il termine che decade più velocemente è invece immediatamente riconducibile alla dimensioni della particella e influisce la curvatura del flusso. La mancanza di quest'ultimo nell'espressione della coppia denota come, in questo caso, le dimensioni della particella non influiscano sulle linee di flusso del fluido;
- le leggi di Faxén permettono di calcolare, noto il campo di velocità e le proprietà del flusso, la forza, la coppia e lo stresslet agenti su una singola particella. Tuttavia, nel caso di un aggregato colloidale in cui sono presenti più particelle, queste interagiscono fra di loro, rendendo di fatto più complicato lo studio della fluidodinamica della sospensione. Nei prossimi capitoli si descriveranno brevemente le tipologie di interazioni di colloidali e le tecniche computazionali per lo studio di aggregati colloidali.

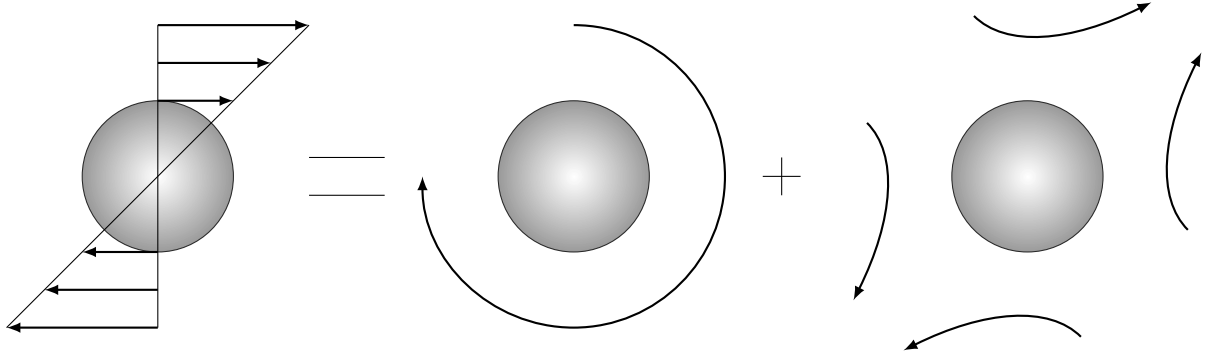


Figura 1.4: Particella in campo di moto di taglio.

1.5 Sovrapposizione degli effetti: moto di taglio

Si consideri infine una particella sferica immersa in un fluido in un campo di moto di puro taglio: questo può essere visto come la sovrapposizione di un campo di moto elongazionale e rotazionale (Fig. 1.4), con condizioni al contorno:

$$\mathbf{u}|_{r=a} = \boldsymbol{\omega}^P \times \mathbf{x} \quad (1.34a)$$

$$(\mathbf{u} - \mathbf{u}^\infty)|_{r \rightarrow \infty} \rightarrow 0 \quad (1.34b)$$

Poiché la particella è libera di muoversi, questa avrà la stessa velocità angolare del fluido indisturbato ($\boldsymbol{\omega}^\infty = \boldsymbol{\omega}^P$), e la coppia fluidodinamica risultante sarà quindi nulla. Poiché la rotazione libera di una sfera solidale alla rotazione del fluido non crea nessun disturbo nel flusso, l'unico contributo da considerare è la resistenza alla deformazione indotta dal moto elongazionale. Il campo di moto sarà quindi dato semplicemente dalla (1.28):

$$u_i = u_i^\infty - \frac{5a^3}{2} \frac{x_j E_{jk}^\infty x_k}{r^5} - \frac{a^5}{2} E_{jk}^\infty \left(\frac{\delta_{ij} x_k + \delta_{ik} x_j}{r^5} - \frac{5x_i x_j x_k}{r^7} \right). \quad (1.35)$$

Capitolo 2

Interazioni colloidali

In una sospensione colloidale la presenza di più particelle implica anche la loro interazione: se la sospensione non è troppo diluita difatti queste si scambiano delle forze, che possono essere di natura repulsiva o attrattiva. Le interazioni a lungo raggio tra una coppia di particelle elettricamente neutre sono dette di *Van der Waals* mentre, una volta che queste collidono, si generano delle tensioni meccaniche che possono essere di natura repulsiva, attrattiva o generare interazioni tangenziali. Nel presente capitolo verranno analizzati questi fenomeni ed esposte le principali teorie che li modellizzano.

2.1 Forze di precontatto

Generalmente, si suddividono le forze a lungo raggio in forze di natura *attrattiva*, dette anche di *Van der Waals*, e *repulsiva*, date dalla sovrapposizione dei doppi strati elettrici delle particelle. Si è inoltre soliti riferirsi al modello che unifica le forze di *Van der Waals* e le forze elettrostatiche di repulsione come *modello DLVO*, a nome di chi per primo (Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek) l'ha modellizzato.

2.1.1 Interazioni di Van der Waals

Le forze di Van der Waals sono forze di natura fisica dovute alle interazioni reciproche fra le cariche, temporanee o permanenti delle molecole; si possono suddividere in:

- **forze di Keesom** o *dipolo-dipolo*, scambiate fra dipoli (o multipoli) permanenti;
- **forze di Debye** o *dipolo-dipolo indotto*, in cui un dipolo permanente modifica la distribuzione di cariche di una molecola precedentemente neutra;
- **forze di London** o *dipolo indotto-dipolo indotto*, in cui le distribuzioni di cariche di due molecole neutre si influenzano a vicenda, causandone delle oscillazioni che generano attrazione.

Si può dimostrare che il potenziale di ciascuna di queste interazioni è proporzionale a r^{-6} ; si possono quindi inglobare i tre potenziali in un'unica funzione:

$$\Phi = -\frac{B_{VDW}}{r^6}, \quad (2.1)$$

dove B_{VDW} è una costante generale data dalla somma dei tre contributi di Keesom, Debye e London.

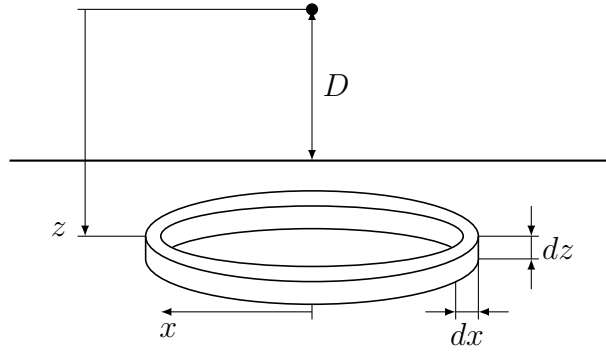


Figura 2.1: Determinazione della costante di Hamaker.

Costante di Hamaker [9, 10]

Geometria piana. Si consideri un piano immaginario che divida a metà un corpo liquido indefinito, e si supponga che le estremità di tale corpo tendano a infinito. Si consideri inoltre una molecola posta a una distanza D dal piano di separazione, ad esempio nella metà superiore (Fig. 2.1).

L'energia di interazione di tale molecola con le molecole contenute nell'anello di spessore infinitesimo avente raggio x e a distanza z , sarà uguale a:

$$-\frac{B_{VdW}}{r^6} \rho_m 2\pi x dx dz = -2\pi B_{VdW} \rho_m \frac{x dx dz}{(x^2 + z^2)^3}, \quad (2.2)$$

integrando nello spazio si ottiene:

$$\Phi_{mol} = -2\pi B_{VdW} \rho_m \int_D^\infty \int_0^\infty \frac{x}{(x^2 + z^2)^3} dx dz = -\frac{\pi}{2} B_{VdW} \rho_m \int_D^\infty \frac{1}{z^4} dz = -\frac{\pi B_{VdW} \rho_m}{6D^3}. \quad (2.3)$$

Si consideri adesso un sottile strato, di spessore dD e area unitaria, nella metà superiore; il potenziale ad esso associato, secondo la (2.3), è $-\frac{\pi B_{VdW} \rho_m^2}{6D^3} dD$. Integrando quindi dalla distanza minima D_0 a infinito si ottiene il potenziale totale di interazione:

$$\Phi = -\frac{\pi B_{VdW} \rho_m^2}{6} \int_{D_0}^\infty \frac{1}{D^3} dD = -\frac{\pi B_{VdW} \rho_m^2}{12D_0^2} = -\frac{A}{12\pi D_0^2}, \quad (2.4)$$

dove la quantità

$$A = \pi^2 \rho_m^2 B_{VdW} \quad (2.5)$$

è usualmente definita *costante di Hamaker*.

Geometria sferica. Con una derivazione analoga, si può dimostrare che il potenziale di interazione fra due particelle sferiche aventi raggio a_1 e a_2 poste a una distanza S_0 è:

$$\Phi = -\frac{A}{6} \left(\frac{2a_1 a_2}{S_0^2 + 2a_1 S_0} + \frac{2a_1 a_2}{S_0^2 + 2a_1 S_0 + 2a_2 S_0 + 4a_1 a_2} + \ln \frac{S_0^2 + 2a_1 S_0 + 2a_2 S_0}{S_0^2 + 2a_1 S_0 + 2a_2 S_0 + 4a_1 a_2} \right), \quad (2.6)$$

se le due sfere hanno lo stesso raggio $a_1 = a_2 = a$ e si trovano a una distanza $S_0 \ll a$ allora l'equazione precedente si semplifica come:

$$\Phi = -\frac{Aa}{12S_0}, \quad (2.7)$$

a cui corrisponde una forza F_{VdW} pari a:

$$F_{VdW} = -\frac{d\Phi}{dS_0} = -\frac{Aa}{12S_0^2} = \frac{Aa}{12(h+z_0)^2}, \quad (2.8)$$

dove z_0 è la minima distanza d'approccio interatomica fra le due superfici.

Calcolo della costante di Hamaker. Per calcolare direttamente la costante di Hamaker (Eq. (2.5)), è necessario conoscere, oltre alla densità molecolare ρ_m , la costante caratteristica B_{VdW} . Prima London e poi McLachlan dimostrarono come questa dipenda dalle polarizzabilità delle molecole (delle particelle e del mezzo disperso) alla varie frequenze immaginarie di assorbimento.

In particolare:

$$B = \frac{6kT}{(4\pi\varepsilon_0)^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\alpha_2(i\nu_m)\alpha_3(i\nu_m)}{\varepsilon_1^2(i\nu_m)}, \quad (2.9)$$

dove ε_0 è la permeabilità elettrica del vuoto, ε_1 è la costante dielettrica del mezzo e α_2 e α_3 sono le polarizzabilità delle due molecole interagenti, entrambe funzioni delle frequenze immaginarie $i\nu_m$, le cui corrispondenti frequenze reali sono:

$$\nu_m = \left(\frac{2\pi kT}{h} \right) m; \quad (2.10)$$

inoltre le polarizzabilità sono esprimibili come:

$$\alpha(i\nu_m) = \frac{u^2}{3kT(1 + \nu_m/\nu_{rot})} + \frac{\alpha_0}{1 + (\nu_m/\nu_I)^2}, \quad (2.11)$$

dove u è il momento di dipolo della molecola. ν_{rot} è la frequenza media di rilassamento rotazionale e ν_I è la frequenza di risonanza di prima ionizzazione.

Supponendo che le molecole interagiscano nel vuoto ($\varepsilon_1 = 1$), il primo termine della sommatoria in (2.9) è:

$$B_{\nu=0} = -\frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2} \left(\frac{u_2^2 u_3^2}{3kT} + \alpha_{02} u_3^2 + \alpha_{03} u_2^2 \right); \quad (2.12)$$

si noti come a denominatore compaiano i momenti di dipolo e come $B_{\nu=0}$ si annulli nel caso di molecole neutre: questo contributo è difatti dovuto alle interazioni di Keesom e Debye.

I termini per $m > 0$ dell'equazione (2.9) sono approssimabili come segue:

$$B_{\nu>0} = -\frac{3\alpha_{02}\alpha_{03}}{4(4\pi\varepsilon_0)^2} \frac{h\nu_{I2}\nu_{I3}}{\nu_{I2} + \nu_{I3}} \approx -\frac{3\alpha_{02}\alpha_{03}}{4(4\pi\varepsilon_0)^2} \frac{I_2 I_3}{I_2 + I_3}, \quad (2.13)$$

dove I_2 e I_3 sono i potenziali di prima ionizzazione delle due molecole.

In ultima analisi quindi, la costante B_{VdW} è esprimibile come somma delle equazioni (2.12) e (2.13):

$$B_{VdW} = B_{\nu=0} + B_{\nu>0}. \quad (2.14)$$

Per tener conto dell'effetto del mezzo inoltre è possibile procedere con una agevole semplificazione. Si considerano due particelle di una sostanza 2 immerse nel mezzo 1: la costante di Hamaker A_{212} relativa all'interazione delle due particelle può essere stimata

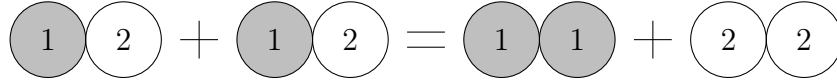


Figura 2.2: Determinazione della costante di Hamaker in sistemi colloidali.

considerando la reazione di sostituzione del mezzo con una particella di reazione (Fig. 2.2). La relativa costante di Hamaker può quindi essere stimata da:

$$A_{212} = A_{11} + A_{22} - 2A_{12}, \quad (2.15)$$

approssimando inoltre la costante A_{12} con la media geometrica delle costanti di Hamaker delle due sostanze pure ($\sqrt{A_{11}A_{22}}$), l'equazione (2.15) diventa

$$A_{212} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{22}})^2. \quad (2.16)$$

Effetti di ritardo

Nei sistemi reali però la costante di Hamaker relativa all'interazione fra due particelle colloidali spesso diminuisce all'aumentare della distanza fra questa, causandone una diminuzione della forza attrattiva. Si è soliti riferirsi a questi fenomeni come *effetti di ritardo*: nel presente studio si sono modellati a partire da un parametro di riferimento, p , che è una misura adimensionata della distanza ed il cui valore determina un fattore minore di uno m che, moltiplicato alla forza attrattiva di Van der Waals, ne riduce l'intensità [11]:

$$\begin{cases} m = \frac{1+3.54p}{(1+1.77p)^2} & p < p_0 \\ m = \frac{0.98}{p} - \frac{0.434}{p^2} + \frac{0.067429}{p^3} & p > p_0, \end{cases} \quad (2.17)$$

dove $p_0 = 0.5709$ e, indicando con λ_L la lunghezza d'onda caratteristica delle interazioni (o di London),

$$p = \frac{2\pi h}{\lambda_L}. \quad (2.18)$$

2.1.2 Elettrostatica delle interfacce

Modello di Gouy-Chapman

Una prima modellazione dei sistemi elettrochimici si deve a Gouy-Chapman. Considerato un sistema in cui una superficie carica, avente potenziale pari a ψ_0 , è a contatto con una soluzione contenente degli ioni, essi ipotizzarono un doppio strato elettrico delle cariche in prossimità dell'interfaccia: difatti a causa della forte interazione elettrostatica, i controioni si accumulano in prossimità della superficie carica; tuttavia allontanandosi dalla superficie l'interazione elettrostatica diventa sempre meno influente a vantaggio del moto diffusivo degli ioni, che, a causa della maggiore concentrazione in prossimità della superficie, tende ad allontanarli dalla stessa verso il bulk della soluzione, dove la concentrazione (ed il potenziale) diventa uniforme.

Il modello di Gouy-Chapman si basa su alcune assunzioni fondamentali:

1. Gli ioni sono trattati come *cariche puntuali*, prive cioè di volume;
2. Non vi è nessun adsorbimento specifico di ioni sulla superficie;
3. La costante dielettrica del solvente è assunta costante;

4. La carica sulla superficie è distribuita in maniera uniforme.

Il potenziale elettrico è legato alla densità di carica mediante l'equazione di Poisson:

$$\nabla^2 \psi = -\frac{1}{\varepsilon \varepsilon_0} \rho_e. \quad (2.19)$$

In un sistema in cui vi sono diverse specie di ioni, detto n_i il numero di ioni per unità di volume della specie i -esima e z_i la sua carica, la densità di carica è data da:

$$\rho_e(x, y, z) = \sum_i z_i e n_i(x, y, z), \quad (2.20)$$

sostituendo la densità di carica nell'equazione di Poisson e limitandola ad una sola dimensione, si ha:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{1}{\varepsilon \varepsilon_0} \sum_i z_i e n_i(x). \quad (2.21)$$

La diffusione degli ioni è tenuta in conto mediante una distribuzione di Boltzmann, la quale esprime il rapporto tra la probabilità di trovare uno ione a una distanza x e la probabilità di trovare uno ione nel *bulk* ($x \rightarrow \infty$) mediante un fattore esponenziale in cui compare w_i , ossia il lavoro richiesto per portare lo ione da una distanza infinita a x e pari a $z_i e \psi(x)$

$$\frac{n_i(x)}{n_i(\infty)} = \exp\left(\frac{-w_i}{kT}\right). \quad (2.22)$$

Sostituendo nella (2.21) si ottiene l'equazione di **Poisson-Boltzmann**:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{1}{\varepsilon \varepsilon_0} \sum_i z_i e n_{i,\infty} \exp\left(\frac{-z_i e \psi}{kT}\right). \quad (2.23)$$

L'integrazione dell'equazione (2.23) restituisce il potenziale elettrico in funzione dello spazio. Tuttavia, essendo l'integrazione non semplice, è possibile adoperare due semplificazioni:

1. Nel caso di un singolo elettrolita simmetrico le due cariche sono uguali in modulo ($z_+ = z_- = z$), e l'equazione di Poisson-Boltzmann può essere semplificata come segue:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{z e n_{i,\infty}}{\varepsilon \varepsilon_0} \left[\exp\left(\frac{z e \psi}{kT}\right) - \exp\left(\frac{-z e \psi}{kT}\right) \right] = \frac{2 z e n_{i,\infty}}{\varepsilon \varepsilon_0} \sinh\left(\frac{z e \psi}{kT}\right), \quad (2.24)$$

in questo caso, la soluzione analitica esiste e corrisponde a:

$$\tanh\left(\frac{z e \psi}{4 k T}\right) = \tanh\left(\frac{z e \psi_0}{4 k T}\right) \exp(-\kappa x). \quad (2.25)$$

2. Se il potenziale di superficie ψ_0 è abbastanza piccolo, si può approssimare la tangente iperbolica con il suo argomento (semplificazione di Debye-Hückel), ottenendo così l'equazione nota come di Poisson-Boltzmann *linearizzata*:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = \frac{2 z^2 e^2 n_{\infty}}{\varepsilon \varepsilon_0 k T} \psi = \kappa^2 \psi. \quad (2.26)$$

Il parametro κ , avente le dimensioni del reciproco di una lunghezza, è detto *parametro di Debye* e il suo reciproco, κ^{-1} , è detto *lunghezza di Debye* ed è indice

dell'estensione del doppio strato elettrico. La soluzione all'equazione (2.26) è della forma di un decadimento esponenziale:

$$\psi(x) = \psi_0 \exp(-\kappa x), \quad (2.27)$$

sostituendo questo risultato nell'equazione di Poisson-Boltzmann si ottiene la funzione che descrive come varia la concentrazione dello ione della specie i -esima nello spazio:

$$n_i(x) = n_{i,\infty} \exp \left[-\frac{z_i e}{kT} \psi_0 \exp(-\kappa x) \right]. \quad (2.28)$$

È interessante inoltre determinare σ_0 , la densità superficiale di carica. Per la neutralità elettrica, questa deve essere uguale all'integrale nello spazio della densità volumica di carica, che può essere espressa ancora una volta mediante l'equazione di Poisson-Boltzmann:

$$\sigma_0 = - \int_0^\infty \rho_e dx = \int_0^\infty \varepsilon \varepsilon_0 \frac{d^2 \psi}{dx^2} dx = -\varepsilon \varepsilon_0 \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_0 = \varepsilon \varepsilon_0 \psi_0 \kappa, \quad (2.29)$$

dove l'ultima uguaglianza è stata ottenuta applicando l'approssimazione di Debye-Huckel. Si noti come, secondo questo modello, il doppio strato elettrico corrisponda a un condensatore i cui piatti sono posti a una distanza pari a κ^{-1} .

Modello di Stern

Come accennato in precedenza, i limiti del modello di Gouy-Chapman risiedono nel fatto che gli ioni in soluzione sono trattati come punti privi di volume e distinti solo dalle cariche, mentre in realtà ogni ione occupa un volume finito e può essere chimicamente diverso da altri ioni dello stesso segno presenti in soluzione (si pensi agli ioni Na^+ e K^+ , aventi stessa carica ma dimensioni diverse), motivo per cui il suo adsorbimento su una superficie può essere più o meno favorito.

Il superamento del modello di Gouy-Chapman si ha col modello di *Stern* (Fig. 2.3), in cui l'adsorbimento dei controioni sulla superficie è modellato dall'isoterma di Langmuir: il piano che passa per il centro di tutti i controioni adsorbiti, posto a distanza δ dalla superficie, è detto piano di Stern. Se inoltre l'adsorbimento dei controioni non giunge a saturazione, ossia le cariche dei controioni non eguagliano quelle della superficie, si ha uno strato diffuso di controioni al di fuori del piano di Stern, simile a quello modellato da Gouy e Chapman.

Il potenziale ψ è quindi caratterizzato da due andamenti:

- per $0 \leq x \leq \delta$, ψ varia linearmente da ψ_0 a ψ_δ ;
- per $x \geq \delta$ vale ancora l'equazione (2.25) ma traslata di δ :

$$\tanh \left(\frac{ze\psi}{4kT} \right) = \tanh \left(\frac{ze\psi_\delta}{4kT} \right) \exp \left[-\kappa(x - \delta) \right]. \quad (2.30)$$

2.1.3 Interazioni elettrostatiche

Per meglio descrivere le interazioni elettrostatiche tra particelle sferiche, si consideri dapprima la forza (repulsiva) scambiata fra due piani carichi indefiniti posti a una distanza D tale che le parti diffuse dei due doppi strati elettrici inizino a sovrapporsi. Si consideri

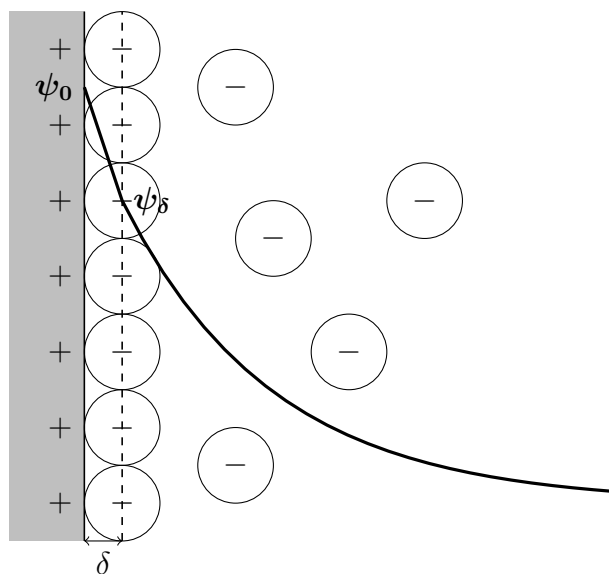


Figura 2.3: Doppio strato elettrico: modello di Stern.

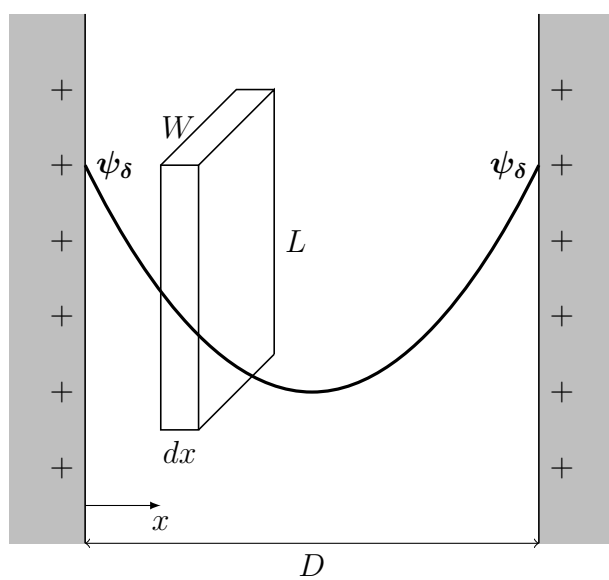


Figura 2.4: Repulsione elettrostatica fra due piani carichi.

un parallelepipedo posto a distanza x dal piano di sinistra, avente spessore infinitesimo dx e le altre due dimensioni pari a W e L (Fig. 2.4).

La forza netta agente sul parallelepipedo, di verso opposto a x si compone di due contributi, uno dovuto alla pressione e l'altro dovuto all'interazione fra la carica racchiusa nel parallelepipedo e la superficie. In formule:

$$F_a = [p|_x - p|_{x+dx}] LW + \rho_e \frac{d\psi}{dx} LW dx \quad (2.31a)$$

$$\frac{dF_a}{dx} = -\frac{dp}{dx} + \rho_e \frac{d\psi}{dx} = 0, \quad (2.31b)$$

dove F_a , indicante il rapporto tra F e LW , è costante, conseguenzialmente la sua derivata è stata posta uguale a zero nell'equazione (2.31b). Sostituendo l'equazione di Poisson (Eq. (2.19)) per una dimensione, si ottiene un'espressione del potenziale ψ in funzione di x :

$$\rho_e \frac{d\psi}{dx} = -\varepsilon\varepsilon_0 \frac{d^2\psi}{dx^2} \frac{d\psi}{dx} = -\frac{\varepsilon\varepsilon_0}{2} \frac{d}{dx} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2, \quad (2.32)$$

per cui la (2.31b) può essere riscritta come

$$\frac{d}{dx} \left[p - \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{2} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 \right] = 0, \quad (2.33)$$

che infine, una volta integrata, restituisce l'espressione di F_a :

$$F_a = p - \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{2} \left(\frac{d\psi}{dx} \right)^2 = \text{cost.} \quad (2.34)$$

Il termine di pressione p , in un generico punto x è dovuto alla differenza di pressione osmotica Π con il suo valore nel *bulk* della soluzione. Poiché a causa della simmetria del sistema la derivata di ψ è nulla per $x = D/2$, il valore di F_a può essere agilmente calcolato valutando l'equazione (2.34) in $x = D/2$ ed esprimendo la pressione osmotica con la legge di *van't Hoff*:

$$F_a = p|_{x=D/2} = \Pi|_{x=D/2} - \Pi|_{x \rightarrow \infty} = [n_+ + n_-]_{x=D/2} kT - 2n_\infty kT, \quad (2.35)$$

dove $[n_+ + n_-]_{x=D/2}$ e n_∞ sono rispettivamente la somma delle concentrazioni degli ioni positivi e negativi in $x = D/2$ e la concentrazione totale degli ioni a distanza infinita dai piani. Assumendo che l'elettrolita sia simmetrico ed utilizzando la relativa formulazione dell'equazione di Poisson-Boltzmann (Eq. (2.24)), l'espressione di F_a diventa:

$$F_a = n_\infty kT \left[\exp \left(\frac{ze\psi(D/2)}{kT} \right) + \exp \left(\frac{-ze\psi(D/2)}{kT} \right) - 2 \right] = 2n_\infty kT \left[\cosh \left(\frac{ze\psi(D/2)}{kT} \right) - 1 \right]. \quad (2.36)$$

La risoluzione dell'equazione (2.36) richiede dunque la conoscenza di $\psi(D/2)$, che richiede a sua volta la risoluzione dell'equazione (2.24) con le condizioni al contorno $\psi = \psi_\delta$ per $x = 0$ e $x = D$. Una risoluzione numerica è stata proposta da Verwey e Overbeek [12], tuttavia se i piani si trovano sufficientemente lontani fra loro, si può assumere che il potenziale per $x = D/2$ corrisponda alla somma dei potenziali corrispondenti a ciascun piano considerati singolarmente (uguali fra loro per simmetria). In questo caso, si può esprimere il potenziale con l'equazione (2.30):

$$\psi(D/2) = \frac{8kT}{ze} \tanh \left(\frac{ze\psi_\delta}{4kT} \right) \exp(-\kappa D/2). \quad (2.37)$$

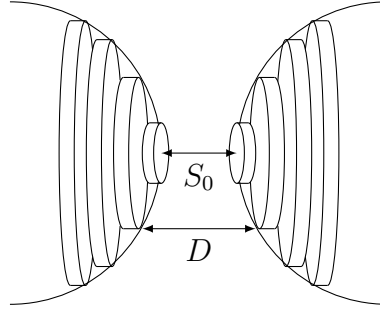


Figura 2.5: Approssimazione di Derjaguin.

Poiché i piani si trovano a una distanza molto grande fra loro, il potenziale in $D/2$ sarà molto basso: è quindi lecito approssimare il coseno iperbolico nell'equazione (2.36) a $1 + \left(\frac{ze\psi}{kT}\right)^2$ ¹; sostituendo inoltre l'espressione di $\psi(D/2)$ trovata nell'equazione (2.36), si ottiene un'espressione semplificata di F_a :

$$F_a \approx 64n_\infty kT \tanh^2 \left(\frac{ze\psi_\delta}{4kT} \right) \exp(-\kappa D). \quad (2.38)$$

Infine la corrispondente energia potenziale Φ_{Rp} sarà data dall'integrale di F_a nello spazio²:

$$\Phi_{Rp} = -2 \int_{\infty}^{D/2} F_a dD = -2 \int_{\infty}^{D/2} 64n_\infty kT \gamma_\delta^2 \exp(-\kappa D) dD = \frac{64n_\infty kT \gamma_\delta^2}{\kappa} \exp(-\kappa D). \quad (2.39)$$

Paragonando questa soluzione con quella esatta formulata da Verwey ed Overbeek, si trova che questa rappresenta un'ottima approssimazione per $\kappa D > 1$.

L'approssimazione di Derjaguin

Poiché nei sistemi colloidali le particelle interagenti fra loro possono avere le forme più disparate, è necessario applicare i risultati fin qui riportati per geometrie diverse da quelle planari. In quest'ottica un ottimo risultato è stato ottenuto da Derjaguin[13], il quale ha suddiviso le particelle sferiche in una serie di cilindri e gusci cilindrici spessi, infinitamente profondi (Fig. 2.5).

Si considerano le superfici di base di due gusci cilindrici opposti, di raggio x e posti a una distanza D , appartenenti ciascuno a una particella: se la distanza minima d'approccio è molto minore del raggio delle particelle ($S_0 \ll a$), allora l'aliquota di forza elettrostatica repulsiva scambiata tra loro è:

$$dF_R = F_a(D) 2\pi x dx, \quad (2.40)$$

definendo poi z come la metà della differenza fra D e S_0 ($2z = D - S_0$) ed applicando semplicemente il teorema di Pitagora alla geometria del sistema, si può dimostrare che:

$$x^2 \approx 2az, \quad (2.41)$$

¹si ricordi che $\cosh x = 1 + \frac{x^2}{2} + \mathcal{O}(x^4)$.

²per semplicità di trattazione si pone $\tanh\left(\frac{ze\psi_\delta}{4kT}\right) = \gamma_\delta$

la distanza fra le due superfici considerate D può quindi essere riscritta come:

$$D = S_0 + 2z = S_0 + \frac{x^2}{a}, \quad (2.42)$$

e differenziandola:

$$dD = \frac{2x}{a} dx. \quad (2.43)$$

La forza totale F_R scambiata fra le due particelle sarà dunque ottenuta integrando la (2.40):

$$F_R = \int_{S_0}^{\infty} dF_R = \int_{S_0}^{\infty} F_a(D) \frac{\pi}{a} dD = \pi a \int_{S_0}^{\infty} F_a(D) dD = \pi a \Phi_{R,piano}(S_0). \quad (2.44)$$

Sostituendo l'espressione di Φ_R precedentemente trovata per il piano (Eq. (2.39)) si può ottenere un'espressione completa e compatta della forza elettrostatica per due sfere:

$$F_R = \frac{64\pi n_{\infty} kT \gamma_{\delta}^2 a}{\kappa} \exp(-\kappa S_0), \quad (2.45)$$

la quale può essere integrata nello spazio per ottenere il potenziale di interazione elettrostatico, Φ_R :

$$\Phi_R = \int_{S_0}^{\infty} F_R dS_0 = \frac{64\pi a n_{\infty} kT \gamma_{\delta}^2}{\kappa^2} \exp(-\kappa S_0). \quad (2.46)$$

2.1.4 Teoria DLVO

Come precedentemente accennato, la *teoria DLVO* modella le interazioni fra particelle colloidali come risultanti di due contributi diversi: uno dovuto all'interazione di Van der Waals, l'altro invece di natura elettrostatica. Il potenziale d'interazione totale sarà dunque la somma dei singoli potenziali relativi a ciascuna di queste interazioni:

$$\Phi_{DLVO} = \Phi_{VdW} + \Phi_R. \quad (2.47)$$

Un sistema colloidale le cui particelle sono descritte in maniera sufficientemente adeguata dall'equazione (2.47) è detto *elettrostatico*. Adoperando i risultati ottenuti precedentemente, è possibile esprimere Φ_{DLVO} in maniera più compatta:

$$\Phi_{DLVO} = -\frac{A_{212}a}{12S_0} + \frac{64\pi a n_{\infty} kT}{\kappa^2} \tanh^2\left(\frac{ze\psi_{\delta}}{4kT}\right) \exp(-\kappa S_0). \quad (2.48)$$

2.2 Forze di post-contatto normali

Una volta entrate fisicamente in contatto, le due particelle si deformano elasticamente in prossimità della zona di contatto, dove nasce una forza di adesione che le tiene unite. Una prima descrizione di questo fenomeno in termini di deformazione elastica si deve a Hertz [14]. Tuttavia Johnson, Kendall e Roberts dimostrarono come in presenza di forze superficiali la descrizione di Hertz non fosse più valida e ne proposero una più rigorosa, nota come *teoria JKR* [15].

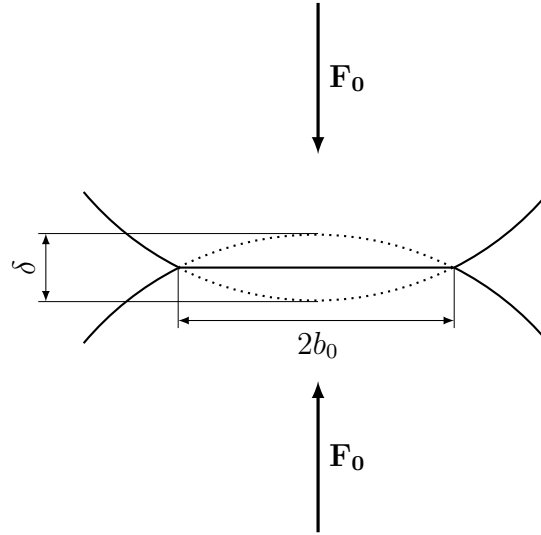


Figura 2.6: Particelle sferiche in contatto: teoria di Hertz.

2.2.1 Teoria di Hertz

Si considerino due particelle sferiche lisce, entrambe aventi raggio a e costituite dallo stesso materiale e tenute in contatto da un carico trasversale di compressione F_0 (Fig. 2.6). Hertz ha ipotizzato che la zona di contatto, in cui si ha deformazione elastica delle particelle, abbia geometria circolare e raggio pari a b_0 , dato da:

$$b_0 = \sqrt[3]{\frac{3}{4}\pi k_E a F_0}, \quad (2.49)$$

dove k_E è la costante elastica del materiale

$$k_E = \frac{1 - \nu^2}{\pi E}. \quad (2.50)$$

I centri delle due particelle inoltre si avvicinano fino a raggiungere una distanza minore della somma dei due raggi, la quale viene decrementata di un fattore δ pari a:

$$\delta = \sqrt[3]{\frac{9}{2}\pi^2 k_E^2 \frac{F_0^2}{a}}. \quad (2.51)$$

Tuttavia alla fine degli anni 60, prima Roberts e poi Kendall notarono come per bassi valori di F_0 l'area di contatto non solo fosse più grande di quella prevista da Hertz, ma tendesse anche a un valore costante una volta che la forza applicata fosse prossima a 0; al crescere di F_0 invece il modello di Hertz risultava adeguato.

2.2.2 Teoria JKR

La teoria JKR pone l'accento sul ruolo delle forze adesive e dell'*energia superficiale*, γ_s , del tutto ignorato nel modello di Hertz. Si considerino a tal proposito, due particelle sferiche aventi raggio di contatto pari a b_1 senza alcun carico esterno (Fig. 2.7): la formazione dell'interfaccia ha comportato una spesa energetica U_S pari a:

$$U_S = -\pi\gamma_s b_1^2, \quad (2.52)$$

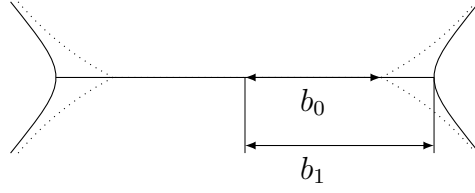


Figura 2.7: Particelle sferiche in contatto: teoria JKR.

a cui corrisponde una forza d'adesione F_{adh} :

$$F_{adh} = -\frac{dU_S}{dx} \approx \frac{dU_S}{dh} \approx \frac{1}{2}\pi\gamma_s a, \quad (2.53)$$

si noti come tale forza non dipenda né dal raggio di contatto né dalle modulo elastico del materiale. La teoria dimostra anche come la distribuzione degli *stress* in prossimità della zona di contatto sia diverso rispetto a quella teorizzata da Hertz: gli sforzi sono difatti di trazione in corrispondenza del bordo e di compressione al centro dell'area di contatto. Da ciò deriva una diversa geometria di contatto: mentre secondo Hertz il profilo di ogni particella si congiungeva tangenzialmente al piano di contatto, la teoria JKR, suffragata da prove sperimentali, modella un contatto perpendicolare tra la geometria sferica ed il piano di contatto.

In realtà un'analisi più rigorosa richiede il calcolo dell'energia totale in gioco, U_T , in funzione del raggio di contatto b e l'imposizione della condizione d'equilibrio:

$$\frac{dU_T}{db} = 0. \quad (2.54)$$

L'energia totale U_T conta tre contributi: l'energia meccanica U_M data dall'applicazione del carico esterno; l'energia elastica accumulata U_E e l'energia di superficie U_S . Johnson, Kendall e Roberts dimostrarono [15] come questa condizione equivalga a:

$$F_1 = F_0 + \frac{3}{2}\pi\gamma_s a + \sqrt{\frac{6}{2}\pi\gamma_s a F_0 + \left(\frac{3}{2}\pi\gamma_s a\right)^2}, \quad (2.55)$$

dove F_0 è l'effettivo carico esterno applicato e F_1 è un carico fittizio, corrispondente alla quantità di forza necessaria in condizioni hertziane (quindi senza forze superficiali) per avere il raggio contatto effettivo b_1 , previsto dalla teoria JKR. Utilizzando l'equazione (2.49), si ha:

$$b = \left[\frac{3}{4}\pi k_E a \left(F + \frac{3}{2}\pi\gamma_s a + \sqrt{\frac{6}{2}\pi\gamma_s a F + \left(\frac{3}{2}\pi\gamma_s a\right)^2} \right) \right]^{\frac{1}{3}}. \quad (2.56)$$

Si noti in particolare che:

- se le forze superficiali sono assenti ($\gamma_s = 0$), l'equazione precedente si riduce esattamente alla (2.49);
- se le particelle sono scariche ($F = 0$) il raggio di contatto non è nullo ed ha un valore pari a:

$$b_0 = \left(\frac{9}{4}k_E\pi^2\gamma_s a^2 \right)^{\frac{1}{3}}; \quad (2.57)$$

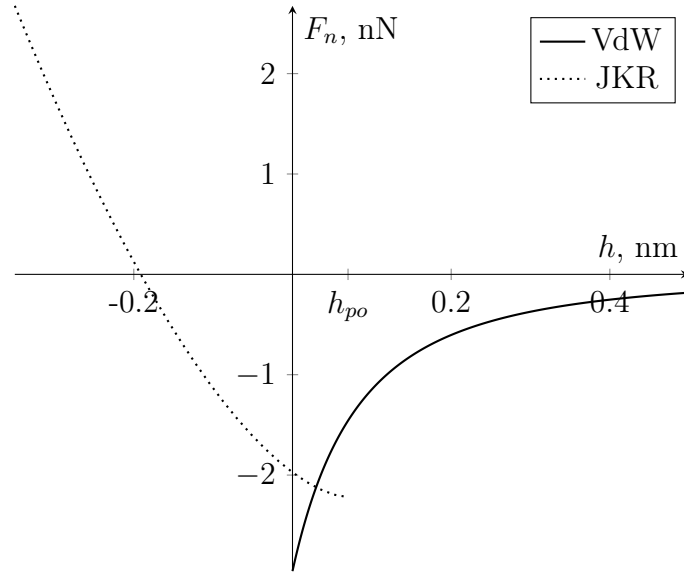


Figura 2.8: Modellazione globale delle forze normali.

ciò suggerisce che, affinché si abbia il distacco delle due particelle ($b = 0$), è necessario applicare una forza di trazione (negativa in questo sistema di riferimento) calcolabile dalla (2.56). Questa forza rappresenta una valutazione corretta della forza di trazione, precedentemente stimata in maniera approssimata dalla (2.53):

$$F_{adh} = -\frac{3}{2}\pi\gamma_s a; \quad (2.58)$$

- il distacco completo della particelle non avviene a $h = 0$, ma ad un valore positivo detto distanza di *pull-off*:

$$h_{po} = \left(\frac{9}{2}\pi^4\gamma_s^2 k_E^2 a \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (2.59)$$

In questo studio è però necessaria una funzione del tipo $F_{JKR}(h)$, che lega la forza elastica di contatto alla distanza fra le superfici. È possibile dimostrare che una relazione che lega h a F è

$$h = \frac{b_0^2}{a} \left(\frac{1 + \sqrt{1 + \frac{F_{JKR}}{|F_{adh}|}}}{2} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \frac{1 - 3\sqrt{1 + \frac{F_{JKR}}{|F_{adh}|}}}{3}, \quad (2.60)$$

che risulta tuttavia abbastanza laboriosa e complicata da esplicitare in F_{JKR} ; per questo motivo si è adottata una relazione più semplice che approssima però con ottimi risultati la (2.60):

$$F_{JKR} = F_{adh} \left[-1 + 1.1 \left(\frac{h_{po} - h}{b_0^2/a} \right)^{\frac{5}{3}} \right]. \quad (2.61)$$

2.3 Modellazione globale delle forze normali

In sintesi, le forze normali sono modellate come segue (Fig. 2.8):

- se le due particelle non sono in contatto si assume che interagiscono secondo il modello di Van der Waals, esercitando l'una sull'altra una forza calcolabile dalla (2.8);

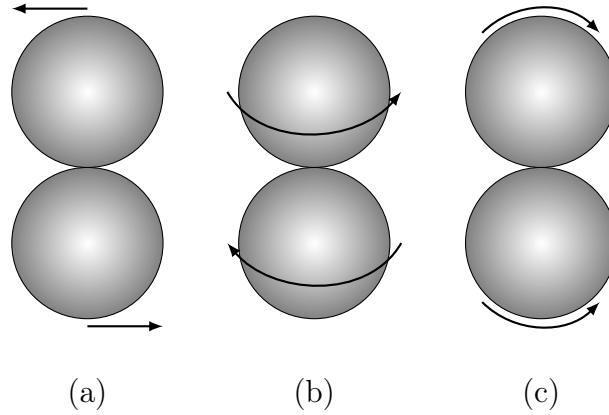


Figura 2.9: Possibili moti relativi non normali per due particelle in contatto: (a) *sliding*, (b) *twisting*, (c) *rolling*.

- non appena le particelle collidono, portandosi a una distanza inferiore a z_0 , queste sono soggette alla forza normale data dalla (2.61), deformandosi in prossimità della zona di contatto e raggiungendo una distanza di equilibrio negativa dettata dalla teoria JKR;
- se infine le particelle in contatto sono soggette ad una forza di trazione, il distacco avviene ad una distanza h_{po} maggiore di zero corrispondente alla soglia di pull-off.

2.4 Forze di post-contatto non normali

Due particelle in contatto fra loro, oltre che muoversi lungo la direzione congiungente i due centri, necessitano altre 3 tipologie di moto per saturare i relativi gradi di libertà. Tali moti (Fig. 2.9) possono essere rispettivamente classificati come segue:

- moto di *sliding* (scorrimento), in cui le particelle scorrono lungo una direzione parallela al piano di contatto;
- moto di *twisting* (torsione), in cui le particelle ruotano attorno all'asse comune passante per i centri e perpendicolare al piano di contatto;
- moto di *rolling* (rotolamento), in cui ciascun asse di rotazione passa per il centro della particella corrispondente ed è parallelo al piano di contatto: questo moto consiste nello spostamento del punto (o meglio, l'area) di contatto fra le due particelle a causa della rotazione delle stesse.

2.4.1 Modello di Marshall

In questo studio tali moti e le relative forze e momenti vengono implementati secondo i modelli di Marshall [16, 17, 18], inizialmente ideato per sistemi gas-solido (aerosol), e di Becker e Briesen [19], di cui si darà una breve descrizione nei prossimi paragrafi.

Resistenza tangenziale. La resistenza allo scorrimento è modellata mediante un sistema a molla: finché la forza tangenziale F_S è minore del valore massimo $F_{S,cr}$ tale sistema

è in grado di assorbire la forza tangenziale, se viceversa $F_S > F_{S,cr}$ si ha scorrimento. In particolare, la forza resistente del sistema è data da:

$$F_S = -k_S \int_{t_0}^t \mathbf{u}_S(\tau) d\tau \cdot \mathbf{n}_S, \quad (2.62)$$

dove:

- k_S è la rigidezza della molla fittizia;
- $\mathbf{u}_S$ è la velocità di scorrimento, corrispondente alla proiezione sul piano di *sliding* in posizione tangente alla superficie di $\mathbf{u}_R$, la velocità relativa della particella in prossimità della molla;
- il termine sotto integrale corrisponde all'allungamento della molla;
- $\mathbf{n}_S$ è il versore indicante la direzione di scorrimento.

La costante di rigidezza della molla può essere ricavata assumendo che, per $F_S < F_{S,cr}$, l'allungamento della molla sia pari a:

$$\xi = \frac{2-\nu}{4b_0G} \left(\frac{b}{b_0} \right)^{-1} F_S \approx \frac{2-\nu}{4b_0G} F_S = \frac{1}{k_S} F_S, \quad (2.63)$$

sostituendo il valore di b_0 ricavato dalla (2.57) si trova un'espressione compatta per la costante di rigidezza della molla [16, 18]:

$$k_S \approx 3.3 \frac{[\pi\gamma_s(1-\nu)]^{1/3}}{2-\nu} \left(\frac{aE}{1+\nu} \right)^{2/3}. \quad (2.64)$$

Si è poi assunto che il valore critico della forza tangenziale $F_{S,cr}$ sia raggiunto in corrispondenza di uno *displacement* critico ξ_{cr} stimabile dalla seguente relazione:

$$\xi_{cr} \approx 0.05 \frac{\pi E b_0^2}{2(1+\nu)}. \quad (2.65)$$

Resistenza torsionale. La resistenza torsionale è implementata in maniera del tutto analoga a quella tangenziale: il relativo momento è dato dal prodotto della rigidezza k_T e dello spostamento angolare ϕ_T :

$$T_T = k_T \phi_T = k_T \int_{t_0}^t \boldsymbol{\omega}_R(\tau) \cdot \mathbf{n}_{ij} d\tau, \quad (2.66)$$

dove $\boldsymbol{\omega}_R$ è la differenza fra le velocità angolari delle due particelle e $\mathbf{n}_{ij}$ è il versore che punta dalla prima particella alla seconda.

Con considerazioni simili a quelle sopra esposte si calcolano k_T e $\phi_{T,cr}$, ovvero lo spostamento angolare corrispondente al momento torsionale critico $T_{T,cr} = k_T \phi_{T,cr}$ oltre il quale si ha *twisting*:

$$k_T = 6\pi\gamma_s a^2 (1-\nu) \quad (2.67a)$$

$$\phi_{T,cr} \approx 0.05 \frac{1}{18} \frac{E b_0^3}{\gamma_s a^2 (1-\nu^2)}. \quad (2.67b)$$

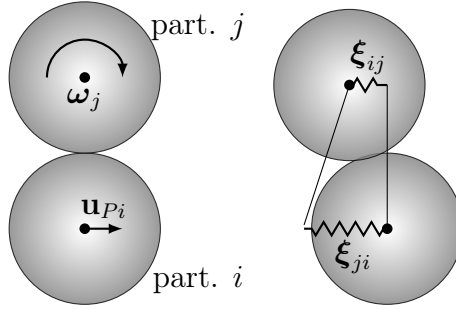


Figura 2.10: Modello di Becker e Briesen.

Resistenza al *rolling*. La resistenza al *rolling* è modellata in maniera identica alla resistenza al *twisting*: il momento T_R è dato dal prodotto di k_R e ϕ_R e si ha *rolling* quando questo supera il valore critico $T_{R,cr} = k_R \phi_{R,cr}$.

Tuttavia è abbastanza problematica l'identificazione dell'angolo di *rolling* ϕ_R a causa degli altri moti rotazionali e traslazionali a cui sono soggette le particelle: in tal senso si suole definire una velocità di *rolling* $\mathbf{u}_L$ pari a

$$\mathbf{u}_L = -a\boldsymbol{\omega}_R \times \mathbf{n}_{ij}; \quad (2.68)$$

se le due particelle hanno le stesse dimensioni il momento è dato da:

$$\mathbf{T}_R = -k_R \int_{t_0}^t \mathbf{u}_L(\tau) d\tau \times \mathbf{n}_L, \quad (2.69)$$

dove $\mathbf{n}_L$ è il versore identificante la direzione di $\mathbf{u}_L$. La costante di rigidezza della molla e il parametro $\phi_{R,cr}$ sono infine stimabili dalle seguenti relazioni:

$$k_R = 3\pi\gamma_s a^2 \quad (2.70a)$$

$$\phi_{R,cr} \approx 0.2 \frac{b_0}{a}. \quad (2.70b)$$

Per ognuno di questi sistemi descritti infine il modello di Marshall prevede anche una componente dissipativa, che però non verrà usata in questo studio.

2.4.2 Modello di Becker e Briesen

A differenza del modello di Marshall, in cui i moti di *rolling* e *sliding* sono indipendenti l'uno dall'altro, il modello di Becker e Briesen invece vincola vicendevolmente tali tipologie di movimento: si considerino, a tal proposito, due sfere in contatto, i cui centri sono fittiziamente collegati da due corde rigide, aventi rispettivamente un'estremità fissata nel centro di una particella e l'altra libera di muoversi (Fig. 2.10). Il moto relativo delle particelle viene dunque modellizzato ipotizzando che tra l'estremità libera di ciascuna corda e il centro della particella corrispondente vi sia, ancora una volta, una molla.

Le velocità di allungamento sono calcolate in maniera analoga col modello di Marshall,

$$\dot{\xi}_{ij} = +\mathbf{u}_s - (\boldsymbol{\omega}_i \times \mathbf{n}_{ij} 2a) \quad (2.71a)$$

$$\dot{\xi}_{ij} = -\mathbf{u}_s + (\boldsymbol{\omega}_j \times \mathbf{n}_{ij} 2a) \quad (2.71b)$$

$$(2.71c)$$

e le corrispettive forze di scorrimento e coppie di rotolamento sono date da

$$\mathbf{F}_{Si} = k_S(\boldsymbol{\xi}_{ij} - \boldsymbol{\xi}_{ji}) \quad (2.72a)$$

$$\mathbf{F}_{Sj} = k_S(\boldsymbol{\xi}_{ji} - \boldsymbol{\xi}_{ij}) \quad (2.72b)$$

$$\mathbf{T}_{Ri} = 2ak_S\mathbf{n}_{ij} \times \boldsymbol{\xi}_{ij} \quad (2.72c)$$

$$\mathbf{T}_{Rj} = -2ak_S\mathbf{n}_{ji} \times \boldsymbol{\xi}_{ji}. \quad (2.72d)$$

La costante di scorrimento k_S può essere stimata a partire dalla rigidezza di legame, κ_0 [20, 21]:

$$k_S = \frac{\kappa_0}{192} \quad (2.73)$$

dove κ_0 è data da

$$\kappa_0 = \left(\frac{3\pi b_0^4 E}{4a^3} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (2.74)$$

Ancora una volta viene definito un allungamento massimo ξ_{cr} a cui corrisponde la forza ed il momento massimi secondo le equazioni (2.72): tale allungamento, in questo lavoro, viene stimato pari a $0.2a$.

Capitolo 3

Dinamica Stokesiana

Si è visto come la fluidodinamica di una particella sferica immersa in un fluido sia essenzialmente descritta dall'equazione di Stokes. Nonostante la sua linearità tuttavia, lo studio della dinamica un sistema colloidale mediante la risoluzione analitica delle equazioni di Stokes è ancora troppo oneroso, per cui si ricorre ad un altro metodo che si avvale di una grandezza definita *Stokeslet*: grazie a ciò e a delle opportune semplificazioni, è possibile esprimere una relazione matriciale lineare fra le velocità della particelle e del fluido e le forze e i momenti idrodinamici in gioco ¹.

3.1 Punto forza, coppia e stresslet

Si consideri nuovamente una particella che si muove di moto traslazionale in un fluido in quiete; se se ne trascura l'inerzia, la forza idrodinamica agente su di essa, data dalla (1.26), deve controbilanciare esattamente la forza esterna agente sulla particella, data, in questo caso, dalla differenza di densità tra il liquido ed il solido disperso:

$$\mathbf{F}^e = \frac{4}{3}\pi a^3(\rho_p - \rho)\mathbf{g}. \quad (3.1)$$

Riformulando l'espressione precedentemente calcolata della velocità terminale della particella (Eq. (1.23)) in funzione della forza esterna si ha:

$$\mathbf{u} = \left(\frac{\mathbf{I}}{r} + \frac{\mathbf{xx}}{r^3} \right) \cdot \frac{\mathbf{F}^e}{8\pi\mu} + \left(\frac{\mathbf{I}}{3r^3} + \frac{\mathbf{xx}}{r^5} \right) \cdot \frac{\mathbf{F}^e a^2}{8\pi\mu}, \quad (3.2)$$

supponendo di collassare la particella ad un punto infinitesimo (facendo tendere cioè, il raggio a a 0), l'espressione della velocità terminale si semplifica soltanto del secondo contributo mentre il primo termine, che decade più lentamente, è indipendente dalle dimensioni della particella. Da ciò si deduce che il termine preponderante della (3.2) dipende solo dalla forza esterna agente sulla particella stessa a prescindere della sua grandezza. La relativa soluzione è definita come soluzione *punto forza* perché non dipende appunto dalle dimensioni della particella:

$$\mathbf{u}^{PF} = \mathbf{u} = \left(\frac{\mathbf{I}}{r} + \frac{\mathbf{xx}}{r^3} \right) \cdot \frac{\mathbf{F}^e}{8\pi\mu}. \quad (3.3)$$

¹Per la trattazione della Dinamica Stokesiana questo capitolo fa riferimento principalmente a Guazzelli E., Morris J.F., *A Physical Introduction to Suspension Dynamics*.

In generale, $\mathbf{u}^{PF}$ è la soluzione dell'equazione di Stokes relativa al flusso indotto da un punto forza di magnitudo $\mathbf{F}^e$:

$$-\nabla p^{PF} + \mu \nabla^2 \mathbf{u}^{PF} = -\mathbf{F}^e \delta(\mathbf{x}), \quad (3.4)$$

La (3.3) può essere riformulata in termini dello *Stokeslet*:

$$\mathbf{u}^{PF} = \mathcal{J}(\mathbf{x}) \cdot \frac{\mathbf{F}^e}{8\pi\mu}, \quad (3.5)$$

dove $\mathcal{J}(\mathbf{x})$ è un campo tensoriale del secondo ordine noto come *ensore di Oseen*:

$$\mathcal{J}(\mathbf{x}) = \frac{\mathbf{I}}{r} + \frac{\mathbf{x}\mathbf{x}}{r^3}. \quad (3.6)$$

Con una procedura del tutto analoga per la coppia idrodinamica per una particella rotante in un fluido in quiete, si ottiene la soluzione per un punto coppia (nota come *rotlet*):

$$\mathbf{u} = \frac{\mathbf{T}^e}{8\pi\mu} \times \frac{\mathbf{x}}{r^3}. \quad (3.7)$$

Ripetendo infine ancora una volta il calcolo per una particella in un fluido in campo di moto elongazionale, si ottiene la soluzione associata ad un punto stresslet:

$$u_i^{PS} = -\frac{3x_i x_j x_k}{r^5} \frac{S_{ik}}{8\pi\mu}, \quad (3.8)$$

dove, per semplicità, si è usata la notazione di Einstein al posto di quella vettoriale. Si noti come il disturbo al campo di moto del fluido varii con r^{-2} nel caso sia di un punto coppia che un punto stresslet: come si è notato prima difatti, la coppia e lo stresslet discendono entrambi dal momento di prim'ordine dello stress superficiale sulla particella, essendone rispettivamente la parte antisimmetrica e simmetrica. Grazie alla linearità dell'equazione di Stokes inoltre è possibile esprimere il campo di velocità indotto da N punti forza semplicemente come una sommatoria:

$$u_i(\mathbf{x}) - u_i^\infty(\mathbf{x}) = \sum_\alpha \frac{\mathcal{J}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_\alpha)}{8\pi\mu} F_j^\alpha, \quad (3.9)$$

dove $\mathbf{x}_\alpha$ indica il punto d'applicazione dell' α -simo punto forza. Si può quindi pensare ad una particella di dimensione finita come ad una superficie su cui è distribuita una serie di punti forza aventi intensità $\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{n} dS$; passando al limite nella (3.9) ed esprimendo con $\mathbf{y}$ il punto di applicazione di ciascuna forza infinitesima ² si ha:

$$u_i(\mathbf{x}) - u_i^\infty(\mathbf{x}) = \int_{S_P} \frac{\mathcal{J}(\mathbf{x} - \mathbf{y})}{8\pi\mu} (-\sigma_{jk} n_k)(\mathbf{y}) dS(\mathbf{y}). \quad (3.10)$$

3.2 Espansione in multipoli

Poiché la risoluzione, seppur numerica, della (3.10), risulta ancora troppo onerosa, si soliti semplificarla mediante un'espansione in multipoli centrata in $\mathbf{y} = 0$ di $\mathcal{J}(\mathbf{x} - \mathbf{y})$, generalmente troncata al secondo ordine:

$$\mathcal{J}_{ij}(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \approx \mathcal{J}_{ij}(\mathbf{x}) - y_k \frac{\partial \mathcal{J}_{ij}}{\partial x_k}(\mathbf{x}). \quad (3.11)$$

²la forza è assunta negativa perché intesa come esercitata dalla particella.

Ricordando la definizione di forza idrodinamica (Eq. (1.11)) e definendo il sopracitato momento di prim'ordine della distribuzione di tensione sulla superficie della particella come

$$M_{jk} = \int_{S_P} (\sigma_{jl} n_l)(\mathbf{y}) y_k dS(\mathbf{y}), \quad (3.12)$$

il disturbo indotto dalla particella può essere infine espresso come

$$u_i(\mathbf{x}) - u_i^\infty(\mathbf{x}) \approx -\frac{F_j^h}{8\pi\mu} \mathcal{J}_{ij}(\mathbf{x}) + \frac{M_{jk}}{8\pi\mu} \frac{\partial \mathcal{J}_{ij}(\mathbf{x})}{\partial x_k}. \quad (3.13)$$

Appare subito evidente come il primo termine dell'equazione precedente sia dovuto alla forza idrodinamica, mentre il secondo alla presenza della coppia e dello stresslet idrodinamici. Generalizzando la (3.10) e la successiva derivazione ad un sistema di N particelle, si ottiene infine il disturbo sul campo di velocità del fluido da queste generato:

$$u_i(\mathbf{x}) - u_i^\infty(\mathbf{x}) \approx -\frac{1}{8\pi\mu} \sum_{\alpha=1}^N \left[\int_{S_{P\alpha}} \mathcal{J}_{ij}(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \Big|_{\mathbf{y}=\mathbf{x}_\alpha} (-\sigma_{jk} n_k)(\mathbf{y}) dS(\mathbf{y}) + \int_{S_{P\alpha}} \frac{\partial}{\partial x_k} \mathcal{J}_{ij}(\mathbf{x} - \mathbf{y}) \Big|_{\mathbf{y}=\mathbf{x}_\alpha} (y_k - x_{k\alpha}) (-\sigma_{jk} n_k)(\mathbf{y}) dS(\mathbf{y}) \right]. \quad (3.14)$$

3.3 Matrici di resistenza e mobilità

Si consideri ancora una volta una particella in moto traslazionale con velocità terminale $\mathbf{u}$. Dalla linearità dell'equazione di Stokes e dalla definizione di forza idrodinamica, segue che quest'ultima dipende linearmente dalla velocità stessa della particella, per cui è lecito scrivere:

$$\mathbf{F}^h = -\mathbf{R}^{FU} \cdot (\mathbf{u} - \mathbf{u}^\infty), \quad (3.15)$$

dove il tensore $\mathbf{R}^{FU}$, esprime la proporzionalità tra la *drag force* e la velocità della particella, è noto come *matrice di resistenza*. In questo caso quindi per ogni particella vi sono soltanto 3 incognite, corrispondenti alle 3 componenti spaziali della velocità. Si noti come, in pratica, questa espressione corrisponda al troncamento dell'espansione in multipolo (Eq. (3.13)) in corrispondenza del termine di monopolo, trascurando totalmente quindi la dipendenza della velocità lineare dai termini di coppia e stresslet.

Parimenti, per un particella rotante con velocità angolare $\boldsymbol{\omega}$ si può formalizzare la proporzionalità diretta tra la coppia idrodinamica $\mathbf{T}^h$ e la velocità angolare della particella come

$$\mathbf{T}^h = -\mathbf{R}^{T\omega} \cdot (\boldsymbol{\omega} - \boldsymbol{\omega}^\infty); \quad (3.16)$$

in questo caso la matrice di resistenza $\mathbf{R}^{T\omega}$ esprime la linearità fra $\mathbf{T}^h$ e $\boldsymbol{\omega}$.

Si consideri adesso una particella che ruoti e trasli contemporaneamente: oltre alle già citate matrici di resistenza $\mathbf{R}^{FU}$ e $\mathbf{R}^{T\omega}$ vi saranno anche le matrici $\mathbf{R}^{F\omega}$ e $\mathbf{R}^{TU}$, che mettono in relazione rispettivamente la forza idrodinamica con la velocità angolare e la coppia idrodinamica con la velocità traslazionale. Il problema assume quindi la seguente formulazione:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{F}^h \\ \mathbf{T}^h \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \mathbf{R}^{FU} & \mathbf{R}^{F\omega} \\ \mathbf{R}^{TU} & \mathbf{R}^{T\omega} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{u} - \mathbf{u}^\infty \\ \boldsymbol{\omega} - \boldsymbol{\omega}^\infty \end{pmatrix}. \quad (3.17)$$

Si noti come alle 3 incognite di velocità spaziali di ogni particella si aggiungono le 3 incognite di velocità angolari, aumentando l'onerosità di risoluzione del problema.

In maniera del tutto analoga, se si considera anche la velocità di deformazione $\mathbf{e}^\infty$ del flusso e il relativo stresslet idrodinamico si giunge a una formulazione ancora più complessa, ma esaustiva, del sistema:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{F}^h \\ \mathbf{T}^h \\ \mathbf{S}^h \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \mathbf{R}^{FU} & \mathbf{R}^{F\omega} & \mathbf{R}^{FE} \\ \mathbf{R}^{TU} & \mathbf{R}^{T\omega} & \mathbf{R}^{TE} \\ \mathbf{R}^{SU} & \mathbf{R}^{S\omega} & \mathbf{R}^{SE} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{u} - \mathbf{u}^\infty \\ \boldsymbol{\omega} - \boldsymbol{\omega}^\infty \\ -\mathbf{e}^\infty \end{pmatrix} = -\mathcal{R} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{u} - \mathbf{u}^\infty \\ \boldsymbol{\omega} - \boldsymbol{\omega}^\infty \\ -\mathbf{e}^\infty \end{pmatrix}. \quad (3.18)$$

Per ogni particella le incognite sono 11 (3 componenti di velocità lineare, 3 di velocità angolare e 5 componenti della velocità di deformazione), che aumentano a ben $11N$ se si considera un sistema di N particelle. Il sistema appena riportato non è altro che l'equazione (3.13), troncata al termine di dipolo, generalizzata per un sistema di N particelle: tale formulazione della Dinamica Stokesiana è la più complessa ed esaustiva ed è detta *FTS*, poiché, nel calcolo del campo di moto disturbato del fluido, tiene in considerazione sia la forza sia la coppia (*torque* in inglese) sia lo stresslet idrodinamici. Analogamente, le formulazioni (3.17) e (3.15) sono rispettivamente note come formulazioni *FT* ed *F* della Dinamica Stokesiana, in quanto, rispetto alla formulazione *FTS*, la prima trascura lo stresslet e la seconda anche il momento idrodinamico, tralasciando completamente i moti angolari delle particelle a vantaggio di una estrema semplicità computazionale. La matrice di resistenza globale $\mathcal{R}$ è una matrice invertibile e la sua inversa $\mathcal{M}$ è definita *matrice di mobilità*:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{u} - \mathbf{u}^\infty \\ \boldsymbol{\omega} - \boldsymbol{\omega}^\infty \\ -\mathbf{e}^\infty \end{pmatrix} = -\mathcal{M} \begin{pmatrix} \mathbf{F}^h \\ \mathbf{T}^h \\ \mathbf{S}^h \end{pmatrix} \quad (3.19)$$

3.3.1 La *far-field approximation*

Una prima valutazione della matrice di mobilità è quella che segue la cosiddetta *far-field approximation*, sufficientemente valida se la distanza interparticellare è dello stesso ordine di grandezza delle dimensioni delle particelle stesse. Questa approssimazione consiste nel considerare le interazioni soltanto di coppie di particelle e nasce dal troncamento al termine di dipolo dell'espansione in multipoli sopra descritta.

Nell'ottica di tale approssimazione [22] la matrice globale di mobilità viene indicata con $\mathcal{M}^\infty$ ed il sistema di equazioni riportato in (3.19) può essere riscritto come:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{u}_\alpha - \mathbf{u}^\infty(\mathbf{x}_\alpha) \\ \mathbf{u}_\beta - \mathbf{u}^\infty(\mathbf{x}_\beta) \\ \vdots \\ \boldsymbol{\omega}_\alpha - \boldsymbol{\omega}^\infty \\ \boldsymbol{\omega}_\beta - \boldsymbol{\omega}^\infty \\ \vdots \\ -\mathbf{e}^\infty \\ -\mathbf{e}^\infty \\ \vdots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{a}_{\alpha\alpha} & \mathbf{a}_{\alpha\beta} & \dots & \tilde{\mathbf{b}}_{\alpha\alpha} & \tilde{\mathbf{b}}_{\alpha\beta} & \dots & \tilde{\mathbf{g}}_{\alpha\alpha} & \tilde{\mathbf{g}}_{\alpha\beta} & \dots \\ \mathbf{a}_{\beta\alpha} & \mathbf{a}_{\beta\beta} & \dots & \tilde{\mathbf{b}}_{\beta\alpha} & \tilde{\mathbf{b}}_{\beta\beta} & \dots & \tilde{\mathbf{g}}_{\beta\alpha} & \tilde{\mathbf{g}}_{\beta\beta} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \mathbf{b}_{\alpha\alpha} & \mathbf{b}_{\alpha\beta} & \dots & \mathbf{c}_{\alpha\alpha} & \mathbf{c}_{\alpha\beta} & \dots & \tilde{\mathbf{h}}_{\alpha\alpha} & \tilde{\mathbf{h}}_{\alpha\beta} & \dots \\ \mathbf{b}_{\beta\alpha} & \mathbf{b}_{\beta\beta} & \dots & \mathbf{c}_{\beta\alpha} & \mathbf{c}_{\beta\beta} & \dots & \tilde{\mathbf{h}}_{\beta\alpha} & \tilde{\mathbf{h}}_{\beta\beta} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \mathbf{g}_{\alpha\alpha} & \mathbf{g}_{\alpha\beta} & \dots & \mathbf{h}_{\alpha\alpha} & \mathbf{h}_{\alpha\beta} & \dots & \mathbf{m}_{\alpha\alpha} & \mathbf{m}_{\alpha\beta} & \dots \\ \mathbf{g}_{\beta\alpha} & \mathbf{g}_{\beta\beta} & \dots & \mathbf{h}_{\beta\alpha} & \mathbf{h}_{\beta\beta} & \dots & \mathbf{m}_{\beta\alpha} & \mathbf{m}_{\beta\beta} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \mathbf{F}_\alpha^h \\ \mathbf{F}_\beta^h \\ \vdots \\ \mathbf{T}_\alpha^h \\ \mathbf{T}_\beta^h \\ \vdots \\ \mathbf{S}_\alpha^h \\ \mathbf{S}_\beta^h \\ \vdots \end{pmatrix} \quad (3.20)$$

procedendo poi ad adimensionalizzare dividendo tutte le lunghezze per il raggio della particelle e gli elementi delle sotto matrici $\mathbf{a}, \mathbf{b}$ ecc... per $6\pi\mu a^n$ (dove n vale 1 per le sottomatrici $\mathbf{a}$, 2 per le sottomatrici $\mathbf{b}$ e 3 per tutte le altre) ed indicando con r la distanza

centro-centro interparticellare e con n_i la componente i -esima del rispettivo versore, è possibile esprimere come segue gli elementi delle sottomatrici di mobilità:

$$\left\{ \begin{array}{l} a_{ij}^{\alpha\beta} = x_{\alpha\beta}^a n_i n_j + y_{\alpha\beta}^a (\delta_{ij} - n_i n_j) \\ b_{ij}^{\alpha\beta} = y_{\alpha\beta}^a \epsilon_{ijk} n_k \\ c_{ij}^{\alpha\beta} = x_{\alpha\beta}^c n_i n_j + y_{\alpha\beta}^c (\delta_{ij} - n_i n_j) \\ g_{ijk}^{\alpha\beta} = x_{\alpha\beta}^g (n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij}) n_k + y_{\alpha\beta}^g (n_i \delta_{jk} + n_j \delta_{ik} - 2 n_i n_j n_k) \\ h_{ijk}^{\alpha\beta} = y_{\alpha\beta}^h (n_i \epsilon_{jkl} n_l + n_j \epsilon_{ikl} n_l) \\ m_{ijkl}^{\alpha\beta} = \frac{3}{2} x_{\alpha\beta}^m (n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij}) (n_k n_l - \frac{1}{3} \delta_{kl}) + \\ + \frac{1}{2} y_{\alpha\beta}^m (n_i \delta_{jl} n_k + n_j \delta_{il} n_k + n_i \delta_{jk} n_l + n_j \delta_{ik} n_l - 4 n_i n_j n_k n_l) + \\ + \frac{1}{2} z_{\alpha\beta}^m (\delta_{ik} \delta_{jl} - \delta_{ij} \delta_{kl} + n_i n_j \delta_{kl} + \delta_{ij} n_k n_l) + \\ + n_i n_j n_k n_l - n_i \delta_{jl} n_k - n_j \delta_{il} n_k - n_i \delta_{jk} n_l - n_j \delta_{ik} n_l, \end{array} \right. \quad (3.21)$$

dove

$$\left\{ \begin{array}{ll} x_{11}^a = x_{22}^a = 1, & x_{12}^a = x_{21}^a = \frac{3}{2} r^{-1} - r^{-3}, \\ y_{11}^a = y_{22}^a = 1, & y_{12}^a = y_{21}^a = \frac{3}{4} r^{-1} + \frac{1}{2} r^{-3}, \\ y_{11}^b = -y_{22}^b = 0, & y_{12}^b = -y_{21}^b = -\frac{3}{4} r^{-2} \\ x_{11}^c = x_{22}^c = \frac{3}{4}, & x_{12}^c = x_{21}^c = \frac{3}{4} r^{-3}, \\ y_{11}^c = y_{22}^c = \frac{3}{4}, & x_{12}^c = x_{21}^c = \frac{3}{8} r^{-3}, \\ x_{11}^g = -x_{22}^g = 0, & x_{12}^g = -x_{21}^g = \frac{9}{4} r^{-2} - \frac{18}{5} r^{-4}, \\ y_{11}^g = -y_{22}^g = 0, & y_{12}^g = -y_{21}^g = \frac{6}{5} r^{-4}, \\ y_{11}^h = y_{22}^h = 0, & y_{12}^h = y_{21}^h = \frac{9}{8} r^{-3}, \\ x_{11}^m = x_{22}^m = \frac{9}{10}, & x_{12}^m = x_{21}^m = -\frac{9}{2} r^{-3} + \frac{54}{5} r^{-5}, \\ y_{11}^m = y_{22}^m = \frac{9}{10}, & y_{12}^m = y_{21}^m = \frac{9}{4} r^{-3} - \frac{36}{5} r^{-5}, \\ z_{11}^m = z_{22}^m = \frac{9}{10}, & z_{12}^m = z_{21}^m = \frac{9}{5} r^{-5}. \end{array} \right. \quad (3.22)$$

3.3.2 Forze di lubrificazione

Come è stato accennato, il sistema appena esposto restituisce risultati sufficientemente accettabili se la distanza fra le particelle interagenti è dell'ordine di grandezza dei loro raggi. Se le particelle si avvicinano tuttavia, entrano in gioco i cosiddetti *effetti di lubrificazione*, legati alla porzione di fluido che deve spostarsi per permettere l'avvicinamento delle particelle. Tale errore nasce dal troncamento al termine di dipolo dell'espansione in multipoli riportata nella (3.14); per tenere in considerazione gli effetti di lubrificazione dunque sarebbe necessario, almeno in linea teorica, un troncamento dell'espansione al termine di quadripolo. Così facendo però il sistema da risolvere avrebbe dei costi computazionali enormi, rallentando notevolmente i tempi di risoluzione.

Per queste ragioni, nell'implementazione degli effetti di lubrificazione si è proceduto con un metodo assai più semplice: ad ogni elemento della matrice globale di resistenza $\mathcal{R}_{ij}^\infty = (\mathcal{M}_{ij}^\infty)^{-1}$ si aggiunge un termine corrispondente all'esatta interazione fra due particelle sferiche $\mathcal{R}_{2B,ij}$; poiché questo termine contiene già l'aliquota relativa all'interazione *far-field*, è necessario sottrarre il termine corrispondente $\mathcal{R}_{2B,ij}^\infty$. In formule:

$$\mathcal{R} = \mathcal{R}^\infty + \mathcal{R}_{2B} - \mathcal{R}_{2B}^\infty. \quad (3.23)$$

Basterà dunque risolvere il sistema riportato nella (3.20) utilizzando la matrice $\mathcal{M} = (\mathcal{R})^{-1}$ invece di $\mathcal{M}^\infty$ per considerare anche le forze di lubrificazione.

Parte II

Metodologia e Risultati

Capitolo 4

Metodologia

In questo capitolo si darà prima una breve descrizione dell'algoritmo utilizzato per la simulazione del comportamento di alcuni aggregati colloidali, i cui risultati verranno dettagliatamente analizzati e discussi nella parte successiva. In seguito saranno esposti le proprietà del sistema studiato.

4.1 Algoritmo di Calcolo

4.1.1 Dati di input

I dati di input forniti al programma sono essenzialmente di tre tipologie: i dati relativi alle proprietà chimico-fisiche delle sostanze costituenti il sistema analizzato, i dati relativi alle condizioni di ciascuna simulazione (numeri di monomeri, tipologia di flusso) ed infine le impostazioni computazionali della simulazione stessa. In particolare:

- Le proprietà chimico-fisiche necessarie per analizzare le interazioni colloidali e la fluidodinamica del sistema sono
 - μ , la viscosità del fluido;
 - A , la costante di Hamaker;
 - λ_L , la lunghezza d'onda di London;
 - z_0 , la minima distanza di approccio;
 - E il modulo elastico del materiale costituente il mezzo disperso;
 - ν , il relativo coefficiente di Poisson;
 - γ_S , la tensione interfacciale.

Queste proprietà dipendono solamente dal sistema analizzato e rimangono invariate per ogni simulazione.

- Le proprietà che caratterizzano ogni simulazione in input al programma sono invece:
 - a , il raggio di ciascun monomero;
 - N , il numero di monomeri formanti l'aggregato;
 - $\dot{\mathbf{r}} = \nabla \mathbf{u}^\infty$, il tensore gradiente di velocità del fluido indisturbato;
 - (x_i, y_i, z_i) , le coordinate iniziali di ciascun monomero.

- le costanti delle molle e le relative estensioni massime dei moti di rolling, twisting e sliding precedentemente descritti (che, a loro volta, dipendono dalle caratteristiche chimico-fisiche e geometriche del sistema analizzato).
- Le impostazioni più computazionali infine sono di carattere numerico ed influenzano la stabilità dell'algoritmo e la durata delle simulazioni. In particolare, i parametri più importanti sono due time steps fondamentali:
 - Δt_{step} , l'intervallo di tempo caratteristico fra la stampa del file contenente i risultati della simulazione ad un dato istante di tempo;
 - Δt , l'intervallo di tempo "effettivo" tra un'iterata e la successiva, alle fine delle quali si hanno le reali velocità, posizioni, forze e momenti delle particelle e del fluido a quel dato istante;
 - k_v , la costante di dissipazione per urto normale, che stabilizza la simulazione quando i monomeri vengono a contatto.

In sintesi, il programma esegue i calcoli ed aggiorna i risultati con un time step pari a Δt , ma questi stessi risultati vengono stampati in un file con un intervallo di tempo maggiore, pari a Δt_{step} . A queste si aggiunge il numero totale di file output stampati, N_{step} , che determina la durata totale dell'evento simulato.

4.1.2 Descrizione dell'algoritmo

Dopo aver elaborato i dati in input e inizializzato a zero le velocità delle particelle e gli allungamenti delle varie molle, il programma inizia a ciclare sui due loops temporali sopra esposti: il ciclo esterno viene iterato ogni Δt_{step} , mentre quello interno ogni Δt .

La prima azione nel ciclo temporale più interno è l'identificazione delle coppie di monomeri vicini su cui poi calcolare le interazioni: due monomeri sono considerati interagenti se la loro distanza superficie-superficie è pari o inferiore a $100z_0$. Dopo aver individuato il numero di legami, si segue a calcolarne l'intensità delle loro interazioni mediante il modello di Van der Waals e, se i monomeri sono in contatto, i modelli d'interazione meccanica JKR e di Marshall. Nel caso in cui la forza normale tensile fra due monomeri superi la forza di adesione, allora il legame si rompe, aggiornando la matrice di mobilità *far-field* ed il numero globale di legami.

Successivamente, dopo il calcolo delle varie componenti di velocità indisturbata del fluido, si passa al calcolo della matrice $\mathcal{M}^\infty$ secondo la metodologia prima descritta. In realtà però è necessaria la sua inversa, $\mathcal{M}^\infty$, per poterla poi correggere con i termini di lubrificazione; per questo motivo si procede all'inversione di $\mathcal{R}^\infty$ mediante una fattorizzazione di Cholesky, alla quale verranno poi aggiunti (se attivati) gli effetti di lubrificazione: la matrice di resistenza *far-field*, in questo modo, diventa $\mathcal{R}$, la matrice di resistenza effettiva.

A questo punto basta risolvere uno dei sistemi riportati nelle equazioni (3.15), (3.17) o (3.18) a seconda che si voglia utilizzare la formulazione F, FT o FTS della Dinamica Stokesiana. Poiché la matrice $\mathcal{R}$ spesso rimane definitiva positiva, per la risoluzione del suddetto sistema lineare si tenta prima l'algoritmo di Cholesky in quanto comporta un costo computazionale minore; se questo non va a buon fine si procede con un algoritmo generico per matrici simmetriche.

Note quindi tutte le velocità delle particelle in un dato istante di tempo, si procede al calcolo della loro posizione semplicemente con il metodo di integrazione di Eulero esplicito, aggiornando la posizione relativa al time step precedente.

Grandezza	Simbolo	Valore	Unità di misura
Temperatura	T	25	°C
Pressione del fluido	p	1.0	atm
Viscosità del fluido	μ	1.0	Pa s
Densità del fluido	ρ	997	kg m ⁻³
Densità del solido	ρ_p	1040	kg m ⁻³
Energia superficiale	γ_s	$4.5 \cdot 10^{-3}$	J m ⁻²
Costante di Hamaker	A	$0.966 \cdot 10^{-20}$	J
Distanza di minimo approccio	z_0	0.165	nm
Lunghezza d'onda di London	λ_L	114.23	nm

Tabella 4.1: Proprietà chimico-fisiche del sistema.

Grandezza	Simbolo	Valore	Unità di misura
Modulo elastico	E	3.4	GPa
Coefficiente di Poisson	ν	0.5	-
Raggio delle particelle disperse	a	100	nm

Tabella 4.2: Proprietà meccaniche e geometriche del sistema.

Prima di ricominciare il ciclo (ed, eventualmente, stampare i risultati) e nel caso in cui sia stata attivata l'opzione di valutazione automatica del time step del ciclo interno, l'algoritmo ne prevede un aggiornamento nell'eventualità in cui quello di input sia eccessivamente ampio, conducendo così a grossolani errori nella valutazione delle posizioni delle particelle. In quest'ottica, il time step deve essere tale che lo spostamento assiale relativo fra ogni coppia di particelle non deve superare un certo limite che varia da $0.02z_0$ a $5z_0$ a seconda della distanza; lo spostamento tangenziale relativo, moltiplicata per il time step, deve altresì essere inferiore a $0.01a$.

4.2 Proprietà del sistema simulato

La scelta del sistema da simulare è stata condotta sulla base della frequenza e rilevanza delle sue applicazioni industriali e sull'ampiezza della lettura scientifica, computazionale e sperimentale, ad esso relativa: per questi motivi si è deciso di simulare il comportamento di aggregati colloidali composti da particelle polimeriche, di polistirene in particolare, disperse in acqua.

4.2.1 Parametri caratteristici

Le proprietà chimico-fisiche caratteristiche di questo sistema e necessarie per condurre le simulazioni sono riassunte nella tabella 4.1, nelle tabelle successive vengono invece riportate le proprietà meccaniche. Si noti che la costante relativa al moto tangenziale di scorrimento del modello di Marshall k_S riportata in tabella 4.4 non corrisponde al valore calcolabile con la (2.64): questa espressione difatti restituisce un valore talmente grande da creare instabilità numerica nell'algoritmo; si è quindi deciso di diminuire tale valore fino al punto in cui questa instabilità viene superata.

Grandezza	Simbolo	Valore	Unità di misura
Raggio di contatto a carico nullo	b_0	5.26	nm
Distanza di pull-off	h_{po}	0.07	nm
Forza di adesione	F_{adh}	$2.22 \cdot 10^{-9}$	N

Tabella 4.3: Parametri della teoria JKR.

Grandezza	Simbolo	Valore	Unità di misura
Costante della molla di <i>sliding</i>	k_S	$1.5 \cdot 10^{-5}$	N m^{-1}
Elongazione massima di <i>sliding</i>	ξ_{cr}	20	nm
Costante della molla di <i>twisting</i>	k_T	$8.86 \cdot 10^{-16}$	N m rad^{-1}
Elongazione massima della molla di <i>twisting</i>	$\Phi_{T,cr}$	0.00527	rad
Costante della molla di <i>rolling</i>	k_R	$4.43 \cdot 10^{-16}$	N m rad^{-1}
Elongazione massima della molla di <i>rolling</i>	$\Phi_{R,cr}$	0.03927	rad

Tabella 4.4: Parametri del modello di Marshall.

Grandezza	Simbolo	Valore	Unità di misura
Costante di <i>sliding</i>	k_S	$7.5 \cdot 10^{-4}$	nm
Elongazione massima di <i>sliding</i>	ξ_{cr}	20	nm
Costante di <i>rolling</i>	k_R	$4.43 \cdot 10^{-16}$	N m rad^{-1}
Elongazione massima di <i>rolling</i>	$\Phi_{R,cr}$	0.03927	rad

Tabella 4.5: Parametri del modello di Becker e Briesen.

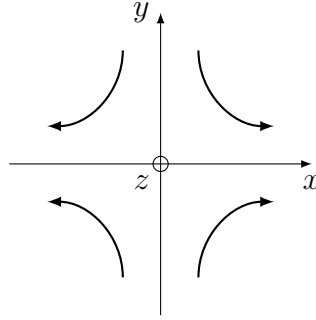


Figura 4.1: Campo di moto elongazionale imposto.

4.2.2 Campi di moto imposti

In linea di principio il tensore $\dot{\mathbf{I}}$ è un tensore non necessariamente simmetrico ed avente 9 componenti tutte possibilmente non nulle e diverse fra loro:

$$\dot{\mathbf{I}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial u_x^\infty}{\partial x} & \frac{\partial u_x^\infty}{\partial y} & \frac{\partial u_x^\infty}{\partial z} \\ \frac{\partial u_y^\infty}{\partial x} & \frac{\partial u_y^\infty}{\partial y} & \frac{\partial u_y^\infty}{\partial z} \\ \frac{\partial u_z^\infty}{\partial x} & \frac{\partial u_z^\infty}{\partial y} & \frac{\partial u_z^\infty}{\partial z} \end{pmatrix}, \quad (4.1)$$

si suole poi riferirsi al modulo di tale tensore, definito come $\dot{\gamma} = \sqrt{\dot{\mathbf{I}} : \dot{\mathbf{I}}}$, come *shear rate*.

Tuttavia lo studio dei campi di moto più disparati, oltre che oneroso, si rilevarebbe anche inutile dal punto di vista applicativo-industriale. Viste appunto le frequenti applicazioni industriali e la loro relativa semplicità di implementazione, i campi di moto indagati sono principalmente due: un campo di moto elongazionale (Fig. 4.1) in cui la componente di rotazione del campo di moto è nulla e che tende a deformare l'aggregato, allungandolo fino a rottura.

$$\dot{\mathbf{I}} = \begin{pmatrix} \dot{\eta} & 0 & 0 \\ 0 & -\dot{\eta} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.2)$$

si noti come, in questo caso, $\dot{\gamma} = 2\dot{\eta}$.

L'altro campo di moto analizzato è quello di taglio, in cui l'unico elemento non nullo del tensore $\dot{\mathbf{I}}$ si trova fuori dalla diagonale principale. In questo caso l'unica componente non nulla della velocità del fluido varia linearmente con un'altra coordinata spaziale (Fig. 4.2); ciò comporta la rotazione dell'aggregato intorno all'origine del sistema causando a sua volta, come si vedrà meglio in seguito, uno sforzo a fatica ciclica a trazione e compressione sull'aggregato.

In particolare in questo studio si è fatta variare la componente x della velocità del fluido in funzione di y , adottando il seguente gradiente di velocità:

$$\dot{\mathbf{I}} = \begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}. \quad (4.3)$$

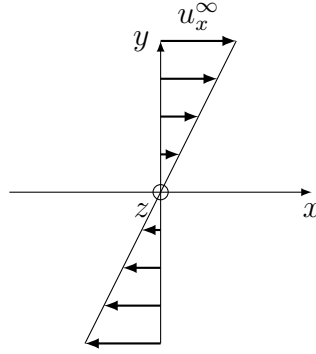


Figura 4.2: Campo di moto di taglio imposto.

4.2.3 Assunzioni semplificative

Una trattazione rigorosa della dinamica di ogni particella richiederebbe una risoluzione esatta dell'equazione di Langevin, perlomeno nella sua forma più completa:

$$m \frac{d^2 \mathbf{x}(t)}{dt^2} = \sum_i \mathbf{F}_i = \mathbf{F}^h + \mathbf{F}^e + \mathbf{F}^b, \quad (4.4)$$

dove il primo termine rappresenta l'inerzia della particella, mentre i vari contributi presenti a secondo membro sono la componente globale delle forze idrodinamiche, delle forze colloidali e delle forze browniane.

Forze inerziali. Nel ricavare l'equazione di Stokes (Eq. (1.9)) si era già discusso come per le applicazioni microidrodinamiche il numero di Reynolds è molto basso; per lo stesso motivo è possibile trascurare, anche in questo caso, il termine inerziale dell'equazione di Langevin: si suppone difatti che le particelle abbiano dimensione abbastanza piccola da poterne ignorare l'inerzia.

Forze browniane. Il termine $\mathbf{F}^b$ è invece dovuto alla forza agente sulla particella causata dal moto browniano, sia proprio che delle altre particelle. Come è noto, il moto browniano è un moto randomico riconducibile all'agitazione termica della materia e, nel caso di particelle solide disperse in un mezzo liquido, si manifesta nella forza risultante globale data dagli urti delle molecole di solvente con la particella sospesa.

L'effetto delle forze browniane, che diviene sempre più rilevante all'aumentare della temperatura ed al diminuire della viscosità del fluido e delle dimensioni delle particelle, può essere quantificato dal numero di Péclet che in questo caso può essere espresso come $Pe = 6\pi\mu a^3 \dot{\gamma} / kT$: se il numero di Péclet è molto elevato allora il moto browniano è relativamente ininfluenza e può essere trascurato. Poiché nelle simulazioni condotte il numero di Péclet è dell'ordine di migliaia o di decine di migliaia, l'effetto del moto browniano è minimo ed è quindi legittimamente trascurato.

Forze di lubrificazione. Le forze di lubrificazione sono cruciali nei processi di aggregazione poiché coinvolgono il moto di certe porzioni di fluido che, nel processo di avvicinamento di due particelle, devono spostarsi per permetterne l'approccio; allo stesso modo, nel momento in cui si ha il distacco di due monomeri, il fluido presente nelle immediate vicinanze deve spostarsi per permetterne l'allontanamento. Nel presente lavoro si è deciso di indagare separatamente il ruolo delle forze di lubrificazione, effettuando simulazioni aventi

Grandezza	Simbolo	Valore	Unità di misura
Intervallo di tempo del ciclo interno	Δt	$\frac{4 \cdot 10^{-6}}{\dot{\gamma}}$	s
Intervallo di tempo del ciclo esterno	Δt_{step}	$\frac{\Delta T}{N_{\text{step}} \dot{\gamma}}$	s

Tabella 4.6: Parametri computazionali delle simulazioni con campo di moto elongazionale.

le medesime impostazioni computazionali e dati di input, con e senza l'implementazione di tali forze, al fine di verificare concretamente il loro ruolo nei fenomeni di rottura.

Poiché però la correzione della matrice $\mathcal{M}^\infty$ richiede un costo computazionale non indifferente, specialmente se l'aggregato è di dimensioni medio-grandi, si è deciso di implementare le forze di lubrificazione nelle simulazioni riportanti il solo modello di Marshall per le forze di natura tangenziale, poiché più semplice del modello di Becker e Briesen.

4.2.4 Impostazioni computazionali

Per le seguenti simulazioni si adotterà la formulazione FT della Dinamica Stokesiana, in quanto rappresenta un ottimo compromesso fra l'accuratezza dei risultati e i costi computazionali necessari per la loro elaborazione.

Infine cruciale si rivela la scelta degli intervalli di tempo su cui ciclare i calcoli sopra descritti e le stampe dei file dei risultati contenuti, oltre a posizione e velocità di ogni particelle, le varie forze e momenti esercitate fra ogni coppia di particelle formanti legame. In particolare, come già accennato, un intervallo di tempo base troppo ampio condurrebbe a risultati improbabili, mentre uno eccessivamente ristretto richiederebbe tempi di calcolo spropositati. Non è da trascurare nemmeno l'intervallo di tempo dopo il quale vengono prodotti i file contenenti i risultati: se questo difatti fosse troppo ampio sarebbe difficile valutare il preciso moto delle particelle, mentre nel caso in cui sia troppo piccolo verrebbe sprecata memoria per immagazzinare dati sostanzialmente inutili.

Nel caso di simulazioni con un campo di moto elongazionale, se non indicato diversamente, gli intervalli usati sono riportati in tabella 4.6 (si noti che ΔT indica il tempo totale simulato e N_{step} il numero totale di files parziali prodotti).

Per le simulazioni con campo di moto di taglio invece, poiché la rotazione comporta la continua rottura e formazione di legami che rallenta notevolmente i tempi di calcolo, si è deciso di adottare gli stessi criteri riportati nella tabella 4.6, ma incrementati di un ordine di grandezza.

4.3 Tipologie di aggregati analizzati

Nelle operazioni industriali in cui sono coinvolti aggregati colloidali, questi sono delle dimensioni e forme più varieguate, sarebbe quindi impossibile uno studio preciso di tutte le possibili tipologie. Si è quindi deciso di investigare il comportamento di alcune classi particolarmente rappresentative di aggregati, in particolare:

- **aggregati isostatici** (Fig. 4.3), ossia aggregati dalla struttura reticolare, per quanto complessa, generalmente lineare e da un numero di coordinazione prossimo a 2. Solitamente questi aggregati sono descritti da due grandezze fondamentali, il *raggio*

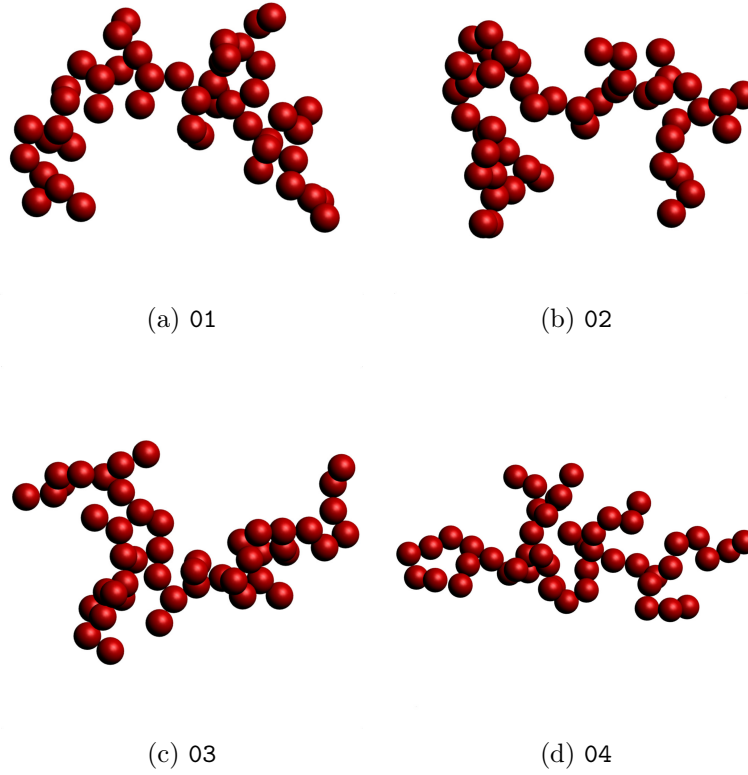


Figura 4.3: Esempi di aggregati isostatici.

di girazione R_g e la *dimensione frattale* d_f , definiti come segue:

$$R_g = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N (\mathbf{x}_\alpha - \mathbf{x}_{cdm})^2}, \quad (4.5)$$

dove $\mathbf{x}_{cdm}$ indica la posizione del centro di massa dell'aggregato, e

$$N = k_f \left(\frac{R_g}{a} \right)^{d_f}. \quad (4.6)$$

Nel presente lavoro, tutti gli aggregati di tale tipologia hanno dimensione frattale d_f pari a 1.8, k_f pari a 1.3 e un numero totale di particelle N di 48;

- **aggregati *randomly close packed* (RCP)** (Fig. 4.4), caratterizzati da una struttura fortemente iperstatica e da un numero di coordinazione abbastanza elevato, in quanto generati da un'aggregazione casuale dei monomeri.

Gli aggregati utilizzati hanno un numero di particelle N compreso fra 90 e 105;

- **aggregati reticolari** e derivati (Fig. 4.5 e 4.6), caratterizzati da una struttura reticolare ordinata da cui, eventualmente, potranno essere rimossi dei monomeri per valutare l'effetto delle vacanze.

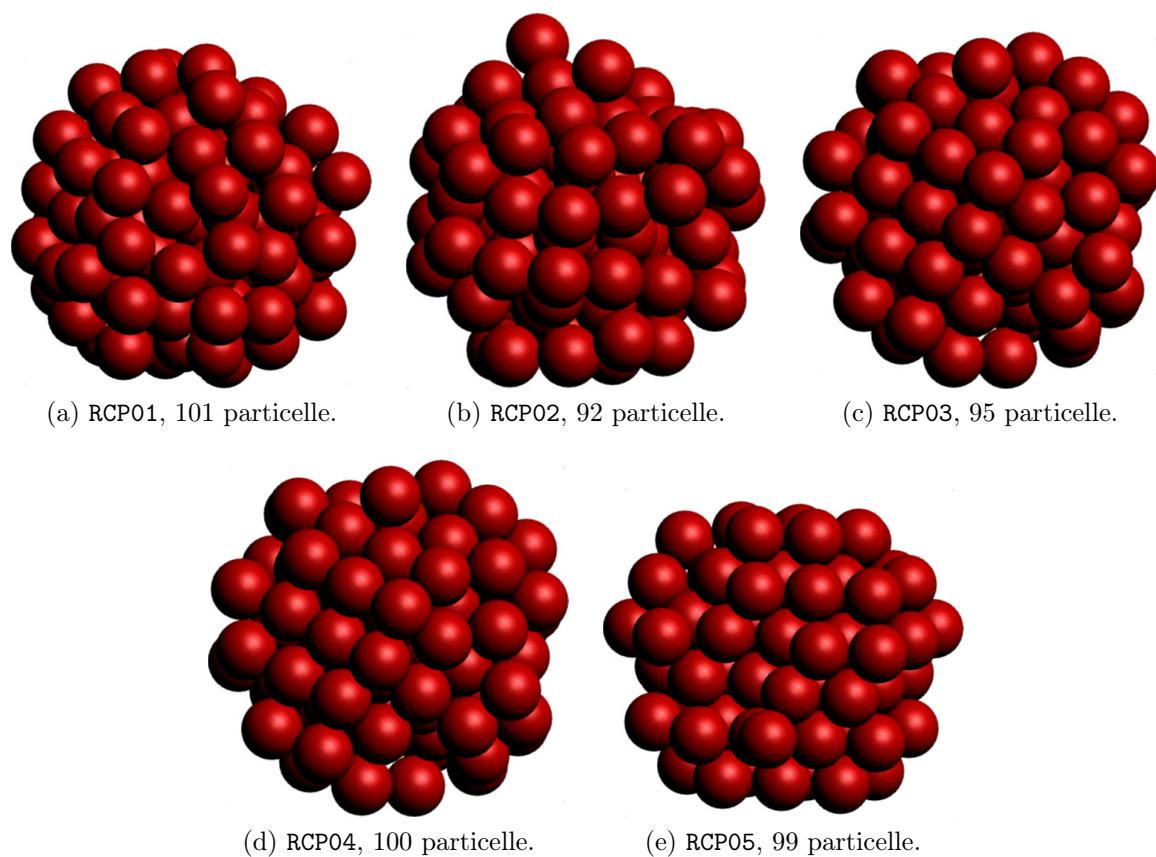


Figura 4.4: Esempi di aggregati RCP.

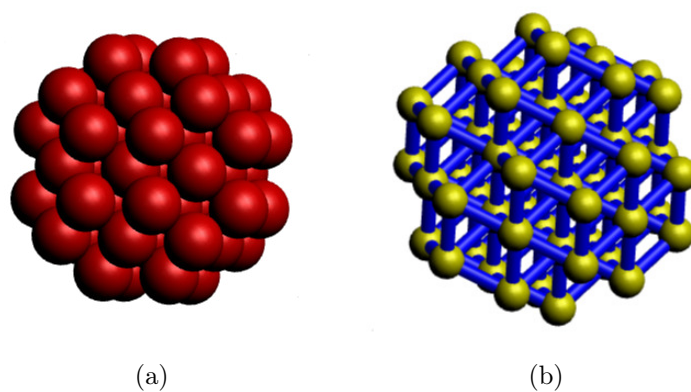


Figura 4.5: Aggregato reticolare cubico a corpo centrato (BCC): La figura (a) evidenzia la geometria, la (b) invece i legami. Gli eventuali aggregati derivati, caratterizzati da vacanze interstiziali, saranno descritti in seguito.

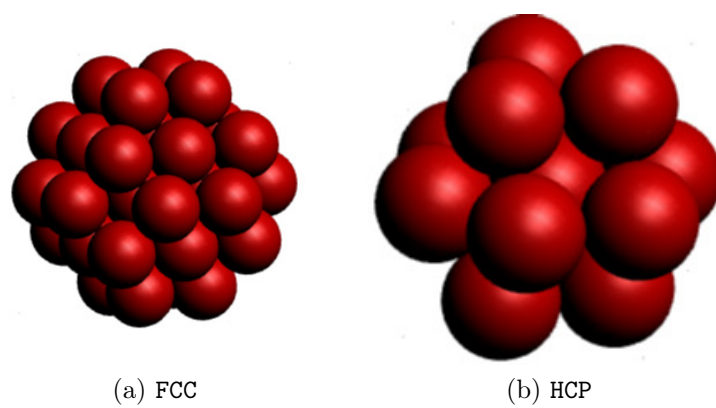


Figura 4.6: Aggregati reticolari FCC e HCP.

Capitolo 5

Campo di moto elongazionale

Nel presente capitolo e nel successivo vengono presentati i risultati ottenuti dalle simulazioni condotte in un campo di moto rispettivamente elongazionale e di taglio. In generale, la procedura eseguita per ogni aggregato è composta da tre fasi: la prima fase di rilassamento, in cui l'aggregato è posto in un campo di moto nullo per ridurre il più possibile eventuali tensioni residue interne, la seconda fase di allineamento, in cui si impone un debole campo di moto per permettere all'aggregato di allinearsi ad esso, e infine la terza fase, in cui l'intensità del campo di moto viene fatta crescere fino a provocare la rottura vera e propria dell'aggregato.

Sono stati utilizzati nelle simulazioni entrambe le modellazioni dei moti tangenziali esposte, di Marshall (MA) e Becker e Briesen (BB), al fine di individuarne le differenze nei fenomeni coinvolti nella rottura. Infine, come è stato già accennato, si sono implementate le forze di lubrificazione congiuntamente al modello di Marshall (ML), anche in questo caso per investigarne il ruolo ed il peso nel comportamento degli aggregati.

5.1 Numero di coordinazione ed *aspect ratio*

Per analizzare l'evoluzione temporale di un aggregato colloidale in un campo di moto qualsiasi è necessario individuare delle grandezze che permettano di descriverne quantitativamente la geometria, ed in particolar modo la deformazione, dell'aggregato stesso. In quest'ottica, per caratterizzare la staticità di un aggregato si è soliti riferirsi al numero di coordinazione medio $\langle n_c \rangle$, definito come:

$$\langle n_c \rangle = \frac{2N_b}{N}, \quad (5.1)$$

dove N_b è il numero totale di legami; è immediato constatare per un aggregato isostatico $\langle n_c \rangle$ sia prossimo a 2, mentre per aggregati più compatti (come gli aggregati RCP) è possibile avere numeri di coordinazione molto alti (fino a 6).

Per caratterizzare la deformazione invece si riconduce l'aggregato ad un ellissoide equivalente, avente lo stesso tensore di inerzia [23]: posto che i semiassi dell'ellissoide equivalente siano, in ordine decrescente, a_1 , a_2 e a_3 , l'*aspect ratio* AR è definita come:

$$AR = \frac{2a_1}{a_2 + a_3}; \quad (5.2)$$

appare evidente come valori prossimi all'unità siano caratteristici di aggregati aventi forma sferica e come all'allungamento dell'aggregato corrisponda ad un aumento del valore di AR .

Per il calcolo dei valori dei semiassi dell'ellissoide equivalente, si procede dapprima con il calcolo del tensore di inerzia di ogni particella, $\mathbf{I}_\alpha$,

$$\mathbf{I}_\alpha = \frac{2}{5} m_\alpha a^2 \mathcal{I}, \quad (5.3)$$

dove m_α è la massa della α -esima particella e $\mathcal{I}$ è la matrice di identità. Con il teorema di Huygens-Steiner poi, si sposta il riferimento di ogni tensore $\mathbf{I}_\alpha$ al centro di massa dell'aggregato:

$$\mathbf{I}'_\alpha = \mathbf{I}_\alpha + m_\alpha (|(\mathbf{x}_\alpha - \mathbf{x}_{cdm})|^2 \mathcal{I} - (\mathbf{x}_\alpha - \mathbf{x}_{cdm})(\mathbf{x}_\alpha - \mathbf{x}_{cdm})); \quad (5.4)$$

il tensore di inerzia dell'aggregato $\mathbf{I}_{agg}$ sarà semplicemente la somma dei singoli tensori di inerzia di ogni particella, relativi alla posizione del centro di massa. Dalla diagonalizzazione di $\mathbf{I}_{agg}$ infine si ottengono i momenti principali di inerzia I_1 , I_2 e I_3 , da cui è possibile ricavare i semiassi dell'ellissoide equivalente [25]:

$$a_1 = \sqrt{\frac{5}{2} \frac{I_2 + I_3 - I_1}{\sum_\alpha m_\alpha}} \quad (5.5a)$$

$$a_2 = \sqrt{\frac{5}{2} \frac{I_3 + I_1 - I_2}{\sum_\alpha m_\alpha}} \quad (5.5b)$$

$$a_3 = \sqrt{\frac{5}{2} \frac{I_1 + I_2 - I_3}{\sum_\alpha m_\alpha}}. \quad (5.5c)$$

5.2 Considerazioni preliminari

Dopo la prima fase di rilassamento e la fase di allineamento al campo di moto, si identifica nell'aggregato la coppia di monomeri formanti legame con il valore massimo di forza normale scambiata F_n^{max} poiché con ogni probabilità, almeno negli aggregati isostatici, sarà il legame che cederà, provocando la disgregazione complessiva dell'aggregato.

Noto dunque il valore di F_n^{max} si procede a una prima stima dello *shear rate* di rottura $\dot{\eta}_{cr}$, ipotizzando una relazione lineare tra F_n e $\dot{\eta}$; a rigore, la linearità presuppone che l'aggregato non si deformi prima della rottura. Si tratta chiaramente di un'approssimazione, che, però, consente di stimare la $\dot{\eta}_{cr}$. Imponendo un campo di moto con $\dot{\eta} = 1 \text{ s}^{-1}$, si ha:

$$\dot{\eta}_{cr} = 1 \frac{F_{adh}}{F_n^{max}|_{\dot{\eta}=1 \text{ s}^{-1}}}, \quad (5.6)$$

dato che il legame più sollecitato cederà quando si sarà raggiunta la forza di adesione.

Dalla prima stima dello *shear rate* critico, si passa alla fase di rottura, in cui $\dot{\eta}$, dopo una prima fase stazionaria necessaria a stabilizzare le tensioni, varia linearmente in un intorno di $\dot{\eta}_{cr}$ (Fig. 5.1), in particolare da $3/4\dot{\eta}_{cr}$ a $3/2\dot{\eta}_{cr}$ in un intervallo di tempo pari a $2.1/\dot{\eta}_{cr}$, secondo la legge:

$$\dot{\eta} = \begin{cases} \frac{3}{4}\dot{\eta}_{cr} & \text{se } t < t_0 \\ \frac{3}{4}\dot{\eta}_{cr} \left[1 + \frac{\dot{\eta}_{cr}}{2}(t - t_0)\right] & \text{se } t > t_0, \end{cases} \quad (5.7)$$

posto $t_0 = 0.1/\dot{\eta}_{cr}$.

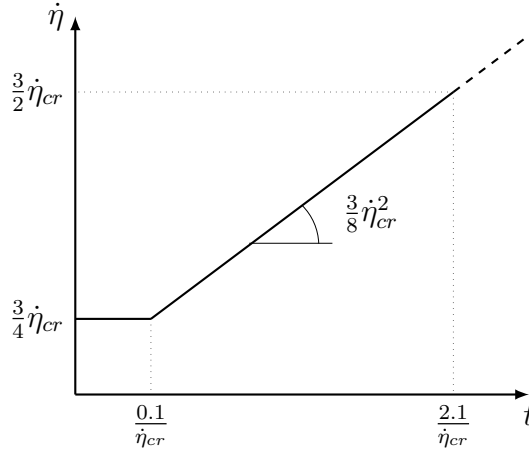


Figura 5.1: Andamento temporale di $\dot{\eta}$ durante la fase di rottura in campo di moto elongazionale.

5.2.1 Casi elementari

Dimero. Per verificare la fondatezza dell'ipotesi di linearità fra forza e *shear rate*, si procede con lo studio di un aggregato estremamente semplice, formato soltanto da due monomeri.

Dopo la prima fase di rilassamento, nella simulazione effettuata con $\dot{\eta}$ costante e pari a 1 s^{-1} , la forza normale esercitata dalla particelle si assesta a un valore pari a circa $5.03 \cdot 10^{-14} \text{ N}$ a cui corrisponde, secondo l'equazione (5.6), $\dot{\eta}_{cr}$ pari a circa 4412 s^{-1} .

Nella simulazione a rottura, in cui $\dot{\eta}$ viene fatto variare secondo l'equazione (5.7), il *trend* lineare ipotizzato viene solo parzialmente confermato (Fig. 5.2): F_n difatti cresce linearmente col tempo (e quindi lo *shear rate*) soltanto nella prima parte della simulazione, per poi raggiungere il valore critico F_{adh} , corrispondente alla rottura, più lentamente. Ciò significa che il processo non avviene più in condizioni quasi-statiche e l'aggregato non è più rigido. I due monomeri iniziano ad allontanarsi (pur restando legati), riducendo la forza di *drag* rispetto alla situazione perfettamente rigida rappresentata dalla linea tratteggiata. Questo comporta una sottostima del $\dot{\eta}$ effettivo di rottura (da qui in poi indicato con $\dot{\eta}_{brk}$), ragion per cui è possibile che nell'intervallo di tempo di $2.1/\dot{\eta}_{cr}$ l'aggregato non arrivi a rompersi: in questi casi sarà semplicemente prolungata la simulazione fin quando non avvenga la rottura che, in questo caso, è avvenuta a un $\dot{\eta}_{brk}$ pari a 5848 s^{-1} .

Si noti infine come l'andamento di F_n sia praticamente identico per i tre diversi modelli utilizzati, a causa della struttura estremamente semplice del dimero.

Pentamero. Un altro caso esemplificativo può essere quello di un aggregato costituito da 5 monomeri in successione (Fig. 5.3a): in questo caso la stima preventiva del $\dot{\eta}_{cr}$ di rottura fornisce dei valori leggermente diversi a seconda dei modelli utilizzati (Tab. 5.1); mentre quelli di Marshall e Becker-Briesen forniscono esattamente gli stessi risultati, previsti ed effettivi, il modello di Marshall implementante le forze di lubrificazione prevede dei valori lievemente inferiori.

Questo *trend* si rispecchia nell'andamento temporale della forza normale di uno dei due legami che si rompono (Fig. 5.4): a differenza del dimero, dove i tre modelli restituivano degli andamenti praticamente indistinguibili, nel pentamero il valore di F_n secondo il modello ML è leggermente superiore, comportando la rottura dell'aggregato a un istante di tempo di poco precedente rispetto agli altri due programmi.

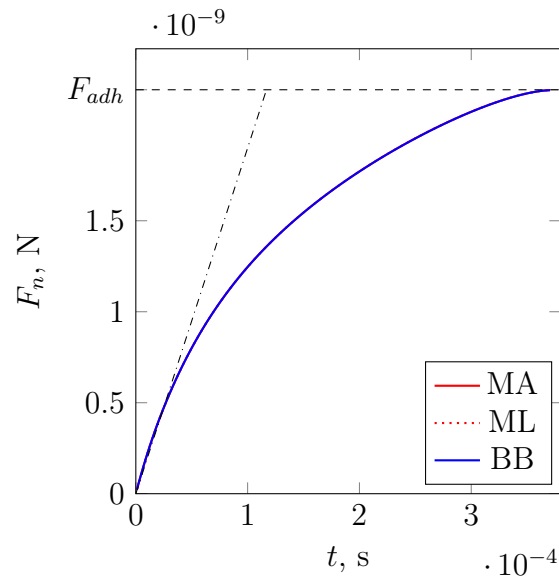


Figura 5.2: Andamento temporale di F_n nel dimero in campo di moto elongazionale: sono evidenziati il valore di F_{adh} (linea tratteggiata) e il trend lineare ipotizzato (linea tratto-punto).

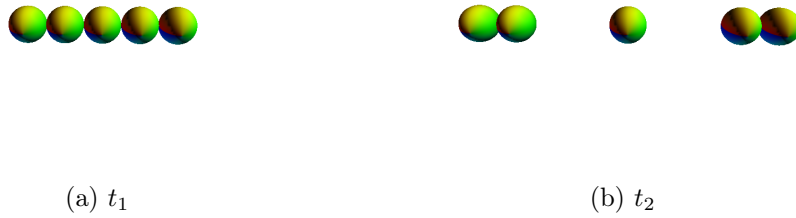


Figura 5.3: Pentamero prima (t_1) e dopo (t_2) la rottura in campo elongazionale.

Modello	$\dot{\eta}_{cr}, \text{ s}^{-1}$	$\dot{\eta}_{brk}, \text{ s}^{-1}$
Marshall semplice (MA)	2324	2786
Marshall con forze di lubrificazione (ML)	2256	2772
Becker e Briesen (BB)	2324	2786

Tabella 5.1: Valori di $\dot{\eta}_{cr}$ e $\dot{\eta}_{brk}$ per il pentamero in campo di moto elongazionale.

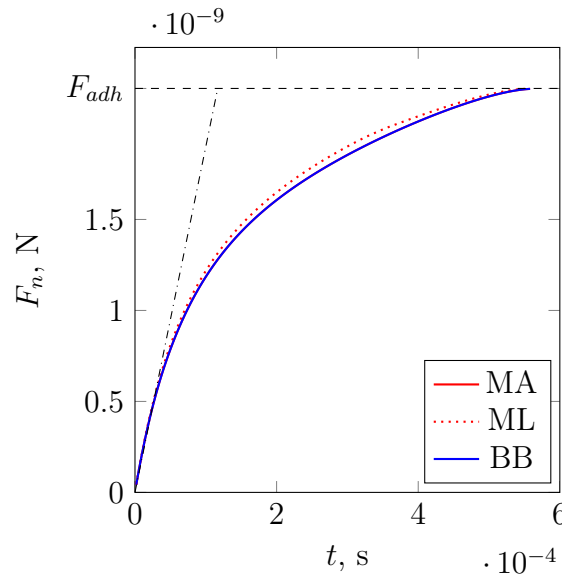


Figura 5.4: Andamento temporale di F_n nel pentamero in campo di moto elongazionale: sono evidenziati il valore di F_{adh} (linea tratteggiata) e il trend lineare ipotizzato (linea tratto-punto).

Coerentemente con la geometria del campo di moto elongazionale, l'aggregato si rompe simmetricamente rispetto all'origine (Fig. 5.3b): l'entità dei due legami in cui è coinvolta la particella centrale difatti cresce nella stessa misura, raggiungendo il valore critico F_{adh} nel medesimo istante di tempo.

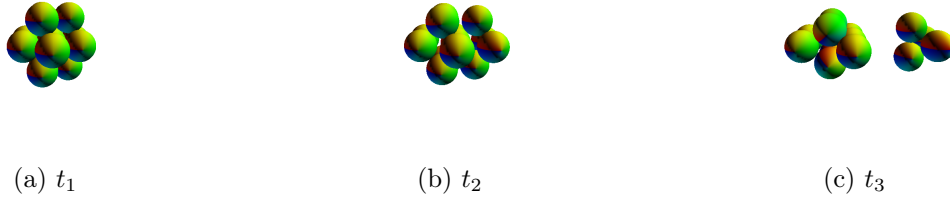
5.3 Aggregati reticolari

Gli aggregati reticolari sono caratterizzati da un elevato grado di impaccamento delle particelle, che si traduce in un numero di coordinazione abbastanza elevato e un forte grado di iperstaticità. Poiché ogni particella è coinvolta in più di 2 legami, la previsione, seppur sommaria, dello *shear rate* di rottura fin adesso utilizzata non risulta più valida: alla rottura del primo legame difatti non corrisponde più la rottura globale dell'intero aggregato, proprio perché le due particelle sono coinvolte in numerosi altri legami, impedendo quindi la disgregazione.

Hexagonal close packed (HCP). L'aggregato HCP considerato, formato da 13 monomeri, ha un numero di coordinazione iniziale pari a circa 5.5, mostrando quindi una struttura iniziale sì fortemente iperstatica, ma in misura minore rispetto al FCC, avente un numero di coordinazione iniziale pari a 7.6.

Per le ragioni appena esposte, è impossibile stimare *a priori*, anche grossolanamente, un valore affidabile di $\dot{\eta}_{cr}$ da inserire poi nella (5.7), si è quindi deciso di adottare un metodo *guess and check*: a partire da un valore ottenuto incrementando moderatamente l'erronea stima data dalla (5.6), si sono effettuate numerose simulazioni in serie, in ognuna delle quali il valore di $\dot{\eta}_{cr}$ utilizzato corrisponde allo *shear rate* raggiunto nell'ultimo istante della simulazione precedente. Il valore di $\dot{\eta}_{cr}$ da utilizzare nella (5.7) sarà quello dell'ultima simulazione, in cui si ha la rottura dell'aggregato, corrispondente a 10000 s^{-1} : i risultati ottenuti dai tre modelli sono riassunti in tabella 5.2.

Modello	$\dot{\eta}_{cr}, s^{-1}$	$\dot{\eta}_{brk}, s^{-1}$
Marshall semplice (MA)	10000	16758
Marshall con forze di lubrificazione (ML)	10000	16005
Becker e Briesen (BB)	10000	17636

Tabella 5.2: Valori di $\dot{\eta}_{cr}$ e $\dot{\eta}_{brk}$ per l'aggregato HCP in campo di moto elongazionale.Figura 5.5: *Snapshots* del processo di rottura in campo elongazionale dell'aggregato HCP in successivi istanti di tempo.

Il risultato più evidente è l'effetto delle forze di lubrificazione, che anticipano non indifferentemente la rottura dell'aggregato rispetto alla simulazione condotta con il programma semplice; il modello di Becker e Briesen invece sembra avere l'effetto opposto, ossia di ritardare la disgregazione rispetto al semplice modello di Marshall.

Le modalità di rottura dell'aggregato (Fig. 5.5) inoltre sono le medesime per tutti e tre i modelli: dopo una prima fase di deformazione un frammento composto da 4 monomeri si separa dall'aggregato padre.

Analizzando più nel dettaglio l'andamento dell'*aspect ratio* (Fig. 5.6), si nota immediatamente come l'aggregato inizi a deformarsi praticamente allo stesso istante di tempo e allo stesso modo per i due modelli senza forze di lubrificazione, con la sola differenza che nel modello di Becker e Briesen la deformazione è più marcata e la rottura avviene dopo rispetto al semplice modello di Marshall. La caratteristica più evidente è però la spiccata deformazione indotta dalla presenza delle forze di lubrificazione, le quali non solo ne anticipano l'inizio, ma ne amplificano anche l'entità: l'*aspect ratio* alla rottura raggiunge il valore di 1.8, nettamente superiore a quello degli altri due modelli. Da notare infine come il tratto in cui AR cresce col tempo sia pressoché lineare, con pendenza simile per i tre modelli.

Lo stesso *trend* è riscontrabile nel numero di coordinazione (Fig. 5.7)¹, indice dell'entità della ristrutturazione: le forze di lubrificazione, se presenti, lo fanno crollare rapidamente al valore di rottura, mentre gli altri due modelli ancora una volta presentano un'evoluzione più lenta, raggiungendo il valore finale in maniera pressoché equivalente.

Face-centered cubic (FCC). L'aggregato cubico a facce centrate conta 38 monomeri ed è molto simile all'esagonale compatto, sia nella struttura iniziale che nel comportamento a rottura.

¹l'andamento "a gradoni" è dovuto al basso numero di monomeri ($N = 13$) che fa sì che, anche con la scomparsa di un solo legame, il quoziente espresso dalla (5.1) cambi considerevolmente.

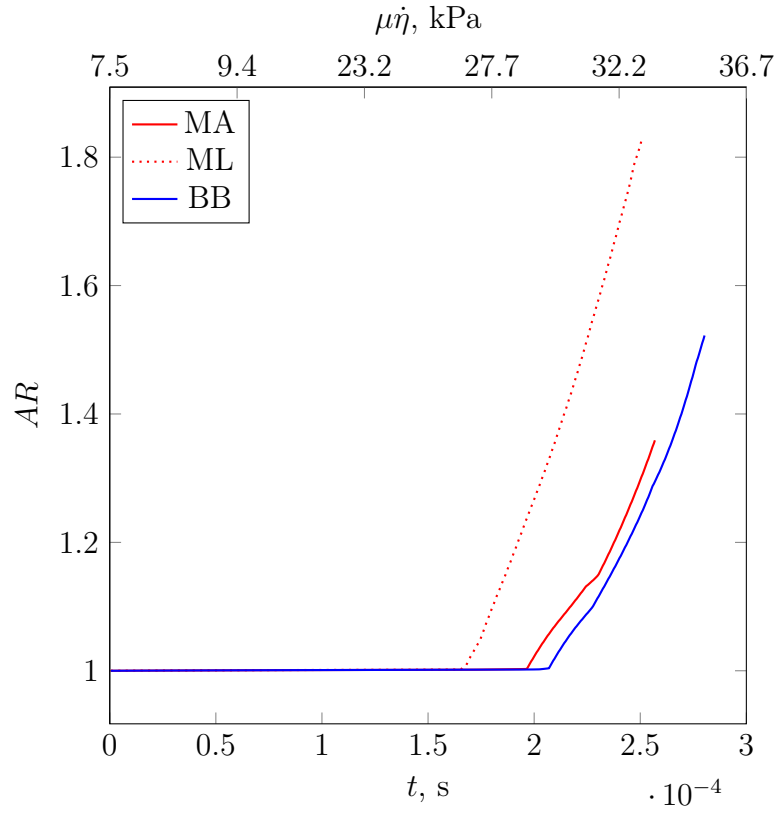


Figura 5.6: Andamento temporale dell'*aspect ratio* nell'aggregato HCP in campo di moto elongazionale.

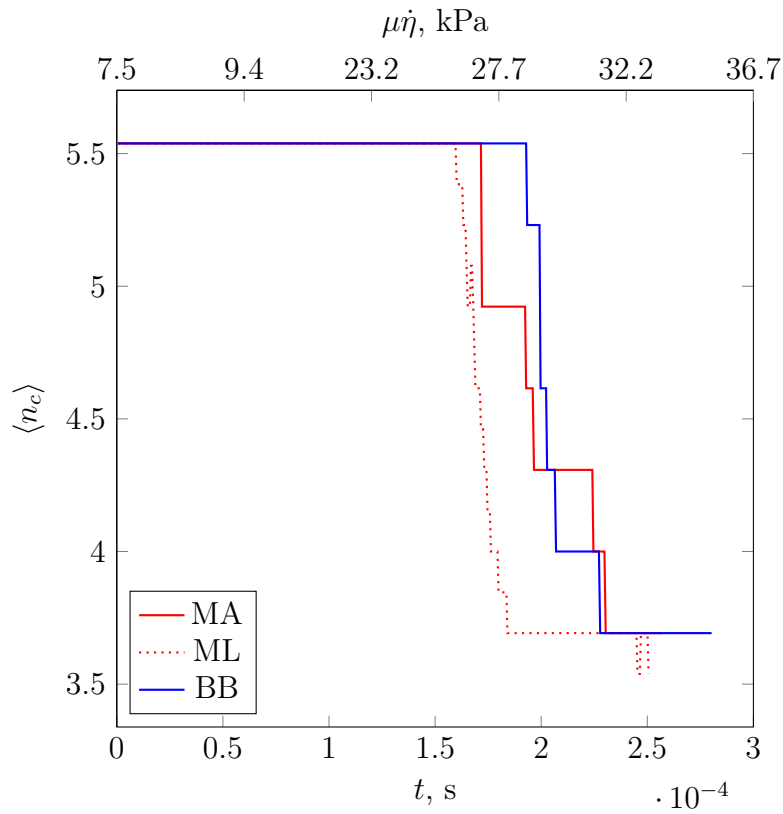
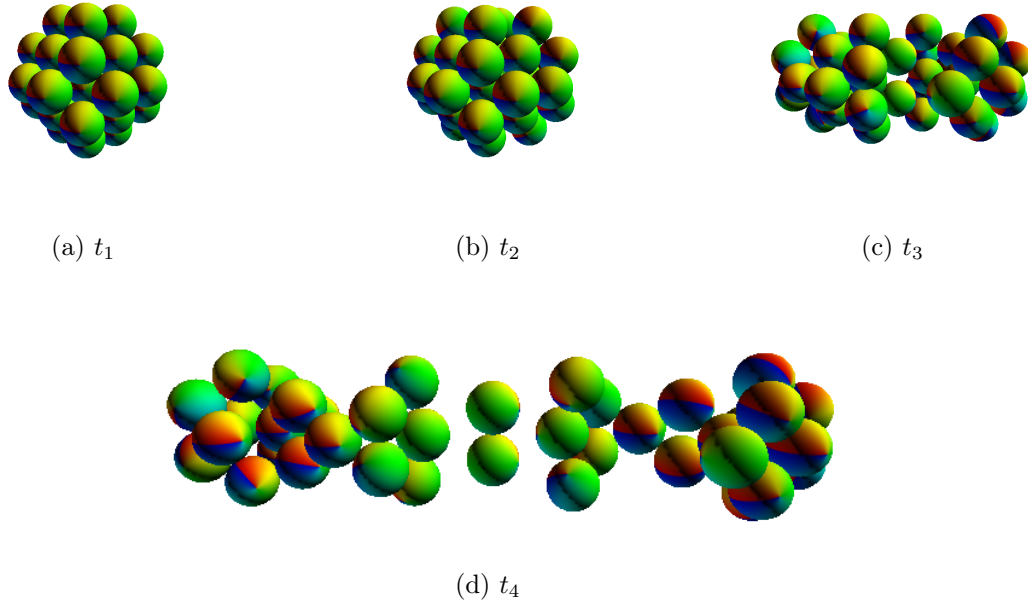


Figura 5.7: Andamento temporale del numero di coordinazione medio nell'aggregato HCP in campo di moto elongazionale.

Modello	$\dot{\eta}_{cr}, s^{-1}$	$\dot{\eta}_{brk}, s^{-1}$
Marshall semplice (MA)	3200	12344
Marshall con forze di lubrificazione (ML)	3200	9589
Becker e Briesen (BB)	3200	12674

Tabella 5.3: Valori di $\dot{\eta}_{cr}$ e $\dot{\eta}_{brk}$ per l'aggregato FCC in campo di moto elongazionale.Figura 5.8: *Snapshots* del processo di rottura in campo elongazionale dell'aggregato FCC in successivi istanti di tempo, modello senza forze di lubrificazione.

In questo caso la procedura sopra esposta per l'aggregato HCP ha condotto a una stima di $\dot{\eta}_{cr}$ pari a $3200 s^{-1}$ tuttavia sono necessari ben 2500 *steps* affinché l'aggregato giunga a rottura: i valori effettivi di $\dot{\eta}_{brk}$ sono riportati in tabella 5.3.

Si riscontrano, in linea di massima, le stesse tendenze già viste nell'aggregato HCP, ma con differenze più accentuate: le forze di lubrificazione accelerano il processo di rottura, mentre gli altri due modelli forniscono dei dati simili, con un valore di $\dot{\eta}_{brk}$ lievemente superiore nel modello di Becker e Briesen. I meccanismi di rottura però presentano una sostanziale novità: nei modelli MA e BB questa avviene, ancora una volta, in maniera quasi esattamente simmetrica rispetto all'asse y (Fig. 5.8), invece nel modello di Marshall implementante gli effetti di lubrificazione la disgregazione è più caotica (Fig 5.9). In ogni caso, non appena viene raggiunto e superato il valore di *shear rate* di rottura, la deframmentazione dell'aggregato padre avviene con un'entità confrontabile per tutti e tre i modelli studiati.

Anche l'andamento temporale dell'*aspect ratio* (Fig. 5.10) conferma quanto detto: la deformazione inizia molto prima grazie agli effetti di lubrificazione, mentre gli altri due modelli mostrano un comportamento simile: l'allungamento difatti inizia allo stesso istante di tempo, presentando il medesimo *trend*, ancora una volta leggermente in ritardo per il modello di Becker e Briesen, nell'evoluzione di *AR* fino alla rottura.

Un aspetto comune a tutti e tre i programmi è la rapida rottura una volta iniziata

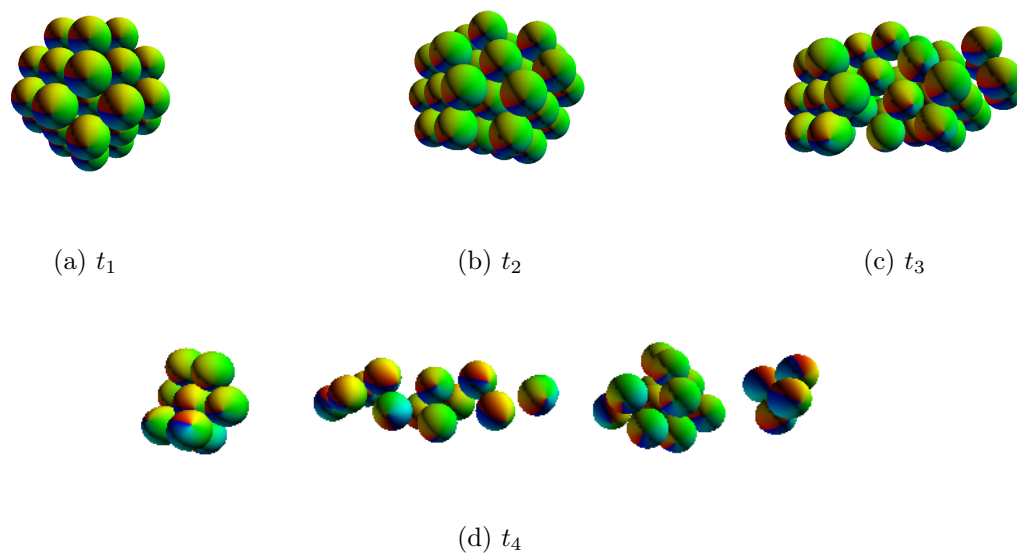


Figura 5.9: *Snapshots* del processo di rottura in campo elongazionale dell'aggregato FCC in successivi istanti di tempo, modello con forze di lubrificazione.

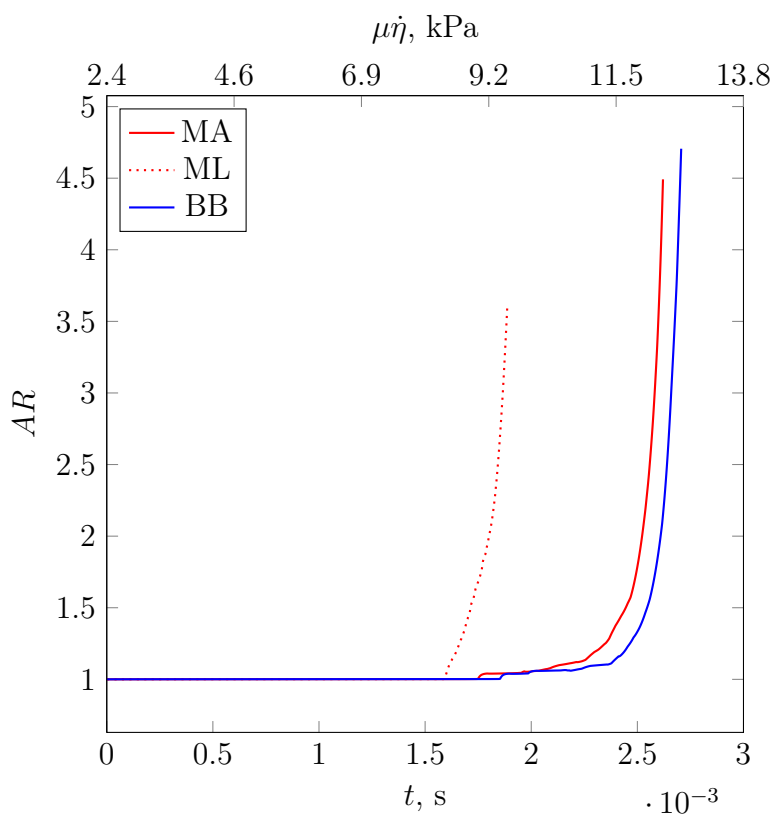


Figura 5.10: Andamento temporale dell'*aspect ratio* nell'aggregato FCC in campo di moto elongazionale.

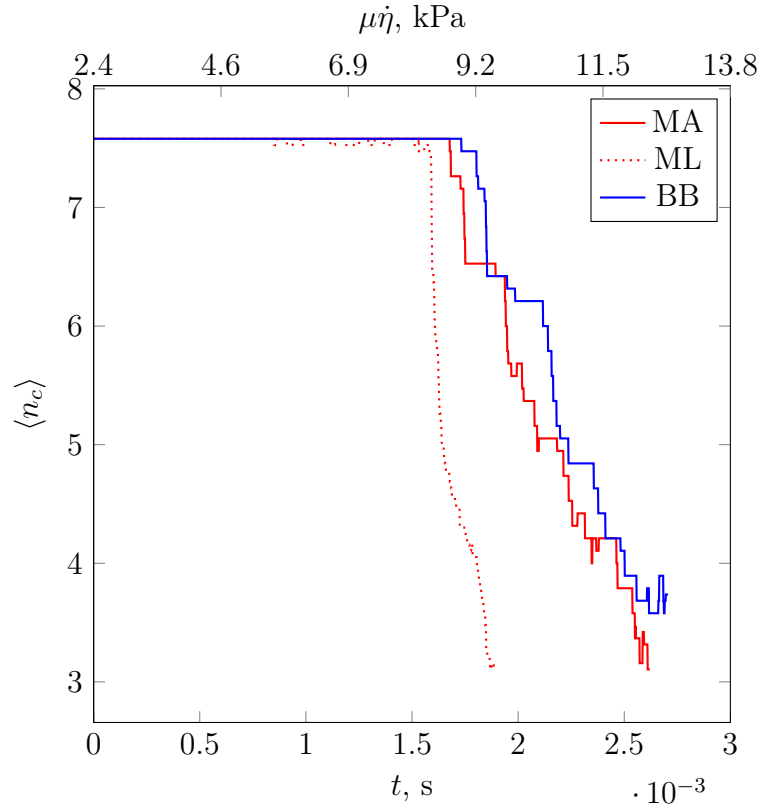


Figura 5.11: Andamento temporale del numero di coordinazione medio nell'aggregato FCC in campo di moto elongazionale.

la deformazione: l'*aspect ratio* difatti cambia molto repentinamente, passando dal valore unitario iniziale (indicante una geometria globalmente sferica) fino al valore di rottura in un intervallo di tempo di circa $0.2 \cdot 10^{-3}$ s.

Queste considerazioni sono confermate dall'evoluzione del numero di coordinazione medio nel tempo (Fig. 5.11): quello relativo al modello ML difatti crolla repentinamente non appena inizia la deformazione fino a rottura, mentre nei modelli più semplici la variazione di $\langle n_c \rangle$ è, di nuovo, equamente meno accentuata, con un andamento pressoché lineare fino al valore finale.

Body-centered cubic (BCC). Il reticolo cubico a corpo centrato studiato è, nella sua struttura originaria, composto da 59 monomeri. Tuttavia, dato la quantità maggiore di particelle rispetto agli altri aggregati reticolari, si è deciso di investigare anche il comportamento dell'aggregato nel caso in cui questo presenti dei difetti, ossia dei vuoti in posizioni in cui l'aggregato originariamente presentava delle particelle. Si è quindi proceduto a creare altre due strutture a partire da quella originaria, aventi una cricca rispettivamente orizzontale (Fig. 5.12a) e verticale (Fig. 5.12b) entrambe composte da tre vacanze.

I risultati delle simulazioni, condotte con $\dot{\eta}_{cr}$ pari a 3200 s^{-1} e riportati in tabella 5.4, confermano nuovamente la tendenza fin adesso rilevata, ossia la sostanziale equivalenza dei modelli di Marshall e Becker-Briesen con un lievissimo ritardo di quest'ultimo, e la maggiore propensione alla rottura indotta dalle forze di lubrificazione.

Tra i tre aggregati studiati inoltre, il più resistente è ragionevolmente quello senza cricche; mentre tra gli altri due l'aggregato **BCCor**, avente una cricca parallela all'asse z e quindi ortogonale alla direzione del campo di moto, è quello che subisce prima rottura,

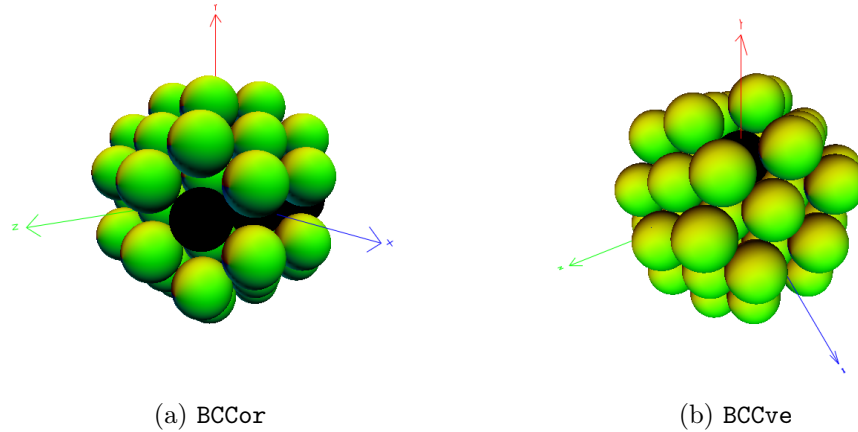


Figura 5.12: Aggregati BCC con cricca (in nero) orizzontale (a) e verticale (b).

Aggregato	Marshall	Marshall con lub.	Becker e Briesen
BCC	9055	6174	10157
BCCor	7127	5914	8100
BCCve	8111	6094	7611

Tabella 5.4: Valori di $\dot{\eta}_{brk}$ (s^{-1}) per gli aggregati reticolari cubici a corpo centrato in campo di moto elongazionale.

in quanto l'azione dinamica esercitata dal fluido tende a rompere la struttura proprio in corrispondenza della cricca stessa. L'aggregato BCCve, presentante invece la cricca parallela all'asse y , manifesta una tendenza simile all'aggregato completo, con dei valori di $\dot{\eta}_{cr}$ leggermente più bassi ma di gran lunga maggiori di quelli causati dalla cricca orizzontale.

Molto interessante inoltre si rivela il confronto della modalità di cedimento, sia fra i modelli utilizzati che fra gli aggregati simulati.

Aggregato completo. Ancora una volta è la presenza o meno degli effetti di lubrificazione a influenzare in maniera determinante le modalità di rottura dell'aggregato: se assenti questa avverrà simmetricamente rispetto all'origine con la formazione di tre aggregati figli, dei quali due si allontaneranno seguendo il percorso del fluido mentre uno rimarrà al centro, dinamicamente bilanciato dalla simmetria del campo di moto.

Gli effetti di lubrificazione inducono un comportamento alla rottura radicalmente diverso, in cui un frammento dell'aggregato primario rimane più o meno compatto, mentre l'altro va frammentandosi sempre di più man mano che, trasportato dal fluido, si allontana dall'origine (Fig. 5.14). Ciò suggerisce che la particolare struttura dell'aggregato, congiuntamente agli effetti di lubrificazione, induca dei disturbi sul campo di velocità del fluido tali da variarne profondamente la simmetria nell'intensità, causando, come ultimo effetto, una disgregazione caotica.

Aggregati con cricche. L'effetto dispersivo delle forze di lubrificazione si manifesta anche negli aggregati con le cricche, i quali subiscono, a causa di questi, una rottura del tutto simile a quella appena descritta. Per quanto riguarda gli altri due modelli invece, l'aggregato BCCve non presenta grandi dissomiglianze con quello originario, disgregandosi

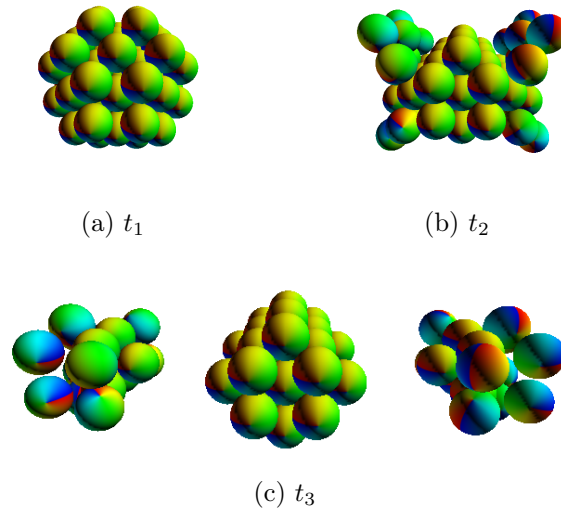


Figura 5.13: *Snapshots* del processo di rottura in campo elongazionale dell'aggregato BCC in successivi istanti di tempo, modelli senza forze di lubrificazione.

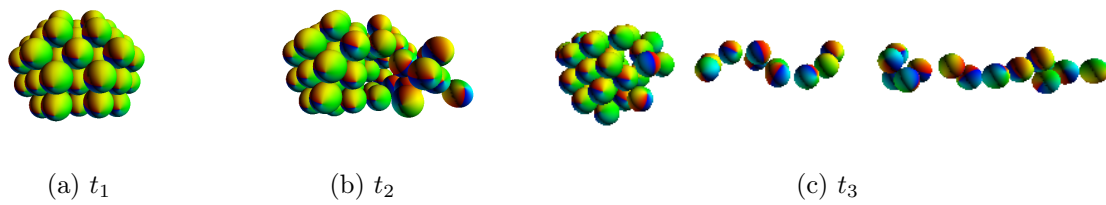


Figura 5.14: *Snapshots* del processo di rottura in campo elongazionale dell'aggregato BCC in successivi istanti di tempo, modello con forze di lubrificazione.

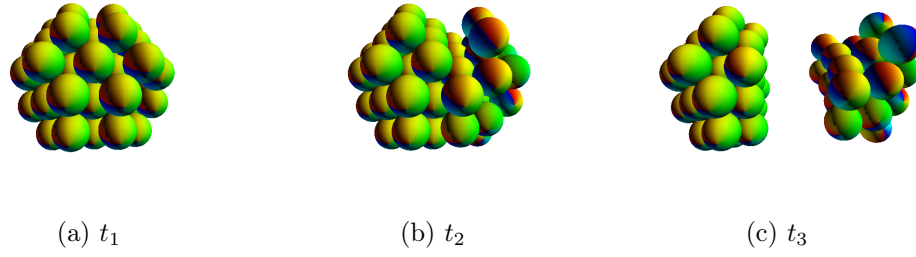


Figura 5.15: *Snapshots* del processo di rottura in campo elongazionale dell'aggregato BCCor in successivi istanti di tempo, modello senza forze di lubrificazione.

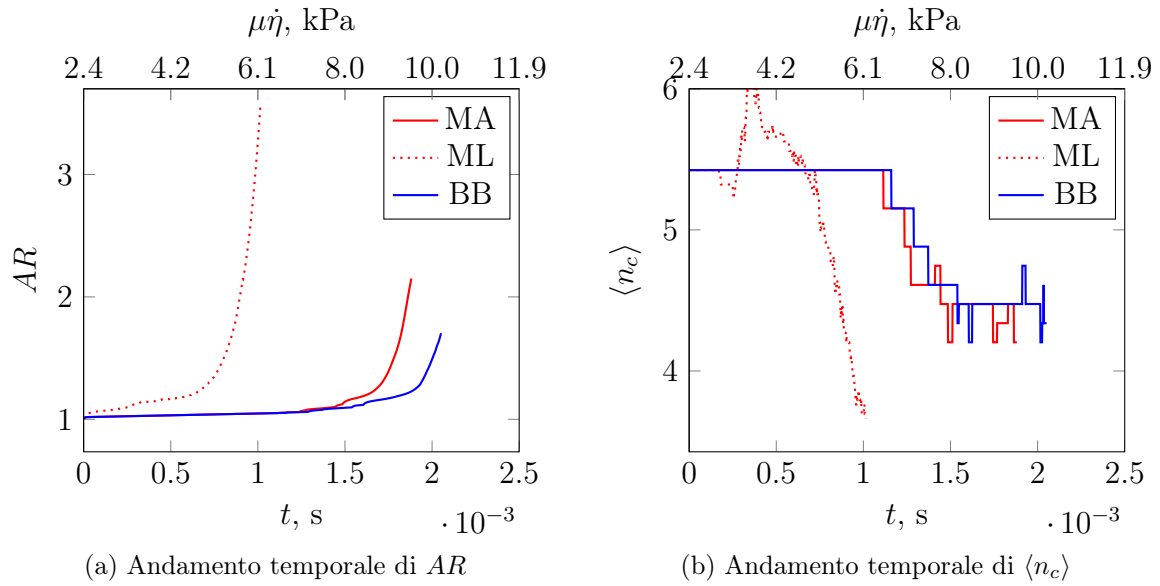


Figura 5.16: Andamenti temporali di AR (a) e $\langle n_c \rangle$ (b) nell'aggregato BCC in campo di moto elongazionale.

anch'esso in tre frammenti in maniera simmetrica, mentre l'aggregato BCCor si rompe, coerentemente con le previsioni, proprio in prossimità della cricca stessa (Fig. 5.15).

Si considerino infine gli andamenti temporali dell'*aspect ratio* e del numero di coordinazione medio dei tre aggregati (Figg. 5.16, 5.17 e 5.18). Oltre alle differenze fra i tre programmi, già diffusamente analizzate dagli aggregati precedentemente analizzati e confermate ancora da queste simulazioni, emerge un dato fondamentale in merito all'aggregato BCCor: questo difatti, a prescindere dal modello considerato, subisce una deformazione e una ristrutturazione di gran lunga inferiori rispetto agli altri due. Ciò è dovuto alla presenza della cricca orizzontale, la quale "vincola" la rottura proprio in corrispondenza delle vacanze. L'aggregato BCCve invece, oltre ai minori tempi necessari alla rottura, non presenta significative differenze con la struttura originaria, denotando che la presenza della cricca verticale non influisce significativamente sui meccanismi di deformazione e ristrutturazione.

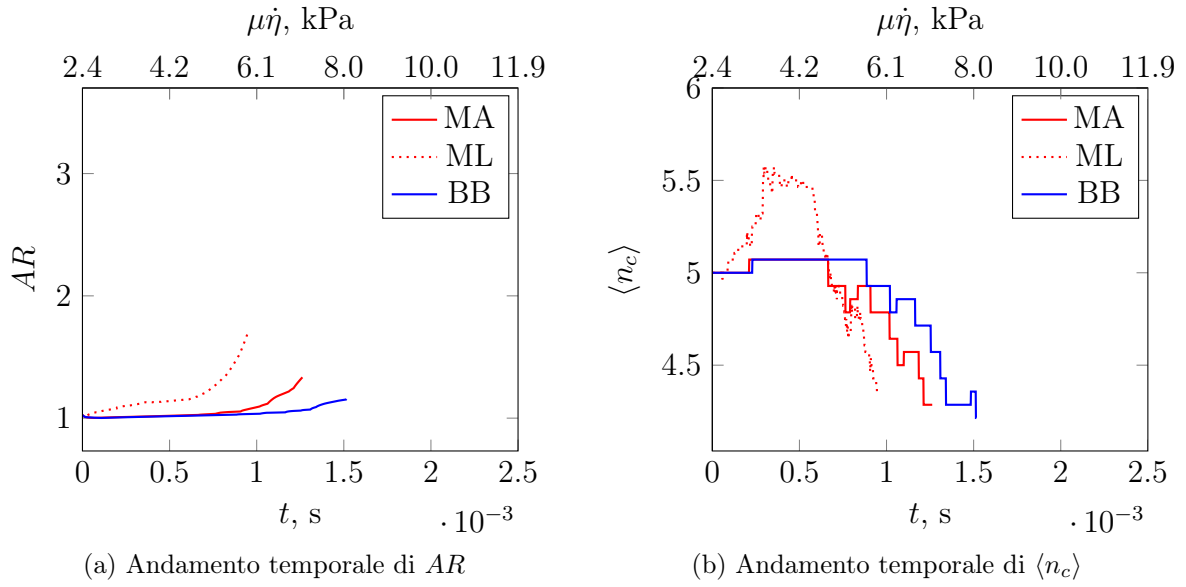


Figura 5.17: Andamenti temporali di AR (a) e $\langle n_c \rangle$ (b) nell'aggregato BCCor in campo di moto elongazionale.

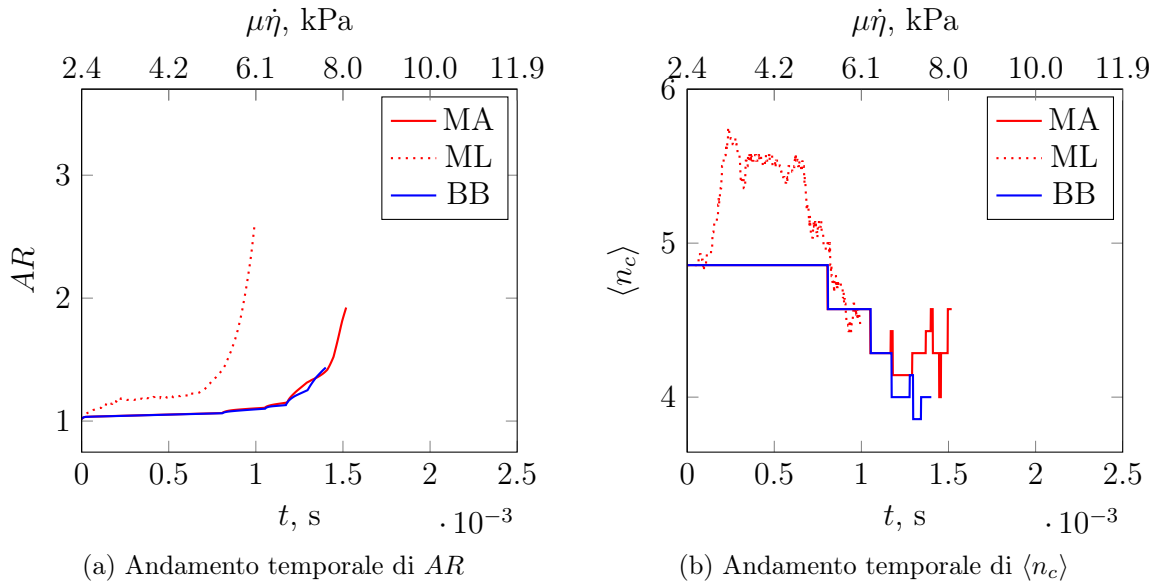


Figura 5.18: Andamenti temporali di AR (a) e $\langle n_c \rangle$ (b) nell'aggregato BCCve in campo di moto elongazionale.

Agg.	MA	ML	$\epsilon(\dot{\eta}_{brk})$	frammenti	Agg.	MA	ML	$\epsilon(\dot{\eta}_{brk})$	frammenti
01	401	386	3.7 %	20-14-14	11	429	406	3.5 %	20-17-11
02	369	355	3.8 %	28-20	12	388	371	4.4 %	28-20
03	413	408	1.2 %	24-15-9	13	394	369	6.3 %	24-14-10
04	382	370	3.1 %	27-21	14	388	376	3.1 %	23-13-12
05	419	413	1.4 %	19-17-12	15	382	375	1.8 %	27-21
06	380	365	3.9 %	27-21	16	408	394	3.4 %	26-22
07	369	363	1.6 %	24-12-12	17	365	361	1.1 %	24-24
08	401	395	1.5 %	30-18	18	380	365	3.9 %	27-21
09	397	391	1.0 %	26-13-9	19	385	376	2.9 %	25-23
10	412	409	0.7 %	24-15-9	20	377	365	3.2 %	25-23

Tabella 5.5: Valori di $\dot{\eta}_{brk}$ (s^{-1}) per i venti aggregati isostatici secondo il modello di Marshall (MA) e il modello di Marshall con lubrificazione (ML) con relativo scarto ($\epsilon(\dot{\eta}_{brk})$) e dimensione dei frammenti (solo MA) in campo di moto elongazionale .

Modello MA		Modello ML	
$\bar{\dot{\eta}}$	$397 s^{-1}$	$\bar{\dot{\eta}}$	$381 s^{-1}$
$\sigma_{\dot{\eta}}$	$17.7 s^{-1}$	$\sigma_{\dot{\eta}}$	$18.2 s^{-1}$

Tabella 5.6: Valor medio ($\bar{\dot{\eta}}$) e scarto quadratico medio ($\sigma_{\dot{\eta}}$) relativi ai valori in tabella 5.5.

5.4 Aggregati isostatici

Il comportamento degli aggregati isostatici (ossia con $\langle n_c \rangle$ circa pari a 2) è invece assai più prevedibile, in quanto la linearità della struttura garantisce l'ottima affidabilità della (5.6). In quest'ottica, si è studiato il comportamento di 20 aggregati isostatici diversi, ciascuno dei quali costituiti da 48 monomeri e aventi dimensione frattale d_f pari a 1.8, secondo il modello di Marshall, sia nella sua versione più semplice che in quella migliorata dagli effetti di lubrificazione.

Al fine di sottoporre ogni aggregato ad un campo di velocità variabile nel tempo con la stessa intensità, si è stimata la $\dot{\eta}_{cr}$ a partire da diversi aggregati, con lo scopo di utilizzare poi nella 5.7 un valore che dia risultati fruibili in tutte le prove. Le simulazioni di allineamento, condotte con un valore di $\dot{\eta}$ pari a $1 s^{-1}$, riportano dei valori di F_n^{max} compresi tra 6.5 e 9 pN, corrispondenti a uno *shear rate* critico di circa $320 s^{-1}$. Per garantire, con sufficiente certezza, che l'aggregato si rompa in tempo nel corso della simulazione, si è inoltre deciso di aumentare tal valore a $350 s^{-1}$.

I risultati delle simulazioni sono riassunti nelle tabelle 5.5 e 5.6. Si osserva innanzitutto come, coerentemente con le previsioni, i valori di $\dot{\eta}_{brk}$ stiano in un intervallo abbastanza ristretto (circa $360 - 420 s^{-1}$); le forze di lubrificazione inoltre non sembrano sortire effetti della stessa entità riscontrata negli aggregati reticolari: queste sì favoriscono la disgregazione della struttura a *shear rate* lievemente inferiori, ma con una differenza, in termini percentuali, di qualche unità. Ciò appare ragionevole se si considera la struttura degli aggregati isostatici: i monomeri infatti, a differenza delle strutture reticolari, non si trovano in una configurazione densamente impaccata, diminuendo così l'impatto degli effetti di lubrificazione che iniziano ad essere rilevanti ad una distanza interparticellare

molto piccola.

Per lo stesso motivo, la rottura avviene in modo esattamente identico con o senza gli effetti di lubrificazione (a titolo esemplificativo la figura 5.19 riporta alcuni *snapshoots* del processo di rottura dell'aggregato 14): l'aggregato, sotto l'azione del fluido, si deforma subito allineandosi perfettamente lungo l'asse x , per poi rompersi in due o tre frammenti in corrispondenza della zona più caricata, ossia quella centrale.

È interessante inoltre confrontare il numero e la dimensioni dei frammenti con lo *shear rate* di rottura: in generale, si evince come gli aggregati che si rompono in tre frammenti impieghino più tempo e necessitino di valori di $\dot{\eta}$ più elevati, mentre gli aggregati che si separano semplicemente in due sono meno resistenti. Si noti infine come l'aggregato 17, che si rompe in due frammenti delle stesse dimensioni, abbia lo *shear rate* di rottura minore fra tutti quelli studiati.

La figura 5.20 riporta l'andamento dell'*aspect ratio* in funzione del tempo, con e senza gli effetti di lubrificazione, per tutti gli aggregati analizzati (si noti che un eventuale studio della variazione temporale del numero di coordinazione medio sarebbe del tutto inutile, in quanto il numero totale di legami resta costante fino alla rottura, che avviene al cedimento del primo di questi). I risultati mostrano parecchi spunti interessanti:

- il *trend* generale è praticamente lo stesso per tutte le prove effettuate: ogni struttura inizia a deformarsi immediatamente dopo l'inizio della simulazione, incrementando il proprio valore di AR in maniera regolare e continua fino alla rottura;
- il valore finale dell'*aspect ratio*, fatta eccezione per alcuni aggregati, come il 03, 05 o il 06, appartiene ad un *range* di valori abbastanza definito, che pressappoco va da 5 a 10;
- gli aggregati impiegano più o meno lo stesso intervallo di tempo per arrivare alla disgregazione, che avviene, mediamente, a circa 3 ms;
- vengono confermati gli effetti marginali delle forze di lubrificazione. Per ogni aggregato difatti, la curva di AR relativa al modello implementante le forze di lubrificazione segue esattamente lo stesso andamento della corrispettiva tracciata con il semplice modello di Marshall, ma di poco traslata indietro nel tempo. Si noti inoltre come, a parità di tempo, la curva relativa agli effetti di lubrificazione segni un valore di *aspect ratio* lievemente superiore rispetto all'altro modello, e come questa termini, indicando la rottura dell'aggregato, qualche istante prima.

Nel complesso dunque il comportamento degli aggregati isostatici si presenta come abbastanza regolare e, prescindendo da alcuni casi particolari, si può affermare che questo sia uguale per tutte le strutture della tipologia analizzata.

Per meglio comprendere inoltre i fenomeni coinvolti nei processi di deformazione e/o ristrutturazione che caratterizzano gli aggregati prima della rottura definitiva, si è analizzato l'andamento temporale della forza normale (F_n), della forza di scorrimento (F_s), della coppia di *rolling* (T_R) e della coppia di *twisting* (T_T) del legame determinate la rottura negli aggregati isostatici. La figura 5.21 riporta, a titolo esemplificativo, gli andamenti in funzione del tempo di tali grandezze relative all'aggregato 14:

- la forza normale F_n cresce in maniera più o meno costante nel tempo fino a raggiungere il valore massimo F_{adh} a cui si ha la rottura del legame;

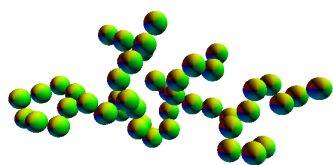
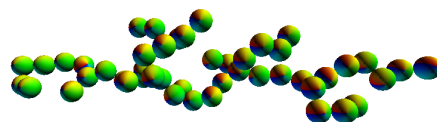
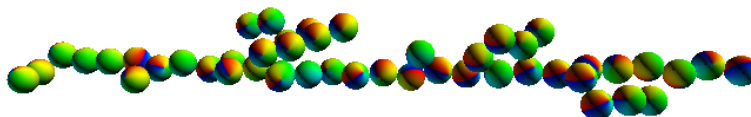
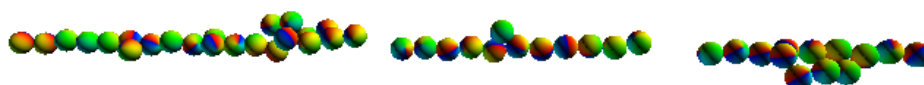
(a) t_1 (b) t_2 (c) t_3 (d) t_4

Figura 5.19: *Snapshots* del processo di rottura in campo elongazionale dell'aggregato isostatico 14 in successivi istanti di tempo.

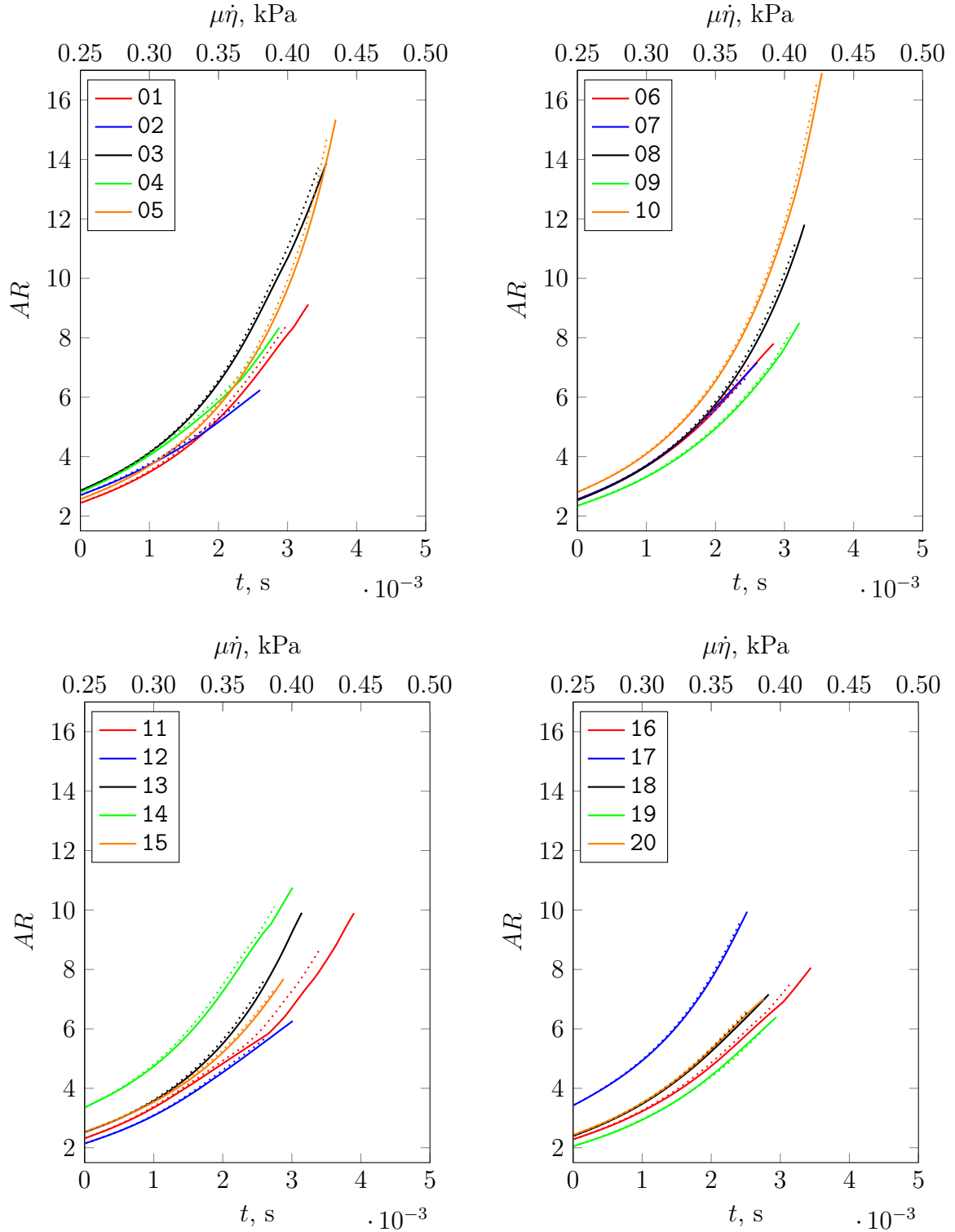


Figura 5.20: Andamento temporale dell'*aspect ratio* per i venti aggregati isostatici in campo di moto elongazionale: in linea continua il modello di Marshall, in linea tratteggiata il modello di Marshall con forze di lubrificazione.

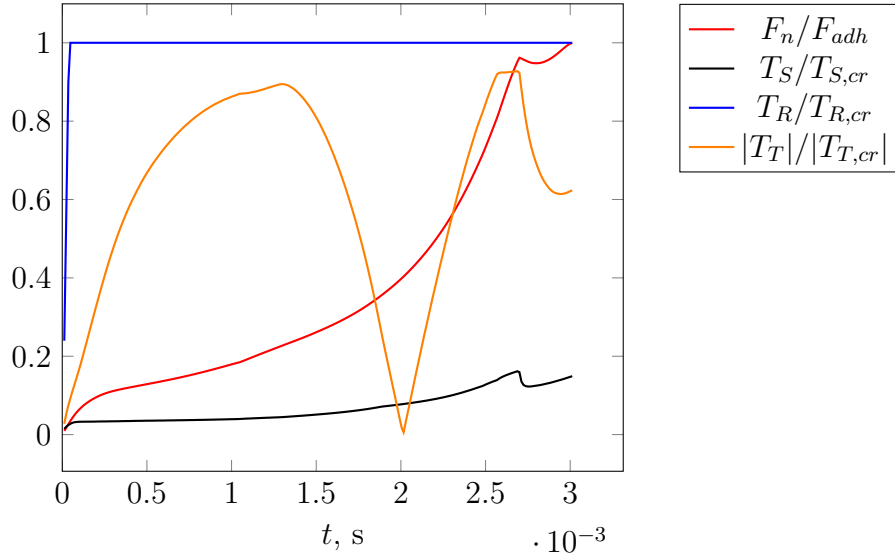


Figura 5.21: Andamento temporale delle forze (F_n e F_S) e coppie (T_R e T_T), normalizzate rispetto ai propri valori massimi, relativi al legame che causa il cedimento complessivo dell'aggregato 14.

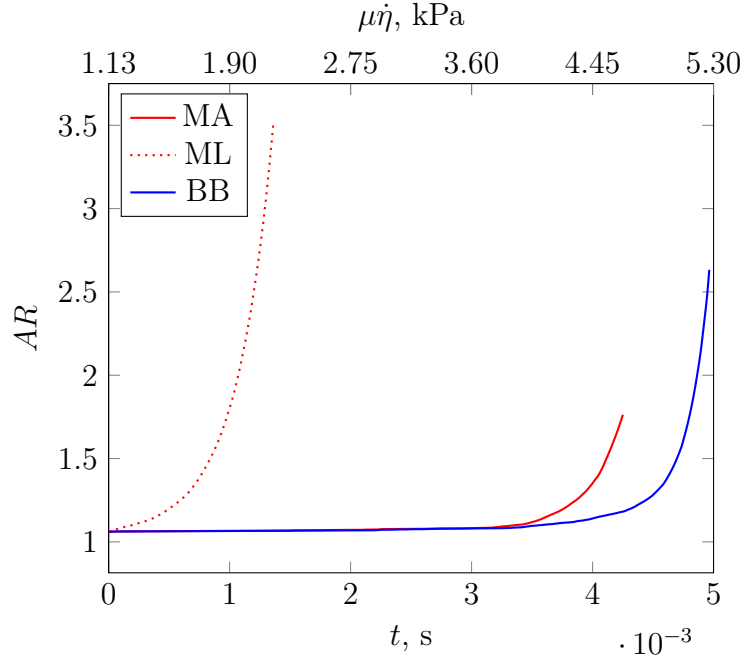
- la forza di scorrimento F_S è, tra tutte le grandezze dinamiche, quella meno influente nel processo di rottura: questa difatti non supera neppure, nel corso della prova, il valore di $0.2F_{S,cr}$;
- la coppia di *rolling* invece è quella che più di tutti determina le modalità di deformazione: questa raggiunge il valore massimo praticamente subito, e rimanendo costante per tutta la durata della simulazione;
- la coppia di *twisting* presenta un andamento irregolare, i cui bruschi cambiamenti di tendenza sono con ogni probabilità dovuti a modificazioni improvvise della struttura globale che si ripercuotono a catena sui singoli legami (la repentina variazione a circa 2 ms è però dovuta al cambiamento di segno di T_T , che diventa negativo, mentre il grafico riporta solo il modulo); a un valore di t di circa 2.7 ms ad esempio, si possono notare delle brusche irregolarità nei profili delle quattro grandezze analizzate: ciò è dovuto proprio a un cambiamento strutturale dell'aggregato che, sotto l'azione del fluido, modifica repentinamente la propria struttura.

5.5 Aggregati RCP

Gli aggregati RCP invece presentano una struttura ed un conseguente comportamento molto più simile agli aggregati reticolari che a quelli isostatici, sebbene abbiano mediamente un numero di coordinazione medio inferiore. Così come negli aggregati reticolari quindi si ripresenta il problema della stima di $\dot{\eta}_{cr}$: anche in questo caso si è seguito il metodo prima esposto, giungendo alla stima di tal valore pari a 1500 s^{-1} ; poiché non tutti gli aggregati hanno raggiunto le condizioni di rottura nell'intervallo di tempo che va da 0 a $2.1/\dot{\eta}_{cr}$, si è raddoppiata la durata di simulazione, proprio per permettere la rottura completa di ogni struttura mantenendo lo stesso valore di *shear rate* critico.

La tabella 5.7 riporta i risultati relativi all'aggregato campione **rcp04**. I *trend* mostrati dagli aggregati reticolari vengono confermati, mostrando come la lubrificazione anticipi

Modello	$\dot{\eta}_{cr}, s^{-1}$	$\dot{\eta}_{brk}, s^{-1}$
Marshall semplice (MA)	1500	4655
Marshall con forze di lubrificazione (ML)	1500	2217
Becker e Briesen (BB)	1500	5258

Tabella 5.7: Valori di $\dot{\eta}_{cr}$ e $\dot{\eta}_{brk}$ per l'aggregato **rcp04** in campo di moto elongazionale.Figura 5.22: Andamento temporale dell'*aspect ratio* nell'aggregato **rcp04** in campo di moto elongazionale.

notevolmente la rottura e come il modello di Becker e Briesen preveda una maggiore resistenza all'azione disgregativa del fluido.

Verificando l'andamento nel tempo dell'*aspect ratio* (Fig. 5.22) e del numero di coordinazione medio (Fig. 5.23), si nota come la deformazione e la ristrutturazione causate dagli effetti di lubrificazione siano considerevolmente più elevate se paragonate ai semplici modelli di Marshall e di Becker-Briesen, che mostrano, ancora una volta, un andamento molto simile, soprattutto nella prima parte della simulazione.

Per meglio comprendere quindi gli effetti della lubrificazione, si è investigato il comportamento dei dieci aggregati RCP. I risultati (Tab. 5.8) mostrano i valori di $\dot{\eta}_{brk}$ per i dieci aggregati studiati sia secondo il semplice modello di Marshall sia secondo il modello che aggiunge gli effetti di lubrificazione. La più grande differenza rispetto agli aggregati isostatici è l'influenza di questi ultimi nel processo di rottura: se presenti, difatti, favoriscono enormemente la disgregazione dell'aggregato, riducendo lo *shear rate* di rottura di anche più del 50 % rispetto al modello più semplice.

A differenza delle strutture isostatiche inoltre, è difficile, in questo caso, trovare una relazione univoca tra numero e dimensione dei frammenti e *shear rate*. Il *trend* generale, non verificato però in ogni aggregato, corrisponde a una rottura tanto più ritardata quanto sono più grandi e numerosi i frammenti: l'aggregato **rcp05**, ad esempio, è caratterizzato dal distacco di numerosi piccoli frammenti e presenta il valore di *shear rate* più elevato insieme a **rcp05**, che vede il distacco di un trimero; mentre le strutture caratterizzate

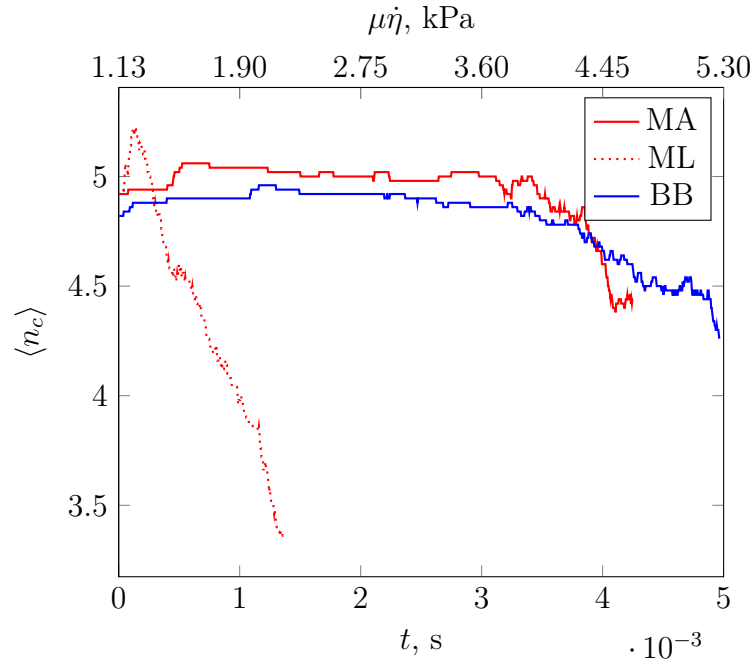


Figura 5.23: Andamento temporale del numero di coordinazione medio nell'aggregato rcp04 in campo di moto elongazionale.

Agg.	N	MA	ML	$\epsilon(\dot{\gamma}_{brk})$	fram.	Agg.	N	MA	ML	$\epsilon(\dot{\gamma}_{brk})$	fram.
rcp01	101	3312	2228	33 %	100-1	rcp06	98	4042	2483	39 %	96-2
rcp02	92	4205	2224	47 %	89-1-1-1	rcp07	99	3865	2164	44%	98-1
rcp03	95	3869	2228	42 %	94-1	rcp08	97	3826	2313	40 %	96-1
rcp04	100	4655	2217	52 %	97-3	rcp09	95	4216	2277	46 %	94-1
rcp05	99	4850	2391	51 %	93-3-1-1-1	rcp10	99	4287	2412	44%	96-2-1

Tabella 5.8: Valori di $\dot{\gamma}_{brk}$ (s^{-1}) per i dieci aggregati RCP secondo il modello di Marshall (MA) e il modello di Marshall con lubrificazione (ML) con relativo scarto e ($\epsilon(\dot{\gamma}_{brk})$) e dimensione dei frammenti (solo MA) in campo di moto elongazionale.

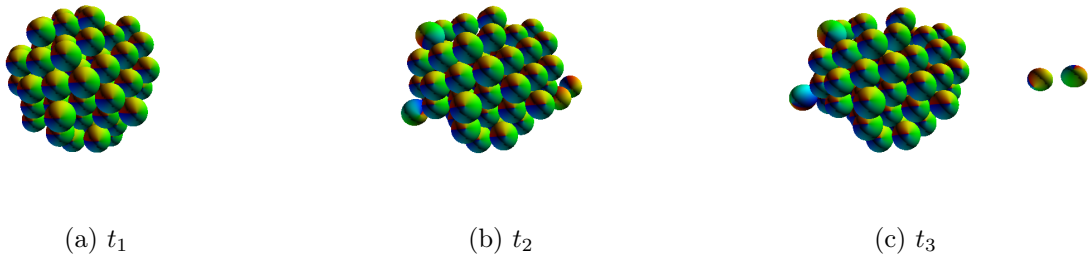


Figura 5.24: *Snapshots* del processo di rottura in campo elongazionale dell'aggregato rcp06 in successivi istanti di tempo, modello senza effetti di lubrificazione.

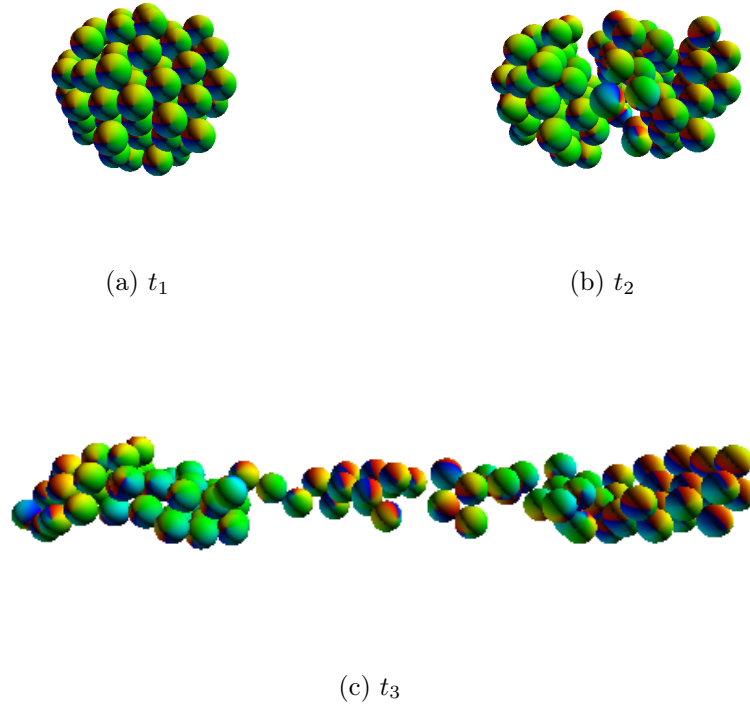


Figura 5.25: *Snapshots* del processo di rottura in campo elongazionale dell'aggregato `rcp06` in successivi istanti di tempo, modello con effetti di lubrificazione.

dalla separazione di un solo monomero dall'aggregato di partenza (tra cui `rcp01`, che riporta il valore di $\dot{\eta}_{brk}$ più basso) sono generalmente meno resistenti.

Analizzando i meccanismi di rottura (Figg. 5.24 e 5.25) alla luce di queste considerazioni, appare evidente come la mancanza delle forze di lubrificazione porti, nel caso di particelle densamente impaccate fra loro, a una sovrastima della rigidità dell'aggregato. Questo fenomeno ha due fondamentali implicazioni:

- lo *shear rate* di rottura ottenuto senza le forze di lubrificazione è appunto circa il doppio di quello riscontrato implementandole: la maggior rigidità del primo modello difatti fornisce all'aggregato una considerevole resistenza all'azione disgregante del fluido;
- un meccanismo di rottura completamente diverso. Mentre nel semplice modello di Marshall la struttura cede poiché alcune particelle appartenenti alla superficie "esterna" dell'aggregato (direttamente esposta quindi all'azione del fluido) si distaccano e vengono trasportate via dal fluido stesso, in un meccanismo detto di *erosione superficiale*; tale fenomeno causa una brusca variazione negli equilibri dinamici interni all'aggregato, che inizia a sfaldarsi perdendo altre particelle per poi infine disgregarsi completamente.

Nel modello di Marshall che prevede anche gli effetti di lubrificazione il fenomeno dell'erosione superficiale è completamente assente: la minore rigidità difatti causa la repentina dell'aggregato, che quasi esplode lungo il campo di moto del fluido.

Gli andamenti temporali dell'*aspect ratio* (Fig. 5.26) e del numero di coordinazione medio (Fig. 5.27) confermano questi risultati, mostrando in particolare:

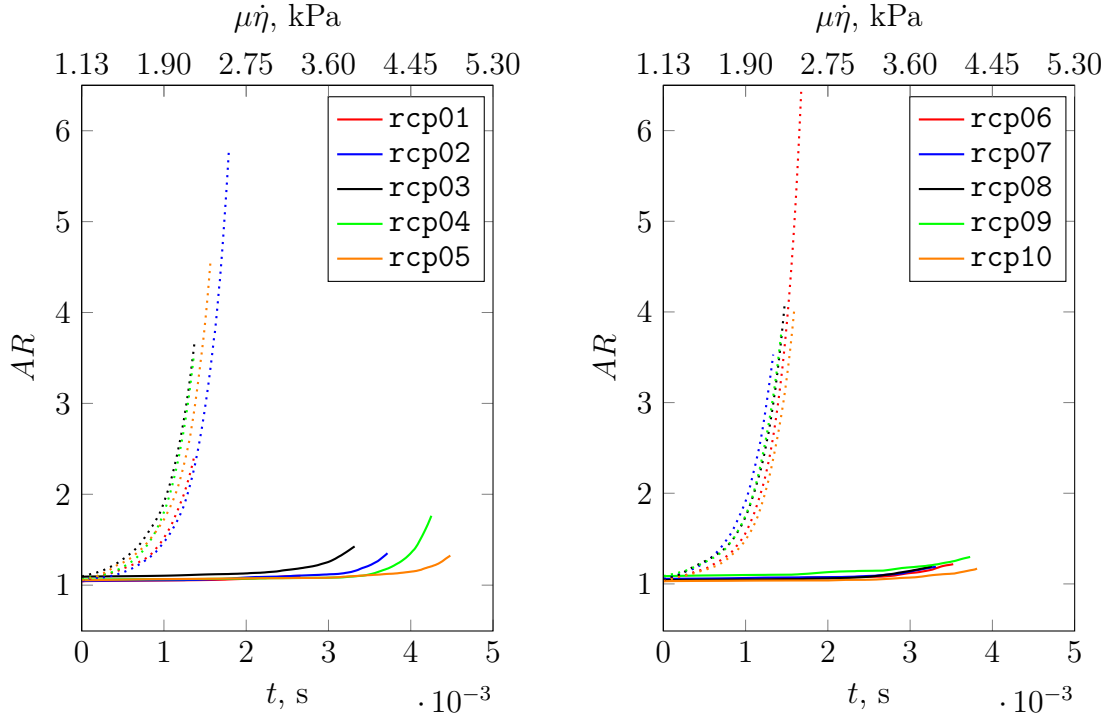


Figura 5.26: Andamento temporale dell'*aspect ratio* per i dieci aggregati RCP in campo di moto elongazionale: in linea continua il modello di Marshall, in linea tratteggiata il modello di Marshall con forze di lubrificazione.

- una differenza sostanziale nell'entità della deformazione tra le simulazioni con e senza gli effetti di lubrificazione. L'assenza di questi infatti caratterizza, in tutti gli aggregati studiati, una deformazione molto limitata, con un valore di AR che rimane pressoché costante al valore iniziale. Le forze di lubrificazioni invece, se presenti, causano un allungamento abbastanza spiccato dell'aggregato, la cui *aspect ratio* può anche arrivare a 6;
- un'evoluzione del numero di coordinazione medio pressoché assente nel modello di Marshall, mentre molto spiccata, con andamento pressoché lineare, nel modello migliorato dalle forze di lubrificazione, con un valore di rottura vicino nella maggior parte dei casi a 3.5.

Questi *trend* combaciano perfettamente con i meccanismi di rottura prima analizzati: nei modelli senza lubrificazione infatti il distacco di poche particelle superficiali ha effetti marginali sulla deformazione e praticamente trascurabili sul numero di coordinazione medio dell'intero aggregato. La lubrificazione invece porta ad una disgregazione più drastica, coerentemente con il maggior allungamento dell'aggregato associato alla netta e costante diminuzione di $\langle n_c \rangle$.

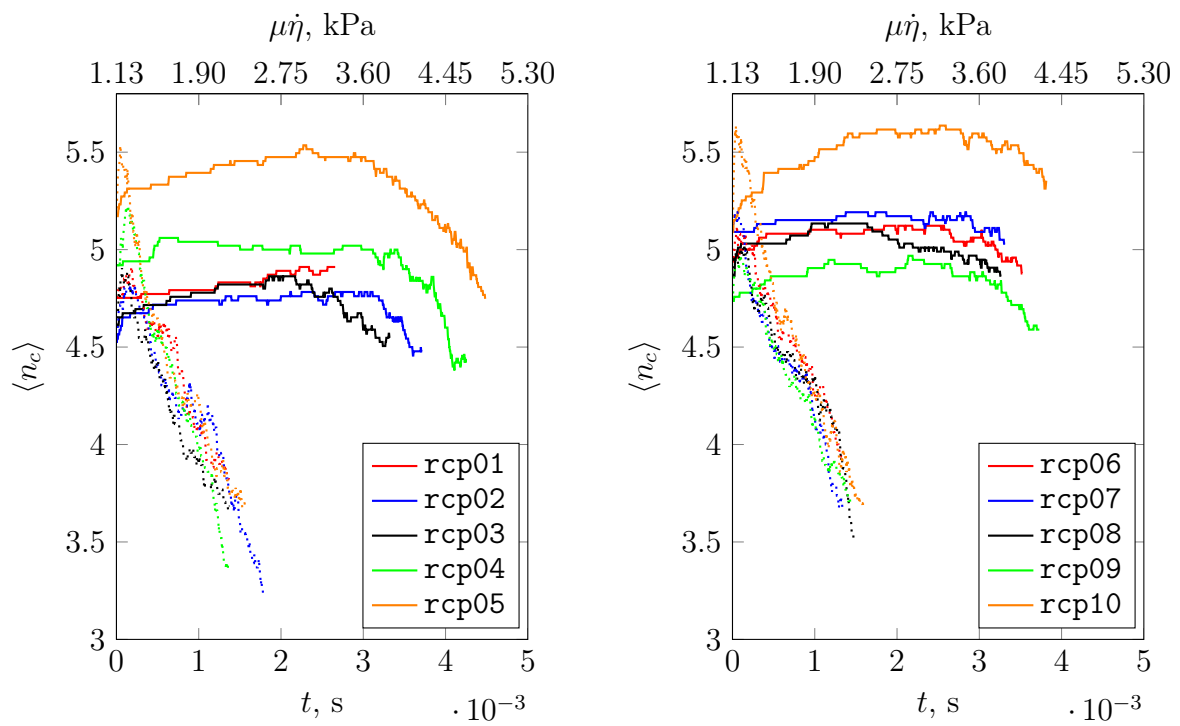


Figura 5.27: Andamento temporale del numero di coordinazione medio per i dieci aggregati RCP in campo di moto elongazionale: in linea continua il modello di Marshall, in linea tratteggiata il modello di Marshall con forze di lubrificazione.

Capitolo 6

Campo di moto di taglio

In questo capitolo verranno esposti i principali risultati relativi alle simulazioni effettuate in un campo di moto di taglio (o *shear flow*) (Fig. 4.2, secondo l'equazione (4.3)), cercando di evidenziare, quando opportuno, le differenze con i risultati conseguiti nel campo di moto elongazionale.

6.1 Considerazioni preliminari

A differenza delle simulazioni condotte in campo elongazionale, in cui l'aggregato tende ad allinearsi al campo di moto, in *shear flow* il fluido induce l'aggregato stesso a ruotare intorno all'asse z . Tale rotazione ha diverse implicazioni, che appaiono evidenti se si studia il comportamento al taglio, a bassi valori di *shear rate*, di un sistema formato da soltanto due monomeri, valutando l'andamento temporale e spaziale della forza normale F_n esercitata reciprocamente e della velocità angolare di rotazione ω_z .

Per verificare l'accuratezza della formulazione FT della Dinamica Stokesiana è possibile, ad esempio, analizzare la dipendenza di ω_z e di F_n dall'angolo θ indicante l'inclinazione del dimero rispetto all'asse x (Fig. 6.1) e confrontarne i risultati con le soluzioni analiticamente esatte, corrispondenti a [24, 26, 27]:

$$\omega_z = -\frac{1}{2}\dot{\gamma}[1 - 0.594 \cos(2\theta)], \quad (6.1a)$$

$$F_n = \pi\mu\frac{a^2}{2}\dot{\gamma}[12.23 \sin(2\theta)]. \quad (6.1b)$$

I risultati, riportati in Fig. 6.2, mostrano un grado di approssimazione estremamente soddisfacente: la velocità di rotazione attorno all'asse z del dimero coincide quasi perfettamente con l'andamento previsto (la lieve discrepanza "a scatti" è dovuta al fatto che la

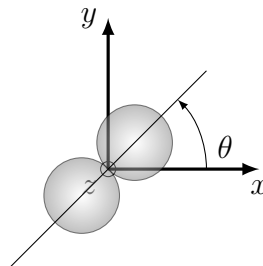


Figura 6.1: Rotazione di un dimero in *shear flow*: sistema di riferimento.

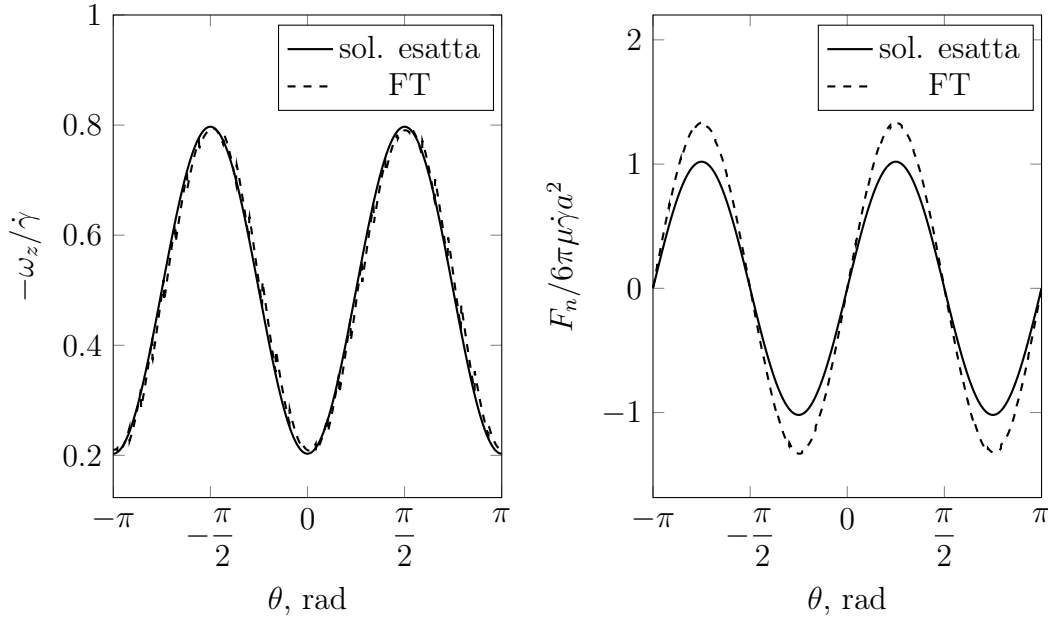


Figura 6.2: Andamento adimensionalizzato di ω_z e F_n in un dimero in funzione di θ .

matrice di mobilità $\mathbf{M}$ viene aggiornata su intervalli relativamente lunghi per diminuire il costo di calcolo), mentre la componente normale della forza scambiata reciprocamente viene leggermente sovrastimata, con un errore massimo del circa 33 % in corrispondenza dei punti stazionari. Tale errore è dovuto all'utilizzo della formulazione FT della Dinamica Stokesiana che trascura lo stokeslet e la relativa velocità di deformazione: altri studi in letteratura [24] riportano una diminuzione dell'errore al 6 % circa usando la formulazione FTS.

Appare evidente inoltre come in un intero periodo di rotazione, il legame sperimenti due cicli alternati di trazione (F_n positiva) e compressione (F_n negativa) di ampiezza costante, tanto che alcuni studi hanno cercato di ricondurre il comportamento di un aggregato in *shear flow* alla propagazione a fatica di una cricca in un materiale omogeneo [28]. Sarà quindi fondamentale, nelle simulazioni a rottura, che $\dot{\gamma}$ non vari di molto ad ogni rotazione completa dell'aggregato, affinché le forze sentite dai legami nelle fasi di trazione cambino nel modo più continuo possibile.

Per poter impostare quindi l'incremento di $\dot{\gamma}$ di un certo fattore ad ogni giro, è necessaria una stima del tempo necessario all'aggregato per effettuare una rotazione completa: questa può essere effettuata a partire dalle leggi fondamentali della fluidodinamica, assimilando il comportamento dell'aggregato a quello di una sfera. In questo caso difatti la legge di Newton si riduce a

$$\boldsymbol{\sigma} = \sigma_{xy} = \mu\dot{\gamma}; \quad (6.2)$$

da questa espressione il calcolo della coppia idrodinamica, in modulo, è immediato se si utilizza l'equazione (1.12):

$$T^h = \int_{S_P} a\mu\dot{\gamma} dS = 4\pi\mu\dot{\gamma}a^3, \quad (6.3)$$

ed uguagliando il risultato alla seconda legge di Faxén (Eq. (1.33b)), si ottiene, sempre in

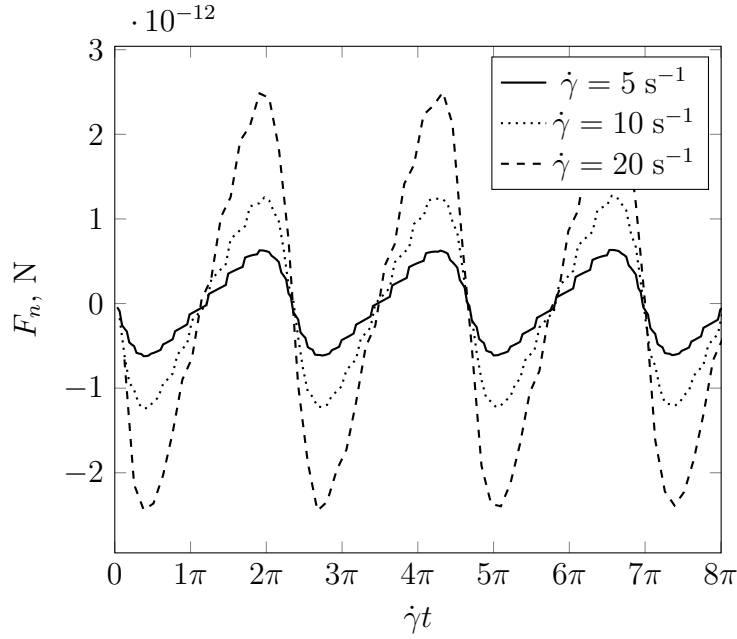


Figura 6.3: Andamento temporale di F_n in un dimero a diversi valori di *shear rate*.

modulo, la velocità angolare della particella ω_z :

$$\omega_z = \frac{\dot{\gamma}}{2}. \quad (6.4)$$

Per calcolare infine il tempo impiegato dalla sfera per compiere una rotazione completa basta inserire il risultato precedente nella semplice legge oraria angolare $\theta = \omega_z t$ e imporre una giro completo (θ che va da 0 a 2π): si ottiene che per un giro completo

$$\dot{\gamma}t = 4\pi. \quad (6.5)$$

La Fig. 6.3 riporta l'andamento temporale adimensionalizzato di F_n nel dimero per diversi valori di $\dot{\gamma}$, confermando la genuinità della stima riportata dalla (6.5).

Affinché quindi lo *shear rate* non cambi eccessivamente nel corso di una rotazione, si è deciso di aumentarlo del 20 % ad ogni rotazione, a cui corrisponde una legge oraria simile a quella adoperata nella simulazioni in campo di moto elongazionale (Fig. 6.4) :

$$\dot{\gamma} = \begin{cases} \frac{3}{4}\dot{\gamma}_{cr} & \text{se } t < t_0 \\ \frac{3}{4}\dot{\gamma}_{cr} + \frac{1}{48}\left(\frac{3}{4}\dot{\gamma}_{cr}\right)^2(t - t_0) & \text{se } t > t_0, \end{cases} \quad (6.6)$$

posto ancora una volta $t_0 = 0.1/\dot{\gamma}_{cr}$.

La figura 6.5 riporta, a fini esemplificativi, l'andamento della forza normale nel tempo per un dimero e un pentamero, in cui lo *shear rate* varia linearmente col tempo secondo la 6.6, posto rispettivamente $\dot{\gamma}_{cr}$ uguale a 15000 s^{-1} per il dimero e 7500 s^{-1} per il pentamero. Si noti innanzi tutto come per il dimero la forza F_n abbia un andamento continuo e periodico, con ampiezza crescente fino ad arrivare al valore critico F_{adh} , corrispondente alla rottura.

Il comportamento del pentamero è apparentemente più complicato, in quanto la forza normale raggiunge, anche in questo caso oscillando, il valore critico più volte, determinando la rottura del singolo legame ma non dell'intero aggregato, che può ricompattarsi nella fase di compressione.

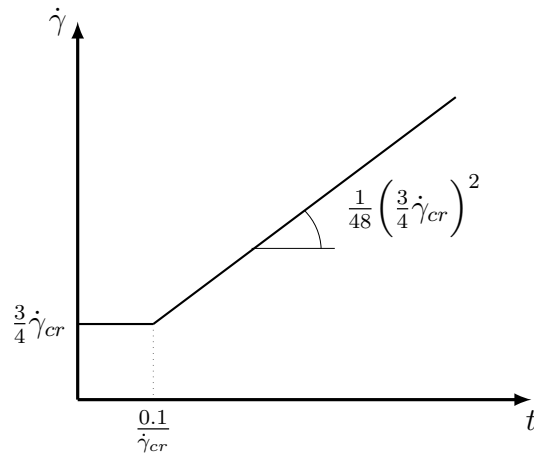


Figura 6.4: Andamento temporale di $\dot{\gamma}$ durante la fase di rottura in campo di moto di taglio.

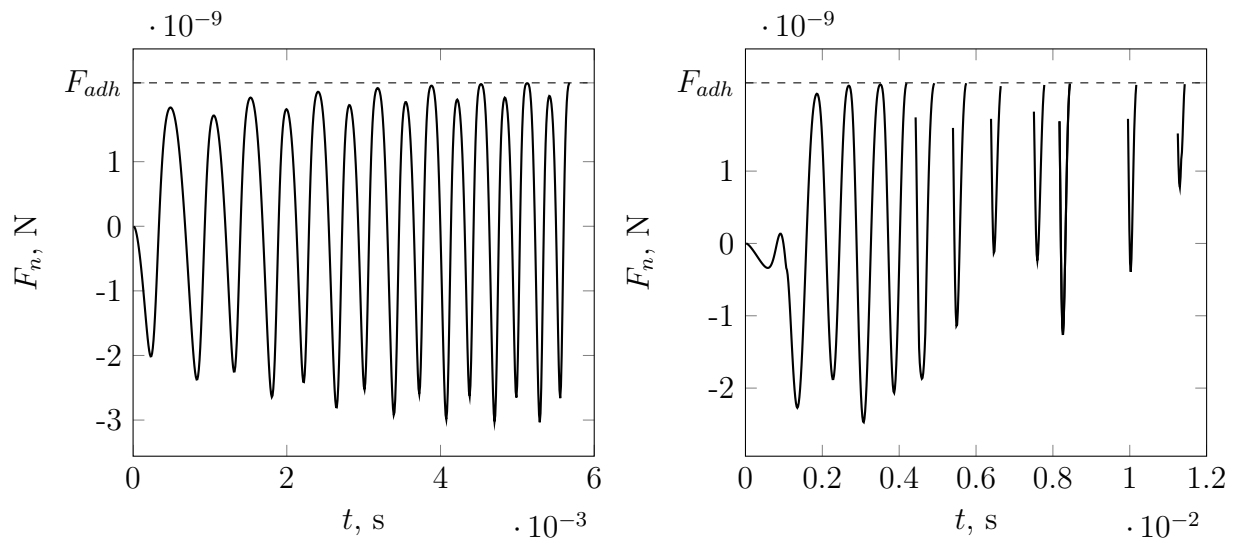


Figura 6.5: Andamento temporale di F_n in un dimero (sinistra) e in un pentamero (destra) fino a rottura, campo di moto di taglio.

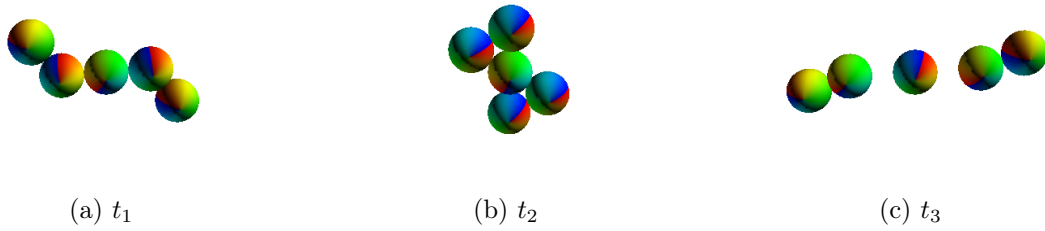


Figura 6.6: *Snapshots* del processo di rottura del pentamero in campo di taglio in successivi istanti di tempo.

Modello	$\dot{\gamma}_{cr}, \text{ s}^{-1}$	$\dot{\gamma}_{brk}, \text{ s}^{-1}$
Marshall semplice (MA)	30000	51416
Marshall con forze di lubrificazione (ML)	30000	31957
Becker e Briesen (BB)	30000	43176

Tabella 6.1: Valori di $\dot{\gamma}_{cr}$ e $\dot{\gamma}_{brk}$ per l'aggregato HCP in campo di moto di taglio.

Questo fenomeno diviene più comprensibile analizzando come il pentamero vari la propria struttura nel corso della prova a rottura (Fig. 6.6): non appena lo *shear rate* raggiunge valori elevati difatti, l'aggregato si ripiega su stesso, compattandosi e, conseguenzialmente, aumentando il proprio grado di iperstaticità. In pratica, diventa più simile ad un aggregato RCP, con tutte le relative caratteristiche: anche se la forza di un legame raggiunge il valore della forza di adesione, non si ha la rottura globale perché i monomeri sono coinvolti in altri legami che mantengono la struttura compatta.

Per questo motivo inoltre, si è deciso di non trattare separatamente il comportamento in un campo di moto di taglio degli aggregati isostatici poiché questi, non appena $\dot{\gamma}$ raggiunge valori considerevolmente elevati, si compattano diventando *de facto* degli aggregati più simili alla tipologia RCP.

6.2 Aggregati reticolari

Se già in campo elongazionale la stima di $\dot{\eta}_{cr}$ si rivelava abbastanza problematica per gli aggregati con un numero di coordinazione medio abbastanza elevato, una stima del genere *a priori* per la stessa tipologia di aggregati in *shear flow* è pressoché infattibile. Per queste ragioni, si è adottato il metodo iterativo descritto nel capitolo precedente, utilizzando $\dot{\eta}_{brk}$ ottenuto in campo elongazionale come primo valore.

Hexagonal close packed (HCP). La procedura iterativa ha portato a una stima di $\dot{\gamma}_{cr}$ pari a 30000 s^{-1} che, inserita nella (6.6), fornisce i risultati riportati in tabella 6.1.

È immediato, confrontando questi dati con i rispettivi ottenuti in campo elongazionale, notare come i valori di *shear rate* siano sensibilmente più alti. Ciò è adducibile alla rotazione cui il fluido induce, alternando su ogni legame, come già sottolineato, fasi di trazione e compressione, mentre il campo elongazionale produce uno stato tensile continuo su praticamente ogni parte dell'aggregato. Ciascun legame quindi, in *shear flow*, non sente una forza di trazione variare in maniera continua, poiché questa è ciclicamente alternata ad una di compressione, causando un balzo nella *shear rate* percepita in fase di

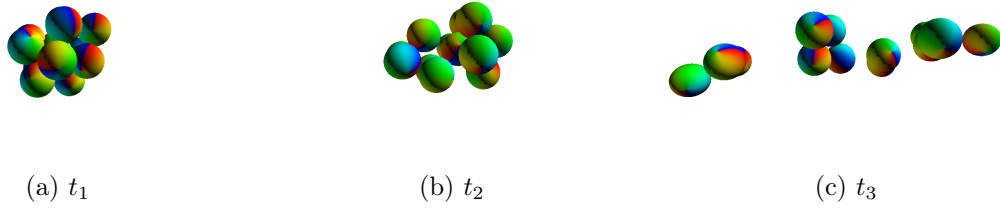


Figura 6.7: *Snapshots* del processo di rottura dell'aggregato HCP in campo di taglio in successivi istanti di tempo, modello di Marshall semplice (MA).

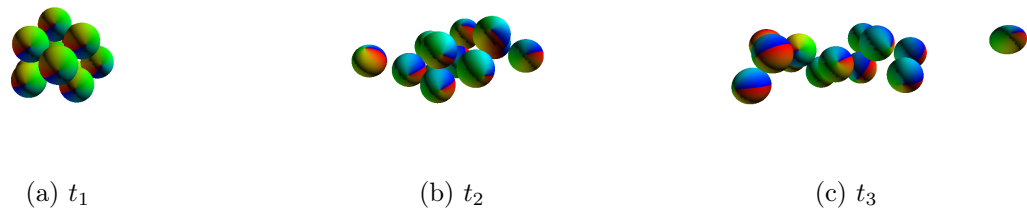


Figura 6.8: *Snapshots* del processo di rottura dell'aggregato HCP in campo di taglio in successivi istanti di tempo, modello di Marshall con forze di lubrificazione (ML).

trazione. Vengono in parte confermati poi i *trend* dei tre modelli utilizzati: come previsto la lubrificazione favorisce, anche in moto di taglio, la disgregazione dell'aggregato, mentre il modello di Becker e Briesen (unico caso fra quelli analizzati) si mostra meno resistente di quello di Marshall, provocando la disgregazione della struttura a un valore di $\dot{\gamma}_{brk}$ sensibilmente inferiore.

Analizzando i meccanismi di rottura dei tre modelli (Figg. 6.7, 6.8 e 6.9) non si notano sostanziali differenze tra i tre modelli utilizzati: a causa della rotazione ad alta velocità indotta dal fluido, si ha il distacco di alcune particelle superficiale che, modificando gli equilibri della struttura, ne comportamento la disgregazione globale.

Un andamento ciclico viene mostrato anche dall'*aspect ratio* (Fig. 6.10) e dal numero di coordinazione medio (Fig. 6.11). In particolare, la prima mostra un *trend* simile per i tre modelli, che si rispecchia nel medesimo meccanismo di rottura: il valore di AR infatti, dopo una serie di oscillazioni irregolari dall'ampiezza crescente, cresce repentinamente fino alla rottura. Un comportamento del tutto analogo presenta anche il numero di coordina-

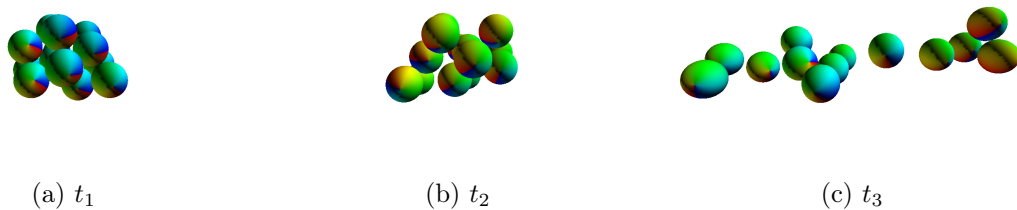


Figura 6.9: *Snapshots* del processo di rottura dell'aggregato HCP in campo di taglio in successivi istanti di tempo, modello di Becker e Briesen (BB).

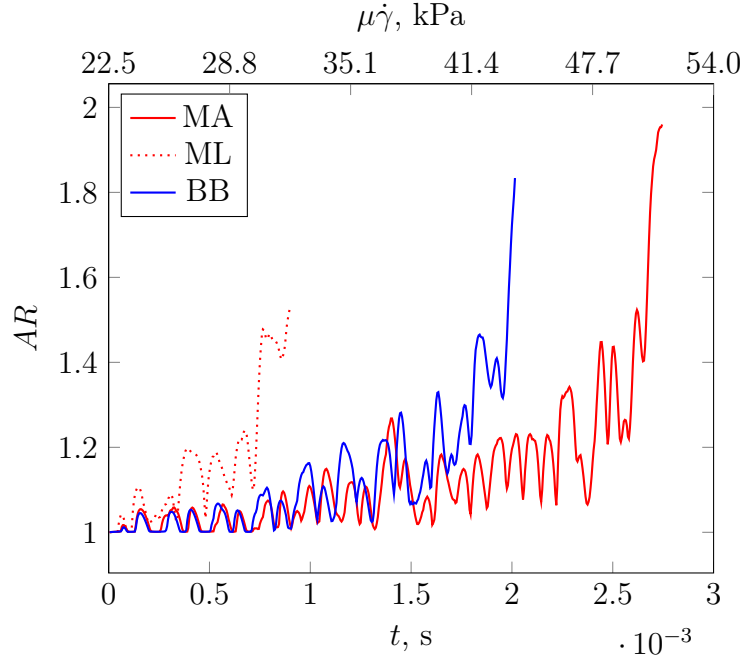


Figura 6.10: Andamento temporale dell'*aspect ratio* nell'aggregato HCP in campo di moto di taglio.

Modello	$\dot{\gamma}_{cr}, \text{ s}^{-1}$	$\dot{\gamma}_{brk}, \text{ s}^{-1}$
Marshall semplice (MA)	10000	38612
Marshall con forze di lubrificazione (ML)	10000	18168
Becker e Briesen (BB)	10000	220887

Tabella 6.2: Valori di $\dot{\gamma}_{cr}$ e $\dot{\gamma}_{brk}$ per l'aggregato FCC in campo di moto di taglio.

zione medio che, in tutti e tre i modelli, decresce oscillando fino al valore finale, compreso fra 2 e 3.

Face-centered cubic (FCC). L'aggregato cubico a facce centrate è, tra gli aggregati studiati, quello con una iperstaticità maggiore, suggerendo quindi la necessità di *shear rate* abbastanza elevati per permetterne la disgregazione. I risultati delle simulazioni, effettuate con $\dot{\gamma}_{cr} = 10000 \text{ s}^{-1}$ e riportati in tabella 6.2, confermano queste aspettative. Il dato più rilevante è il valore di rottura dello *shear rate* del modello di Becker e Briesen, più grande di addirittura un ordine di grandezza rispetto agli altri due, rimarcando appunto la notevole resistenza della struttura originaria.

Dall'analisi dei meccanismi di rottura (Figg. 6.12, 6.13 e 6.14) non si evince una sostanziale differenza fra i tre modelli: la rottura avviene per distacco di una o più particelle superficiali, destabilizzando gli equilibri interni dell'aggregato che poi si disgrega completamente.

Ciò viene ulteriormente confermato dall'evoluzione temporale di AR e $\langle n_c \rangle$ (Figg. 6.15 e 6.16, si noti come per il modello di Becker e Briesen la scala temporale sulle ascisse sia di un ordine di grandezza superiore a quella relativa ai modelli di Marshall). Le curve dei tre diversi modelli hanno andamenti molto simili, ma su diverse scale temporali: le forze di lubrificazione determinano ancora una la disgregazione in tempi molto brevi e senza significanti oscillazioni dell'*aspect ratio* o del numero di coordinazione medio; il modello

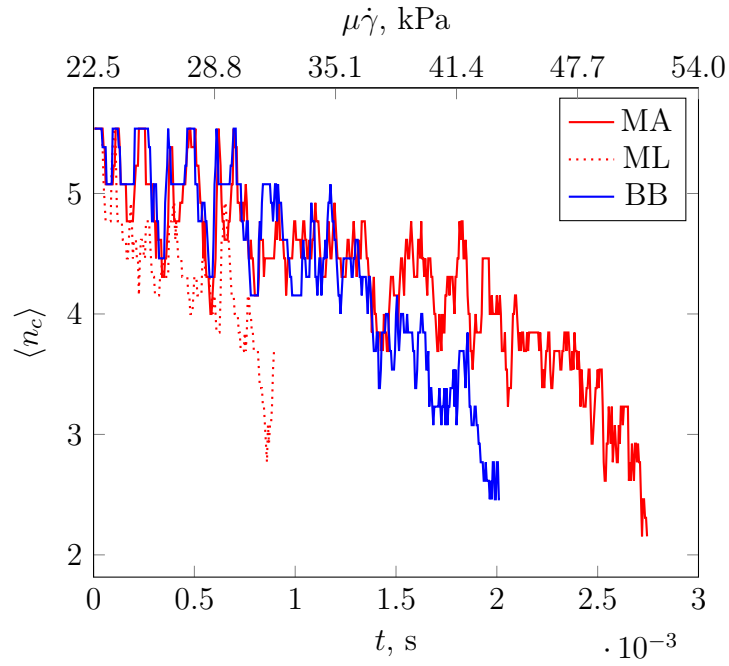


Figura 6.11: Andamento temporale del numero di coordinazione medio nell'aggregato HCP in campo di moto di taglio.

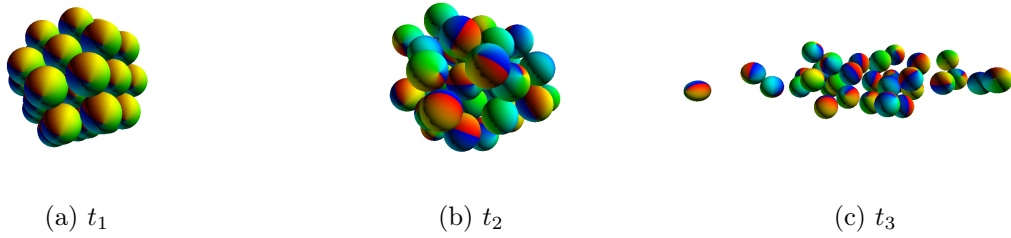


Figura 6.12: *Snapshots* del processo di rottura dell'aggregato FCC in campo di taglio in successivi istanti di tempo, modello di Marshall semplice (MA).

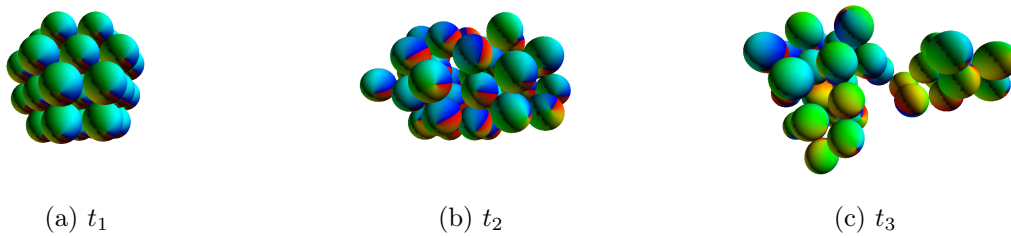


Figura 6.13: *Snapshots* del processo di rottura dell'aggregato FCC in campo di taglio in successivi istanti di tempo, modello di Marshall con forze di lubrificazione (ML).

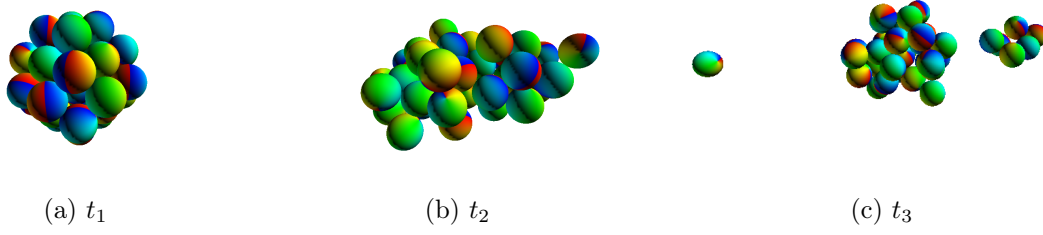


Figura 6.14: *Snapshots* del processo di rottura dell'aggregato FCC in campo di taglio in successivi istanti di tempo, modello di Becker e Briesen (BB).

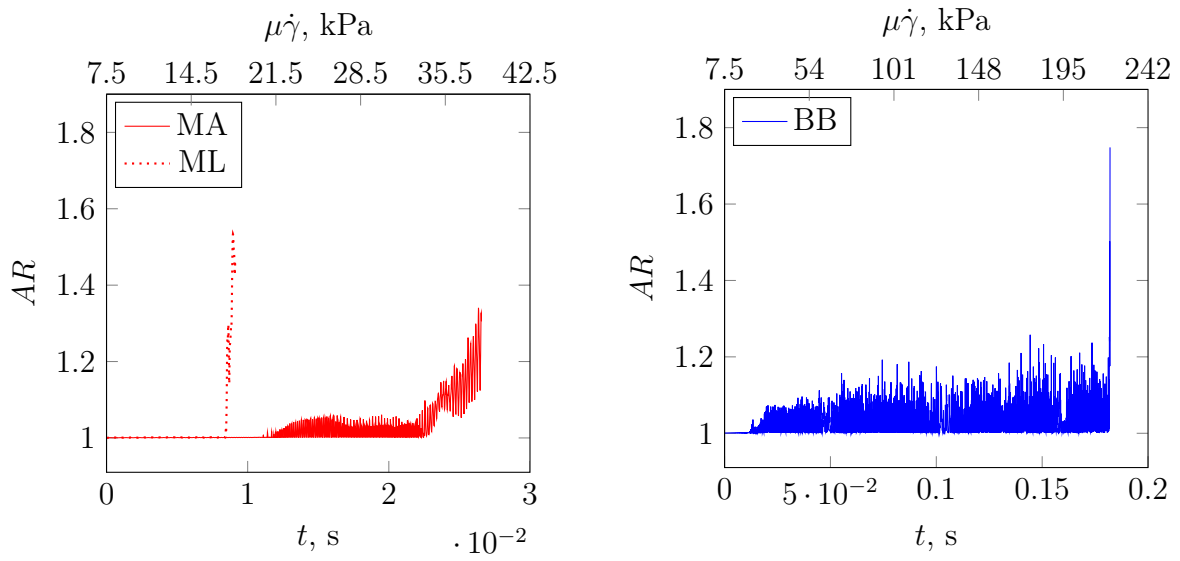


Figura 6.15: Andamento temporale dell'*aspect ratio* nell'aggregato FCC in campo di moto di taglio.

di Marshall prevede una deformazione abbastanza contenuta ma comunque più graduale di quanto ottenuto dal modello di Becker e Briesen: in questo caso difatti, entrambe le grandezze monitorate hanno un andamento oscillatorio ma stabile per un lungo intervallo di tempo, per poi variare repentinamente, indicando una brusca disgregazione (anche in ragione del fatto che lo *shear rate* raggiunge valori estremamente elevati).

Body-centered cubic (BCC). Anche in questo caso, oltre all'analisi del semplice aggregato completo BCC, si è ampliato lo studio agli aggregati con le cricche BCCor e BCCve già descritti in precedenza.

Con la solita procedura, si è giunti ad una stima di $\dot{\gamma}_{cr}$ pari a 10000 s^{-1} , che ha condotto ai risultati riportati in tabella 6.3. Si noti come i valori di *shear rate* di rottura siano sensibilmente più bassi rispetto a HCP e di come, ancora una volta, il modello di Becker e Briesen sia il più resistente; la lubrificazione inoltre sembra confermare il proprio ruolo chiave nella disgregazione, in quanto il relativo modello si rivela nuovamente il più cedevole.

Ancora una volta poi, gli aggregati caratterizzati da cricche, in particolar modo BCCor, mostrano una resistenza notevolmente minore, specialmente nei due modelli senza lubri-

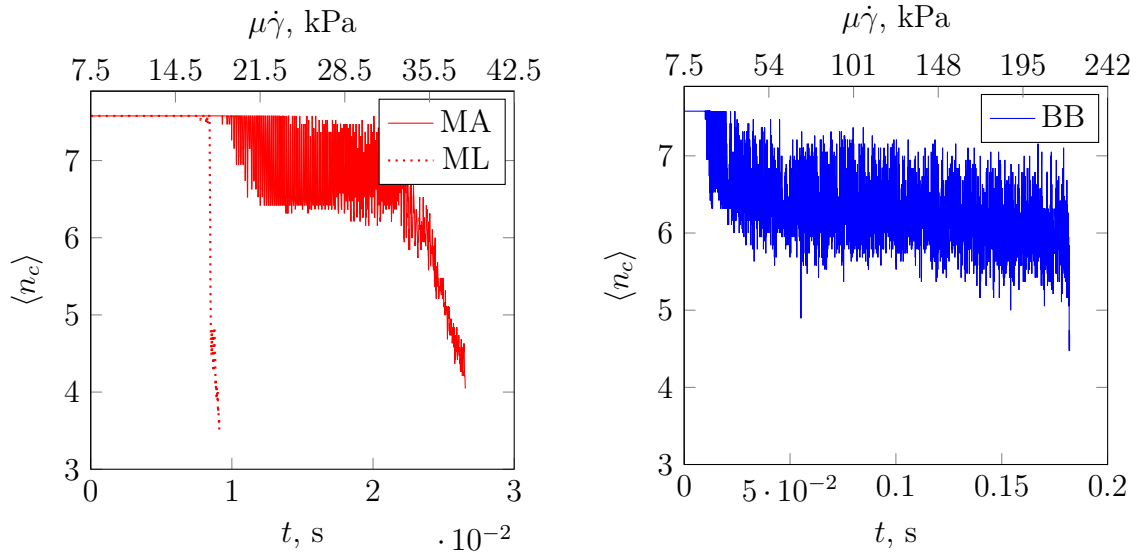


Figura 6.16: Andamento temporale del numero di coordinazione medio nell'aggregato FCC in campo di moto di taglio.

Aggregato	Marshall	Marshall con lub.	Becker e Briesen
BCC	24185	9454	37683
BCCor	15608	9134	20818
BCCve	21885	9926	26836

Tabella 6.3: Valori di $\dot{\gamma}_{brk}$ (s^{-1}) per gli aggregati reticolari cubici a corpo centrato in campo di moto di taglio.

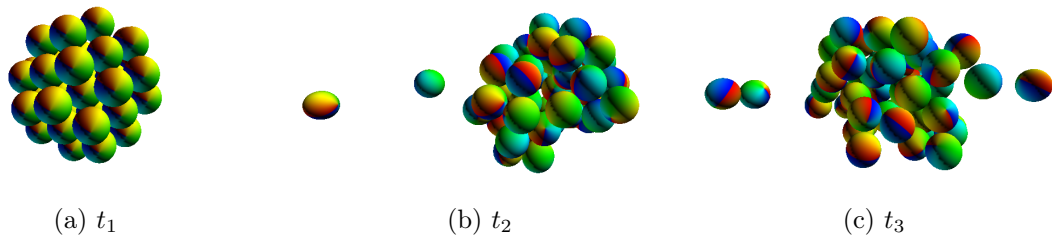


Figura 6.17: *Snapshots* del processo di rottura dell'aggregato BCC in campo di taglio in successivi istanti di tempo, modello di Marshall semplice (MA).

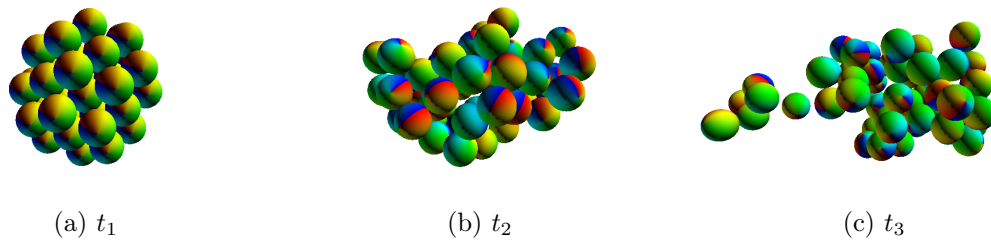


Figura 6.18: *Snapshots* del processo di rottura dell'aggregato BCC in campo di taglio in successivi istanti di tempo, modello di Marshall con forze di lubrificazione (ML).

ficazione. Alla luce dei meccanismi di rottura (Figg. 6.17, 6.18 e 6.19) questi risultati appaiono ragionevoli, difatti:

- i modelli senza lubrificazione portano a una rottura che avviene principalmente per erosione superficiale: negli aggregati con cricche questa avviene prima e per distacco di quei monomeri a diretto contatto col "vuoto" della cricca stessa, poiché caratterizzati da un numero di coordinazione inferiore rispetto al valor medio relativo all'aggregato;
- la lubrificazione genera una disgregazione caotica e frammentaria, che avviene con la completa apertura della struttura dell'aggregato previo il distacco di un gruppo di monomeri: per questo motivo la presenza o meno di cricche è praticamente irrilevante, come mostrano i valori, molto vicini fra loro, di $\dot{\gamma}_{brk}$ dei tre aggregati analizzati.

Caratteristiche peculiari del moto di taglio infine presentano anche gli andamenti temporali dell'*aspect ratio* e del numero di coordinazione medio (Figg. 6.20, 6.21 e 6.22): le curve difatti presentano delle oscillazioni di frequenza sempre minori, il cui valor medio resta costante nella prima parte delle simulazione, per poi crescere fino alla rottura.

È interessante come la deformazione sia più contenuta rispetto al campo elongazionale, anche nel caso in cui siano presenti gli effetti di lubrificazione: ciò è dovuto alla differente azione che il fluido esercita sull'aggregato: mentre in campo elongazionale quest'ultimo viene "stirato" ed allungato lungo la direzione del moto, in *shear flow* la rotazione determina un valore di *aspect ratio* mediamente costante (o al più oscillatorio con un'ampiezza abbastanza piccola) fino alla rottura, che avviene per distacco di uno (MA e BB) o più monomeri (ML).

Si noti infine come il valore di rottura di $\langle n_c \rangle$ per l'aggregato BCCor sia notevolmente inferiore rispetto a quello completo. Per il meccanismo sopra esposto difatti, la struttu-

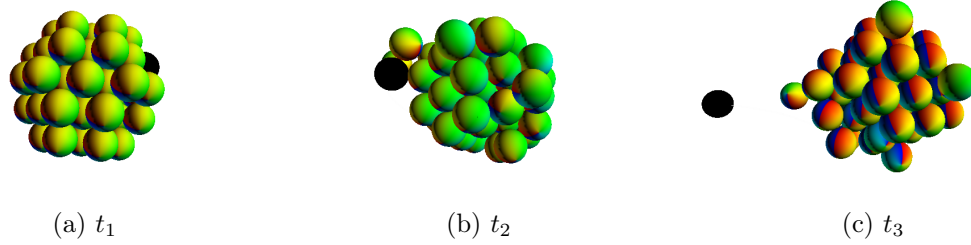


Figura 6.19: *Snapshots* del processo di rottura dell'aggregato BCCor in campo di taglio in successivi istanti di tempo, modello di Becker e Briesen (BB); in nero il monomero in prossimità della cricca.

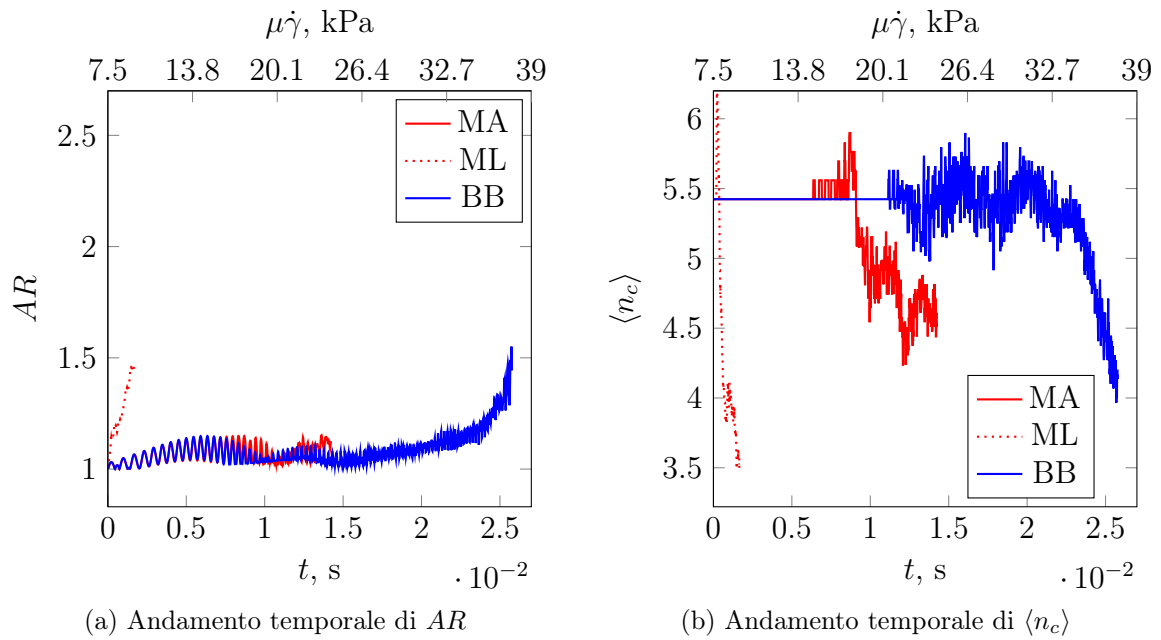


Figura 6.20: Andamenti temporali di AR (a) e $\langle n_c \rangle$ (b) nell'aggregato BCC in campo di moto di taglio.

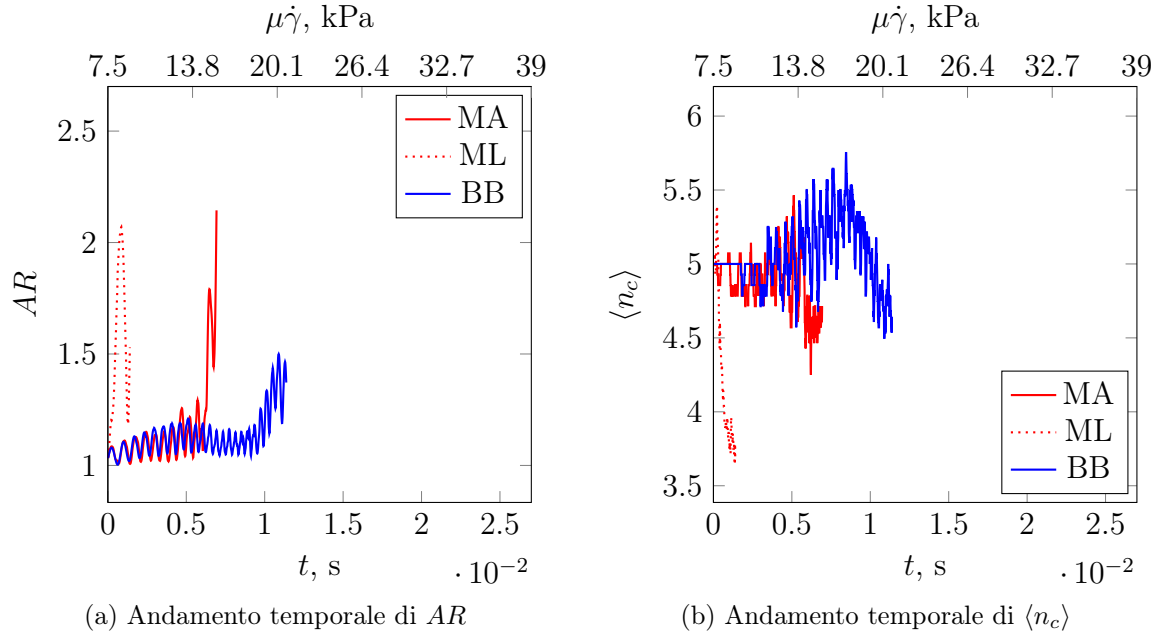


Figura 6.21: Andamenti temporali di AR (a) e $\langle n_c \rangle$ (b) nell'aggregato BCCor in campo di moto di taglio.

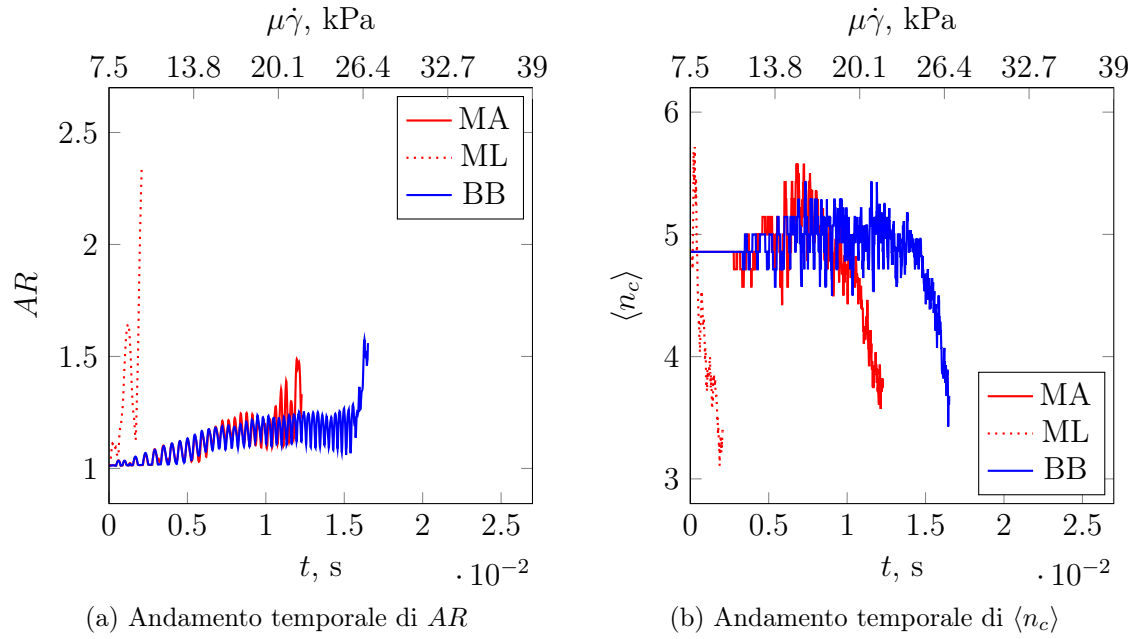


Figura 6.22: Andamenti temporali di AR (a) e $\langle n_c \rangle$ (b) nell'aggregato BCCve in campo di moto di taglio.

Modello	$\dot{\gamma}_{cr}, \text{ s}^{-1}$	$\dot{\gamma}_{brk}, \text{ s}^{-1}$
Marshall semplice (MA)	6000	13157
Marshall con forze di lubrificazione (ML)	6000	5184
Becker e Briesen (BB)	6000	15638

Tabella 6.4: Valori di $\dot{\gamma}_{cr}$ e $\dot{\gamma}_{brk}$ per l'aggregato **rcp04** in campo di moto di taglio.

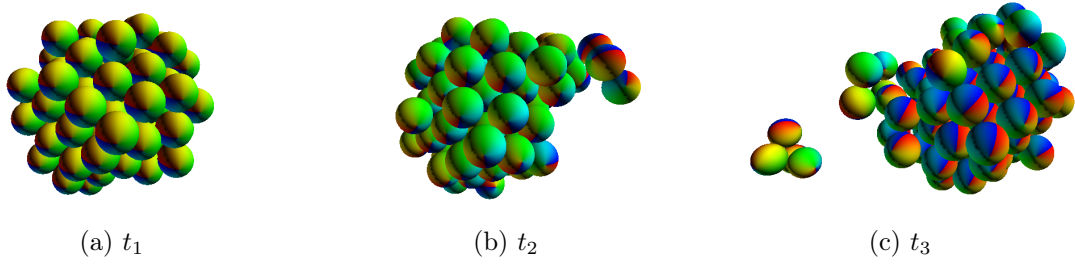


Figura 6.23: *Snapshots* del processo di rottura dell'aggregato **rcp04** in campo di taglio in successivi istanti di tempo, modello di Marshall semplice (MA).

ra subisce una ristrutturazione meno incisiva, che porta al distacco dei monomeri nelle immediate vicinanze della cricca.

6.3 Aggregati RCP

Per il comportamento a taglio delle strutture *randomly close packed* infine, si è deciso di investigare, a titolo esemplificativo, il comportamento dell'aggregato **rcp04** (già oggetto dei test in campo elongazionale). La stima dello *shear rate* critico ha condotto a un valore di 6000 s^{-1} , mentre i risultati delle simulazioni, riportati in tabella 6.4, denotano le caratteristiche già riscontrate nella quasi totalità dei casi studiati, ossia la rottura anticipata dovuta alla lubrificazione e la maggior resistenza del modello di Becker e Briesen.

Anche i meccanismi di rottura (Figg. 6.23, 6.24 e 6.25) non differiscono da quelli fin ora analizzati. La disgregazione difatt avviene principalmente per erosione superficiale nei modelli di Marshall e Becker-Briesen, senza quindi un'apprezzabile variazione di AR o di $\langle n_c \rangle$, più caotica è invece quella data dagli effetti di lubrificazione, che stravolgono la struttura originaria dell'aggregato prima della rottura.

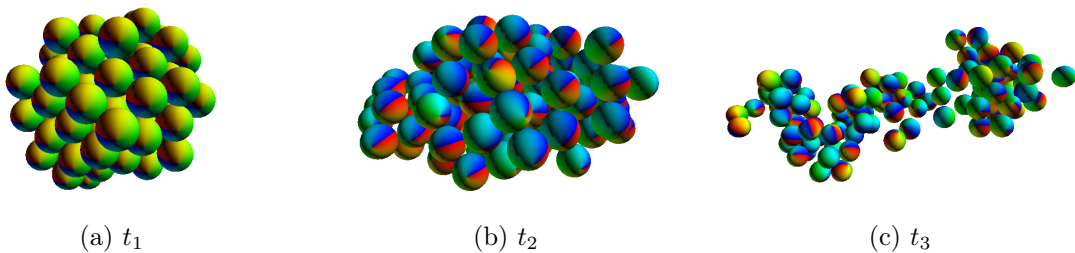


Figura 6.24: *Snapshots* del processo di rottura dell'aggregato **rcp04** in campo di taglio in successivi istanti di tempo, modello di Marshall con forze di lubrificazione (ML).

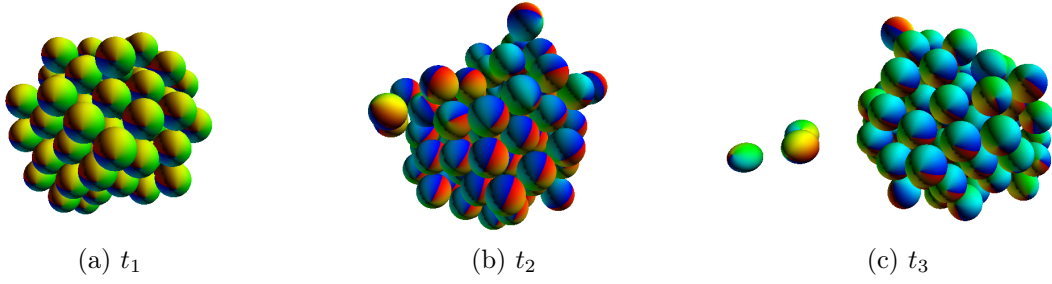


Figura 6.25: *Snapshots* del processo di rottura dell'aggregato `rcp04` in campo di taglio in successivi istanti di tempo, modello di Becker e Briesen (BB).

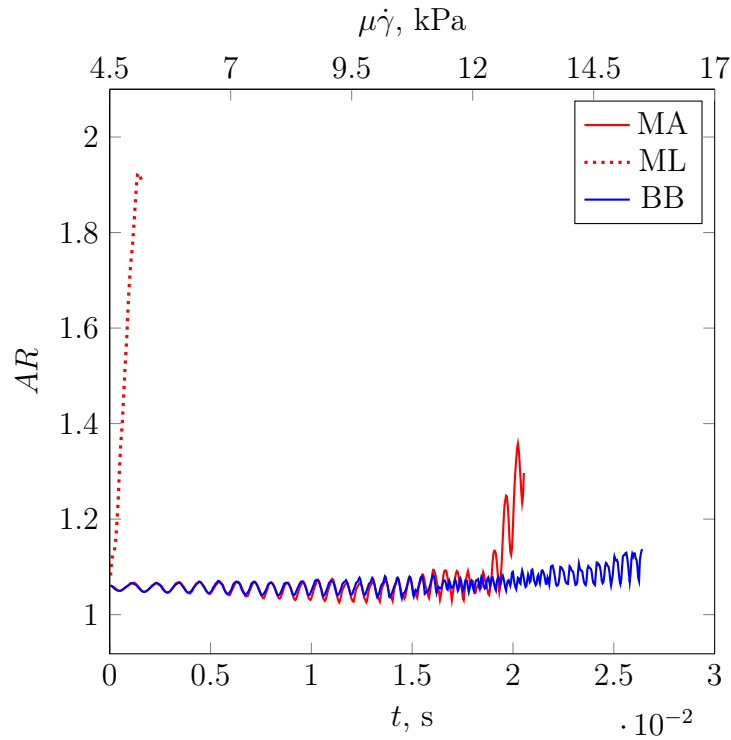


Figura 6.26: Andamenti temporali di AR (a) nell'aggregato `rcp04` in campo di moto di taglio.

Queste considerazioni sono ulteriormente confermate dalle curve dell'*aspect ratio* e del numero di coordinazione medio (Figg. 6.26 e 6.27):

- la lubrificazione conduce a una rottura che avviene ad un istante di tempo inferiore a un decimo del valore relativo al semplice modello di Marshall, attraverso una deformazione ed una ristrutturazione molto marcate;
- i due modelli senza forze di lubrificazione nella prima metà della simulazione si equivalgono quasi perfettamente, per poi assumere andamenti diversi a partire da circa 0.02 s: il modello di Marshall è caratterizzato da un lieve allungamento prima della rottura, mentre quello di Becker e Briesen conserva più o meno le stesse caratteristiche fino agli istanti finali.

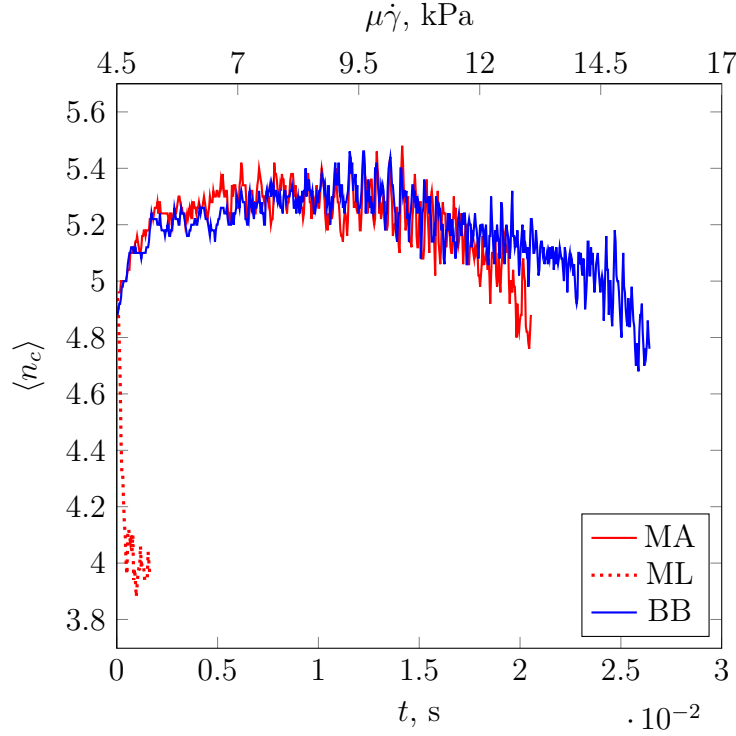


Figura 6.27: Andamenti temporali di $\langle n_c \rangle$ (a) nell'aggregato rcp04 in campo di moto di taglio.

6.4 Confronto fra campo elongazionale e di taglio

Da un confronto fra i valori di $\dot{\gamma}_{brk}$ ottenuti rispettivamente in campo di moto elongazionale e di taglio (Tab. 6.5)¹ si evince un'efficienza maggiore del primo rispetto al secondo nella rottura degli aggregati, in quanto questa avviene a valori di *shear rate* minori. Ciò è facilmente spiegabile se si analizza la natura dei due campi di moto: mentre nel campo elongazionale il fluido tende a "strappare" l'aggregato in prossimità della zona centrale, sottoponendolo a uno stato di continua trazione, in *shear flow* invece il fluido pone l'aggregato in rotazione e, come già sottolineato, alterna a fasi di trazione fasi di compressione ritardando così la disgregazione della struttura.

Si noti infine come l'aggregato che presenti la minore differenza tra i valori di $\dot{\gamma}_{brk}$ nei due campi di moto sia quello cubico a corpo centrato caratterizzato dalla cricca orizzontale (BCCor): la presenza di quest'ultima difatti costituisce un difetto che agevola la rottura dell'aggregato proprio in corrispondenza della cricca stessa, riducendo quindi la differenza fra i due campi di moto studiati.

¹si rammenti che, in campo elongazionale, $\dot{\gamma} = 2\dot{\eta}$.

	campo elongazionale	campo di taglio
Aggregato	$\dot{\gamma}_{brk}, \text{ s}^{-1}$	$\dot{\gamma}_{brk}, \text{ s}^{-1}$
HCP	33516	51416
FCC	24688	38612
BCC	18110	24185
BCCor	14254	15608
BCCve	16222	21885
rcp04	9310	13157

Tabella 6.5: Confronto dello *shear rate* di rottura fra il campo di moto elongazionale ed il campo di moto di taglio (modello di Marshall).

Conclusioni

L'obiettivo del presente lavoro era quello di investigare il comportamento di diverse tipologie di aggregati colloidali nelle condizioni di rottura, modellizzare i relativi meccanismi in due diversi campi di moto, elongazionale e di taglio. In particolare, l'obiettivo principale era analizzare le differenze e le ripercussioni sulle modalità di rottura dei due modelli per le forze tangenziali utilizzati (di Marshall e di Becker e Briesen) e degli effetti di lubrificazione, implementati in un algoritmo DEM congiuntamente alla formulazione FT della Dinamica Stokesiana.

I risultati delle prove effettuate mostrano che il modello di Becker e Briesen è, nella quasi totalità dei casi, quello che attribuisce all'aggregato maggiore rigidità e resistenza all'azione del fluido, sia in moto elongazionale che di taglio; gli aggregati così modellizzati difatti, a parità di condizioni di simulazione, cedono in un intervallo temporale maggiore rispetto al modello di Marshall.

Le forze di lubrificazione caratterizzano fortemente gli aggregati in cui le particelle sono a stretto contatto fra di loro, in una disposizione densa e impaccata (aggregati reticolari e RCP), portando alla rottura per valori di *shear rate* anche di ordine di grandezza inferiori rispetto alla simulazioni condotte in loro assenza. In particolar modo, negli aggregati *randomly close packed*, si è visto come le forze di lubrificazione accentuano notevolmente la deformazione, mostrando dei valori di *aspect ratio* di gran lunga superiori rispetto ai rispettivi casi senza lubrificazione. Negli aggregati isostatici d'altra parte, si è visto come il loro effetto sia praticamente ininfluente.

La presenza di cricche in aggregati reticolari poi, come intuibile, favorisce la disgregazione anticipata dell'aggregato, in misura diversa a secondo dell'orientazione reciproca fra cricca e moto del fluido.

In generale infine, si è visto come in campo elongazionale si raggiunga la rottura a *shear rate* inferiori rispetto al campo di taglio, mostrando come il primo, a parità di intensità, sia il più efficace per la disgregazione degli aggregati colloidali.

I risultati di questo studio quindi possono essere concretamente utilizzati in quei processi in cui si ha particolare interesse alla disgregazione di aggregati colloidali, (come alcuni processi di separazione). Tuttavia molti sono ancora i fattori da chiarire nei fenomeni di rottura: ad esempio sarebbe interessante verificare se gli effetti di lubrificazione hanno un ruolo così tanto preponderante, implementandoli in simulazioni su altre tipologie di aggregati posti in diversi campo di moto oltre a quelli di elongazione e taglio. Un ulteriore spunto di miglioramento di questo studio potrebbe essere l'adozione della formulazione FTS della Dinamica Stokesiana, comprendente anche il calcolo dello stresslet, e verificarne le differenze con la più semplice formulazione FT: alla luce dei risultati si potrebbe stabilire se l'accuratezza della FT per queste tipologie di prove sia sufficiente o se si necessiti della formulazione più estesa.

La principale problematica di questo lavoro restano però i lunghi tempi di simulazione, che limitano lo studio agli aggregati più semplici, composti al più da un centinaio di

monomeri. Tali tempi poi si allungano inesorabilmente nel caso vengano implementati anche gli effetti di lubrificazione, che rendono pressoché impraticabili studi approfonditi su aggregati molto grandi e/o compatti.

Bibliografia

- [1] Hunter R. J., Frayne, J., 1980, Flow behavior of coagulated colloidal sols. V. Dynamics of floc growth under shear, *J. Colloid Interface Sci.*, **76**, 107-115.
- [2] Higashitani K., Iimura K., 1998, Two-Dimensional Simulation of the Breakup Process of Aggregates in Shear and Elongational Flows, *J. Colloid Interface Sci.*, **204**, 320-327.
- [3] Higashitani K., Iimura K., Sanda H., 2001 Simulation of deformation and breakup of large aggregates in flows of viscous fluids, *Chemical Engineering Science*, **56**, 2927-2938.
- [4] Park J.D., Myung J.S., Ahn K.H., 2016 A review on particle dynamics simulation techniques for colloidal dispersions: Methods and applications, *Korean J. Chem. Eng.*, **33**, 3069-3078.
- [5] Guazzelli E., Morris J.F., 2012, *A Physical Introduction to Suspension Dynamics* Cambridge University Press Cambridge, UK.
- [6] Bird R. B., Steward W. E., Lightfoot N. E., 2007, *Transport Phenomena* 2nd Ed. John Wiley and Sons, Inc.
- [7] Kim S., Karrilla S. J., 2005, *Microhydrodynamics: Principles and Selected Applications* Dover Publications, Inc. Mineola, New York.
- [8] Batchelor G.K., 1970, The stress system in a suspension of force-free particles, *J. Fluid. Mech.* **41** (3), 545-570.
- [9] Berg J.C., 2010, *An Introduction to Interfaces & Colloids: The Bridge to Nanoscience* World Scientific.
- [10] Hamaker H.C., 1937, The London-Van der Waals attraction between spherical particles, *Physica*, **4**, 1058-1072.
- [11] Wiese G.R., Healy, T.W., 1970, Effect of particle size on colloid stability, *Transactions of the Faraday Society*, **66**, 490-499.
- [12] Verwey E. J. W., Overbeek J. Th. G. 1948, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Cap IV Elsevier, Amsterdam.
- [13] Derjaguin B. V. 1955, Untersuchungen über die Reibung und Adhäsion, IV *Kolloid Z.* **69**, 155-164.
- [14] Hertz, H., 1896, *Miscellaneous papers* London: Macmillan.

- [15] Johnson K. L., Kendall K., Roberts, A.D. 1971, Surface energy and contact of elastic solids, *Proc. R. Soc. Lond. A.* **324**, 301-313.
- [16] Marshall J.S. 2009, Discrete-element modeling of particulate aerosol flows, *Journal of Computational Physics* **228**, 1541-1561.
- [17] Cundall P.A., Strack, O.D.L. 1979, A discrete numerical model for granular assemblies, *Geotechnique*, **29**, 47-65.
- [18] Vanni M. 2015, Accurate modelling of flow induced stresses in rigid colloidal aggregates, *Computer Physics Communications*, **192**, 70-90.
- [19] Becker V., Briesen H. 2008, A tangential force model for interaction between bonded colloidal particles, *Physical Review E*, **78**, 1-9.
- [20] Pantina J.P., Furst E.M., 2005, Elasticity and Critical Bending Moment of Model Colloidal Aggregates, *Physical Review Letters*, **94**, 138301.
- [21] Pantina J.P., Furst E.M., 2006, Colloidal aggregate micromechanics in the presence of divalent ions, *Langmuir*, **22**, 5282-5288.
- [22] Durlofsky L., Brady J. F., Bossis G. 1987, Dynamic simulation of hydrodynamically interacting particles, *J. Fluid. Mech.*, **180**, 21-49.
- [23] Harshe Y.M., Ehrh L., Lattuada M. 2010, Hydrodynamic properties of rigid fractal aggregates of arbitrary morphology, *J. Colloid Interface Sci.*, **352**, 87-98.
- [24] Fellay L.S., Twist C., Vanni M. 2013, Motion of rigid aggregates under different flow conditions, *Acta Mech.*, **224**, 2225-2248.
- [25] Frungieri G., Vanni M. 2017, Shear-induced aggregation of colloidal particles: a comparison between two different approaches to the modelling of colloidal interactions *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **20**, 1-11.
- [26] Derksen, J. 2008, Flow-induced forces in sphere doublets, *J. Fluid Mech.*, **608**, 337-356.
- [27] Nir A., Acrivos A. 1973, On the creeping motion of two arbitrary-sized touching spheres in a linear shear field, *J. Fluid Mech.* **180**, 21-49.
- [28] Harada S., Tanaka R., Nogami H., Sawada M., Asakura K. 2007, Structural change in non-fractal particle clusters under fluid stress, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **302**, 396-402.