

# Efecto de la interacción hidrodinámica en la velocidad de floculación de partículas brownianas

J. Toro-Mendoza\*, G. Urbina-Villalba y M. García-Sucre

Laboratorio de Fisicoquímica de Coloides, Centro de Física, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas,  
Apartado postal 21827, Caracas, 1020-A, Venezuela,

\*e-mail: jtorom@ivic.ve

Recibido el 24 de noviembre de 2003; aceptado el 2 de junio de 2004

Se muestra el efecto del fluido sobre el movimiento de partículas Brownianas suspendidas. Con el fin de estudiar la velocidad de floculación de una suspensión, se hace uso del algoritmo de Ermak y McCammon [*J. Chem. Phys.* 69 (1978) 1352] para simular sistemas a varias fracciones de volumen con el mismo número inicial de partículas. Normalmente, la interacción hidrodinámica (IH) se introduce en los algoritmos de dinámica Browniana por medio de tensores de difusión calculados mediante interacciones entre pares de partículas. Estas formulaciones, además de ser computacionalmente costosas, fallan en sistemas densos debido a la sobrestimación de la IH. En este trabajo se emplea una constante de difusión efectiva [*Phys. Rev. E* 68 (2003) 061408] que incorpora una corrección de la constante de difusión debida a la fracción de volumen local de partículas dispersas, conjuntamente con una formulación exacta de dicha constante para distancias cortas de aproximación. A concentraciones suficientemente diluídas, nuestros resultados reproducen aquellos de la formulación tensorial, corrigiendo las anomalías observadas a concentraciones mayores. Este procedimiento permite la evaluación adecuada de las constantes de floculación en sistemas densos.

*Descriptores:* Floculación; interacción hidrodinámica; dinámica Browniana; suspensiones; emulsiones.

The effect of the fluid on the movement of suspended Brownian particles is shown. In order to study the flocculation rate of a suspension, Ermak and McCammon's algorithm [*J. Chem. Phys.* 69 (1978) 1352] is used to simulate systems containing a fixed initial number of particles but different volume fractions. Commonly, Brownian dynamics algorithms introduce hydrodynamic interactions (HI) through two-body diffusion tensors. These formulations are highly demanding in computer time and fail in dense systems due to an overestimation of HI. In this work, an effective diffusion constant is used. It is evaluated at each time from the local volume fraction of particles and an exact formulae valid at short interparticle distances [*Phys. Rev. E* 68 (2003) 061408]. For very dilute concentrations, our results are in good agreement with those for tensorial formulations, correcting the anomalous coalescence at higher concentrations. This procedure allows an adequate evaluation of flocculation rates in dense systems.

*Keywords:* Flocculation; hydrodynamic interactions; Brownian dynamics; suspensions; emulsions.

PACS: 05.40Jc; 83.10Mj; 82.70Pe

## 1. Introducción

En un sistema coloidal, las partículas interactúan a través del fluido creando un campo de velocidades que afecta marcadamente el movimiento del resto de sus vecinas siendo su efecto determinante en el cálculo de constantes de floculación y se conoce como interacción hidrodinámica (IH).

Uno de los algoritmos de dinámica browniana (DB) más utilizados para simular el comportamiento dispersiones coloidales es el propuesto por Ermak y McCammon [1], el cual se rige por la siguiente ecuación de movimiento:

$$r_i = r_i^0 + \sum_i \frac{\partial D_{ij}^0}{\partial r_j} \Delta t + \sum_j \frac{D_{ij}^0 F_j^0}{kT} \Delta t + R_i(D_{ij}^0, \Delta t), (1 \leq i, j \leq 3N). \quad (1)$$

En la Ec. (1) la posición de la  $i$ -ésima partícula,  $r_i$ , es producto del efecto de dos términos difusivos y uno aleatorio, evaluados en el paso de tiempo anterior (superíndice 0). Estos términos son:

1. el gradiente del tensor de difusión ( $\partial D_{ij} / \partial r_j$ );

2. un término que contiene la fuerza externa total que actúa sobre la partícula en la dirección  $j$  ( $F_j^0$ ) moderada por los elementos del tensor de difusión ( $D_{ij}^0$ ) y, finalmente;
3. un término aleatorio con varianza  $(2D_{ij}^0 \Delta t)^{1/2}$ .

En ausencia de IH, se sustituye al tensor por la expresión de Stokes para la difusión, obteniéndose una ecuación tipo Langevin.

## 2. Interacción Hidrodinámica

Existen varios tratamientos exactos para el cálculo de la IH entre dos partículas. En general, la forma tensorial de la difusión es [2]:

$$D_{ii} = D_0 \hat{\mathbf{I}} + D_0 \sum_{j=1, j \neq i}^N \left\{ A_s(r_{ij}) \hat{\mathbf{r}}_{ij} \hat{\mathbf{r}}_{ij} + B_s(r_{ij}) [\hat{\mathbf{I}} - \hat{\mathbf{r}}_{ij} \hat{\mathbf{r}}_{ij}] \right\}, \quad (2)$$

$$D_{ij} = D_0 \left\{ A_c(r_{ij}) \hat{\mathbf{r}}_{ij} \hat{\mathbf{r}}_{ij} + B_c(r_{ij}) [\hat{\mathbf{I}} - \hat{\mathbf{r}}_{ij} \hat{\mathbf{r}}_{ij}] \right\}, \quad (3)$$

donde  $D_0 = kT/6\pi\eta a$  es la difusión de Stokes de una sola partícula de radio  $a$  inmersa en un líquido infinito de viscosidad  $\eta$  y a temperatura  $T$ , siendo  $k$  la constante de Boltzmann,  $\hat{\mathbf{I}}$  la matriz unitaria y  $\hat{\mathbf{r}}_{ij}$  es en vector separación entre las partículas  $i$  y  $j$  normalizado a  $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$ . Los coeficientes  $A_s, B_s, A_c$  y  $B_c$  son las funciones de movilidad. Los tensores de auto-difusión  $D_{ii}$  representan la reflexión que hacen las partículas vecinas del flujo generado por la  $i$ -ésima partícula. Las difusiones cruzadas  $D_{ij}$  describen el flujo creado por la  $j$ -ésima partícula que afecta a la  $i$ -ésima.

Las funciones de movilidad para sistemas polidispersos pueden desarrollarse en series de Taylor, siendo sus expresiones más exactas aquellas reportadas por Batchelor [3]:

$$A_s = 1 - \frac{60\lambda^3}{(1+\lambda)^4 s^4} + \frac{32\lambda^3(15-4\lambda^2)}{(1+\lambda)^6 s^6} - \frac{192\lambda^3(5-22\lambda^2+3\lambda^4)}{(1+\lambda)^8 s^8} + O(s^{-10}) \quad (4)$$

$$B_s = 1 - \frac{68\lambda^5}{(1+\lambda)^6 s^6} - \frac{32\lambda^3(10-9\lambda^2+9\lambda^4)}{(1+\lambda)^8 s^8} + O(s^{-10}) \quad (5)$$

$$A_c = \frac{3}{2s} - \frac{2(1+\lambda^2)}{(1+\lambda)^2 s^3} + \frac{1200\lambda^3}{(1+\lambda)^6 s^7} + O(s^{-9}) \quad (6)$$

$$B_c = \frac{3}{4s} + \frac{1+\lambda^2}{(1+\lambda)^2 s^3} + O(s^{-9}) \quad (7)$$

donde  $\lambda = a_2/a_1$  y  $s = r_{ij}/(a_1 + a_2)$ . Si cada una de estas expansiones se corta en primer orden, resulta el conocido tensor de Oseen [4]. Si por el contrario se conserva la expansión a segundo orden, se obtiene el tensor de Rotne-Prager para sistemas polidispersos [2,5].

En un tratamiento alternativo Honig *et al.* [6] propusieron una corrección a la constante de difusión de una partícula debida a la presencia de otra partícula a una distancia cercana  $d = r_{ij} - (a_i + a_j)$ :

$$D(u) = \frac{D_0}{\beta} \quad (8)$$

$$\beta = \frac{6u^2 + 13u + 2}{6u^2 + 4u}, (u = d/a_i). \quad (9)$$

Sin embargo, estos tratamientos originan problemas al momento de simular sistemas que incluyan la IH entre más de dos partículas debido a que no consideran efectos de apantallamiento ni acoplan de manera eficiente el efecto hidrodinámico con el térmico.

Por otra parte, Beenaker y Mazur [7] encontraron por evaluación numérica (coeficientes viriales) una expresión para la autodifusión en términos de la fracción de volumen de partículas  $\phi$ :

$$D_{eff}^s(\phi) = D_0(1 - 1.734\phi + 0.88\phi^2). \quad (10)$$

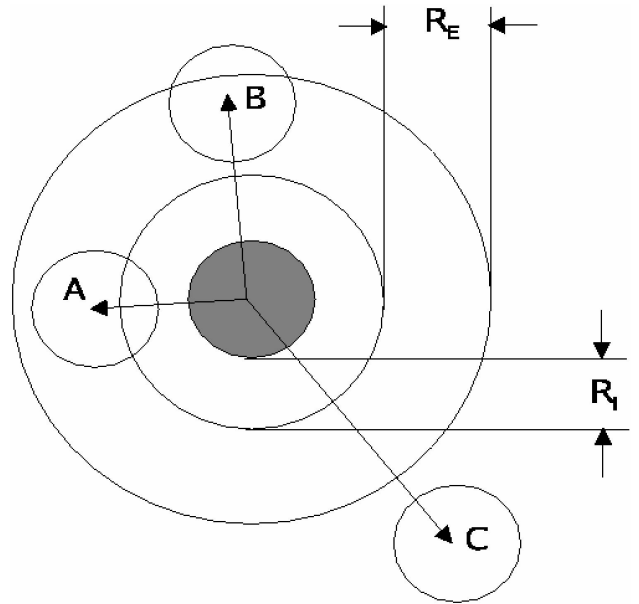


FIGURA 1. Esquema del modelo propuesto (MP).

Siguiendo una vía distinta, Dhont encuentra que el coeficiente cuadrático es +0.910 en lugar de +0.88 [2]. Existen en la literatura otras expansiones en  $\phi$  del tipo Ec. (10).

### 3. El modelo

En la Fig.1 se ilustra el modelo propuesto (MP) con el fin de incluir la IH mediante una constante de difusión efectiva. Se definen dos distancias, una interna  $R_I$  y otra externa  $R_E$ . Si ninguna partícula se encuentra dentro de esas distancias, la difusión de la partícula central es la de Stokes. Si una o más partículas vecinas se encuentran en el rango  $a_i < d < a_i + R_I$ , entonces se modifica la difusión según la Ec. (8), calculándose con la distancia  $d$  de la partícula más cercana. Si una o más partículas se encuentran en  $a_i + R_I < d < a_i + (R_I + R_E)$ , la difusión se corrige según la Ec. (10) dependiente de la fracción de volumen. Esta fracción se calcula geoméricamente, *i.e.*, sólo contribuye a la fracción de volumen local la parte de la(s) partícula(s) que entra(n) dentro de la concha de esfera entre la esfera interna y la externa. Con estas aproximaciones, la ecuación de movimiento original para DB [Ec. (1)] logra simplificarse [8]:

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + \frac{D_i^0(\phi, d)F_i^0}{kT} \Delta t + R(D_i^0(\phi, d)) \quad (11)$$

### 4. Detalles computacionales

Se realizaron simulaciones con cuatro aproximaciones a la difusión: difusión de Stokes, corrección de Honig [Ecs. (8)-(9)], difusión tensorial [Ecs. (2)-(3), usando las expansiones (4)-(7)] y el MP. Se utilizaron cajas cúbicas de simulación con un número inicial de partículas  $N_0 = 125$  y de arista  $L$ . Para las fracciones de volumen de partículas ( $a = 3.9\mu\text{m}$ ) calculadas:  $\phi = 0.05, 0, 10, 0.15, 0.20$  y  $0.30$ ,

TABLA I. Valores de  $\tau$  (en seg.)

$\phi(\times 100)$	Stokes		Honig		Tensor		MP	
	S	A	S	A	S	A	S	A
5	91.49	149.07	1622.90	1585.94	221.00	199.36	172.00	210.34
10	18.92	30.13	838.44	865.07	33.97	59.83	38.52	45.22
15	2.40	10.04	119.00	172.75	0.40	1.14	6.39	12.09
20	0.84	1.53	86.41	131.12	4.78	2.78	4.22	7.57
30	0.07	0.07	6.17	0.32	0.29	0.38	0.44	1.04

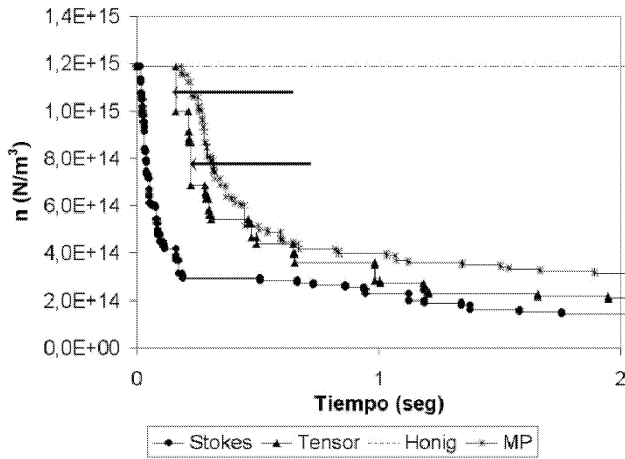


FIGURA 2. Gráfico de  $n$  vs.  $t$  ( $\phi = 0.30$ ).

$L$  correspondió a  $21.87a$ ,  $17.36a$ ,  $15.17a$ ,  $13.78a$  y  $12.10a$ , respectivamente. El potencial iterpartícula utilizado fue

$$V = -\frac{A}{12} \left[ \frac{y}{x^2 + xy + x} + \frac{y}{x^2 + xy + x + y} + 2 \ln \left( \frac{x^2 + xy + x}{x^2 + xy + x + y} \right) \right], \quad (12)$$

donde  $A$  es la constante de Hamaker ( $=1.24 \times 10^{-19} \text{J}$  [9]),  $x = d/(2a_i)$  y  $y = a_j/a_i$ . La condición impuesta para la coalescencia es  $r_{ij} = a_i + a_j$ . El paso de tiempo varió entre  $1.36 \times 10^{-6} \text{s} \leq \Delta t \leq 3.40 \times 10^{-5} \text{s}$ .

### 5. Resultados

A concentraciones pequeñas, la disminución del número de partículas con el tiempo está gobernada por la ecuación de Smoluchowski:

$$n = \frac{n_0}{1 + t/\tau}, \quad (13)$$

donde  $n$  es el número de partículas por unidad de volumen,  $\tau = 1/kn_0$ ,  $t$  el tiempo,  $k$  la constante de floculación y

$n_0 = n(t = 0)$ . En la ec. 13,  $\tau$  representa el tiempo promedio entre colisiones. Adicionalmente, se encuentra que  $\tau$  corresponde al tiempo en el que el número de partículas disminuye a la mitad,  $\tau = t_{1/2}$  (*tiempo de vida media*), lo cual es una medida de la estabilidad del sistema. En la Tabla I se comparan los  $\tau$  obtenidos para diferentes fracciones de volumen. Los tiempos señalados con "S" se obtuvieron directamente de la simulación, mientras que los identificados con "A" son los tiempos de vida media estimados a través de un ajuste lineal  $1/n$  vs.  $t$ . Aún cuando se presentan resultados correspondientes a una sola configuración inicial, se puede observar que los tiempos de desestabilización calculados, S y A, son comparables entre sí y se encuentran dentro de los valores esperados. En cálculos adicionales no mostrados aquí, se encontró que el valor de  $k$  obtenido a muy alta dilución coincide con el valor teórico de  $5.49 \times 10^{-18} \text{m}^3/\text{s}$  calculado por Smoluchowski [10].

La Fig. 2 muestra la variación de  $n$  con  $t$  a  $\phi = 0.30$  para las distintas aproximaciones. En el caso de Stokes se obtiene la disminución más rápida en el número de partículas debido a la ausencia de IH. Las flechas indican caídas abruptas para el caso de la difusión tensorial. Esta anomalía se adjudica a la sobreestimación de la difusión efectiva. Los cálculos que usan la aproximación de Honig evaluando  $\beta$  mediante contribución por pares de todas las partículas, muestran una velocidad de disminución mucho menor que el resto. El modelo propuesto presenta una variación monótona que se aproxima a la de los tensores, y no falla por la ocurrencia de colisiones múltiples.

### 6. Conclusiones

Con el procedimiento aplicado se consigue tener en cuenta la IH en sistemas coloidales en un amplio rango de fracciones de volumen, sin mostrar las anomalías observadas en los cálculos con tensores. El uso de una constante de difusión efectiva disminuye, además, el tiempo de cálculo permitiendo una estimación razonable de las velocidades de floculación de partículas Brownianas en sistemas densos.

1. D.L. Ermak y J.A. McCammon, *J. Chem. Phys.* **69** (1978) 1352.
2. J.K.G. Dhont. *An Introduction to Dynamics of Colloids*. Elsevier (1996).
3. G.K. Batchelor, *J. Fluid Mech.* **119** (1982) 379.
4. J.G. Kirkwood, *Recueil* **68** (1949) 649.
5. J. Rotne y S. Prager, *J. Chem. Phys.* **50** (1969) 4831.
6. E.P. Honig, G.J. Roeberson y P. H. Wierma, *J. Coll. Interf. Sci.* **36** (1971) 97.
7. C.W.J. Beenaker y P. Mazur, *Physica* **120A** (1983) 388.
8. G. Urbina-Villalba, M. Garcia-Sucre y J. Toro-Mendoza, *Phys. Rev. E* **68** (2003) 061408.
9. M. Salou, B. Siffert y A. Jada. *Coll. & Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects* **142** (1998) 9.
10. G. Urbina-Villalba, M. Garcia-Sucre y J. Toro-Mendoza. *Molec. Simul.* **29** (2003) 393.