

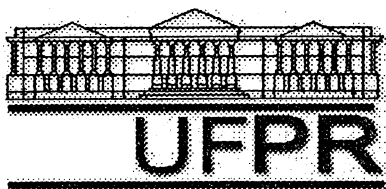
SÉRGIO HENRIQUE FARIA SANTOS

TEORIAS CONSTITUTIVAS PARA FLUIDOS POLARES E FERROFLUIDOS

Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção do grau de Mestre em Ciências.
Curso de Pós-Graduação em Física, Setor de
Ciências Exatas, Universidade Federal do
Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Gilberto Medeiros Kremer.

CURITIBA
1998



Universidade Federal do Paraná
Pós-Graduação em Física
Caixa Postal 19081
81531-990 Curitiba-PR
Fax: 041 - 361 3418
Telefone: 041 361 3096
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

ATA DA DEFESA DE TESE DE MESTRADO DE **SERGIO HENRIQUE FARIA SANTOS**

TÍTULO DA TESE: **"TEORIAS CONSTITUTIVAS PARA FLUIDOS POLARES E FERROFLUIDOS"**

Em sessão pública de Defesa de Tese, iniciada às quinze horas, nesta data, após um Seminário sobre o assunto da Tese e arguição pela Banca, esta decidiu atribuir Conceito A.

Curitiba, 24 de agosto de 1998

Banca Examinadora:

Prof. Gilberto Medeiros Kremer
Presidente/Orientador

Prof. I-Shi-Liu
(IM/UFRJ)

Prof. Rubens Sampaio Filho
PUC/RJ

À minha querida mãe, Claudette.

Agradecimentos

Ao Prof. Gilberto Medeiros Kremer, com imensa gratidão pela sua atenciosa orientação e positiva influência sobre minha formação profissional e humana.

Aos professores I-Shih Liu (Instituto de Matemática, UFRJ), Rubens Sampaio Filho (Depto. Eng. Mecânica, PUC-RJ), Liu Kai e Wilson Marques Jr., pelas inestimáveis sugestões ao meu trabalho.

Ao corpo docente do Depto. de Física da UFPR, e em particular ao Prof. Ricardo Viana, responsável pelo meu primeiro contato com o Prof. Kremer.

Ao Prof. Carlos Henrique dos Santos (Depto. de Matemática, UFPR) além dos professores Suzana Reinecke, Felix Sharipov e demais membros do Grupo de Termodinâmica Fenomenológica e Estatística da UFPR, pela colaboração e interesse.

Aos funcionários do Depto. de Física da UFPR, com agradecimentos especiais a Vera e Marcos, que tantas vezes souberam humanizar o radicalismo burocrático dos setores administrativos.

Aos colegas do Curso de Pós-Graduação em Física da UFPR, e em particular a Christine Fernandes, Liliana Gramani Cumin e Edson Ferrari, pela atenção.

A Giovanna, Michele, Raquel, Nilton, Wilson e os demais funcionários da Biblioteca de Ciência e Tecnologia da UFPR que me auxiliaram na obtenção de importantes referências bibliográficas.

Aos familiares e amigos, com agradecimentos especiais a Walter de Siqueira Pedra e Carlos Patsko, pelas enriquecedoras sugestões.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Por fim, à minha noiva Gislaini, cujo apoio e compreensão persistiram a tantos fins de semana ensolarados sacrificados.

Resumo

A partir da consideração de um campo diretor extensível, são construídas as equações de balanço apropriadas para fluidos anisotrópicos, fluidos polares e ferrofluidos. Teorias constitutivas para estes dois últimos materiais são desenvolvidas, sendo analisadas algumas similaridades entre ambas. Para o caso dos fluidos polares, são obtidas equações constitutivas para meios não-simples hemitrópicos e isotrópicos, além de dois parâmetros adimensionais que estimam a influência da microestrutura sobre o comportamento do fluido. Já para os ferrofluidos, é desenvolvida uma teoria constitutiva que considera não apenas os fenômenos magnéticos de relaxação e saturação, mas também os efeitos associados à inércia rotacional das partículas em suspensão. Por fim, através das restrições apropriadas, é possível resgatar as relações constitutivas para ferrofluidos propostas previamente por outros autores.

Abstract

By considering an extensible director field, one can get the balance equations for anisotropic fluids, polar fluids and ferrofluids. Constitutive theories for these last two materials are developed, and some similarities between both are analyzed. For polar fluids, constitutive equations for non-simple hemitropic and isotropic media are obtained, as well as two adimensional parameters which estimates the influence of the microstructure upon the behavior of the fluid. For ferrofluids, a constitutive theory which takes into account not only the magnetic relaxation and saturation effects, but also the rotational inertia of the suspending particles is developed. Finally, the use suitable restrictions leads to the constitutive relations proposed previously by other authors.

Estrutura e objetivos

A partir do formalismo genérico do *contínuo multipolar*, proposto por Green, Nagdhi & Rivlin [1], é explorado todo o potencial da teoria dos fluidos anisotrópicos [2]-[6] através de seu uso na descrição da termodinâmica de líquidos cujo campo diretor não representa necessariamente a direção de alinhamento de uma microestrutura material, mas sim uma polarização de natureza arbitrária.

Este estudo está estruturado em cinco capítulos. No primeiro, a teoria dos fluidos anisotrópicos é introduzida de acordo com as idéias de Green, Nagdhi & Rivlin [1], Ericksen [2], [3] e Leslie [4], [5]. Por razões de completeza, é apresentada no segundo capítulo uma breve revisão de alguns tópicos gerais da teoria constitutiva do contínuo, que serão utilizados nos capítulos subseqüentes, como por exemplo os princípios da indiferença ao referencial e da entropia.

As informações adquiridas nestes dois primeiros capítulos são então aplicadas na elaboração de duas teorias constitutivas distintas. Primeiramente, a teoria dos fluidos polares é obtida a partir dos fluidos anisotrópicos (capítulo 3), sendo construída uma teoria constitutiva linear para fluidos polares não-simples hemitrópicos cujas equações reduzem-se, entre outros casos particulares, às relações já conhecidas de um fluido polar ordinário (isotrópico). Já no capítulo 4, é elaborada uma teoria constitutiva para ferrofluidos, levando em conta os efeitos da microestrutura, da anisotropia induzida pela magnetização e os fenômenos magnéticos de relaxação e saturação do meio. Por fim, é apresentado no quinto capítulo um panorama geral dos resultados, sendo também abordadas algumas similaridades entre as teorias obtidas, enfatizando as características peculiares de cada material.

Notação

Será empregada a notação tensorial indicial cartesiana com convenção de soma dos índices mudos [7]-[9] (tabela 1).

Por questão de simplicidade, a menção a vetores e tensores será feita a partir de suas componentes, de modo que freqüentemente será utilizado o abuso de linguagem “... o tensor A_{ij} ...” em lugar de “... o tensor cujas componentes são A_{ij} ...”.

Denotaremos o vetor posição por x_i , enquanto que δ_{ij} representará o tensor unitário (delta de Kronecker) e ϵ_{ijk} o tensor de permutação (tensor completamente anti-simé-

Fechada	Indicial	Fechada	Indicial
$a = \mathbf{u} \cdot \mathbf{v}$	$a = u_i v_i$	$\mathbf{T} = \nabla \mathbf{u}$	$T_{ij} = \partial u_i / \partial x_j$
$\mathbf{l} = \mathbf{u} \times \mathbf{v}$	$l_i = \epsilon_{ijk} u_j v_k$	$a = \nabla \cdot \mathbf{u}$	$a = \partial u_i / \partial x_i$
$\mathbf{T} = \mathbf{u} \otimes \mathbf{v}$	$T_{ij} = u_i v_j$	$\mathbf{v} = \nabla \times \mathbf{u}$	$v_i = \epsilon_{ijk} \partial u_k / \partial x_j$
$\mathbf{u} = \mathbf{T} \mathbf{v}$	$u_i = T_{ij} v_j$	$\mathbf{u} = \nabla^2 \mathbf{v}$	$u_i = \partial^2 v_i / \partial x_j \partial x_j$
$\mathbf{C} = \mathbf{T} \mathbf{A}$	$C_{ij} = T_{ik} A_{kj}$	$\mathbf{u} = \nabla a$	$u_i = \partial a / \partial x_i$
$\mathbf{C} = \mathbf{T} \mathbf{A}^T$	$C_{ij} = T_{ik} A_{jk}$	$\mathbf{v} = \nabla \cdot \mathbf{T}$	$v_i = \partial T_{ij} / \partial x_j$
$\mathbf{D} = \mathbf{T} \mathbf{A} \mathbf{C}$	$D_{ij} = T_{ik} A_{kl} C_{lj}$	$a = \nabla^2 b$	$a = \partial^2 b / \partial x_j \partial x_j$
$\mathbf{I} = \mathbf{T} \mathbf{T}^{-1}$	$\delta_{ij} = T_{ik} T_{kj}^{-1}$	$\mathbf{I} = \partial \mathbf{v} / \partial \mathbf{v}$	$\delta_{ij} = \partial v_i / \partial v_j$
$\mathbf{H} = \mathbf{A} \otimes \mathbf{T}$	$H_{ijkl} = A_{ij} T_{kl}$	$\mathbf{H} = \partial \mathbf{T} / \partial \mathbf{C}$	$H_{ijkl} = \partial T_{ij} / \partial C_{kl}$

Tabela 1: Comparação entre as notações fechada e indicial cartesiana.

trico de Levi-Civita). Estes dois tensores estão por sua vez relacionados através das identidades:

$$\epsilon_{ijk} \epsilon_{lmn} = \begin{pmatrix} \delta_{il} & \delta_{im} & \delta_{in} \\ \delta_{jl} & \delta_{jm} & \delta_{jn} \\ \delta_{kl} & \delta_{km} & \delta_{kn} \end{pmatrix} \quad (1)$$

$$\epsilon_{ijk} \epsilon_{ipq} = \delta_{jp} \delta_{kq} - \delta_{jq} \delta_{kp} \quad \text{e} \quad \epsilon_{ijk} \epsilon_{ijl} = 2\delta_{kl}. \quad (2)$$

Para o determinante e o traço de um tensor de segunda ordem, utilizaremos respectivamente as expressões:

$$\det(\mathbf{A}) = \frac{1}{6} \epsilon_{ijk} \epsilon_{lmn} A_{il} A_{jm} A_{kn} \quad , \quad \text{tr}(\mathbf{A}) = A_{ij} \delta_{ij} = A_{kk}. \quad (3)$$

Consideraremos também uma relação de dualidade entre um tensor anti-simétrico arbitrário S_{ij} e seu respectivo vetor axial s_i da forma [9], [10]:

$$S_{ij} u_j = \epsilon_{ijk} s_j u_k \quad (4)$$

de tal modo que:

$$s_i = \frac{1}{2} \epsilon_{ijk} S_{kj} \quad \text{e} \quad S_{kj} = \epsilon_{ijk} s_i. \quad (5)$$

A decomposição cartesiana de um tensor será dada por:

$$A_{ij} = A_{(ij)} + A_{[ij]} \quad (6)$$

com

$$A_{(ij)} = \frac{1}{2} (A_{ij} + A_{ji}) \quad (7)$$

denotando sua parte simétrica e

$$A_{[ij]} = \frac{1}{2} (A_{ij} - A_{ji}) \quad (8)$$

sua parte anti-simétrica. Além disso, utilizaremos também a notação:

$$A_{(ij)} = A_{\langle ij \rangle} + \frac{1}{3} A_{kk} \delta_{ij} \quad (9)$$

onde $A_{\langle ij \rangle}$ denota a parte simétrica sem traço (ou ainda *deviante*) do respectivo tensor.

Por fim, supondo que a posição e a velocidade de um ponto do material num dado instante de tempo t sejam determinadas pelos vetores x_i e $v_i \equiv \partial x_i / \partial t$, temos que a derivada material de um campo Ψ genérico é definida como:

$$\dot{\Psi} = \frac{\partial \Psi}{\partial t} + v_k \frac{\partial \Psi}{\partial x_k} \quad (10)$$

enquanto que a derivada co-rotacional (derivada de Jaumann) de um dado vetor u_i :

$$\hat{u}_i = \dot{u}_i - W_{ij} u_j \quad \text{onde} \quad W_{ij} = \frac{\partial v_{[i}}{\partial x_{j]}}. \quad (11)$$

Sumário

1	TERMODINÂMICA DE FLUIDOS ANISOTRÓPICOS	1
1.1	Cinemática	1
1.2	Campos termodinâmicos básicos	2
1.3	Equações de balanço	3
1.4	Formas locais das equações de balanço	7
1.5	Relações constitutivas	10
2	GENERALIDADES DA TEORIA CONSTITUTIVA	11
2.1	Transformações euclidianas	11
2.2	Hipóteses constitutivas	14
2.3	Indiferença ao referencial	15
2.4	Simetria material	18
2.5	Princípio da entropia	22
3	TEORIA CONSTITUTIVA PARA FLUIDOS POLARES	24
3.1	Introdução	24
3.2	Simetria material	25
3.3	Sobre a equivalência entre as teorias para fluidos polares e anisotrópicos	27
3.4	Equações de balanço	29
3.5	Funções constitutivas	30
3.6	Exploração do princípio da entropia	33
3.7	Resultados finais da teoria constitutiva	37
3.8	Parâmetros adimensionais	38

4	TEORIA CONSTITUTIVA PARA FERROFLUIDOS	41
4.1	Introdução	41
4.2	Sobre a microestrutura dos ferrofluidos	43
4.3	Representação dipolar de um meio magnetizável	45
4.4	Equações de balanço	47
4.5	Funções constitutivas	50
4.6	Exploração do princípio da entropia	52
4.7	Identificação dos coeficientes de transporte	58
4.8	Resultados finais da teoria constitutiva	62
4.9	A viscosidade efetiva dos ferrofluidos	65
5	CONCLUSÃO	69
5.1	Sobre a versatilidade do campo diretor	69
5.2	Particularidades das equações constitutivas para fluidos polares	70
5.3	Peculiaridades da teoria constitutiva para ferrofluidos	71
5.4	Possíveis assuntos para futura investigação	72

Capítulo 1

TERMODINÂMICA DE FLUIDOS ANISOTRÓPICOS

Liquid crystals are beautiful and mysterious; I am fond of them for both reasons.

P. G. de Gennes [6].

1.1 Cinemática

Considerando a extensa literatura que pode ser encontrada sobre a cinemática do contínuo [8]-[18], será feita nesta seção apenas uma breve revisão de seus conceitos básicos, enfatizando algumas peculiaridades do contínuo orientado [1]-[3], [18]-[24].

Resumidamente, identificamos cada ponto do fluido com a sua posição X_A , determinada em um instante de tempo $t = 0$ no qual o material está em uma dada configuração arbitrária, que passa a ser chamada *configuração de referência*. Feito isso, associamos a cada ponto material X_A um vetor diretor extensível $L_B(X_A)$ que descreve a propriedade orientacional característica do fluido, ou mais genericamente, sua polarização. Dessa forma é possível concluir que o movimento do material, isto é, sua configuração em qualquer instante de tempo posterior t , é descrito pelas seguintes

funções:

$$x_i = x_i(X_A, t) \quad (1.1)$$

$$l_i = l_i(X_A, t) \quad (1.2)$$

onde x_i e l_i denotam, respectivamente, a posição e a polarização instantâneas do ponto X_A .

Usualmente [10]-[12], [25] é suposto que a função (1.1) é inversível e continuamente diferenciável em seus argumentos, exceto por algumas singularidades isoladas. Esta condição é chamada *axioma da impenetrabilidade*. Assim, a partir da inversão de (1.1), podemos encontrar a descrição espacial do movimento:

$$l_i = l_i(x_i, t) \quad (1.3)$$

$$v_i = v_i(x_i, t) \equiv \dot{x}_i \quad (1.4)$$

$$S_i = S_i(x_i, t) \equiv l^{-2} \epsilon_{ijk} l_j \dot{l}_k. \quad (1.5)$$

Nas expressões acima, v_i denota a velocidade (translacional) do fluido e S_i a velocidade angular (intrínseca) do vetor diretor.

1.2 Campos termodinâmicos básicos

Ao associarmos um vetor diretor a cada ponto do contínuo, estamos na prática supondo que o estado termodinâmico do fluido é completamente caracterizado pela determinação de oito campos escalares básicos. Mais precisamente, a experiência mostra que estes campos básicos devem estar direta ou indiretamente relacionados com a massa, a temperatura e o movimento do material, de modo que podemos ter:

$$\begin{array}{ll} \rho(x_i, t) & \text{densidade,} \\ T(x_i, t) & \text{temperatura,} \\ v_i(x_i, t) & \text{velocidade,} \\ l_i(x_i, t) & \text{polarização (diretor),} \end{array} \quad (1.6)$$

como o conjunto de campos básicos da teoria. Devemos salientar que esta escolha não é única, podendo existir para um dado material um outro conjunto de campos

básicos mais apropriado que o sugerido em (1.6). É comum, por exemplo, substituir a densidade pela pressão hidrostática p , ou a temperatura pela energia interna específica ε , ou ainda utilizar a velocidade angular intrínseca em lugar do diretor l_i . Algumas destas situações serão encontradas nos capítulos seguintes.

A partir dos resultados já apresentados, temos que a inclusão do campo diretor em (1.6) tem por objetivo determinar uma descrição da polarização em cada ponto do fluido que seja independente dos demais campos básicos da teoria. Uma vez que a ocorrência de polarização induz naturalmente ao conceito de dipolo, concluimos que o vetor l_i define sob certo aspecto um deslocamento dipolar, no sentido dado por Green *et al.* [1]. Por outro lado, devemos observar que esta caracterização física do vetor diretor não restringe de maneira alguma a natureza da polarização, que permanece em princípio arbitrária.

1.3 Equações de balanço

Usualmente, a determinação dos campos básicos do material é feita por meio da resolução de suas equações de campo, de tal modo que cada solução desse sistema de equações é denominada um *processo termodinâmico*.

Como é costume na teoria do contínuo, estas equações de campo são freqüentemente obtidas a partir de equações genéricas, ou seja, que são independentes das propriedades particulares do meio e são conhecidas como *equações de balanço*. Tal procedimento é muito prático, pois permite isolar as propriedades características de cada material nos chamados *termos constitutivos*.

Balanço de massa:

Considerando que, na ausência de reações químicas, não há produção de matéria em nenhum processo termodinâmico no fluido, temos imediatamente a lei de conservação da massa para um volume material arbitrário u :

$$\frac{d}{dt} \int_u \rho \, dV = 0. \quad (1.7)$$

Balço de momento linear:

Seguindo o formalismo clássico [9], [12], [17], [25], consideremos a *primeira lei do movimento de Euler*, que implica que a taxa de variação do momento linear de um dado volume u do material, com relação a um referencial inercial, deve ser igual à força total que age sobre esse volume. Então, observando que a densidade do momento linear do fluido é ρv_i , podemos supor que a força total exercida sobre este é composta de duas contribuições distintas. A primeira está associada às forças de longo alcance (em geral de natureza gravitacional ou eletromagnética) que atuam no interior do volume material. Já a segunda está relacionada com as forças de curto alcance (ou *forças de contato*) que agem sobre a superfície s que delimita o volume u .

Portanto, segue da primeira lei de Euler que:

$$\frac{d}{dt} \int_u \rho v_i dV = \int_u \rho f_i dV + \int_s t_{ij} n_j dA \quad (1.8)$$

onde f_i é a força externa específica, t_{ij} é o tensor tensão¹ e n_i o vetor normal à superfície.

Balço do diretor:

Como vimos na seção 1.2, o vetor diretor pode ser encarado como um deslocamento dipolar. Do ponto de vista dinâmico, um resultado fundamental desse fato é que podemos supor a existência de uma densidade de momento linear do diretor $\rho \dot{l}_i$, que deve obedecer a uma lei dinâmica equivalente à primeira lei de Euler.

Dessa forma, supondo que a força total que age sobre o diretor é composta de três partes, obtemos a seguinte equação de balanço:

$$\frac{d}{dt} \int_u \rho \dot{l}_i dV = \int_s \Pi_{ij} n_j dA + \int_u \rho (N_i + \psi_i) dV \quad (1.9)$$

onde as duas primeiras forças são equivalentes às de curto e longo alcance sugeridas para o balanço do momento linear (1.8) e a terceira é incluída a fim de descrever

¹O tensor tensão tem sua origem no postulado e no teorema fundamental de Cauchy [9], [10], [12], [13], [15], [17], [25] que, em síntese, implicam no fato do vetor tensão τ_i , em um dado ponto p da superfície s , ser definido a partir de uma aplicação linear sobre a normal $n_i(p)$ a essa superfície, ou seja:

$$\tau_i(p) = t_{ij}(p)n_j(p).$$

as forças internas induzidas pela própria polarização. Exemplos simples dessas forças induzidas são proporcionados pelas interações moleculares que promovem as estruturas ordenadas nos cristais líquidos, ou ainda pela atração entre as cargas recíprocas de um dipolo elétrico. Em (1.9) Π_{ij} é o tensor tensão de polarização,² N_i a força de polarização específica (produzida por agentes distantes, em geral através de campos gravitacionais ou eletromagnéticos), e ψ_i a força induzida específica. É importante observar que a presença da força induzida ψ_i na equação (1.9) implica na existência de uma produção de polarização no interior do material. Nestes termos, concluímos que a densidade de momento linear do diretor não é uma grandeza conservativa, podendo haver produção de polarização em certos processos termodinâmicos, mesmo sem a ação de fluxos ou campos externos.

Balço de momento angular:

Do mesmo modo que supomos a existência de um momento linear do diretor, também podemos introduzir uma densidade de momento angular intrínseco L_i associada ao movimento do diretor da forma:

$$L_i \equiv \rho \epsilon_{ijk} l_j \dot{l}_k = \rho l^2 S_i. \quad (1.10)$$

Desse modo, segue que o momento angular total de um fluido anisotrópico deve ser definido como a soma do momento da quantidade de movimento e do momento angular intrínseco:

$$\mathcal{L}_i^{total} = \int_u \rho \epsilon_{ijk} x_j v_k dV + \int_u L_i dV = \int_u \rho \epsilon_{ijk} x_j v_k dV + \int_u \rho \epsilon_{ijk} l_j \dot{l}_k dV. \quad (1.11)$$

Além disso, temos que o torque total que atua sobre uma porção u do fluido deve ser composto da soma dos torques das forças de curto e longo alcance:

$$\tau_i^{total} = \int_s \epsilon_{ijk} (x_j t_{kl} + l_j \Pi_{kl}) n_l dA + \int_u \rho \epsilon_{ijk} (x_j f_k + l_j N_k) dV. \quad (1.12)$$

Assim, utilizando a *segunda lei do movimento de Euler* [9], [12], [17], [25] que implica na condição da taxa de variação do momento angular total de um dado volume

²O tensor tensão de polarização Π_{ij} cumpre um papel semelhante ao do tensor tensão t_{ij} , devendo portanto obedecer a um postulado e teorema equivalentes ao postulado e teorema fundamental de Cauchy.

u do fluido, com relação a um referencial inercial, ser igual ao torque total que age sobre esse volume, obtemos a seguinte equação de balanço para o momento angular total:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_u \varrho (\epsilon_{ijk} x_j v_k + \epsilon_{ijk} l_j \dot{l}_k) dV &= \\ &= \int_s (\epsilon_{ijk} x_j t_{kl} + \epsilon_{ijk} l_j \Pi_{kl}) n_l dA + \int_u \varrho (\epsilon_{ijk} x_j f_k + \epsilon_{ijk} l_j N_k) dV. \end{aligned} \quad (1.13)$$

É importante observar que os torques devidos às forças induzidas não foram considerados na equação (1.13), uma vez que, de acordo com a mecânica clássica, o momento angular total é uma grandeza conservativa. Isto implicará, como será visto posteriormente, que os torques oriundos de forças induzidas devem ser compensados por torques relacionados com as forças de tensão.

Balanço da energia:

A partir da consideração dos momentos linear e angular do diretor, podemos introduzir as energias cinéticas de rotação e extensão do diretor da forma:

$$\mathcal{K}^{rot} = \int_u \frac{\varrho}{2I^2} (\epsilon_{ijk} l_j \dot{l}_k) (\epsilon_{ipq} l_p \dot{l}_q) dV \quad \text{e} \quad \mathcal{K}^{ext} = \int_u \frac{\varrho}{2I^2} (\dot{l}_k l_k)^2 dV. \quad (1.14)$$

Por outro lado, sabemos da *primeira lei da termodinâmica* [9], [12], [17], [25], [26] que a taxa de variação da energia total de um dado volume u de fluido, com relação a um referencial inercial, deve ser igual à soma das potências e suprimentos de energia fornecidos a esse volume. Assim, considerando que as potências atuantes sobre o material são decorrentes da ação de forças de curto e longo alcance:

$$\mathcal{P}^{mec} = \int_u \varrho (f_i v_i + N_i \dot{l}_i) dV + \int_s (t_{ij} v_i + \Pi_{ij} \dot{l}_i) n_j dA \quad (1.15)$$

e levando em conta o suprimento de energia por radiação e o fluxo de calor que atravessa a superfície s que delimita o material, temos, com o auxílio de (2), a equação de balanço para a energia total:

$$\frac{d}{dt} \int_u \varrho \left\{ \varepsilon + \frac{v^2}{2} + \frac{\dot{l}_k l_k}{2} \right\} dV = \int_s (t_{ij} v_i + \Pi_{ij} \dot{l}_i - q_j) n_j dA + \int_u \varrho (f_i v_i + N_i \dot{l}_i + r) dV \quad (1.16)$$

onde ε é a energia interna específica, $\rho v^2/2$ a densidade de energia cinética translacional, q_i o vetor fluxo de calor³ e r um suprimento de radiação.

Mais uma vez observamos que as forças induzidas não aparecem na formulação da equação (1.16). A justificativa é a mesma já apresentada na obtenção da equação de balanço para o momento angular (1.13), uma vez que a energia total deve ser uma grandeza conservativa.

1.4 Formas locais das equações de balanço

Analisando as expressões (1.7)-(1.9), (1.13) e (1.16), observamos que todas possuem uma mesma forma geral:

$$\frac{d}{dt} \int_u \Psi dV = \int_s \Phi_i n_i dA + \int_u \Sigma dV \quad (1.17)$$

onde Ψ e Σ são campos tensoriais de ordem m e Φ_i é um campo tensorial de ordem $m + 1$.

A relação (1.17) é conhecida na teoria do contínuo [9], [15]-[17] como *equação geral de balanço* na forma integral, e implica que a taxa da variação de uma dada propriedade Ψ no interior de um volume u do material deve ser igual à soma de um fluxo Φ_i que penetra a superfície de contorno s e um suprimento Σ que atua no interior desse volume. Devemos lembrar que o suprimento Σ é em geral constituído de duas contribuições distintas: a primeira (Σ^I) descreve as produções de Ψ no interior do fluido, enquanto a segunda (Σ^E) está associada com as ações à distância (em geral de natureza gravitacional ou eletromagnética) sendo habitualmente denominada suprimento externo.

A partir de certas condições de continuidade e diferenciabilidade dos campos Ψ , Φ_i e Σ [9], [12], [15], [17], é possível encontrar a forma local da equação (1.17) em pontos regulares do material. Deste modo, com o auxílio dos teoremas da divergência e do

³O vetor fluxo de calor tem sua origem no princípio de Fourier-Stokes [9], [17], [25], [26] que, em resumo, implica no fato do suprimento de calor h , que penetra no material por um ponto p da superfície s que delimita o mesmo, depender exclusivamente da componente normal de seu fluxo q_i nesse ponto, ou seja:

$$h(p) = q_i(p)n_i(p)$$

onde $n_i(p)$ é o vetor unitário normal à superfície.

transporte [9], [12], [16], [27] obtemos a equação geral de balanço na forma local (para pontos regulares):

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\Psi v_i - \Phi_i) = \Sigma. \quad (1.18)$$

Assim, identificando os campos genéricos Ψ , Φ_i e Σ da equação (1.17) com os campos existentes em (1.7)-(1.9), (1.13) e (1.16), podemos facilmente encontrar, com o auxílio de (1.18), as formas locais das equações de balanço:

$$\dot{\rho} + \rho \frac{\partial v_i}{\partial x_i} = 0 \quad (1.19)$$

$$\rho \dot{v}_i = \frac{\partial t_{ij}}{\partial x_j} + \rho f_i \quad (1.20)$$

$$\rho \left(\epsilon_{ijk} x_j \dot{v}_k + \epsilon_{ijk} l_j \ddot{l}_k \right) = \frac{\partial}{\partial x_l} (\epsilon_{ijk} x_j t_{kl} + \epsilon_{ijk} l_j \Pi_{kl}) + \rho \epsilon_{ijk} x_j f_k + \rho \epsilon_{ijk} l_j N_k \quad (1.21)$$

$$\rho \ddot{l}_i = \frac{\partial \Pi_{ij}}{\partial x_j} + \rho N_i + \rho \psi_i \quad (1.22)$$

$$\rho \left(\dot{\epsilon} + v_i \dot{v}_i + \dot{l}_i \ddot{l}_i \right) = \frac{\partial}{\partial x_j} (t_{ij} v_i + \Pi_{ij} \dot{l}_i - q_j) + \rho f_i v_i + \rho N_i \dot{l}_i + \rho r. \quad (1.23)$$

Por outro lado, podemos ainda simplificar as expressões (1.19)-(1.23) através do seguinte procedimento: primeiramente, multiplicamos a equação (1.20) por $\epsilon_{ijk} x_k$ e então substituímos o resultado em (1.21). Assim, temos:

$$\epsilon_{ijk} l_j \left(\rho \ddot{l}_k - \frac{\partial \Pi_{kl}}{\partial x_l} - \rho N_k \right) = \epsilon_{ijk} \left(\Pi_{kr} \frac{\partial l_j}{\partial x_r} - t_{jk} \right). \quad (1.24)$$

Depois, multiplicamos a equação (1.22) por $\epsilon_{ijk} l_k$, de modo que, pela substituição em (1.24), obtemos a seguinte condição de compatibilidade entre as equações (1.21) e (1.22):

$$\rho \epsilon_{ijk} l_j \psi_k = \epsilon_{ijk} \left(\Pi_{kr} \frac{\partial l_j}{\partial x_r} - t_{jk} \right). \quad (1.25)$$

Por fim, a partir do produto de (1.20) por v_i , de (1.22) por \dot{l}_i , e com a posterior substituição dos resultados em (1.23), podemos determinar uma equação de balanço para a energia interna. Assim, encontramos a forma final das equações de balanço para um fluido anisotrópico:

- balanço de massa:

$$\dot{\rho} + \rho \frac{\partial v_i}{\partial x_i} = 0 \quad (1.26)$$

- balanço de momento linear:

$$\rho \dot{v}_i - \frac{\partial t_{ij}}{\partial x_j} = \rho f_i \quad (1.27)$$

- balanço do diretor:

$$\rho \ddot{l}_i - \frac{\partial \Pi_{ij}}{\partial x_j} - \rho \psi_i = \rho N_i \quad (1.28)$$

- balanço de energia interna:

$$\rho \dot{\epsilon} + \frac{\partial q_j}{\partial x_j} - t_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} - \Pi_{ij} \frac{\partial \dot{l}_i}{\partial x_j} + \rho \psi_i \dot{l}_i = \rho r \quad (1.29)$$

não esquecendo ainda a condição de compatibilidade (1.25), que origina-se da conservação do momento angular total do fluido (1.21).

A objetividade (vide seção 2.1) da equação de balanço para a energia interna torna-se mais evidente se reescrevermos (1.29) da seguinte forma:

$$\rho \dot{\epsilon} + \frac{\partial q_j}{\partial x_j} - t_{ij} D_{ij} - \Pi_{ij} \frac{\partial \hat{l}_i}{\partial x_j} + \rho \psi_i \hat{l}_i - \Pi_{ij} \frac{\partial W_{ik}}{\partial x_j} l_k = \rho r. \quad (1.30)$$

Por outro lado, se impusermos o vínculo de inextensibilidade do vetor diretor a partir da condição $l^2 = l_i l_i = \text{cte.}$, temos de (1.5) e (1.24) a seguinte equação de balanço para o momento angular intrínseco:

$$\rho l^2 \dot{S}_i - \frac{\partial m_{ij}}{\partial x_j} + \epsilon_{ijk} t_{jk} = \rho C_i \quad (1.31)$$

onde $m_{il} = \epsilon_{ijk} l_j \Pi_{kl}$ é o tensor das tensões de torque e $C_i = \epsilon_{ijk} l_j N_k$ é o torque externo específico. Além disso, a inextensibilidade do diretor implica na seguinte identidade:

$$\Pi_{ij} \frac{\partial \dot{l}_i}{\partial x_j} - \rho \psi_i \dot{l}_i = l \left(\Pi_{ij} \frac{\partial \dot{a}_i}{\partial x_j} - \rho \psi_i \dot{a}_i \right) \quad \text{com} \quad a_i \equiv \frac{l_i}{l} \quad (1.32)$$

de tal forma que, com o auxílio de (1.5) e (1.25), a equação de balanço da energia interna passa a ser escrita como:

$$\rho \dot{\epsilon} + \frac{\partial q_i}{\partial x_i} - t_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} - m_{ij} \frac{\partial S_i}{\partial x_j} - \epsilon_{ijk} S_i t_{jk} = \rho r. \quad (1.33)$$

Portanto, (1.26), (1.27), (1.31) e (1.33) são as equações de balanço apropriadas para um fluido anisotrópico cujo vetor diretor é inextensível.

1.5 Relações constitutivas

Equações de balanço da forma (1.17) e (1.18) geralmente não são por si só suficientes para determinar os possíveis processos termodinâmicos que podem ocorrer em um fluido particular, haja visto que estas equações descrevem comportamentos comuns a uma grande classe de materiais. Por outro lado, a experiência mostra que o fluxo Φ_i e a produção Σ^I de uma dada propriedade Ψ estão intimamente relacionados às características específicas de cada material, através de certas funções dos campos termodinâmicos básicos denominadas *relações constitutivas*. Além disso, é geralmente suposto que as propriedades materiais são independentes dos suprimentos Σ^E que, na prática, são funções conhecidas e definidas pelo ambiente no qual o material se encontra.

Para determinarmos a forma explícita das relações constitutivas, é em geral necessário explorarmos certos princípios da teoria constitutiva (em especial os princípios da indiferença ao referencial e da entropia, descritos nas seções 2.3 e 2.5, respectivamente), haja visto a dificuldade encontrada na determinação de todas as propriedades constitutivas de um dado material apenas por métodos experimentais. Em adição, existem algumas restrições impostas pela simetria do material (seção 2.4) que, em conjunto com outras considerações constitutivas adicionais (seção 2.2) devem ser necessariamente obedecidas pelas funções desejadas.

Capítulo 2

GENERALIDADES DA TEORIA CONSTITUTIVA

Se nas aulas do Prof. Dirac não me sentia atraído por seus “bra” e “ket”, lembro-me de sua absoluta obsessão por simplicidade e beleza, nas aplicações da matemática à física. Dizia que “freqüentemente ocorre que os requerimentos de simplicidade e beleza se identificam, porém, quando entram em conflito, o último deve ter a precedência”.

G. M. de La Penha [28].

2.1 Transformações euclidianas

Partindo do conceito usual de referencial [9], [15], [18] e considerando que uma mudança arbitrária entre referenciais deve necessariamente preservar distâncias e intervalos de tempo, é possível provar [15], [18] que a forma mais geral de tal mudança é dada pela *transformação euclidiana*:

$$t^* = t + a, \quad x_i^* = O_{ij}(t)x_j + b_i(t) \quad (2.1)$$

onde x_i^* e x_i denotam uma mesma posição medida por dois referenciais distintos, t^* e t são os tempos medidos em cada um dos referenciais, $b_i(t)$ é a distância relativa entre os referenciais e a um intervalo de tempo (figura 2.1). Além disso, $O_{ij}(t)$ é um tensor

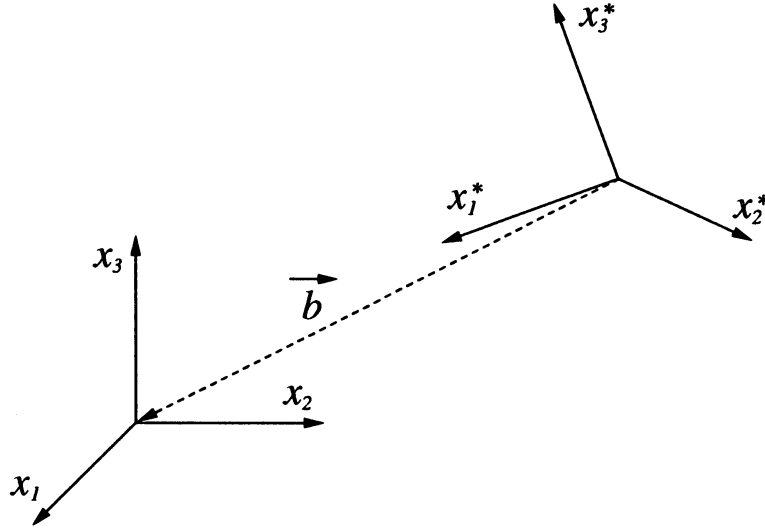


Figura 2.1: Exemplo de transformação euclidiana.

ortogonal que determina as rotações e inversões que caracterizam a transformação.¹ Como conseqüência, seguem as propriedades:

$$O_{ij}O_{kj} = \delta_{ik}, \quad \det(O_{ij}) = \pm 1. \quad (2.2)$$

Referenciais relacionados por (2.1) são ditos *referenciais euclidianos*, e dentro dessa classificação encontram-se todos os referenciais inerciais e não-inerciais. Em especial, se $b_i(t) = V_i t + b_i^o$, com O_{ij} , V_i e b_i^o permanecendo constantes, obtemos a particularização de (2.1) que rege as transformações entre referenciais inerciais, que é conhecida como *transformação de Galileu*:

$$t^* = t + a, \quad x_i^* = O_{ij}x_j + V_i t + b_i^o. \quad (2.3)$$

Outro conceito muito importante é o da *objetividade* [9], [16], [18], [29]. Um escalar, vetor ou tensor é objetivo quando transforma-se da seguinte maneira:

$$e^* = s^p e, \quad V_i^* = s^p O_{ij} V_j, \quad A_{ij}^* = s^p O_{ik} O_{jl} A_{kl} \quad (p = \{0, 1\}) \quad (2.4)$$

¹Um tensor O_{ij} é uma transformação ortogonal quando preserva normas e ângulos (e portanto, produto interno) [9], [10], [15], [17], [18], [29] de forma que:

$$O_{ik} v_k O_{ij} u_j = v_i u_i.$$

onde s denota o determinante de O_{ij} ($s = \det(\mathbf{O})$). Quando $p = 0$ dizemos que o escalar, vetor ou tensor é *absoluto* (ou *polar*), já quando $p = 1$ ele é dito *axial*. Fisicamente, concluímos das expressões (2.4) que e e e^* , V_i e V_i^* , e A_{ij} e A_{ij}^* são respectivamente o mesmo escalar, vetor ou tensor, observados em dois referenciais distintos.

Algumas regras de transformação úteis

Em primeiro lugar, de (2.1) temos imediatamente a regra de transformação para o movimento do fluido:

$$x_i^* = x_i^*(X_A, t^*) = O_{ij}x_j + b_i. \quad (2.5)$$

Como conseqüência, segue que:

$$v_i^* = \dot{O}_{ij}x_j + O_{ij}v_j + \dot{b}_i = O_{ij}v_j + \Omega_{ij}(x_j^* - b_j) + \dot{b}_i \quad (2.6)$$

onde $\Omega_{ij} = \dot{O}_{ik}O_{jk}$ é o tensor anti-simétrico que descreve a velocidade angular relativa entre os referenciais.

Tomando a derivada de (2.6) com relação a x_i^* , podemos determinar como é a transformação do gradiente de velocidade:

$$\frac{\partial v_i^*}{\partial x_j^*} = O_{ik} \frac{\partial v_k}{\partial x_j^*} + \Omega_{ij} = O_{ik}O_{jl} \frac{\partial v_k}{\partial x_l} + \Omega_{ij}. \quad (2.7)$$

Assim, decompondo (2.7) em partes simétrica e anti-simétrica, temos:

$$\frac{\partial v_i^*}{\partial x_j^*} = D_{ij}^* = O_{ik}O_{jl}D_{kl} \quad \text{e} \quad \frac{\partial v_i^*}{\partial x_j^*} = W_{ij}^* = O_{ik}O_{jl}W_{kl} + \Omega_{ij} \quad (2.8)$$

onde D_{ij} e W_{ij} são os tensores taxa de deformação e velocidade angular local, respectivamente. Portanto, apenas D_{ij} é um tensor objetivo.

É interessante observar também as seguintes identidades:

$$\delta_{ij} = O_{ik}O_{jk} = O_{ik}O_{jl}\delta_{kl} \quad \text{e} \quad \epsilon_{ijk} = sO_{il}O_{jm}O_{kn}\epsilon_{lmn}. \quad (2.9)$$

A prova de (2.9b) é trivial, bastando recordar de (3) que o determinante de uma transformação ortogonal arbitrária é dado por:

$$\epsilon_{ijk} \det(O_{rs}) = s \epsilon_{ijk} = \epsilon_{lmn} O_{il} O_{jm} O_{kn}. \quad (2.10)$$

Já com respeito aos campos termodinâmicos e propriedades constitutivas que não estão diretamente relacionadas com o movimento e deformação do material, algumas considerações adicionais são necessárias. Basicamente, a experiência mostra que os campos associados a *interações internas* (como pressão, temperatura, polarização, fluxo de calor, etc.) não devem ser afetados, em geral, pelo movimento do referencial. Desse modo, podemos presumir que o diretor, a temperatura, a densidade, o fluxo de calor, as tensões e a energia interna de um fluido anisotrópico devem transformar-se como quantidades objetivas absolutas, ou seja:

$$\begin{aligned} t_{ij}^* &= O_{il}O_{jk}t_{lk}, & \Pi_{ij}^* &= O_{il}O_{jk}\Pi_{lk}, & \psi_i^* &= O_{ij}\psi_j, & l_i^* &= O_{ij}l_j, \\ q_i^* &= O_{ik}q_k, & \varepsilon^* &= \varepsilon, & T^* &= T, & \varrho^* &= \varrho, \end{aligned} \quad (2.11)$$

e portanto, com o auxílio de (1), (2), (5), (2.2), (2.5) e (2.10):

$$\begin{aligned} S_i^* &= \frac{1}{I_2}\epsilon_{ijk}l_j^*l_k^* = sO_{ik}S_k + \frac{1}{2}\epsilon_{ijk}\Omega_{kj}, \\ \left(\frac{\partial T}{\partial x_i}\right)^* &= \frac{\partial T^*}{\partial x_i^*} = \frac{\partial T}{\partial x_k}\frac{\partial x_k}{\partial x_i^*} = O_{ij}\frac{\partial T}{\partial x_j}, & \left(\frac{\partial \varrho}{\partial x_i}\right)^* &= O_{ij}\frac{\partial \varrho}{\partial x_j} \end{aligned} \quad (2.12)$$

e assim observamos que S_i não é um vetor objetivo.

É importante enfatizar que nem todos os termos constitutivos são objetivos: a energia total é um exemplo típico de propriedade constitutiva não-objetiva. Entretanto, por questões de praticidade, procuraremos trabalhar sempre com termos constitutivos objetivos, uma vez que estes simplificam consideravelmente o desenvolvimento das teorias constitutivas.

2.2 Hipóteses constitutivas

No desenvolvimento de qualquer teoria constitutiva é freqüente o uso de certas hipóteses restritivas que promovem consideráveis simplificações para as relações constitutivas. Como exemplo, é usual supor que os termos constitutivos devem ser funções, em princípio, do mesmo conjunto de variáveis, salvo quando alguma restrição física particular impeça tal dependência. Esta precaução, chamada *regra da equipresença* [18] evita que a intuição favoreça certas variáveis constitutivas privilegiadas.

Em adição, comumente é estabelecido que os efeitos não-locais são desprezíveis, ou seja, que somente os campos básicos no ponto considerado e em suas adjacências é que afetam a resposta do material. Esta hipótese é denominada *princípio da ação local* e implica que as propriedades constitutivas do fluido devem depender apenas dos campos termodinâmicos básicos e seus gradientes.

Em especial, segue da ação local que as equações constitutivas de um fluido genérico devem ser funções tanto da densidade quanto de seu gradiente. Entretanto, existem muitos casos de interesse onde a dependência constitutiva sobre o gradiente de densidade pode ser descartada. Tais materiais são denominados *fluidos simples*. De forma genérica, um material é dito simples quando a sua resposta a qualquer deformação pode ser determinada apenas pelo conhecimento de seu comportamento para processos de deformação homogênea. Tal processo particular é definido como aquele onde o tensor *gradiente de deformação* $F_{iA} \equiv \partial x_i / \partial X_A$ assume um único valor em toda a extensão do corpo. Por outro lado, a partir de uma configuração de referência particular κ , é possível reescrever a equação de balanço de massa (1.26) em uma descrição material do tipo [9], [16]:

$$\varrho = \frac{\varrho_\kappa}{|J|} \quad (2.13)$$

onde J é o determinante de F_{iA} e ϱ_κ denota a densidade nessa configuração de referência. Sendo assim, facilmente podemos concluir que o gradiente de densidade é desnecessário na descrição de tais materiais, haja visto que ele está relacionado, por (2.13), a deformações não-homogêneas.

2.3 Indiferença ao referencial

O reconhecimento de que as propriedades constitutivas de um dado material não devem depender de quem as observa é uma prática tão comum em nosso cotidiano que com frequência aplicamos esse conceito despercebidamente em muitas áreas da física clássica. Esta constatação essencialmente intuitiva assume importância fundamental na teoria constitutiva dos materiais, através do chamado *princípio da indiferença ao*

referencial.²

Existem ainda algumas dúvidas a respeito da generalidade deste princípio, ou pelo menos, da abrangência das formulações encontradas para ele na literatura. Dois pontos especialmente polêmicos são:

- 1. Sobre a origem da invariância.** Como observado por Truesdell & Noll [18], existem duas formulações correntes do princípio da indiferença ao referencial que são fundamentalmente distintas: a primeira (por vezes denominada *forma de Hooke-Poisson-Cauchy*) afirma que as equações constitutivas devem ser invariantes com relação a rotações de corpo rígido do material. A segunda (por vezes denominada *forma de Zaremba-Jaumann*) supõe uma invariância das equações constitutivas com relação a mudanças arbitrárias do referencial (ou seja, do observador).

Uma vez que a primeira forma envolve apenas rotações de corpo rígido, enquanto que a segunda considera rotações e inversões de um observador externo, concluímos que uma equação que satisfaça a segunda forma necessariamente satisfaz também a primeira, mas não o contrário. Deste modo, a fim de garantir a compatibilidade das equações constitutivas com ambas as formulações, adotaremos neste trabalho a forma mais restritiva de Zaremba-Jaumann.

- 2. Sobre a validade do princípio da indiferença ao referencial para sistemas em rotação.** Tem sido discutida por alguns autores [30]-[34] a possibilidade de uma violação, prevista pela teoria cinética dos gases, do princípio da indiferença ao referencial para sistemas em rotação.

Sabemos que a indiferença ao referencial não é um princípio geral da física. Não podemos exigir, por exemplo, que as equações constitutivas de um gás relativístico sejam as mesmas em qualquer referencial, inercial ou não. Apesar disso, é esperado que este princípio seja inevitavelmente válido para todos os processos

²O princípio da indiferença ao referencial é também denominado *princípio da objetividade material* por alguns autores. Uma síntese histórica deste assunto pode ser encontrada em Truesdell & Noll [18].

clássicos admissíveis em um meio contínuo, onde são respeitadas as seguintes condições:

- (a) O comprimento característico do processo é muito maior que o livre caminho médio molecular do material.
- (b) A frequência característica do processo é muito maior que a frequência média de colisões de uma molécula típica do material.

Com estas exigências, conseguimos tornar as teorias constitutivas aqui desenvolvidas imunes a quaisquer críticas relativas à validade dos princípios utilizados.

A determinação das restrições impostas pela indiferença ao referencial não é um processo trivial, sendo que o leitor interessado em maiores informações deve recorrer à literatura especializada [9], [12], [16]-[18]. Como simples ilustração de como este princípio opera sobre as equações constitutivas, tomemos o exemplo do tensor tensão de um meio elástico. Uma vez que, neste caso, o único campo básico é o movimento $x_i(X_A, t)$ do material, segue do princípio da ação local que:

$$t_{ij} = \tau_{ij}(x_k, F_{kA}) \quad (2.14)$$

onde $F_{kA}(X_A, t) = \partial x_k / \partial X_A$ denota o tensor gradiente de deformação. Agora, da seção 2.1 temos as regras de transformação:

$$t_{ij}^* = O_{ik} O_{jl} t_{kl}, \quad F_{iA}^* = O_{ij} F_{jA} \quad \text{e} \quad x_i^* = O_{ij} x_j + b_i. \quad (2.15)$$

Por outro lado, temos do princípio da indiferença ao referencial a seguinte condição:

$$\tau_{ij}^*(x_k^*, F_{kA}^*) = \tau_{ij}(x_k^*, F_{kA}^*). \quad (2.16)$$

Porém, como $t_{ij} = \tau_{ij}(x_k, F_{kA})$ e $t_{ij}^* = \tau_{ij}^*(x_k^*, F_{kA}^*)$, segue de (2.15) e (2.16) que:

$$\tau_{ij}(O_{kl} x_l + b_k, O_{kl} F_{lA}) = O_{ip} O_{jq} \tau_{pq}(x_k, F_{kA}). \quad (2.17)$$

Uma vez que (2.17) deve ser válida para quaisquer vetor b_i e transformação ortogonal O_{ij} , podemos fazer a escolha particular $O_{ij} = \delta_{ij}$ e $b_i = -x_i$, de tal modo que:

$$\tau_{ij}(x_k, F_{kA}) = \tau_{ij}(0, F_{kA}). \quad (2.18)$$

Portanto temos, como conseqüências do princípio da indiferença ao referencial:

$$t_{ij} = \tau_{ij}(F_{kA}) \quad \text{com} \quad \tau_{ij}(O_{kl}F_{lA}) = O_{ip}O_{jq}\tau_{pq}(F_{kA}). \quad (2.19)$$

2.4 Simetria material

Um mesmo corpo, quando observado em duas configurações de referência distintas, em geral não responde de maneira idêntica a uma mesma seqüência de processos termodinâmicos. Entretanto, isto por vezes pode ocorrer, indicando que o material em questão possui algum tipo de simetria que torna essas duas configurações indistinguíveis (figura 2.2). Formalmente, este fato significa que deve existir um certo

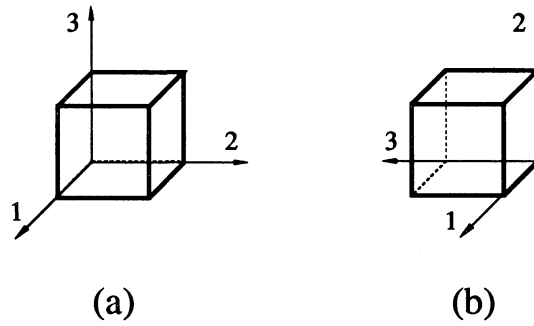


Figura 2.2: Exemplo esquemático de duas configurações indistinguíveis (a) e (b) para o caso de um material com estrutura cristalina cúbica, relacionadas por uma rotação de 90° em torno de seu eixo cristalino 1.

conjunto de configurações que o material pode assumir sem alterar suas propriedades constitutivas. Com efeito, se um ponto material que está na posição X_A com respeito a uma dada configuração de referência κ é identificado numa posição \tilde{X}_B com relação a uma outra configuração de referência $\tilde{\kappa}$, então podemos determinar a seguinte relação entre estas duas configurações:

$$\tilde{X}_A = \tilde{X}_A(X_B) \quad (2.20)$$

de tal modo que encontramos a seguinte relação para os seus respectivos tensores taxa de deformação:

$$F_{iA} = \tilde{F}_{iB}H_{BA} \quad \text{onde} \quad H_{BA} \equiv \frac{\partial \tilde{X}_B}{\partial X_A}. \quad (2.21)$$

Por outro lado, considerando uma relação constitutiva como a obtida para o tensor tensão de um material elástico (2.19), podemos observar que, se κ e $\tilde{\kappa}$ são duas configurações indistinguíveis, então:

$$\tau_{ij}(F_{kA}) = \tau_{ij}(F_{iB}H_{BA}). \quad (2.22)$$

O conjunto das transformações que relacionam as configurações indistinguíveis de um dado material constituem o chamado *grupo de simetria* G [35] (ou ainda *grupo de isotropia* [18]) do mesmo. Transformações de simetria são em geral unimodulares,³ caso contrário ocorreriam algumas conseqüências desastrosas, como a invariância das propriedades materiais com relação a dilatações arbitrárias [36].

Genericamente, os grupos de simetria podem ser divididos em três categorias [37]:

Simetria isotrópica: É a mais conhecida, sendo seu respectivo grupo de simetria todo o grupo das transformações ortogonais $O(3)$. Portanto, as propriedades constitutivas de um meio isotrópico são invariantes com relação a inversões e rotações de corpo rígido do material.

Simetria hemitrópica: O seu grupo de simetria é todo o grupo das transformações ortogonais próprias $SO(3)$. Assim, um meio hemitrópico possui funções constitutivas que são invariantes somente com relação a rotações de corpo rígido do material.

Simetria anisotrópica: Também denominada *aelotrópica* [25], agrega todos os grupos de simetria que possuem certas direções, linhas ou planos preferenciais. Em especial, entram nesta categoria os materiais ortotrópicos, transversalmente isotrópicos e certas classes de sólidos cristalinos (triclínicos, monoclínicos, rômnicos, etc.).

É importante observar que tanto os materiais isotrópicos quanto os hemitrópicos não apresentam direções preferenciais. Na prática, isto faz com que a distinção entre estas duas simetrias seja, em muitos casos, consideravelmente difícil. Esta dificuldade

³Uma transformação é dita *unimodular* quando o módulo de seu determinante é unitário.

pode ser facilmente percebida a partir dos diferentes conceitos de isotropia encontrados na literatura, que muitas vezes induzem a uma fusão das simetrias hemitrópica e isotrópica. Um caso típico é o da definição de isotropia a partir da premissa de que a resposta de um material isotrópico não é afetada por rotações de corpo rígido. Tal conceito é especialmente infeliz quando aplicado na descrição de cristais líquidos, por exemplo.

Para ilustrar algumas das restrições impostas pela simetria material, tomemos o exemplo da relação constitutiva obtida para o tensor tensão de um material elástico (2.19). Combinando então as restrições impostas pelo princípio da indiferença ao referencial (2.17) e pela simetria material (2.22) obtemos:⁴

$$\mathbf{O}\boldsymbol{\tau}(\mathbf{F})\mathbf{O}^T = \boldsymbol{\tau}(\mathbf{OF}) = \boldsymbol{\tau}(\mathbf{OFH}). \quad (2.23)$$

Além disso, somos livres para fazer a identificação $\mathbf{H} = \mathbf{O}^T$, desde que a transformação ortogonal \mathbf{O} pertença ao grupo de simetria G do material. Logo:

$$\mathbf{O}\boldsymbol{\tau}(\mathbf{F})\mathbf{O}^T = \boldsymbol{\tau}(\mathbf{OFO}^T) \quad \forall \mathbf{O} \in G \cap \mathbf{O}(3). \quad (2.24)$$

Agora, supondo que o material em questão é um meio isotrópico,⁵ podemos utilizar o *teorema da decomposição polar* [9], [15] para reescrever o tensor taxa de deformação como $\mathbf{F} = \mathbf{VR}$, onde \mathbf{V} é um tensor simétrico que caracteriza as deformações ao longo de três eixos perpendiculares quaisquer no interior do material e \mathbf{R} um tensor anti-simétrico ortogonal que define uma rotação de corpo rígido destes eixos. Daí, fazendo a escolha $\mathbf{H} = \mathbf{R}^T$, temos de (2.22):

$$\boldsymbol{\tau}(\mathbf{F}) = \boldsymbol{\tau}(\mathbf{V}) = \tilde{\boldsymbol{\tau}}(\mathbf{B}) \quad (2.25)$$

onde $\mathbf{B} = \mathbf{FF}^T = \mathbf{VV}$, denota o tensor objetivo (absoluto) conhecido como *tensor de Cauchy-Green à esquerda* [9], [15], [16].

Assim, podemos concluir que o princípio da indiferença ao referencial, aliado à simetria isotrópica do meio, implicam que o tensor tensão do respectivo material deve

⁴Por simplicidade, utilizaremos nesta seção uma notação fechada.

⁵Neste caso, segue que $G = \mathbf{O}(3)$ e portanto devemos ter $\mathbf{H} \in \mathbf{O}(3)$.

ser uma função isotrópica da variável objetiva \mathbf{B} , ou seja:

$$\mathbf{t} = \tilde{\boldsymbol{\tau}}(\mathbf{B}) \quad \text{com} \quad \mathbf{O}\tilde{\boldsymbol{\tau}}(\mathbf{B})\mathbf{O}^T = \tilde{\boldsymbol{\tau}}(\mathbf{O}\mathbf{B}\mathbf{O}^T). \quad (2.26)$$

Embora este exemplo seja bastante simples, algumas simetrias materiais podem tornar o procedimento acima consideravelmente complexo. Todavia, é possível encontrar algumas relações muito úteis entre funções isotrópicas e certos casos anisotrópicos e hemitrópicos, como as apresentadas por Liu [37]. Sendo assim, somos capazes de obter os seguintes resultados:

Sejam E , \mathbf{U} e \mathbf{A} propriedades constitutivas objetivas escalar, vetorial e tensorial, respectivamente, de um dado fluido. Então segue, como consequência do princípio da indiferença ao referencial associado à simetria do material, que devem existir funções \mathcal{E} , \mathcal{U} e \mathcal{A} , escalar, vetorial e tensorial respectivamente, tais que:

1. Se o fluido é isotrópico (hemitrópico), então \mathcal{E} , \mathcal{U} e \mathcal{A} devem ser funções constitutivas isotrópicas (hemitrópicas) das variáveis objetivas escalar e , vetorial \mathbf{u} e tensorial \mathbf{a} , isto é:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(\mathbf{O}\mathbf{a}\mathbf{O}^T, \mathbf{O}\mathbf{u}, e) &= \mathcal{E}(\mathbf{a}, \mathbf{u}, e) \\ \mathcal{U}(\mathbf{O}\mathbf{a}\mathbf{O}^T, \mathbf{O}\mathbf{u}, e) &= \mathbf{O}\mathcal{U}(\mathbf{a}, \mathbf{u}, e) \quad \forall \mathbf{O} \in \begin{cases} \mathbf{O}(3) \\ \mathbf{SO}(3) \end{cases} \\ \mathcal{A}(\mathbf{O}\mathbf{a}\mathbf{O}^T, \mathbf{O}\mathbf{u}, e) &= \mathbf{O}\mathcal{A}(\mathbf{a}, \mathbf{u}, e)\mathbf{O}^T \end{aligned} \quad (2.27)$$

2. Se o fluido é transversalmente isotrópico⁶ segundo o grupo de simetria $G = \{\mathbf{O} \in \mathbf{O}(3), \mathbf{O}\mathbf{n} = \mathbf{n}\}$, então \mathcal{E} , \mathcal{U} e \mathcal{A} devem ser funções constitutivas isotrópicas do vetor diretor \mathbf{n} e das variáveis objetivas escalar e , vetorial \mathbf{u} e tensorial \mathbf{a} , ou seja:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(\mathbf{O}\mathbf{a}\mathbf{O}^T, \mathbf{O}\mathbf{u}, \mathbf{O}\mathbf{n}, e) &= \mathcal{E}(\mathbf{a}, \mathbf{u}, \mathbf{n}, e) \\ \mathcal{U}(\mathbf{O}\mathbf{a}\mathbf{O}^T, \mathbf{O}\mathbf{u}, \mathbf{O}\mathbf{n}, e) &= \mathbf{O}\mathcal{U}(\mathbf{a}, \mathbf{u}, \mathbf{n}, e) \quad \forall \mathbf{O} \in \mathbf{O}(3). \\ \mathcal{A}(\mathbf{O}\mathbf{a}\mathbf{O}^T, \mathbf{O}\mathbf{u}, \mathbf{O}\mathbf{n}, e) &= \mathbf{O}\mathcal{A}(\mathbf{a}, \mathbf{u}, \mathbf{n}, e)\mathbf{O}^T \end{aligned} \quad (2.28)$$

⁶Um material transversalmente isotrópico é, em essência, aquele que apresenta uma direção preferencial, definida pelo vetor unitário \mathbf{n} , de modo que suas propriedades são isotrópicas em planos perpendiculares a uma dada direção característica.

2.5 Princípio da entropia

Assim como a energia assume um papel central na formulação da primeira lei da termodinâmica, a entropia é a quantidade fundamental para a segunda lei, que reflete o fato dos processos termodinâmicos serem em geral irreversíveis. Ao contrário da energia total, a entropia total de um corpo não é uma grandeza conservativa. Mais precisamente, a experiência mostra que a irreversibilidade dos processos dissipativos está intimamente associada à produção de entropia, sendo sua taxa de variação descrita por uma equação de balanço integral do tipo [38]:

$$\frac{d}{dt} \int_u \varrho \eta \, dV + \int_s \phi_i n_i \, dA = \int_u (\sigma + \varrho s) \, dV \quad (2.29)$$

cuja forma local é dada por:

$$\varrho \dot{\eta} + \frac{\partial \phi_i}{\partial x_i} = \sigma + \varrho s \quad (2.30)$$

sendo que a entropia específica η e o fluxo de entropia ϕ_i são propriedades constitutivas objetivas, ou seja:

$$\eta^* = \eta \quad \text{e} \quad \phi_i^* = O_{ij} \phi_j \quad (2.31)$$

e onde s é um suprimento externo de entropia. Além disso, σ denota a densidade de produção de entropia, que pela segunda lei da termodinâmica, deve ser uma quantidade não-negativa. Em particular, quando não há produção de entropia temos que o processo é reversível. Logo, a equação (2.30) pode ser reescrita na forma da *desigualdade entrópica*:

$$\varrho \dot{\eta} + \frac{\partial \phi_i}{\partial x_i} - \varrho s \geq 0, \quad (2.32)$$

que deve ser identicamente satisfeita por qualquer processo termodinâmico. Esta exigência, conhecida como *princípio da entropia*, impõe severas restrições às relações constitutivas.

A determinação dessas restrições pode ser consideravelmente simplificada pela adoção de um procedimento algébrico, proposto por Liu [39], denominado *método dos multiplicadores de Lagrange*. Para descrevê-lo sucintamente observamos em primeiro lugar que, após a inclusão das relações constitutivas nas equações de balanço e na

desigualdade entrópica, obtemos um sistema do tipo:

$$\sum_b A_{ab}(\mathcal{Y}_c) \mathcal{X}_b + B_a(\mathcal{Y}_c) = 0 \quad (2.33)$$

$$\sum_b \alpha_b(\mathcal{Y}_c) \mathcal{X}_b + \beta(\mathcal{Y}_c) \geq 0 \quad (2.34)$$

onde \mathcal{Y}_c denota as variáveis constitutivas e \mathcal{X}_b os termos independentes, isto é, as derivadas espaciais e temporais dos campos básicos que não são variáveis constitutivas. Nestes termos, a exploração do princípio da entropia reduz-se à determinação das restrições impostas à matriz A_{ab} e o vetor B_a , de modo que toda solução $(\mathcal{X}_b, \mathcal{Y}_c)$ do sistema (2.33) seja compatível com a desigualdade (2.34). Por outro lado, de acordo com o lema de Liu [39], isto é equivalente a afirmar que deve existir um vetor $\Lambda_a(\mathcal{Y}_c)$ tal que a desigualdade:

$$\sum_b \alpha_b \mathcal{X}_b + \beta - \sum_b \Lambda_a (A_{ab} \mathcal{X}_b + B_a) \geq 0 \quad (2.35)$$

seja válida para todo \mathcal{X}_b , sendo os Λ_a denominados multiplicadores de Lagrange.

Por fim, devemos lembrar que existem certos processos reversíveis altamente estáveis que despertam particular interesse, pois são úteis na caracterização do *equilíbrio termodinâmico* do material. Sabemos que a entropia tende a crescer em um corpo que não altera sua energia, até atingir um máximo no equilíbrio. Entretanto, uma descrição precisa de quais processos podem ocorrer no equilíbrio é algo consideravelmente complexo [26], [29], [40]. Todavia aceitaremos, por definição, que as condições necessárias para a manifestação do equilíbrio são a conservação da entropia, a uniformidade da temperatura e o movimento de corpo rígido do fluido [16], [29], [40]. Dessa forma, concluímos que:

$$\sigma|_{E=0}, \quad \left. \frac{\partial T}{\partial x_i} \right|_E = 0, \quad D_{ij}|_{E=0} \quad \text{e} \quad \hat{l}_i|_{E=0} = 0 \quad (2.36)$$

onde $|_E$ denota o valor da respectiva quantidade no equilíbrio.

Capítulo 3

TEORIA CONSTITUTIVA PARA FLUIDOS POLARES

Before our eyes opens forth now the splendid prospect of three-dimensional kinematics, the mother tongue for man's perception of the changing world about him. Its peculiar and characteristic glory is the vorticity vector, for whose existence it is both requisite and sufficient that the number of dimensions be three.

C. Truesdell [41].

3.1 Introdução

Há algum tempo evidências experimentais já indicavam certas anomalias no comportamento de diferentes fluidos newtonianos, nas proximidades de superfícies sólidas [42], [43]. Mais recentemente, algumas peculiaridades foram observadas no espectro da luz espalhada por alguns líquidos viscosos, como por exemplo quinolina e nitrobenzeno [44], [45]. Em ambos os casos, tais fenômenos têm sido atualmente creditados a efeitos mecânicos promovidos pela rotação das partículas (moléculas ou matéria sólida em suspensão) que constituem a microestrutura do material.

A fim de tratar formalmente tais fenômenos, é freqüentemente utilizada a teoria dos fluidos polares, cuja característica fundamental reside na inclusão de uma variável

cinemática independente (mais precisamente a velocidade angular intrínseca, definida em (1.5)) ao conjunto de campos básicos da teoria newtoniana (ρ, T, v_i) .¹ A independência da velocidade angular intrínseca acarreta em possíveis assimetrias no tensor tensão [20] e portanto, no surgimento de torques no interior do fluido.

Esta teoria tem aplicações, por exemplo, na descrição de suspensões, fluxo turbulento, fluidos macromoleculares e filmes lubrificantes. Na verdade, como veremos na seção 3.8, mesmo as pequenas microestruturas de líquidos que se comportam usualmente como fluidos newtonianos podem tornar-se relevantes em ocasiões específicas, desde que as dimensões do problema considerado sejam suficientemente pequenas (como ocorre, por exemplo, nas duas situações expostas no início desta seção).

O primeiro grande impulso para o desenvolvimento desta teoria ocorreu com o célebre trabalho de Grad [47], no qual foram introduzidas as equações constitutivas lineares para fluidos polares isotrópicos. Após isso, estas mesmas equações foram obtidas ou estudadas por diferentes autores [20], [23], [24], [46], [48]-[53] através de enfoques distintos. Motivado por similaridades entre os fluidos polares e cristais líquidos, Leslie [54]-[56] propôs uma teoria constitutiva hemitrópica para fluidos polares, com a intenção de estudar possíveis acoplamentos termo-mecânicos. Já Ailwadi, Berne & Forster [45], [57] associaram efeitos no espectro do espalhamento de luz de certos fluidos viscosos com a parte anti-simétrica do tensor tensão de um fluido polar. Por outro lado, a aplicação dos fluidos polares na descrição do fluxo sanguíneo, como sugerido por exemplo por Ariman [58], foi criticada por Cowin [59].

3.2 Simetria material

Um fluido polar não é necessariamente um material isotrópico.² Parece ter sido Leslie [54]-[56] o primeiro a enfatizar tal fato, utilizando equações constitutivas hemitrópicas para fluidos polares.

¹Embora o termo *fluido polar* seja o mais utilizado para designar estes materiais, certos autores têm utilizado também outras expressões, como por exemplo: *fluido com microestrutura* [20], *fluido micropolar* [24], *fluido de Cosserat* [46] ou ainda *hidrodinâmica assimétrica* (confira em Cowin [23]).

²É recomendado um certo cuidado com o conceito de *isotropia*, pois ele é por vezes utilizado com diferentes conotações. Alguns comentários a respeito podem ser encontrados na seção 2.4.

Sucintamente, podemos explicar a relação existente entre a teoria dos fluidos polares e a dos anisotrópicos do seguinte modo: existem direções privilegiadas em um fluido anisotrópico, que são promovidas por uma microestrutura relativamente ordenada das partículas que constituem o material (moléculas ou matéria sólida em suspensão) e que chega a atingir proporções macroscópicas. Tal organização, denominada *ordem de longo alcance*, pode ser produzida tanto por agentes internos, através da interação entre partículas, quanto por externos, pela ação de campos. Acontece porém que essa microestrutura ordenada é freqüentemente dependente da temperatura. Assim, para temperaturas suficientemente altas, a desordem provocada pela agitação térmica vence as forças promotoras da organização, permitindo apenas uma *ordem de curto alcance* (microscópica). Desse modo, o material deixa de possuir direções preferenciais, dependendo materialmente apenas da rotação intrínseca das partículas, e não mais de suas orientações no espaço (figura 3.1).

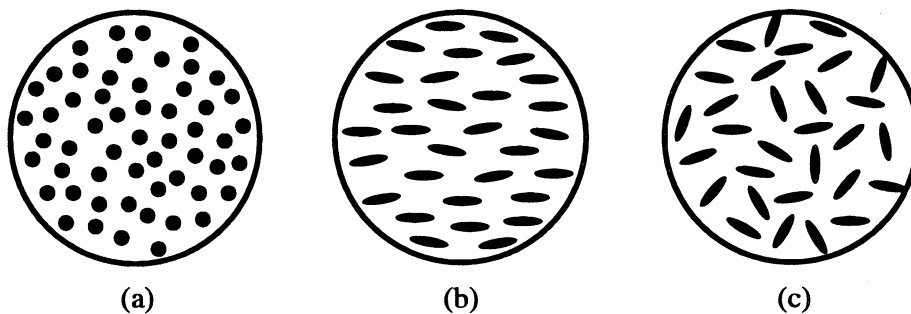


Figura 3.1: Representação esquemática de três simetrias materiais distintas: (a) suspensão isotrópica de partículas esféricas; (b) suspensão nemática (transversalmente isotrópica) de partículas elipsoidais; (c) suspensão isotrópica de partículas elipsoidais.

Dessa maneira temos, por exemplo, que um fluido que em temperaturas relativamente baixas é transversalmente isotrópico (*fase nemática*) passa a comportar-se em temperaturas mais elevadas como um fluido polar isotrópico (*fase isotrópica*). Entretanto, materiais com microestruturas mais complexas podem não apresentar necessariamente o mesmo comportamento [55]. Nestes casos, pode ser justificado o uso de funções constitutivas hemitrópicas como as de Leslie [54] e Faria & Kremer [53].

3.3 Sobre a equivalência entre as teorias para fluidos polares e anisotrópicos

Do ponto de vista da teoria do contínuo, um fluido polar pode ser considerado uma particularização do modelo de contínuo proposto pelos irmãos Cosserat, no início deste século [19], [20], [23], [60]. Sucintamente, o contínuo dos Cosserat é caracterizado pela introdução de um triedro de vetores diretores (d_{1i}, d_{2i}, d_{3i}) em cada ponto do fluido, de tal maneira que:

$$d_{\alpha i} = d_{\alpha i}(X_A, t) \quad (\alpha = 1, 2, 3) \quad (3.1)$$

denota o campo de diretores do material.

Para obter a teoria dos fluidos polares a partir do contínuo dos Cosserat, são geralmente impostas as seguintes hipóteses [20], [23]:

1. Em qualquer instante de tempo, o triedro de diretores é ortonormal (e portanto, indeformável).
2. A velocidade angular do triedro é denotada pelo vetor axial S_i do tensor rotação

G_{ij} :

$$S_i = \frac{1}{2} \epsilon_{ijk} G_{kj}, \quad \text{onde} \quad G_{ij} \equiv \dot{d}_{\alpha i} d_{\alpha j}. \quad (3.2)$$

Da primeira hipótese, obtemos seis restrições:

$$d_{\alpha i} d_{\beta i} = \delta_{\alpha\beta} \quad (3.3)$$

de tal forma que o campo de diretores, que originalmente era composto de nove componentes independentes $(d_{\alpha i})$, passa a ser descrito por apenas três (d_i) como pode ser visto na figura 3.2. Estas por sua vez podem ser utilizadas para definirmos o vetor raio de giracão R_i :

$$R_i = R \frac{d_i}{\sqrt{2}} \quad \text{com} \quad R_i R_i = R^2 = \mathcal{I}/\rho = \text{cte}. \quad (3.4)$$

onde \mathcal{I} denota uma densidade de momento de inércia característico da microestrutura do fluido. Deve ser enfatizado que não estamos interessados na direção do vetor raio

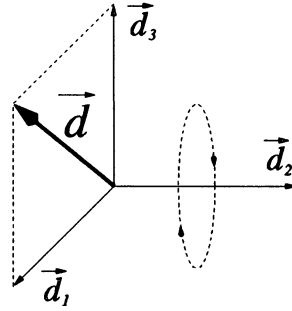


Figura 3.2: O triedro rígido de diretores de Cosserat $d_{\alpha i}$ e o vetor d_i , resultante das restrições (3.3), para uma rotação em torno de d_{2i} .

de giração, mas sim em sua velocidade angular, que a partir da segunda hipótese, é dada por:

$$S_i = \frac{1}{2} \epsilon_{ijk} G_{kj} = \frac{1}{2} \epsilon_{ijk} d_{\alpha j} \dot{d}_{\alpha k} = \frac{1}{R^2} \epsilon_{ijk} R_j \dot{R}_k. \quad (3.5)$$

Portanto, comparando esta análise com a teoria descrita no primeiro capítulo, é fácil concluir que um fluido polar pode ser tratado satisfatoriamente pela teoria dos fluidos anisotrópicos, através da condição adicional de inextensibilidade do vetor diretor e a associação:

$$l_i \equiv R_i. \quad (3.6)$$

É importante compreender o significado físico da velocidade angular intrínseca, definida em (3.5). Para tanto, devemos primeiramente lembrar que uma das características fundamentais da teoria dos fluidos polares é a existência de uma densidade de momento angular intrínseco L_i associada ao movimento de rotação das partículas (moléculas ou matéria em suspensão) do fluido. Uma vez que o momento angular é uma quantidade aditiva, naturalmente concluímos que L_i pode ser definido como a soma dos n momentos angulares microscópicos de um volume unitário do fluido, de modo que:

$$L_i = \sum_{\gamma=1}^n \gamma I \gamma \zeta_i \quad (3.7)$$

onde γI e $\gamma \zeta_i$ denotam o momento de inércia e a velocidade angular da γ -ésima partícula, respectivamente. Supondo agora que todas as partículas são de mesma

espécie, com massa m e momento de inércia I , temos então de (3.7) que:

$$L_i = mr^2 \sum_{\gamma=1}^n \gamma \zeta_i, \quad (3.8)$$

onde $r = \sqrt{I/m}$ é o raio de giração microscópico.

Por fim, considerando a hipótese de que a densidade do fluido está diretamente associada à densidade do número de partículas através da relação:

$$\rho = nm \quad (3.9)$$

temos então de (3.8) que:

$$L_i = \rho r^2 \sum_{\gamma=1}^n \frac{\gamma \zeta_i}{n}. \quad (3.10)$$

Por outro lado, de acordo com (1.10) e (3.6), o momento angular intrínseco de um fluido polar pode ser definido como $L_i = \rho R^2 S_i$ de modo que, por comparação com (3.10), encontramos finalmente as relações:³

$$S_i = \sum_{\gamma=1}^n \frac{\gamma \zeta_i}{n}, \quad R = r, \quad \text{e portanto,} \quad \mathcal{I} = nI. \quad (3.11)$$

Sendo assim, descobrimos que a velocidade angular intrínseca S_i descreve, como já era esperado, o movimento de rotação de uma partícula típica, uma vez que (3.11a) é obviamente uma média sobre as velocidades angulares $\gamma \zeta_i$. Por outro lado, concluímos também que R é justamente o raio de giração microscópico, sendo portanto uma constante material.

3.4 Equações de balanço

De (1.26), (1.27), (1.29) e (1.31), obtemos imediatamente as seguintes equações de balanço para os fluidos polares:

³A velocidade angular intrínseca pode ser igualmente definida para materiais onde a hipótese (3.9) não é válida (veja, por exemplo, a definição utilizada por Gaio e Kremer [52]). Nestes casos, devemos primeiramente definir uma *densidade parcial para as partículas* $\rho_p = nm$ que passa a ser um campo básico adicional da teoria, para então encontramos:

$$S_i = \frac{\rho_p}{\rho} \sum_{\gamma=1}^n \frac{\gamma \zeta_i}{n}$$

que pode ser encarada como uma *velocidade angular intrínseca efetiva*. Esta generalização da teoria dos fluidos polares, embora não seja abordada neste trabalho, pode ser muito útil na descrição de suspensões [61].

- balanço de massa:

$$\dot{\rho} + \rho \frac{\partial v_i}{\partial x_i} = 0, \quad (3.12)$$

- balanço de momento linear:

$$\rho \dot{v}_i - \frac{\partial t_{ij}}{\partial x_j} = \rho f_i, \quad (3.13)$$

- balanço de momento angular intrínseco:

$$\rho R^2 \dot{S}_i - \frac{\partial m_{ij}}{\partial x_j} + \epsilon_{ijk} t_{jk} = \rho C_i, \quad (3.14)$$

- balanço de energia interna:

$$\rho \dot{\epsilon} + \frac{\partial q_i}{\partial x_i} - t_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} - m_{ij} \frac{\partial S_i}{\partial x_j} - \epsilon_{ijk} S_i t_{jk} = \rho r. \quad (3.15)$$

Além disso, temos do princípio da entropia (seção 2.5) que qualquer processo termodinâmico em um fluido polar deve necessariamente satisfazer a seguinte desigualdade entrópica:

$$\rho \dot{\eta} + \frac{\partial \phi_i}{\partial x_i} - \rho s \geq 0, \quad (3.16)$$

onde os termos constitutivos η e ϕ_i denotam, respectivamente, a entropia específica e o fluxo de entropia.

3.5 Funções constitutivas

Motivados pelas equações da seção anterior, consideraremos neste capítulo o seguinte conjunto de campos básicos:

$\rho(x_i, t)$	densidade,	
$T(x_i, t)$	temperatura,	(3.17)
$v_i(x_i, t)$	velocidade,	
$S_i(x_i, t)$	velocidade angular intrínseca.	

A partir da regra da equipresença e do princípio da ação local (seção 2.2), encontramos a seguinte forma geral para os termos constitutivos das equações (3.12)-(3.16):

$$\{t_{ij}, m_{ij}, \epsilon, q_i, \eta, \phi_i\} = \mathcal{F} \left(\rho, T, v_i, S_i, \frac{\partial \rho}{\partial x_i}, \frac{\partial T}{\partial x_i}, \frac{\partial v_i}{\partial x_j}, \frac{\partial S_i}{\partial x_j} \right). \quad (3.18)$$

Além disso, iremos supor que o material em questão é um *fluido polar não-simples e hemitrópico* (seções 2.2 e 2.4, respectivamente). Esta caracterização justifica-se pelos seguintes fatores:

1. As considerações de simetria expostas na seção 3.2 enfatizam a possível utilidade de uma teoria mais abrangente que a isotrópica.
2. Os gradientes de densidade são úteis na descrição de efeitos de superfície, como os encontrados por Leslie [54].
3. Segundo Maugin [62], o raio típico de influência do gradiente de densidade é da ordem de $10^{-6}m$. Por outro lado, esta é freqüentemente a ordem de grandeza dos comprimentos característicos dos fenômenos relacionados com o movimento de rotação intrínseca da microestrutura dos fluidos polares. Na prática, estes fenômenos têm sido observados em experiências cujos comprimentos característicos são da ordem de até $10^{-7}m$ [43]-[45].

De acordo com as regras de transformação apresentadas nas seções 2.1 e 2.5 temos:

$$\eta^* = \eta, \quad \varepsilon^* = \varepsilon, \quad q_i^* = O_{ik}q_k, \quad \phi_i^* = O_{ik}\phi_k, \quad t_{ij}^* = O_{il}O_{jk}t_{lk},$$

$$m_{ij}^* = \varepsilon_{ipq}^* l_p^* \Pi_{qj}^* = sO_{ir}O_{pm}O_{qk}\varepsilon_{rpn}O_{pk}l_kO_{ql}O_{js}\Pi_{ls} = sO_{ir}O_{js}m_{rs}, \quad (3.19)$$

de modo que, pelo princípio da indiferença ao referencial aliado à simetria material do fluido (seções 2.3 e 2.4, respectivamente), concluímos que os termos constitutivos indicados acima devem ser funções hemitrópicas de variáveis objetivas. Por outro lado, temos da seção 2.1 que as variáveis constitutivas listadas em (3.18) transformam-se segundo as relações:

$$\varrho^* = \varrho, \quad \left(\frac{\partial \varrho}{\partial x_i}\right)^* = O_{ij}\frac{\partial \varrho}{\partial x_j}, \quad v_i^* = O_{ij}v_j + \Omega_{ij}(x_j^* - b_j) + \dot{b}_i,$$

$$T^* = T, \quad S_i^* = sO_{ij}S_j - \frac{1}{2}\varepsilon_{ijk}\Omega_{jk}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial x_i}\right)^* = O_{ij}\frac{\partial T}{\partial x_j}, \quad (3.20)$$

$$D_{ij}^* = O_{ik}O_{jl}D_{kl}, \quad W_{ij}^* = O_{ik}O_{jl}W_{kl} + \Omega_{ij}, \quad \left(\frac{\partial S_i}{\partial x_j}\right)^* = sO_{ik}O_{jl}\frac{\partial S_k}{\partial x_l}.$$

Assim, concluímos que as funções em (3.19) não podem depender explicitamente das variáveis v_i , S_i e W_{ij} , uma vez que estas quantidades não são objetivas. Entretanto, podemos resgatar ainda uma dependência indireta sobre S_i e W_{ij} , através da definição da *velocidade angular relativa*:

$$K_i = S_i - \frac{\omega_i}{2} \quad (3.21)$$

onde $\omega_i = \epsilon_{ijk}W_{kj}$ é a vorticidade do fluido [41]. De (3.21) é fácil observar que, quando o material realiza um movimento de corpo rígido, $K_i = 0$. Já por (3.20), verificamos que a velocidade angular relativa é um vetor objetivo axial, isto é:

$$K_i^* \equiv sO_{ij}K_j. \quad (3.22)$$

Desse modo, obtemos finalmente a seguinte dependência funcional geral:

$$\{t_{ij}, m_{ij}, \varepsilon, q_i, \eta, \phi_i\} = \mathcal{G} \left(\varrho, T, K_i, \frac{\partial \varrho}{\partial x_i}, \frac{\partial T}{\partial x_i}, D_{ij}, \frac{\partial S_i}{\partial x_j} \right). \quad (3.23)$$

Em adição, consideraremos apenas relações constitutivas lineares nos campos K_i , $\partial \varrho / \partial x_i$, $\partial T / \partial x_i$, D_{ij} e $\partial S_i / \partial x_j$. Como veremos oportunamente, esta hipótese reflete a relativa suavidade dos campos básicos da teoria dos fluidos polares, especialmente para processos próximos do equilíbrio. Com efeito, aplicando os teoremas de Liu [37] em conjunto com as tabelas de representação para funções isotrópicas existentes na literatura [9], [63]-[65], podemos encontrar as seguintes expressões:

$$\begin{aligned} t_{ij} = & - \left(p|_E - \nu D_{kk} - \vartheta_1 \frac{\partial S_k}{\partial x_k} \right) \delta_{ij} + 2\mu D_{ij} + 2\pi \epsilon_{ijk} K_k + \\ & + (\vartheta_2 + \vartheta_3) \frac{\partial S_i}{\partial x_j} + (\vartheta_2 - \vartheta_3) \frac{\partial S_j}{\partial x_i} + \vartheta_4 \epsilon_{ijk} \frac{\partial T}{\partial x_k} + \vartheta_5 \epsilon_{ijk} \frac{\partial \varrho}{\partial x_k}, \end{aligned} \quad (3.24)$$

$$\begin{aligned} m_{ij} = & - \left(m|_E - \xi_1 D_{kk} - \alpha \frac{\partial S_k}{\partial x_k} \right) \delta_{ij} + 2\xi_2 D_{ij} + 2\xi_3 \epsilon_{ijk} K_k + \\ & + (\beta + \gamma) \frac{\partial S_i}{\partial x_j} + (\beta - \gamma) \frac{\partial S_j}{\partial x_i} + \xi_4 \epsilon_{ijk} \frac{\partial T}{\partial x_k} + \xi_5 \epsilon_{ijk} \frac{\partial \varrho}{\partial x_k}, \end{aligned} \quad (3.25)$$

$$q_i = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x_i} + \chi_1 \epsilon_{ijk} \frac{\partial S_k}{\partial x_j} + 2\chi_2 K_i + \chi_3 \frac{\partial \varrho}{\partial x_i}, \quad (3.26)$$

$$\phi_i = \varphi \frac{\partial T}{\partial x_i} + \zeta_1 \epsilon_{ijk} \frac{\partial S_k}{\partial x_j} + 2\zeta_2 K_i + \zeta_3 \frac{\partial \rho}{\partial x_i}, \quad (3.27)$$

$$\eta = \eta|_E + \iota_1 D_{kk} + \iota_2 \frac{\partial S_k}{\partial x_k} \quad \text{e} \quad \varepsilon = \varepsilon|_E + \varpi_1 D_{kk} + \varpi_2 \frac{\partial S_k}{\partial x_k}, \quad (3.28)$$

onde cada um dos coeficientes escalares é, devido à linearização, função apenas de ρ e T .

3.6 Exploração do princípio da entropia

Considerando, por simplicidade, a inexistência dos campos externos r , s , f_i e C_i ,⁴ segue do método dos multiplicadores de Lagrange (seção 2.5) que a seguinte desigualdade deve ser válida para qualquer processo termodinâmico:

$$\begin{aligned} \rho \dot{\eta} + \frac{\partial \phi_i}{\partial x_i} - \Lambda^e \left(\dot{\rho} + \rho \frac{\partial v_i}{\partial x_i} \right) - \Lambda_i^v \left(\rho \dot{v}_i - \frac{\partial t_{ij}}{\partial x_j} \right) - \Lambda_i^s \left(\rho R^2 \dot{S}_i - \frac{\partial m_{ij}}{\partial x_j} + \epsilon_{ijk} t_{jk} \right) - \\ - \Lambda^e \left(\rho \dot{\varepsilon} + \frac{\partial q_i}{\partial x_i} - t_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} - m_{ij} \frac{\partial S_i}{\partial x_j} - \epsilon_{ijk} S_i t_{jk} \right) \geq 0, \end{aligned} \quad (3.29)$$

onde os multiplicadores Λ^e , Λ^v , Λ_i^v e Λ_i^s são funções das mesmas variáveis apresentadas em (3.23).

Introduzindo as representações (3.24)-(3.28) em (3.29), obtemos então uma desigualdade que é explicitamente linear nas derivadas:

$$\frac{\partial S_i}{\partial t}, \frac{\partial \rho}{\partial t}, \frac{\partial v_i}{\partial t}, \frac{\partial T}{\partial t}, \frac{\partial D_{ij}}{\partial t}, \frac{\partial^2 S_i}{\partial x_j \partial t}, \frac{\partial^2 \rho}{\partial x_i \partial x_j}, \frac{\partial^2 T}{\partial x_i \partial x_j}, \frac{\partial^2 S_k}{\partial x_i \partial x_j}. \quad (3.30)$$

Uma vez que estes termos são arbitrários, segue que seus respectivos coeficientes devem ser nulos. Dessa forma, obtemos as seguintes condições:

$$\Lambda_i^v = 0, \quad \Lambda_i^s = 0, \quad (3.31)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \rho} - \Lambda^e \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} = \frac{\Lambda^e}{\rho}, \quad \frac{\partial \eta}{\partial T} - \Lambda^e \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} = 0, \quad (3.32)$$

⁴De acordo com as considerações da seção 1.5, os suprimentos externos não devem interferir na forma das relações materiais, de modo que estes podem ser desprezados, sem perda de generalidade, no desenvolvimento da teoria constitutiva.

$$\frac{\partial \eta}{\partial D_{ij}} - \Lambda^\varepsilon \frac{\partial \varepsilon}{\partial D_{ij}} = 0, \quad \frac{\partial \eta}{\partial S_{i,j}} - \Lambda^\varepsilon \frac{\partial \varepsilon}{\partial S_{i,j}} = 0, \quad (3.33)$$

$$\frac{\partial \phi_{(i}}{\partial \varrho_{,j)}} - \Lambda^\varepsilon \frac{\partial q_{(i}}{\partial \varrho_{,j)}} = 0, \quad \frac{\partial \phi_{(i}}{\partial T_{,j)}} - \Lambda^\varepsilon \frac{\partial q_{(i}}{\partial T_{,j)}} = 0, \quad (3.34)$$

$$\left(\frac{\partial \phi_i}{\partial S_{k,j}} + \frac{\partial \phi_j}{\partial S_{k,i}} \right) - \Lambda^\varepsilon \left(\frac{\partial q_i}{\partial S_{k,j}} + \frac{\partial q_j}{\partial S_{k,i}} \right) = 0, \quad (3.35)$$

onde foram usadas as convenções de notação:

$$T_{,i} \equiv \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad \varrho_{,i} \equiv \frac{\partial \varrho}{\partial x_i} \quad \text{e} \quad S_{i,j} \equiv \frac{\partial S_i}{\partial x_j}.$$

De (3.34) temos:

$$\zeta_3 = \Lambda^\varepsilon \chi_3 \quad \text{e} \quad \varphi = -\Lambda^\varepsilon \kappa \quad (3.36)$$

de modo que $\Lambda^\varepsilon = \Lambda^\varepsilon(\varrho, T)$. Assim, segue de (3.33) que:

$$\frac{\partial}{\partial D_{ij}} (\eta - \Lambda^\varepsilon \varepsilon) = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial}{\partial S_{i,j}} (\eta - \Lambda^\varepsilon \varepsilon) = 0 \quad (3.37)$$

indicando que a diferença $\eta - \Lambda^\varepsilon \varepsilon$ deve ser uma função apenas de ϱ e T . Logo, assumindo que $\partial \Lambda^\varepsilon / \partial T \neq 0$, segue de (3.32b) que $\varepsilon = \varepsilon|_E(\varrho, T)$, e portanto, $\eta = \eta|_E(\varrho, T)$. Já (3.35) é identicamente satisfeita pelas representações (3.26) e (3.27).

Desse modo, utilizando a definição $g_i = \phi_i - \Lambda^\varepsilon q_i$, obtemos:

$$g_i = \psi_1 \epsilon_{ijk} \frac{\partial S_k}{\partial x_j} + 2\psi_2 K_i \quad (3.38)$$

onde

$$\psi_1(\varrho, T) = \zeta_1 - \Lambda^\varepsilon \chi_1 \quad \text{e} \quad \psi_2(\varrho, T) = \zeta_2 - \Lambda^\varepsilon \chi_2.$$

Assim, resta ainda a seguinte desigualdade residual:

$$\begin{aligned} \sigma = & 4\Lambda^\varepsilon \gamma (\Sigma_i)^2 - \kappa \frac{\partial \Lambda^\varepsilon}{\partial T} \left(\frac{\partial T}{\partial x_i} \right)^2 + 4\Lambda^\varepsilon \pi (K_i)^2 + \Lambda^\varepsilon \left(\nu + \frac{2}{3} \mu \right) (D_{kk})^2 + \\ & + \Lambda^\varepsilon \left(\alpha + \frac{2}{3} \beta \right) \left(\frac{\partial S_k}{\partial x_k} \right)^2 + 2\Lambda^\varepsilon \mu (D_{<ij>})^2 + 2\Lambda^\varepsilon \beta \left(\frac{\partial S_{<i}}{\partial x_{j>}} \right)^2 + \chi_3 \frac{\partial \Lambda^\varepsilon}{\partial \varrho} \left(\frac{\partial \varrho}{\partial x_i} \right)^2 + \\ & + 2 \left(\frac{\partial \psi_1}{\partial T} + \chi_1 \frac{\partial \Lambda^\varepsilon}{\partial T} - \Lambda^\varepsilon \xi_4 \right) \frac{\partial T}{\partial x_i} \Sigma_i + 2 \left(\frac{\partial \psi_2}{\partial T} + \chi_2 \frac{\partial \Lambda^\varepsilon}{\partial T} + \Lambda^\varepsilon \vartheta_4 \right) \frac{\partial T}{\partial x_i} K_i + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & +\Lambda^\varepsilon \left[(\vartheta_1 + \xi_1) + \frac{2}{3}(\vartheta_2 + \xi_2) \right] \frac{\partial S_k}{\partial x_k} D_{kk} + 2\Lambda^\varepsilon(\vartheta_2 + \xi_2) \frac{\partial S_{<i}}{\partial x_j} D_{<ij>} - \\
 & -4\Lambda^\varepsilon(\vartheta_3 + \xi_3) \Sigma_i K_i + 2 \left(\frac{\partial \psi_1}{\partial \varrho} + \chi_1 \frac{\partial \Lambda^\varepsilon}{\partial \varrho} - \Lambda^\varepsilon \xi_5 \right) \frac{\partial \varrho}{\partial x_i} \Sigma_i + (2\psi_2 - \Lambda^\varepsilon m|_E) \frac{\partial S_k}{\partial x_k} + \\
 & + \left(\chi_3 \frac{\partial \Lambda^\varepsilon}{\partial T} - \kappa \frac{\partial \Lambda^\varepsilon}{\partial \varrho} \right) \frac{\partial \varrho}{\partial x_i} \frac{\partial T}{\partial x_i} + 2 \left(\frac{\partial \psi_2}{\partial \varrho} + \chi_2 \frac{\partial \Lambda^\varepsilon}{\partial \varrho} + \Lambda^\varepsilon \vartheta_5 \right) \frac{\partial \varrho}{\partial x_i} K_i - \\
 & - (\varrho \Lambda^\varepsilon + \Lambda^\varepsilon p|_E) D_{kk} \geq 0,
 \end{aligned} \tag{3.39}$$

onde $2\Sigma_i = \epsilon_{ijk} \partial S_k / \partial x_j$.

Por outro lado, recordando que a densidade de produção de entropia deve ser uma quantidade não-negativa (seção 2.5), concluímos por (3.39):

$$\min \left[\sigma(\varrho, T, \varrho_{,i}, K_i, T_{,i}, D_{ij}, S_{i,j}) \right] = \sigma|_0 = 0 \tag{3.40}$$

onde $|_0$ denota o valor da respectiva função quando $\varrho_{,i}$, K_i , $T_{,i}$, D_{ij} e $S_{i,j}$ são todos nulos. Assim, da condição de mínimo, temos:

$$\left. \frac{\partial \sigma}{\partial D_{ij}} \right|_0 = 0, \quad \left. \frac{\partial \sigma}{\partial S_{i,j}} \right|_0 = 0, \quad \left. \frac{\partial \sigma}{\partial K_i} \right|_0 = 0, \quad \left. \frac{\partial \sigma}{\partial T_{,i}} \right|_0 = 0, \quad \left. \frac{\partial \sigma}{\partial \varrho_{,i}} \right|_0 = 0, \tag{3.41}$$

além de [9], [66], [67]:

$$\det \left(\left. \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \mathcal{X}_a \partial \mathcal{X}_b} \right|_0 \right) \geq 0 \quad \text{onde } \mathcal{X}_a = \{K_i, T_{,i}, \varrho_{,i}, D_{ij}, S_{i,j}\}. \tag{3.42}$$

De (3.41a) e (3.41b) segue que:

$$p|_E = -\varrho \frac{\Lambda^\varepsilon}{\Lambda^\varepsilon} \quad \text{e} \quad m|_E = 2 \frac{\psi_2}{\Lambda^\varepsilon}. \tag{3.43}$$

Combinando então (3.43a) com (3.32), obtemos:

$$d\eta = \Lambda^\varepsilon \left(d\varepsilon - \frac{p|_E}{\varrho^2} d\varrho \right) \tag{3.44}$$

de modo que Λ^ε pode ser reconhecido como um fator de integração da forma pfaffiana $\{d\varepsilon - (p|_E/\varrho^2) d\varrho\}$ [68]-[70]. Por outro lado, esta mesma forma diferencial é encontrada na equação de Gibbs da termostática [71], onde o fator de integração é justamente o inverso da temperatura. Logo:

$$\Lambda^\varepsilon = \frac{1}{T} \tag{3.45}$$

resgatando assim a forma usual da equação de Gibbs.

Já de (3.42), temos as relações:

$$\xi_5 = T \frac{\partial \psi_1}{\partial \varrho}, \quad \vartheta_5 = -T \frac{\partial \psi_2}{\partial \varrho} \quad \text{e} \quad \chi_3 = 0 \quad (3.46)$$

além das desigualdades:

$$\begin{aligned} \kappa \geq 0, \quad \mu \geq 0, \quad \left(\nu + \frac{2}{3}\mu \right) \geq 0, \quad \pi \geq 0, \quad \gamma \geq 0, \\ \beta \geq 0, \quad \left(\alpha + \frac{2}{3}\beta \right) \geq 0, \quad 4\mu\beta \geq (\xi_2 + \vartheta_2)^2, \\ 4\gamma\pi \geq (\xi_3 + \vartheta_3)^2, \quad 4\kappa\gamma T \geq \left(T^2 \frac{\partial \psi_1}{\partial T} - \chi_1 - T\xi_4 \right)^2, \\ 4\kappa\pi T \geq \left(T^2 \frac{\partial \psi_2}{\partial T} - \chi_2 + T\vartheta_4 \right)^2, \\ 4 \left(\nu + \frac{2}{3}\mu \right) \left(\alpha + \frac{2}{3}\beta \right) \geq \left[(\xi_1 + \vartheta_1) + \frac{2}{3}(\xi_2 + \vartheta_2) \right]^2. \end{aligned} \quad (3.47)$$

Desse modo, a densidade de produção de entropia reduz-se à seguinte forma quadrática positiva semi-definida:

$$\begin{aligned} \sigma = & \frac{\kappa}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial x_i} \right)^2 + \left(\nu + \frac{2}{3}\mu \right) (D_{kk})^2 + 2\mu (D_{\langle ij \rangle})^2 + 4\pi (K_i)^2 + \\ & + 4\gamma (\Sigma_i)^2 + \left(\alpha + \frac{2}{3}\beta \right) \left(\frac{\partial S_k}{\partial x_k} \right)^2 + 2\beta \left(\frac{\partial S_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}} \right)^2 + 2(\xi_2 + \vartheta_2) \frac{\partial S_{\langle i}}{\partial x_{j \rangle}} D_{\langle ij \rangle} - \\ & - 4(\xi_3 + \vartheta_3) \Sigma_i K_i + \left[(\xi_1 + \vartheta_1) + \frac{2}{3}(\xi_2 + \vartheta_2) \right] \frac{\partial S_k}{\partial x_k} D_{kk} + \\ & + 2 \left(T \frac{\partial \psi_1}{\partial T} - \frac{\chi_1}{T} - \xi_4 \right) \frac{\partial T}{\partial x_i} \Sigma_i + 2 \left(T \frac{\partial \psi_2}{\partial T} - \frac{\chi_2}{T} + \vartheta_4 \right) \frac{\partial T}{\partial x_i} K_i \geq 0 \end{aligned} \quad (3.48)$$

que claramente satisfaz as condições de equilíbrio definidas na seção 2.5, ou seja:

$$\sigma|_E(\varrho, T, \varrho_i, K_i, T_i, D_{ij}, S_{i,j}) = \sigma(\varrho, T, \varrho_i, 0, 0, 0, 0) = 0. \quad (3.49)$$

3.7 Resultados finais da teoria constitutiva

Através das conclusões das seções anteriores, determinamos a forma definitiva das equações constitutivas para um fluido polar não-simples e hemitrópico:

$$t_{ij} = - \left(p|_E - \nu D_{kk} - \vartheta_1 \frac{\partial S_k}{\partial x_k} \right) \delta_{ij} + 2\mu D_{ij} + 2\pi \epsilon_{ijk} K_k + \\ + (\vartheta_2 - \vartheta_3) \frac{\partial S_i}{\partial x_j} + (\vartheta_2 - \vartheta_3) \frac{\partial S_j}{\partial x_i} + \vartheta_4 \epsilon_{ijk} \frac{\partial T}{\partial x_k} - T \frac{\partial \psi_2}{\partial \rho} \epsilon_{ijk} \frac{\partial \rho}{\partial x_k}, \quad (3.50)$$

$$m_{ij} = - \left(2T\psi_2 - \xi_1 D_{kk} - \alpha \frac{\partial S_k}{\partial x_k} \right) \delta_{ij} + 2\xi_2 D_{ij} + 2\xi_3 \epsilon_{ijk} K_k + \\ + (\beta + \gamma) \frac{\partial S_i}{\partial x_j} + (\beta - \gamma) \frac{\partial S_j}{\partial x_i} + \xi_4 \epsilon_{ijk} \frac{\partial T}{\partial x_k} + T \frac{\partial \psi_1}{\partial \rho} \epsilon_{ijk} \frac{\partial \rho}{\partial x_k}, \quad (3.51)$$

$$q_i = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x_i} + \chi_1 \epsilon_{ijk} \frac{\partial S_k}{\partial x_j} + 2\chi_2 K_i, \quad \phi_i = \frac{q_i}{T} + \psi_1 \epsilon_{ijk} \frac{\partial S_k}{\partial x_j} + 2\psi_2 K_i, \quad (3.52)$$

$$\eta = \eta|_E \quad \text{e} \quad \varepsilon = \varepsilon|_E \quad (3.53)$$

onde todos os coeficientes escalares são funções de ρ e T .

Além disso, a partir das equações (3.50)-(3.53) podemos obter também as relações constitutivas para os seguintes casos especiais:

1. **Fluido polar não-simples isotrópico:** devemos impôr a invariância das equações constitutivas (3.50)-(3.53) com relação a inversões do referencial,⁵ o que implica nas restrições:

$$\vartheta_1 = \vartheta_2 = \vartheta_3 = \vartheta_4 = \xi_1 = \xi_2 = \xi_3 = \chi_2 = \psi_2 = 0.$$

2. **Fluido polar simples hemitrópico:** basta excluir o gradiente de densidade da lista de variáveis constitutivas. Como conseqüência, encontramos que, neste caso, ψ_1 e ψ_2 devem ser funções apenas da temperatura.

⁵Para ilustrar como tal condição é aplicada, tomemos o exemplo do vetor fluxo de calor, para o caso de uma inversão descrita por $O_{ij} = -\delta_{ij}$. Sendo assim, por (3.19), (3.20) e (3.22) imediatamente concluímos que q_i , $\partial T/\partial x_i$ e $\epsilon_{ijk}\partial S_k/\partial x_j$ trocam de sinal, enquanto K_i permanece inalterado, uma vez que neste caso $s = \det(\mathbf{O}) = -1$. Logo, pela condição de invariância segue que $\chi_2 = 0$.

3. **Fluido polar simples isotrópico:** é necessário combinar as duas restrições anteriores, o que implica em:

$$\vartheta_1 = \vartheta_2 = \vartheta_3 = \vartheta_4 = \xi_1 = \xi_2 = \xi_3 = \chi_2 = \psi_2 = 0.$$

Além disso encontramos, como consequência da exclusão da dependência constitutiva sobre o gradiente de densidade, que ψ_1 deve ser função apenas da temperatura.

3.8 Parâmetros adimensionais

Como será demonstrado a seguir, existe para os fluidos polares uma sensível relação entre a resposta do material e as dimensões e tempos característicos de cada processo particular. Parece ter sido Grad [47] o primeiro a analisar tal fato, sendo que desde então diferentes autores [23], [49], [50], [53], [72], [73] têm procurado parâmetros adimensionais que indiquem quantitativamente a influência dos fenômenos rotacionais intrínsecos da microestrutura dos fluidos polares.

Nesta seção, reproduziremos os resultados obtidos por Faria & Kremer [53], restringindo nossa atenção ao caso 3 da seção anterior, que descreve um fluido polar simples isotrópico. Em adição, consideraremos que não há influência de agentes externos e que os campos de densidade e temperatura são uniformes. Desse modo, concluímos de (3.13), (3.14), (3.50) e (3.51) que as equações de movimento para este caso são dadas pelas expressões:

$$\rho \dot{v}_i = (\nu + \mu) \frac{\partial^2 v_k}{\partial x_k \partial x_i} + \mu \frac{\partial^2 v_i}{\partial x_k \partial x_k} + 2\pi \epsilon_{ijk} \frac{\partial K_k}{\partial x_j} \quad (3.54)$$

$$\rho R^2 \dot{S}_i = (\alpha + \beta - \gamma) \frac{\partial^2 S_k}{\partial x_k \partial x_i} + (\beta + \gamma) \frac{\partial^2 S_i}{\partial x_k \partial x_k} - 4\pi K_i. \quad (3.55)$$

Em primeiro lugar, seja o caso particular de um processo de rotação uniforme, caracterizado pelos campos $S_i = S_i(t)$ e $\omega_i = \omega_i(t)$. Então, segue que as equações (3.54) e (3.55) reduzem-se a:

$$\dot{\omega}_i = 0 \quad \text{e} \quad \rho R^2 \dot{S}_i = -4\pi K_i \quad (3.56)$$

resultando nas soluções:

$$\omega_i = \text{cte.} \quad \text{e} \quad S_i(t) = K_i(0) \exp\{-t/\tau_p\} + \frac{\omega_i}{2} \quad (3.57)$$

com $K_i(0) = S_i(0) - \omega_i/2$ e onde:

$$\tau_p = \frac{\rho R^2}{4\pi} \quad (3.58)$$

é o tempo de relaxação da velocidade angular relativa.

O processo há pouco ilustrado serve de motivação para introduzirmos o seguinte parâmetro adimensional:

$$P_t = \frac{t_o}{\tau_p} \quad (3.59)$$

que, em síntese, indica a importância da assimetria do tensor tensão para um dado processo macroscópico cujo tempo característico é t_o . Portanto, quando este parâmetro atinge valores suficientemente altos, o tensor tensão torna-se simétrico.

Baseado em argumentos associados ao livre caminho médio molecular, Grad [47] estimou que a ordem de grandeza do tempo de relaxação τ_p deve ser extremamente pequena para qualquer tipo de gás. Sendo assim segue que o tensor tensão de um gás genérico é essencialmente simétrico.

Em segundo lugar, consideremos um regime de rotação restrita, definido pela condição $2S_i(x_i, t) = \omega_i(x_i, t)$. Neste caso, concluímos que o tensor tensão é simétrico e as equações de movimento (3.54) e (3.55) reduzem-se a:

$$\rho \dot{v}_i = (\nu + \mu) \frac{\partial^2 v_k}{\partial x_k \partial x_i} + \mu \frac{\partial^2 v_i}{\partial x_k \partial x_k} \quad (3.60)$$

$$\rho R^2 \epsilon_{ijk} \left(\frac{\partial v_k}{\partial x_j} \right) = (\alpha + \beta - \gamma) \frac{\partial^2 S_k}{\partial x_k \partial x_i} + (\beta + \gamma) \frac{\partial^2 S_i}{\partial x_k \partial x_k} - 4\pi K_i. \quad (3.61)$$

Tomando o rotacional da equação (3.60) e usando o resultado obtido para eliminar o lado esquerdo de (3.61), temos então:

$$\frac{(\beta + \gamma)}{\mu} = R^2, \quad (3.62)$$

o que concorda com as estimativas de Grad [47].

Seguindo as idéias de Cowin [50], podemos definir a *razão entre comprimentos*:

$$P_L = \frac{L_o}{\lambda} \quad (3.63)$$

que é uma medida da influência das tensões de torque no comportamento do fluido, sendo L_o e $\lambda = \sqrt{(\beta + \gamma)/\mu}$ dois comprimentos característicos associados, respectivamente, ao processo macroscópico considerado e ao material.

Em um conjunto de trabalhos produzidos por Cowin e Pennington [23], [49], [50], [72], [73], uma extensa análise teórica de certos regimes de fluxo em fluidos polares foi realizada, envolvendo diversos valores de P_L no interior do intervalo $0 \leq P_L < \infty$. Entretanto, de (3.62) segue imediatamente a identificação $\lambda \equiv R$, de modo que os valores para a razão entre comprimentos dentro do intervalo $0 \leq P_L \leq 1$ não podem ser atingidos, pois não têm nenhum significado físico.

Por fim, vale lembrar que quando $P_t \rightarrow \infty$ e $P_L \rightarrow \infty$ o fluido pode ser caracterizado como newtoniano. Portanto é possível concluir que, em situações usuais, gases devem comportar-se como um fluidos newtonianos, independentemente de sua natureza.

Capítulo 4

TEORIA CONSTITUTIVA PARA FERROFLUIDOS

Devotees of the Giorgi (MKS rationalized) system will not be happy with my units; but I can assure them that the unhappiness that my system inflicts on them will be no greater than the unhappiness that their system over the last thirty years has inflicted on me.

W. F. Brown, Jr. [74].

4.1 Introdução

Por ocasião da corrida espacial da década de 60, uma revolução tecnológica foi promovida por instituições como a NASA, o que resultou no surgimento de diversos materiais inusitados, muitos deles disponíveis atualmente no mercado. Entre os frutos dessa nova tecnologia, destacam-se as suspensões de nanopartículas ferromagnéticas, usualmente conhecidas pelo nome de *ferrofluidos*.

A característica fundamental deste tipo de suspensão reside em seu peculiar comportamento superparamagnético: em situações usuais, o ferrofluido comporta-se como um colóide isotrópico comum, apresentando propriedades elétricas, mecânicas e termodinâmicas semelhantes às de sua fase líquida. Entretanto, quando sujeito a um campo

magnético, surgem os efeitos anisotrópicos associados à magnetização do material [75], que passa a responder à ação do campo através de mudanças em sua configuração e propriedades constitutivas. Esta resposta todavia não é instantânea, de modo que, quando o campo magnético externo é eliminado, ocorre uma rápida relaxação da magnetização, antes de sua completa extinção. Para temperaturas usuais, esta relaxação é geralmente o único fenômeno magnético de memória manifestado por estes materiais, e portanto, podemos considerar que os ferrofluidos não apresentam histerese nem qualquer outro efeito ferromagnético [76]-[82].¹

O fato de muitas das propriedades físicas dos ferrofluidos dependerem essencialmente de sua fase líquida, promove uma grande versatilidade a esses materiais, que se reflete na ampla variedade de formulações e aplicações conhecidas [81]-[85]. Vedação de sistemas a vácuo ou de alta rotação, acelerômetros, sistemas de amortecimento, lubrificantes, capacitores de capacitância variável, impressoras e geradores de infra-som são apenas algumas de suas aplicações mais triviais. Ferrofluidos têm sido encontrados também na medicina, indústria química, geofísica e em diversas áreas da engenharia.

Já do ponto de vista teórico, há quase 30 anos têm sido propostas teorias que descrevam a mecânica e termodinâmica desses fluidos. Uma das primeiras formulações bem-sucedidas foi a ferrohodinâmica de Neuringer & Rosensweig [86] que, apesar de sua simplicidade, serviu de base para muitos trabalhos posteriores. Explorando as semelhanças entre o comportamento de cristais líquidos e fluidos magnéticos, Jenkins [87], [88] postulou uma equação de balanço para a magnetização equivalente à existente para o vetor diretor dos cristais líquidos. Já Maugin [62] e Eringen & Maugin [81] supuseram que as equações de balanço para ferrofluidos deveriam ser as mesmas que as de um sólido elástico ferromagnético. Kiriushin [89] e Maugin & Druot [90] adotaram o formalismo do contínuo com variáveis internas. Um tratamento estatístico para ferrofluidos foi apresentado por Kalikmanov [91], enquanto Kashevsky [92] utilizou um parâmetro tensorial de ordem, semelhante ao existente para cristais líquidos. Por outro lado, Shliomis [93], Berkowsky, Vislovich & Kashevsky [94] e Ido

¹Existe entretanto para cada tipo de ferrofluido, uma *temperatura crítica* T_c abaixo da qual o material passa a manifestar efeitos ferromagnéticos [76]-[80]. Todavia, tais temperaturas estão freqüentemente abaixo de 200 K, de modo que não estaremos interessados em tal comportamento.

& Tanahashi [95] consideraram um campo de velocidade angular independente para a microestrutura do material. Uma breve exposição das principais abordagens utilizadas para ferrofluidos pode ser encontrada em Maugin [96].

4.2 Sobre a microestrutura dos ferrofluidos

Tecnicamente, o ferrofluido é uma suspensão coloidal homogênea de partículas ferromagnéticas dispersas em um líquido adequado, escolhido de acordo com as propriedades físicas desejáveis à mistura (figura 4.1). Sendo assim, é usual encontrar

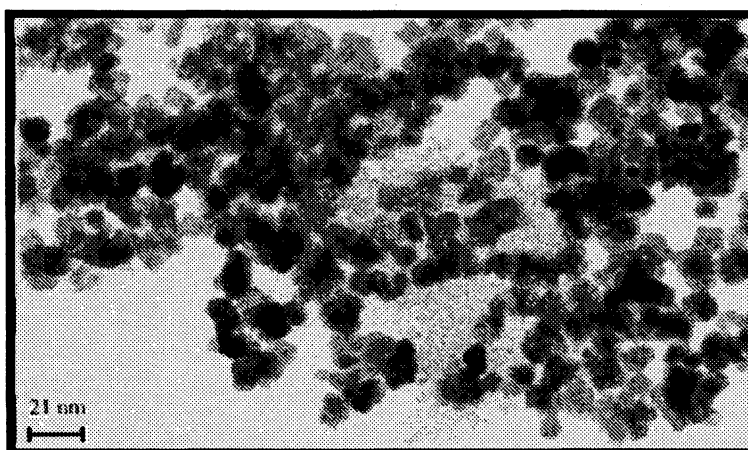


Figura 4.1: Imagem obtida através de microscopia eletrônica para um ferrofluido com partículas de ferrita (extraído de [76]).

partículas de magnetita, ferrita, níquel, cobalto e suas ligas suspensas em líquidos viscosos não-condutores de eletricidade como tolueno, querosene, água, e diversos óleos minerais e sintéticos. Ferrofluidos metálicos, à base de mercúrio por exemplo, podem ser também manufacturados.

A dimensão das partículas é bastante limitada, por um lado pela estabilidade coloidal exigida à suspensão e por outro devido às propriedades ferromagnéticas desejáveis aos grãos [97].² Geometrias alongadas são em geral uma excessão para a fase sólida, de modo que podemos considerar que as partículas apresentam uma simetria

²Embora estes limites variem bastante de acordo com a constituição e concentração da mistura, limites típicos para o raio médio R das partículas é $1\text{nm} < R < 10\text{ nm}$ [94].

esférica. Desse modo concluímos, com o auxílio dos resultados da seção 3.8, que a influência da microestrutura em ferrofluidos é em muitos casos desprezível, haja visto que a razão entre comprimentos (3.63) assume tipicamente valores da ordem de 10^6 .

Devemos perceber que um grão de material ferromagnético com 10 nm de diâmetro é necessariamente um monodomínio com momento magnético constante μ_i [98], [99]. Para que a atração destes momentos magnéticos microscópicos não provoque a floculação da suspensão, é costume revestir cada partícula com uma fina camada de um filme não-magnético (ácido oléico, por exemplo) de tal forma que as forças repulsivas de colisão superem as interações magnéticas.

A intensidade da magnetização de um ferrofluido é, em essência, uma manifestação do grau de orientação dos momentos magnéticos microscópicos da suspensão, sendo que sua magnitude é normalmente sensível ao campo magnético e à temperatura. Genericamente, a orientação do momento magnético de cada grão da suspensão pode modificar-se por meio de dois mecanismos distintos [80], [100]-[102]. No primeiro, que freqüentemente ocorre a temperaturas usuais (mais precisamente, para $T > T_c$), a agitação térmica permite, através do movimento browniano de rotação, que a partícula gire livremente a fim de alinhar seu momento magnético, que permanece dessa forma rigidamente fixado ao respectivo grão durante todo o processo de rotação. Já no segundo mecanismo, que predomina para baixas temperaturas (isto é, quando $T < T_c$), ocorre o fenômeno denominado *relaxação de Néel* [98], no qual o momento magnético microscópico muda sua orientação sem provocar qualquer rotação significativa da partícula, que permanece em um estado de “bloqueio” devido à baixa agitação térmica. Para situações típicas, a experiência mostra que os processos de alinhamento por meio do movimento browniano de rotação são claramente predominantes, haja visto que a temperatura crítica dos ferrofluidos é freqüentemente menor que 200 K, de modo que em geral podemos considerar que os momentos magnéticos microscópicos estão rigidamente fixados a seus respectivos grãos [81], [103].

Para campos suficientemente intensos ocorre nos ferrofluidos a chamada *saturação magnética*, na qual a suspensão atinge sua magnetização máxima, revelando um completo alinhamento dos momentos magnéticos microscópicos. Uma vez que estes

momentos estão rigidamente fixos a suas respectivas partículas, é fácil concluir que todos os grãos da suspensão devem girar com uma mesma velocidade angular, de tal forma que podemos esperar uma maximização da inércia rotacional efetiva do ferrofluido, à medida que este atinge sua saturação magnética.

4.3 Representação dipolar de um meio magnetizável

A eletrodinâmica dos meios materiais é, ainda hoje, um tema complexo e controverso. Uma extensa bibliografia pode ser encontrada a esse respeito [70], [74], [104]-[113], enfocando tanto as diferentes descrições existentes para os campos eletromagnéticos no interior da matéria quanto as interações destes campos com o meio deformável.

Devido à presença dos momentos magnéticos microscópicos característicos dos ferrofluidos, empregaremos neste capítulo a formulação eletromagnética de Chu [70], [105]-[108] (em unidades S.I./MKSA) que, genericamente, baseia-se na consideração de dois modelos de dipolo, um elétrico e outro magnético:

$$P_i = \lim_{r \rightarrow 0} n^e q^e r_i \quad \text{e} \quad \mu_0 M_i = \lim_{r \rightarrow 0} n^m q^m r_i \quad (4.1)$$

onde P_i e M_i denotam, respectivamente, a polarização elétrica e a magnetização do meio, μ_0 a permeabilidade magnética do vácuo, q^e e q^m o módulo das cargas elétrica e magnética características de cada dipolo, r_i uma distância de polarização e n^e e n^m as densidades do número de dipolos elétricos e magnéticos. As vantagens e objeções à adoção de um modelo dipolar para a magnetização podem ser encontradas em [74], [104]-[107].

De acordo com esta formulação, as equações de Maxwell no interior do material assumem a forma:

$$\begin{aligned} \frac{\partial H_i}{\partial x_i} &= -\frac{\partial M_k}{\partial x_k} \\ \epsilon_{ijk} \frac{\partial H_k}{\partial x_j} &= J_i + \epsilon_0 \frac{\partial E_i}{\partial t} + \frac{\partial P_i}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_l} (P_i v_l - P_l v_i) \end{aligned} \quad (4.2)$$

$$\begin{aligned}\epsilon_0 \frac{\partial E_i}{\partial x_i} &= \sigma_0 - \frac{\partial P_i}{\partial x_i} \\ \epsilon_{ijk} \frac{\partial E_k}{\partial x_j} &= -\mu_0 \frac{\partial H_i}{\partial t} - \mu_0 \frac{\partial M_i}{\partial t} - \mu_0 \frac{\partial}{\partial x_l} (M_i v_l - M_l v_i)\end{aligned}$$

onde E_i e H_i são, respectivamente, os campos elétrico e magnético, J_i é a densidade de corrente livre, ϵ_0 a constante dielétrica do vácuo e σ_0 a densidade de carga livre. Além disso, temos que $\mu_0 \epsilon_0 = c^{-2}$, onde c denota a velocidade da luz no vácuo.

Em particular, quando os efeitos magnéticos são predominantes em um material magnetizável, eletricamente neutro e não-condutor como o ferrofluido, podemos desprezar as correntes de deslocamento e assim obter de (4.2) uma descrição magnetostática da forma [62], [74], [81], [87], [88], [94], [96], [109]-[111]:³

$$\frac{\partial H_i}{\partial x_i} = -\frac{\partial M_k}{\partial x_k}, \quad \epsilon_{ijk} \frac{\partial H_k}{\partial x_j} = 0. \quad (4.3)$$

Desse modo, segue de (4.3) que o campo H_i deve estar associado, neste caso, com um potencial magnético escalar $\varphi(x_i, t)$ através da relação [62], [87], [88], [104], [109], [111]:

$$H_i = -\frac{\partial \varphi}{\partial x_i}. \quad (4.4)$$

Seguindo Jenkins [87], [88], iremos supor que (4.3) e (4.4) são as equações que determinam o comportamento do campo magnético no interior do fluido.

A interação magnetomecânica (entre o campo e os dipolos magnéticos no interior do material) manifesta-se através de forças de longo alcance, em uma maneira nada trivial. Para determiná-las, utilizaremos sucintamente a abordagem de Pao & Hutter [106] considerando, em primeiro lugar, que a força exercida pelo campo H_i sobre uma carga magnética $\pm q^m$ situada instantaneamente em x_i é dada por uma força de Lorentz generalizada do tipo:

$$F_i^\pm = \pm q^m H_i(x_k). \quad (4.5)$$

Desse modo, convencionando que a carga negativa do dipolo magnético acompanha sempre o movimento do fluido, de tal forma que sua posição em qualquer instante

³O fato do fluido ser neutro e não-condutor torna a condição de nulidade das correntes de deslocamento e a lei de Gauss (4.2c) automaticamente equivalentes. Já a equação (4.2d) é identicamente satisfeita, uma vez que o campo elétrico externo é, a princípio, arbitrário e não afeta a resposta do material.

de tempo é dada por x_i , segue imediatamente de (4.1b) que a posição de sua carga recíproca deve ser dada por x_i+r_i . Portanto, concluímos de (4.5) que as forças atuantes sobre cada extremo do dipolo são, respectivamente:

$$F_i^- = -q^m H_i(x_k) \quad \text{e} \quad F_i^+ = q^m H_i(x_k + r_k) \quad (4.6)$$

de tal forma que a força resultante é dada por:

$$F_i = F_i^- + F_i^+ = q^m H_i(x_k + r_k) - q^m H_i(x_k). \quad (4.7)$$

Finalmente, multiplicando (4.7) pela densidade do número de dipolos n^m e tomando o limite quando $r \rightarrow 0$, obtemos a densidade da força magnética que age sobre o material:

$$\varrho f_i^m = \lim_{r \rightarrow 0} n^m F_i = \lim_{r \rightarrow 0} n^m q^m [H_i(x_k + r_k) - H_i(x_k)] \approx \mu_0 M_j \frac{\partial H_i}{\partial x_j}. \quad (4.8)$$

Desse modo, denotando por f_i^o a força externa específica de origem não-magnética, temos que a densidade da força total que atua sobre o meio devido às ações a distância é dada por:

$$\varrho f_i = \varrho f_i^m + \varrho f_i^o = \varrho \left(\mu_0 m_j \frac{\partial H_i}{\partial x_j} + f_i^o \right) \quad (4.9)$$

onde $m_i = M_i/\varrho$ denota a magnetização específica.

Diferentes deduções desta mesma expressão podem ser encontradas em [74], [99], [105], [107], [111]-[113].

4.4 Equações de balanço

Uma vez que o ferrofluido é um meio magneticamente polarizável, podemos considerar a possibilidade de utilizar a teoria dos fluidos anisotrópicos para descrever a termodinâmica deste material, a partir da associação de um vetor diretor à magnetização da suspensão.

Levando em conta a reduzida dimensão das partículas ferromagnéticas, somos motivados por (4.1b) a propor as seguintes definições:

$$r_i \equiv l_i \quad \text{e} \quad q \equiv \frac{n^m}{\varrho} q^m,$$

de tal modo que:

$$\mu_0 m_i = \lim_{l \rightarrow 0} q l_i, \quad (4.10)$$

onde l_i é o vetor diretor da teoria dos fluidos anisotrópicos e q denota uma constante material que cumpre o papel de uma *carga magnética específica*. Nestes termos, segue que o estado termodinâmico de um ferrofluido pode ser caracterizado pela determinação de oito campos básicos:

$$\begin{aligned} \varrho(x_i, t) & \quad \text{densidade,} \\ T(x_i, t) & \quad \text{temperatura,} \\ v_i(x_i, t) & \quad \text{velocidade,} \\ m_i(x_i, t) & \quad \text{magnetização.} \end{aligned} \quad (4.11)$$

Assim, tomando o limite da equação (1.9), obtemos:

$$\frac{d}{dt} \int_u \varrho \frac{\mu_0}{q^2} \dot{m}_i dV = \int_s Q_{ij} n_j dA + \int_u \varrho (H_i + h_i + b_i) dV \quad (4.12)$$

onde utilizamos, baseados em (4.5), as definições:

$$\lim_{l \rightarrow 0} \Pi_{ij} = q Q_{ij} \quad \lim_{l \rightarrow 0} \psi_i = q b_i \quad \lim_{l \rightarrow 0} N_i = q (H_i + h_i). \quad (4.13)$$

Além do campo magnético usual H_i , encontramos em (4.13) três outros “campos magnéticos” artificiais que interferem no comportamento da suspensão:⁴ o campo induzido b_i , que descreve as forças de ordem e desordem que afetam a orientação dos momentos magnéticos microscópicos, o campo externo h_i , que está associado às forças distantes de origem não-magnética que afetam a orientação das partículas em suspensão, e o campo de tensão magnética $Q_{ij} n_j$, que resulta das interações locais entre essas partículas, sendo Q_{ij} o tensor magnético.

Supondo certas condições de suavidade para os campos H_i , h_i , m_i , b_i e Q_{ij} (seção 1.4), podemos obter a forma local da equação (4.12), para pontos regulares. Desse

⁴Devemos salientar que $q Q_{ij} n_j$, $q b_i$ e $q h_i$ não são forças de origem eletromagnética. Todavia, estas forças podem ser descritas artificialmente a partir de “campos magnéticos”, haja visto que as partículas em suspensão e seus respectivos momentos de dipolo estão rigidamente acoplados. Entretanto, devido a sua natureza, obviamente não é esperado que tais campos satisfaçam as equações de Maxwell (4.3).

modo, com o auxílio das expressões (1.25)-(1.27), (1.29), (4.9)-(4.13), encontramos finalmente as equações de balanço apropriadas para os ferrofluidos:

- balanço de massa:

$$\dot{\rho} + \rho \frac{\partial v_i}{\partial x_i} = 0 \quad (4.14)$$

- balanço de momento linear:

$$\rho \dot{v}_i - \frac{\partial t_{ij}}{\partial x_j} = \rho \mu_0 m_j \frac{\partial H_i}{\partial x_j} + \rho f_i^\circ \quad (4.15)$$

- balanço de magnetização:

$$\rho \frac{\mu_0}{q^2} \ddot{m}_i - \frac{\partial Q_{ij}}{\partial x_j} - \rho b_i = \rho H_i + \rho h_i \quad (4.16)$$

- balanço de energia interna:

$$\rho \dot{\epsilon} + \frac{\partial q_j}{\partial x_j} - t_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} - \mu_0 Q_{ij} \frac{\partial \dot{m}_i}{\partial x_j} + \rho \mu_0 b_i \dot{m}_i = \rho r \quad (4.17)$$

além da seguinte condição de compatibilidade, que origina-se da conservação do momento angular total do material:

$$\rho \mu_0 \epsilon_{ijk} m_j b_k = \epsilon_{ijk} \left(\mu_0 Q_{kr} \frac{\partial m_j}{\partial x_r} - t_{jk} \right). \quad (4.18)$$

Seguindo os argumentos de Jenkins [87], [88], podemos supor que os termos constitutivos satisfazem a condição (4.18) identicamente, a fim de tornar o número de equações (4.14)-(4.18) compatível com o número de campos básicos da teoria.

Em adição, segue do princípio da entropia (seção 2.5) que qualquer processo termodinâmico admissível em um ferrofluido deve necessariamente satisfazer a desigualdade entrópica:

$$\rho \dot{\eta} + \frac{\partial \phi_i}{\partial x_i} - \rho s \geq 0 \quad (4.19)$$

onde os termos constitutivos η e ϕ_i denotam, respectivamente, a entropia específica e o fluxo de entropia.

Observamos que as equações (4.14)-(4.19) são semelhantes às utilizadas por Jenkins [87], [88]. Entretanto, devemos salientar que o autor já mencionado obteve as expressões (4.14)-(4.19) após postular uma equação equivalente a (4.12), sem qualquer menção à sua origem.

4.5 Funções constitutivas

Fazendo uso da regra da equipresença e do princípio da ação local (seção 2.2), podemos assumir que as relações constitutivas do material devem ser funções da forma:

$$\{t_{ij}, Q_{ij}, \varepsilon, q_i, b_i, \eta, \phi_i\} = \mathcal{F} \left(\rho, T, v_i, m_i, \frac{\partial \rho}{\partial x_i}, \frac{\partial T}{\partial x_i}, \frac{\partial v_i}{\partial x_j}, \frac{\partial m_i}{\partial x_j}, \dot{m}_i \right) \quad (4.20)$$

onde a dependência constitutiva sobre \dot{m}_i foi incluída a fim de considerar sua relevante contribuição nos processos dissipativos em ferrofluidos, como veremos mais adiante.

Consideraremos que o material em questão é um *fluido simples* (seção 2.2), o que significa que a dependência constitutiva sobre o gradiente de densidade pode ser descartada. Por outro lado, o comportamento paramagnético característico do material implica na inexistência de uma magnetização espontânea residual, indicando que a interação magnética entre pontos adjacentes do fluido é desprezível. Conseqüentemente, a dependência constitutiva sobre o gradiente da magnetização pode ser excluída de (4.20) sem perda de generalidade [81], [87], [88].

Com relação a mudanças de referencial, a experiência mostra que o momento magnético μ_i de um grão ferromagnético é um vetor objetivo axial. Sendo assim, uma vez que a magnetização de um volume unitário de ferrofluido é definida a partir da resultante de seus momentos magnéticos microscópicos, segue que:

$$\rho^* m_i^* = \sum_{\alpha=1}^n \alpha \mu_i^* = s O_{ij} \sum_{\alpha=1}^n \alpha \mu_j = \rho s O_{ij} m_j \quad (4.21)$$

onde n é a densidade do número de partículas e $\alpha \mu_i$ é o momento magnético da α -ésima partícula no interior desse volume.

Assim, uma vez que $\rho^* = \rho$ (seção 2.1), temos:

$$m_i^* = s O_{ij} m_j, \quad (4.22)$$

indicando que a magnetização específica também é um vetor objetivo axial.

Combinando então os resultados da seção 2.1 com (4.10), (4.13) e (4.22) obtemos:

$$v_i^* = O_{ij} v_j + \Omega_{ij} (x_j^* - b_j) + \dot{b}_i, \quad q^* = \mu_0 \lim_{l^* \rightarrow 0} \frac{m_k^* l_k^*}{l_i^* l_i^*} = s \mu_0 \lim_{l \rightarrow 0} \frac{m_k l_k}{l_i l_i} = s q,$$

$$W_{ij}^* = O_{ik}O_{jl}W_{kl} + \Omega_{ij}, \quad D_{ij}^* = O_{ik}O_{jl}D_{kl}, \quad T^* = T, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial x_i}\right)^* = O_{ij}\frac{\partial T}{\partial x_j}, \quad (4.23)$$

$$\varrho^* = \varrho, \quad (\dot{m}_i)^* = \frac{q^*}{\mu_0} \lim_{l^* \rightarrow 0} (\dot{l}_i)^* = sO_{ij}\dot{m}_j + s\dot{O}_{ij}m_j = sO_{ij}\dot{m}_j + \Omega_{ij}m_j^*.$$

Da mesma forma, podemos concluir de (2.11) e (2.31) que todos os termos constitutivos descritos em (4.20), são objetivos:

$$\begin{aligned} \eta^* &= \eta, & \varepsilon^* &= \varepsilon, & Q_{ij}^* &= \lim_{l^* \rightarrow 0} q^* \Pi_{ij}^* = s \lim_{l \rightarrow 0} q O_{ik} O_{jl} \Pi_{kl} = s O_{ik} O_{jl} Q_{kl}, \\ q_i^* &= O_{ik} q_k, & \phi_i^* &= O_{ik} \phi_k, & t_{ij}^* &= O_{il} O_{jk} t_{lk}, \\ b_i^* &= \lim_{l^* \rightarrow 0} q^* \psi_i^* = s \lim_{l \rightarrow 0} q O_{ij} \psi_j = s O_{ij} b_j. \end{aligned} \quad (4.24)$$

Além disso deve ser enfatizado que, no modelo dipolar de Chu, o campo magnético é um vetor objetivo axial (confira em Hutter & van de Ven [108]) ou seja:

$$H_i^* = s O_{ij} H_j. \quad (4.25)$$

Aplicando agora o princípio da indiferença ao referencial aliado à simetria material do fluido (seções 2.3 e 2.4, respectivamente), concluímos que os termos constitutivos indicados acima devem ser funções isotrópicas de variáveis objetivas. Portanto, facilmente percebemos que a dependência das relações constitutivas sobre as variáveis v_i , \dot{m}_i e W_{ij} só pode ocorrer através da derivada co-rotacional da magnetização:

$$\hat{m}_i = \dot{m}_i - W_{ij} m_j \quad (4.26)$$

que é por (4.23) um vetor objetivo axial, isto é:

$$\hat{m}_i^* = s O_{ij} \hat{m}_j. \quad (4.27)$$

Finalmente, iremos supor que as funções constitutivas devem ser linearmente dependentes de \hat{m}_i , $\partial T / \partial x_i$ e D_{ij} . Como veremos posteriormente, esta hipótese simplificadora, freqüentemente assumida para ferrofluidos, reflete nosso interesse por processos próximos ao equilíbrio, onde os fenômenos dissipativos são essencialmente lineares. Desse modo, temos que as relações constitutivas descritas por (4.20) reduzem-se a:

$$\{t_{ij}, Q_{ij}, \varepsilon, q_i, b_i, \eta, \phi_i\} = \mathcal{G} \left(\varrho, T, m_i, \frac{\partial T}{\partial x_i}, D_{ij}, \hat{m}_i \right). \quad (4.28)$$

4.6 Exploração do princípio da entropia

Para um meio paramagnético como o ferrofluido, temos que o gradiente da magnetização aparece em (4.18) apenas como um fator multiplicativo arbitrário para o tensor magnético. Logo, como a condição de compatibilidade (4.18) deve ser satisfeita identicamente, é necessário que $Q_{ij} = 0$. Por outro lado, podemos utilizar a equação de balanço da magnetização (4.16) para eliminar o campo magnético H_i da equação de balanço do momento linear (4.15). Assim, a partir do método dos multiplicadores de Lagrange (seção 2.5), segue que a seguinte desigualdade deve ser válida para qualquer processo termodinâmico:⁵

$$\begin{aligned} \rho \dot{\eta} + \frac{\partial \phi_i}{\partial x_i} - \Lambda^e \left(\dot{\rho} + \rho \frac{\partial v_i}{\partial x_i} \right) - \Lambda_i^v \left(\rho \dot{v}_i - \frac{\partial t_{ij}}{\partial x_j} - \rho \frac{\mu_0^2}{q^2} m_j \frac{\partial \rho \dot{m}_i}{\partial x_j} + \right. \\ \left. + \rho \mu_0 m_j \frac{\partial \rho b_i}{\partial x_j} \right) - \Lambda^\varepsilon \left(\rho \dot{\varepsilon} + \frac{\partial q_j}{\partial x_j} - t_{ij} \frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \rho \mu_0 b_i \dot{m}_i \right) \geq 0, \end{aligned} \quad (4.29)$$

onde os multiplicadores Λ^e , Λ^ε e Λ_i^v são funções das mesmas variáveis apresentadas em (4.28).

Expandindo as derivadas existentes em (4.29) em termos das variáveis descritas em (4.28), encontramos uma desigualdade que é explicitamente linear nos seguintes termos arbitrários:

$$\frac{\partial v_i}{\partial t}, \frac{\partial \rho}{\partial t}, \frac{\partial T}{\partial t}, \frac{\partial D_{ij}}{\partial t}, \frac{\partial \hat{m}_i}{\partial t}, \frac{\partial^2 T}{\partial x_i \partial t}, \frac{\partial \rho}{\partial x_i}, \frac{\partial m_i}{\partial x_j}, \frac{\partial D_{kj}}{\partial x_i}, \frac{\partial^2 T}{\partial x_i \partial x_j}, \frac{\partial \hat{m}_i}{\partial x_j} \quad (4.30)$$

de modo que seus respectivos coeficientes devem ser nulos. Assim, obtemos as condições:

$$\frac{\partial \eta}{\partial \rho} - \Lambda^e \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} = \frac{\Lambda^e}{\rho}, \quad \frac{\partial \eta}{\partial T} - \Lambda^\varepsilon \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} = 0, \quad (4.31)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial D_{ij}} - \Lambda^\varepsilon \frac{\partial \varepsilon}{\partial D_{ij}} = 0, \quad \frac{\partial \eta}{\partial \hat{m}_i} - \Lambda^\varepsilon \frac{\partial \varepsilon}{\partial \hat{m}_i} = 0, \quad (4.32)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial T_i} - \Lambda^\varepsilon \frac{\partial \varepsilon}{\partial T_i} = 0, \quad \Lambda_i^v = 0, \quad (4.33)$$

⁵Seguindo os mesmos argumentos apresentados na seção 3.4, assumiremos no decorrer deste capítulo que os suprimentos externos r , s , f_i^o e h_i são nulos.

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial \rho} - \Lambda^\varepsilon \frac{\partial q_i}{\partial \rho} = 0, \quad \frac{\partial \phi_{(i}}{\partial T_{,j)}} - \Lambda^\varepsilon \frac{\partial q_{(i}}{\partial T_{,j)}} = 0, \quad (4.34)$$

$$\frac{\partial \phi_i}{\partial m_j} - \Lambda^\varepsilon \frac{\partial q_i}{\partial m_j} = 0, \quad \frac{\partial \phi_i}{\partial \hat{m}_j} - \Lambda^\varepsilon \frac{\partial q_i}{\partial \hat{m}_j} = 0, \quad (4.35)$$

$$\frac{\partial \phi_{(i}}{\partial D_{k)j}} - \Lambda^\varepsilon \frac{\partial q_{(i}}{\partial D_{k)j}} = 0, \quad (4.36)$$

onde $T_{,i} \equiv \partial T / \partial x_i$. Além disso, surge a desigualdade residual:

$$\begin{aligned} \sigma = & \left(\frac{\partial \phi_i}{\partial T} - \Lambda^\varepsilon \frac{\partial q_i}{\partial T} \right) \frac{\partial T}{\partial x_i} - (\rho \Lambda^\varepsilon \delta_{ij} - \Lambda^\varepsilon t_{ij}) D_{ij} + \\ & + \rho \left(\frac{\partial \eta}{\partial m_i} - \Lambda^\varepsilon \frac{\partial \varepsilon}{\partial m_i} - \Lambda^\varepsilon \mu_0 b_i \right) \hat{m}_i \geq 0 \end{aligned} \quad (4.37)$$

onde σ denota a densidade de produção de entropia (seção 2.5).

Considerando a isotropia do meio e a linearidade das funções constitutivas, obtemos das tabelas de representação para funções isotrópicas [9], [63]-[65] as seguintes expressões para as relações constitutivas de um ferrofluido:

$$\varepsilon = \varepsilon|_E + \varepsilon_1 D_{kk} + \varepsilon_2 m_i D_{ij} m_j + \varepsilon_3 m_k \hat{m}_k, \quad (4.38)$$

$$\eta = \eta|_E + \eta_1 D_{kk} + \eta_2 m_i D_{ij} m_j + \eta_3 m_k \hat{m}_k, \quad (4.39)$$

$$q_i = -\kappa_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j}, \quad \phi_i = \xi_{ij} \frac{\partial T}{\partial x_j}, \quad (4.40)$$

$$\begin{aligned} b_i = & -(\beta_0 + \beta_1 D_{kk} + \beta_2 m_k \hat{m}_k + \beta_3 m_k D_{kl} m_l) m_i - 2\beta_4 \hat{m}_i - 2\beta_5 D_{ij} m_j - \\ & - 2\beta_6 \varepsilon_{ijk} m_j \hat{m}_k - 2\beta_7 \varepsilon_{ijk} m_j D_{kl} m_l, \end{aligned} \quad (4.41)$$

$$\begin{aligned} t_{ij} = & (\alpha_0 + \nu D_{kk} + \alpha_1 m_k \hat{m}_k + \alpha_2 m_k D_{kl} m_l) \delta_{ij} + (\alpha_3 + \alpha_4 D_{kk} + \alpha_5 m_k \hat{m}_k + \\ & + \alpha_6 m_k D_{kl} m_l) m_i m_j + (\alpha_7 + \alpha_8) m_i \hat{m}_j + (\alpha_7 - \alpha_8) m_j \hat{m}_i + 2\mu D_{ij} + \\ & + (\alpha_9 + \alpha_{10}) m_i D_{jk} m_k + (\alpha_9 - \alpha_{10}) m_j D_{ik} m_k + (\alpha_{11} + \alpha_{12} D_{kk} + \end{aligned} \quad (4.42)$$

$$\begin{aligned}
 & +\alpha_{13}m_k\hat{m}_k + \alpha_{14}m_kD_{kl}m_l) \epsilon_{ijp}m_p + \alpha_{15}\epsilon_{ijk}\hat{m}_k + (\alpha_{16} + \alpha_{17}) \epsilon_{kli}D_{jk}m_l + \\
 & + (\alpha_{16} - \alpha_{17}) \epsilon_{klj}D_{ik}m_l + \alpha_{18}m_{(i}\epsilon_{j)lm}m_lD_{mk}m_k + \alpha_{19}m_{(i}\epsilon_{j)lm}m_l\hat{m}_m
 \end{aligned}$$

onde os coeficientes escalares e os tensores κ_{ij} e ξ_{ij} são funções isotrópicas de ρ , T e m_i .

Primeiramente, de (4.34b) temos:

$$\xi_{(ij)} = \Lambda^\epsilon \kappa_{(ij)} \quad (4.43)$$

de modo que $\Lambda^\epsilon = \Lambda^\epsilon(\rho, T, m^2)$.

Por outro lado, a partir de (4.31b) e de suas derivadas com relação a \hat{m}_i , D_{kk} e $D_{\langle ij \rangle}$, obtemos com o auxílio de (4.38) e (4.39) as seguintes relações:

$$\frac{\partial \eta|_E}{\partial T} = \Lambda^\epsilon \frac{\partial \epsilon|_E}{\partial T}, \quad \frac{\partial \eta_1}{\partial T} = \Lambda^\epsilon \frac{\partial \epsilon_1}{\partial T}, \quad (4.44)$$

$$\frac{\partial \eta_2}{\partial T} = \Lambda^\epsilon \frac{\partial \epsilon_2}{\partial T}, \quad \text{e} \quad \frac{\partial \eta_3}{\partial T} = \Lambda^\epsilon \frac{\partial \epsilon_3}{\partial T}. \quad (4.45)$$

Entretanto, de (4.32), (4.38) e (4.39):

$$\eta_1 = \Lambda^\epsilon \epsilon_1, \quad \eta_2 = \Lambda^\epsilon \epsilon_2, \quad \text{e} \quad \eta_3 = \Lambda^\epsilon \epsilon_3. \quad (4.46)$$

Logo, assumindo que $\partial \Lambda^\epsilon / \partial T \neq 0$, concluímos de (4.44), (4.45) e (4.46):

$$\eta = \eta|_E(\rho, T, m^2) \quad \text{e} \quad \epsilon = \epsilon|_E(\rho, T, m^2). \quad (4.47)$$

Como conseqüência, segue de (4.31a) que $\Lambda^\epsilon = \Lambda^\epsilon(\rho, T, m^2)$.

Já de (4.34a) e (4.40) temos:

$$\frac{\partial \xi_{ij}}{\partial \rho} = -\Lambda^\epsilon \frac{\partial \kappa_{ij}}{\partial \rho}, \quad (4.48)$$

o que implica, devido a (4.43), que $\Lambda^\epsilon = \Lambda^\epsilon(T, m^2)$. Através dos mesmos argumentos é possível concluir de (4.35a), (4.40) e (4.43) que $\Lambda^\epsilon = \Lambda^\epsilon(T)$.

Como já foi mencionado, os tensores κ_{ij} e ξ_{ij} são funções isotrópicas de ρ , T e m_i , de forma que, de acordo com as tabelas de representação encontradas na literatura [9], [63]-[65], suas representações são dadas por:

$$\kappa_{ij} = \kappa \delta_{ij} + \kappa_1 m_i m_j + \kappa_2 \epsilon_{ijk} m_k, \quad (4.49)$$

$$\xi_{ij} = \xi \delta_{ij} + \xi_1 m_i m_j + \xi_2 \epsilon_{ijk} m_k. \quad (4.50)$$

Assim, de (4.43), (4.49) e (4.50) temos:

$$\xi \delta_{ij} + \xi_1 m_i m_j = -\Lambda^\epsilon (\kappa \delta_{ij} + \kappa_1 m_i m_j) \quad (4.51)$$

de modo que, tomando o traço de (4.51), concluímos:

$$\xi = -\Lambda^\epsilon \kappa \quad \text{e portanto} \quad \xi_1 = -\Lambda^\epsilon \kappa_1. \quad (4.52)$$

Logo, segue de (4.35a) e (4.52) que:

$$\frac{\partial \xi_2}{\partial m_k} \epsilon_{ijl} m_l + \xi_2 \epsilon_{ijk} = -\Lambda^\epsilon \left(\frac{\partial \kappa_2}{\partial m_k} \epsilon_{ijl} m_l + \kappa_2 \epsilon_{ijk} \right). \quad (4.53)$$

Por fim, multiplicando (4.53) por m_i , encontramos:

$$\xi_2 = -\Lambda^\epsilon \kappa_2 \quad (4.54)$$

e portanto, combinando (4.52) com (4.54) obtemos:

$$\phi_i = \Lambda^\epsilon (T) q_i. \quad (4.55)$$

Uma vez que $Q_{ij} = 0$, a inserção de (4.41) e (4.42) na condição de compatibilidade (4.18) leva à identidade:

$$\begin{aligned} & \rho \mu_0 \left(\beta_4 \epsilon_{ijk} m_i \hat{m}_j + \beta_5 \epsilon_{ijk} m_i D_{jl} m_l + \beta_6 m_i \hat{m}_i m_k - \beta_6 m^2 \hat{m}_k + \right. \\ & \left. + \beta_7 m_i D_{ij} m_j m_k - \beta_7 m^2 D_{kl} m_l \right) = \alpha_8 \epsilon_{ijk} m_i \hat{m}_j + \alpha_{10} \epsilon_{ijk} m_i D_{jl} m_l + \alpha_{11} m_k + \\ & + (\alpha_{12} + \alpha_{17}) D_{ll} m_k + \alpha_{13} m_l \hat{m}_l m_k + \alpha_{14} m_i D_{ij} m_j m_k + \alpha_{15} \hat{m}_k - \alpha_{17} D_{kl} m_l. \end{aligned} \quad (4.56)$$

Considerando que (4.56) deve ser identicamente válida para todo processo termodinâmico, segue da arbitrariedade dos campos m_i , \hat{m}_i , D_{kk} e $D_{\langle ij \rangle}$ as relações:

$$\beta_4 = \frac{\alpha_8}{\rho \mu_0}, \quad \beta_5 = \frac{\alpha_{10}}{\rho \mu_0}, \quad \beta_6 = \frac{\alpha_{13}}{\rho \mu_0}, \quad \alpha_{15} = -\alpha_{13} m^2, \quad (4.57)$$

$$\alpha_{11} = 0, \quad \beta_7 = \frac{\alpha_{14}}{\rho \mu_0}, \quad \alpha_{17} = -\alpha_{12} = \alpha_{14} m^2. \quad (4.58)$$

Além disso, devemos levar em conta também o comportamento desejado para o campo induzido b_i , com respeito a inversões da magnetização:

$$b_i(\varrho, T, m_i; T_{,i}, D_{ij}, \hat{m}_i) = -b_i(\varrho, T, -m_i; T_{,i}, D_{ij}, -\hat{m}_i). \quad (4.59)$$

A justificativa de tal condição provém da equação de balanço para a magnetização, considerando a inexistência de suprimentos e campos magnéticos externos. Neste caso segue que o campo magnético H_i é um campo próprio, isto é, devido apenas à presença do material magnetizado, de forma que seu respectivo potencial φ pode ser computado a partir da avaliação da magnetização de todos os pontos do fluido [74], [104]. Assim, temos de (4.4) e (4.16):

$$\varrho \frac{\mu_0}{q^2} \ddot{m}_i - \varrho b_i - \varrho \frac{\partial \varphi}{\partial x_i} = 0. \quad (4.60)$$

Todavia, é possível verificar que o gradiente do potencial φ inverte seu sinal quando a magnetização sofre uma inversão [74], [104], de modo que a condição (4.59) deve ser necessariamente válida. Dessa forma, temos de (4.41) e (4.57)-(4.59) que:

$$\beta_6 = \beta_7 = \alpha_{13} = \alpha_{15} = 0, \quad (4.61)$$

e portanto, por (4.58):

$$\alpha_{12} = \alpha_{14} = \alpha_{17} = 0. \quad (4.62)$$

Lembrando que no equilíbrio não há produção de entropia (seção 2.5) temos, para o caso dos ferrofluidos, as condições:

$$\left. \frac{\partial \sigma}{\partial T_{,i}} \right|_E = 0, \quad \left. \frac{\partial \sigma}{\partial \hat{m}_i} \right|_E = 0, \quad \left. \frac{\partial \sigma}{\partial D_{ij}} \right|_E = 0, \quad (4.63)$$

além de [9], [66], [67]:

$$\det \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \mathcal{X}_a \partial \mathcal{X}_b} \Big|_E \right) \geq 0, \quad \text{onde} \quad \mathcal{X}_a = \{\hat{m}_i, T_{,i}, D_{ij}\}. \quad (4.64)$$

De (4.40) segue que (4.63a) é identicamente satisfeita. Já (4.63b) e (4.63c) levam a:

$$\Lambda^\varepsilon \mu_0 b_i \Big|_E = \frac{\partial \eta \Big|_E}{\partial m_i} - \Lambda^\varepsilon \frac{\partial \varepsilon \Big|_E}{\partial m_i} \quad \text{e} \quad \varrho \Lambda^\varepsilon \delta_{ij} - \Lambda^\varepsilon \alpha_0 \delta_{ij} = \Lambda^\varepsilon \alpha_3 m_i m_j. \quad (4.65)$$

Uma vez que apenas o lado esquerdo da identidade (4.65b) denota um tensor diagonal, concluímos que:

$$\alpha_3 = 0 \quad \text{e portanto} \quad t_{kk} |_{E=0} = 3\alpha_0 = 3\rho \frac{\Lambda^e}{\Lambda^\varepsilon}. \quad (4.66)$$

Além disso, $t_{\langle ij \rangle} |_{E=0} = t_{[ij]} |_{E=0} = 0$.

Assim, de (4.31), (4.65a) e (4.66) obtemos então:

$$d\eta = \Lambda^\varepsilon \left(d\varepsilon + \frac{t_{kk} |_{E=0}}{3\rho^2} d\rho + \mu_0 b_i |_{E=0} dm_i \right). \quad (4.67)$$

Uma vez que η , ε , Λ^ε , $t_{kk} |_{E=0}$ e $b_i |_{E=0}$ são funções em equilíbrio que não dependem do estado de movimento do material, podemos considerar, sem perda de generalidade, um ferrofluido em equilíbrio estático (o que implica em $v_i = \dot{m}_i = 0$) de tal forma que a equação de balanço da magnetização (4.16) reduz-se, nestas circunstâncias, a:

$$b_i |_{E=0} = -H_i. \quad (4.68)$$

Este caso estático é particularmente interessante, pois permite reescrever a relação (4.67) como:

$$d\eta = \Lambda^\varepsilon \left(d\varepsilon + \frac{t_{kk} |_{E=0}}{3\rho^2} d\rho - \mu_0 H_i dm_i \right) \quad (4.69)$$

que pode ser reconhecida como a equação de Gibbs apropriada para um material magnetizável [16] [99], [113] desde que o fator de integração Λ^ε seja identificado como o inverso da temperatura, isto é:

$$\Lambda^\varepsilon(T) = \frac{1}{T}. \quad (4.70)$$

Já da condição (4.64), temos em particular:

$$\begin{aligned} \kappa \geq 0, \quad \kappa + k_1 m^2 \geq 0, \quad \beta_4 \geq 0, \quad \beta_4 + \beta_2 m^2 \geq 0 \\ \mu \geq 0, \quad \text{e} \quad \left(\nu + \frac{2}{3} \mu \right) \geq 0. \end{aligned} \quad (4.71)$$

4.7 Identificação dos coeficientes de transporte

A partir dos resultados apresentados até o momento, encontramos as seguintes relações:

$$Q_{ij} = 0, \quad \varepsilon = \varepsilon|_E, \quad \eta = \eta|_E, \quad \psi = \varepsilon - T\eta = \psi|_E, \quad (4.72)$$

$$q_i = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x_i} - \kappa_1 m_i \frac{\partial T}{\partial x_j} m_j - \kappa_2 \epsilon_{ijk} m_j \frac{\partial T}{\partial x_k}, \quad \phi_i = \frac{q_i}{T}, \quad (4.73)$$

$$b_i = -\beta_0 m_i - (\beta_1 D_{kk} + \beta_2 m_k \hat{m}_k + \beta_3 m_k D_{kl} m_l) m_i - \\ - 2\beta_4 \hat{m}_i - 2 \frac{\alpha_{10}}{\rho \mu_0} D_{ij} m_j, \quad (4.74)$$

$$t_{ij} = \alpha_0 \delta_{ij} + \nu D_{kk} \delta_{ij} + 2\mu D_{ij} + (\alpha_1 m_k \hat{m}_k + \alpha_2 m_k D_{kl} m_l) \delta_{ij} + \\ + (\alpha_4 D_{kk} + \alpha_5 m_k \hat{m}_k + \alpha_6 m_k D_{kl} m_l) m_i m_j + (\alpha_7 + \rho \mu_0 \beta_4) m_i \hat{m}_j + \\ + (\alpha_7 - \rho \mu_0 \beta_4) m_j \hat{m}_i + (\alpha_9 + \alpha_{10}) m_i D_{jk} m_k + (\alpha_9 - \alpha_{10}) m_j D_{ik} m_k + \\ + 2\alpha_{16} \epsilon_{kl(i} D_{j)k} m_l + \alpha_{18} m_{(i} \epsilon_{j)lm} m_l D_{mk} m_k + \alpha_{19} m_{(i} \epsilon_{j)lm} m_l \hat{m}_m. \quad (4.75)$$

Uma vez que grande parte do interesse atraído pelos ferrofluidos reside no fato destes materiais manifestarem um comportamento inusitado em diferentes situações [75], [80]-[82], [100]-[102], [114], [115], existe a possibilidade de identificarmos alguns dos coeficientes de transporte existentes em (4.72)-(4.75) a partir da exploração de certas propriedades características do meio.

- **A energia livre de Helmholtz:**

Podemos introduzir a *energia livre de Helmholtz específica* por meio da expressão:

$$\psi = \varepsilon - T\eta. \quad (4.76)$$

Assim, segue imediatamente de (4.67) e (4.70) que:

$$\eta = - \left(\frac{\partial \psi}{\partial T} \right)_{e,m}, \quad b_i|_E = - \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial \psi}{\partial m_i} \right)_{e,T}, \quad t_{kk}|_E = - 3\rho^2 \left(\frac{\partial \psi}{\partial \rho} \right)_{T,m}. \quad (4.77)$$

Além disso, é possível também definir uma outra energia específica da forma $\psi'(\varrho, T, H^2)$ através da seguinte transformação de Legendre [87], [88], [116]:

$$\psi'(\varrho, T, H^2) = \psi(\varrho, T, m^2) - \mu_0 m_i H_i. \quad (4.78)$$

Desse modo, obtemos de (4.69), (4.70), (4.76) e (4.78):

$$\mu_0 m_i = - \left(\frac{\partial \psi'}{\partial H_i} \right)_{\varrho, T}. \quad (4.79)$$

Logo, multiplicando (4.79) por ϱ/μ_0 e derivando com relação a H_k encontramos:

$$\chi_{ij} = - \frac{\varrho}{\mu_0} \left(\frac{\partial^2 \psi'}{\partial H_i \partial H_j} \right)_{\varrho, T} \quad (4.80)$$

onde $\chi_{ij} \equiv (1/\mu_0) (\partial M_i / \partial H_j)_{\varrho, T}$ define o tensor *susceptibilidade magnética* do material [116]. Um possível procedimento experimental para a determinação de ψ' pode ser encontrado em Jenkins [87], [88].

- **Efeitos rotacionais:**

A partir de (4.16), (4.74) e (4.77), obtemos a seguinte equação de relaxação para a magnetização:

$$\begin{aligned} \frac{\mu_0}{q^2} \ddot{m}_i + \beta_2 m_k \dot{m}_k m_i + 2\beta_4 \dot{m}_i + \beta_1 D_{kk} m_i + \beta_3 m_k D_{kl} m_l m_i + \\ + 2 \frac{\alpha_{10}}{\varrho \mu_0} D_{ij} m_j = H_i - \frac{1}{\mu_0} \frac{\partial \psi}{\partial m_i}. \end{aligned} \quad (4.81)$$

Considerando então um processo de rotação no qual a magnetização permanece ortogonal à vorticidade do fluxo e com intensidade constante, seguem as condições:

$$\begin{aligned} \dot{m}_i m_i = 0, \quad \omega_i m_i = 0 \quad \ddot{m}_i = \epsilon_{ijk} \dot{S}_j m_k - S_k S_k m_i, \\ \dot{m}_i = \epsilon_{ijk} \left(S_j - \frac{\omega_j}{2} \right) m_k, \quad D_{ij} = 0, \end{aligned} \quad (4.82)$$

onde $\omega_i = \epsilon_{ijk} \partial v_k / \partial x_j$ denota a vorticidade e $S_i = m^{-2} \epsilon_{ijk} m_j \dot{m}_k$ a velocidade angular da magnetização.

Realizando o produto vetorial de (4.81) por $\varrho\mu_0 m_i$, obtemos como consequência de (4.82) a equação:

$$\varrho \frac{\mu_0^2}{q^2} m^2 \dot{S}_i = \varrho^2 \mu_0 \tau_R m^2 \left(\frac{\omega_i}{2} - S_i \right) + \varrho \mu_0 \epsilon_{ijk} m_j H_k \quad (4.83)$$

onde $\tau_R = 2\beta_4/\varrho$ denota o tempo de relaxação rotacional [81].

Em adição, tendo em vista as considerações acima e a representação (4.75), segue que a parte anti-simétrica do tensor tensão para este processo é dada simplesmente por:

$$\epsilon_{ijk} t_{jk} = \varrho^2 \mu_0 \tau_R \epsilon_{ijk} m_j \hat{m}_k = \varrho^2 \mu_0 \tau_R m^2 \left(S_i - \frac{\omega_i}{2} \right), \quad (4.84)$$

de tal forma que, combinando (4.83) e (4.84), obtemos uma equação semelhante à existente para os fluidos polares:

$$\varrho \mathcal{R}^2 \dot{S}_i + \epsilon_{ijk} t_{jk} = \varrho C_i \quad (4.85)$$

onde $C_i = \mu_0 \epsilon_{ijk} m_j H_k$ é um torque externo de origem eletromagnética e $\varrho \mathcal{R}^2 = \varrho (\mu_0 m/q)^2$ denota a densidade do momento de inércia efetivo associado à magnetização. Portanto, o raio de giração efetivo \mathcal{R} de um ferrofluido não é uma constante material, sendo diretamente proporcional à magnetização específica, de tal maneira que a constante de proporcionalidade entre estas duas quantidades é dada justamente pela razão μ_0/q .

A partir destes resultados e das considerações apresentadas na seção 4.2, é fácil perceber que, para o processo mencionado, a inércia rotacional da suspensão atinge seu valor máximo quando o material está magneticamente saturado. Nesta situação, temos que todas as partículas passam a girar com a mesma velocidade angular da magnetização, de modo que o momento de inércia efetivo $\varrho \mathcal{R}^2$ passa a ser idêntico ao momento de inércia da microestrutura ϱR^2 . Sendo assim obtemos:

$$q^2 = \left(\frac{\mu_0 m}{\mathcal{R}} \right)^2 = \left(\frac{\mu_0 m^s}{R} \right)^2 \quad (4.86)$$

onde R é o raio de giração das nanopartículas.

Além disso, comparando os resultados da seção 3.8 com a equação (4.85), podemos concluir que o tempo de relaxação rotacional τ_R pode ser associado ao tempo de relaxação da microestrutura τ_P , definido em (3.58), através da relação:

$$\tau_R = \frac{\mathcal{R}^2}{\rho\mu_0 m^2 \tau_P} = \frac{R^2}{\rho\mu_0 (m^s)^2 \tau_P} \quad (4.87)$$

onde utilizamos (4.86). Logo, concluímos que τ_R deve ser inversamente proporcional ao quadrado da magnetização de saturação, como observado por Bogardus *et al.* (citado por Maugin & Eringen [81]).

- **O tempo de relaxação browniano:**

Em muitas situações, a experiência tem indicado que o momento de inércia da microestrutura dos ferrofluidos é uma quantidade bastante pequena, no sentido que o primeiro termo no lado esquerdo de (4.81) tem pouca influência sobre os processos de relaxação da magnetização. Dessa forma, restringindo nossa atenção a um ferrofluido em repouso cujos efeitos inerciais de rotação das partículas são desprezíveis, obtemos de (4.81) a equação de relaxação proposta por Maugin [62], [96], Eringen & Maugin [81] e Maugin & Druot [90]:

$$\rho\tau_R \dot{m}_i + \rho \left(\frac{\tau_B - \tau_R}{m^2} \right) m_k \dot{m}_k m_i = H_i - \frac{1}{\mu_0} \frac{\partial \psi}{\partial m_i} \quad (4.88)$$

onde $\tau_B = (2\beta_4 + \beta_2 m^2)/\rho$ denota o tempo de relaxação browniano, associado ao movimento de rotação browniano das partículas em suspensão promovido pela agitação térmica.

Com a finalidade de distinguir com mais clareza os efeitos rotacionais da microestrutura (relacionados com a orientação da magnetização) dos provocados pelo movimento browniano de rotação das nanopartículas (associado com a intensidade da magnetização) podemos ainda propor as definições:

$$H_{\parallel} = \frac{H_i m_i}{m}, \quad H_{i\perp} = H_i - H_{\parallel} \frac{m_i}{m} \quad \text{e} \quad \dot{m}_i = \frac{\dot{m}}{m} m_i + \epsilon_{ijk} S_j m_k \quad (4.89)$$

de modo a decompor (4.88) nas expressões:

$$\begin{cases} \rho\tau_B \dot{m} &= H_{\parallel} - 2m\mu_0^{-1}(\partial\psi/\partial m^2) \\ \rho\tau_R \epsilon_{ijk} S_j m_k &= H_{i\perp}. \end{cases} \quad (4.90)$$

4.8 Resultados finais da teoria constitutiva

Considerando enfim todas as restrições obtidas neste capítulo, obtemos as seguintes relações constitutivas para os ferrofluidos:

$$Q_{ij} = 0, \quad \varepsilon = \varepsilon|_E, \quad \eta = \eta|_E, \quad \psi = \varepsilon - T\eta = \psi|_E, \quad (4.91)$$

$$d\eta = \frac{1}{T} \left(d\varepsilon + \frac{t_{kk}|_E}{3\rho^2} d\rho + \mu_0 b_i|_E dm_i \right), \quad \eta = - \left(\frac{\partial \psi}{\partial T} \right)_{\rho, m}, \quad (4.92)$$

$$q^2 = \left(\frac{\mu_0 m^s}{R} \right)^2, \quad \psi'(\rho, TH^2) = \psi(\rho, Tm^2) - \mu_0 m_i H_i, \quad (4.93)$$

$$\mu_0 m_i = - \left(\frac{\partial \psi'}{\partial H_i} \right)_{\rho, T}, \quad \chi_{ij} = \rho \left(\frac{\partial m_i}{\partial H_j} \right)_{\rho, T} = - \frac{\rho}{\mu_0} \left(\frac{\partial^2 \psi'}{\partial H_i \partial H_j} \right)_{\rho, T}, \quad (4.94)$$

$$q_i = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x_i} - \kappa_1 m_i \frac{\partial T}{\partial x_j} m_j - \kappa_2 \epsilon_{ijk} m_j \frac{\partial T}{\partial x_k}, \quad \phi_i = \frac{q_i}{T}, \quad (4.95)$$

$$b_i = -\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial \psi}{\partial m_i} - \rho \tau_R \hat{m}_i - \rho \left(\frac{\tau_B - \tau_R}{m^2} \right) m_k \hat{m}_k m_i - \rho \tau_1 D_{kk} m_i - \rho \tau_2 D_{ij} m_j - \rho \left(\frac{\tau_3 - \tau_2}{m^2} \right) m_k D_{kl} m_l m_i, \quad (4.96)$$

$$t_{ij} = -\rho^2 \frac{\partial \psi}{\partial \rho} \delta_{ij} + \nu D_{kk} \delta_{ij} + 2\mu D_{ij} + \rho^2 \mu_0 \tau_R m_{[i} \hat{m}_{j]} + \gamma_1 m_k \hat{m}_k \delta_{ij} + \gamma_2 m_k \hat{m}_k m_i m_j + \gamma_3 m_{(i} \hat{m}_{j)} + \rho^2 \mu_0 \tau_2 m_{[i} D_{j]k} m_k + \gamma_4 m_{(i} D_{j)k} m_k + \gamma_5 m_k D_{kl} m_l \delta_{ij} + \gamma_6 D_{kk} m_i m_j + \gamma_7 m_k D_{kl} m_l m_i m_j + \gamma_8 \epsilon_{kl(i} D_{j)k} m_l + \gamma_9 m_{(i} \epsilon_{j)lm} m_l \hat{m}_m + \gamma_{10} m_{(i} \epsilon_{j)lm} m_l D_{mk} m_k, \quad (4.97)$$

onde foram utilizadas, por questão de simplicidade, as definições:

$$\tau_1 \equiv \frac{\beta_1}{\rho}, \quad \tau_2 \equiv \frac{2\alpha_{10}}{\rho^2 \mu_0}, \quad \tau_3 \equiv \frac{2\alpha_{10}}{\rho^2 \mu_0} + \frac{\beta_3 m^2}{\rho}, \quad \gamma_1 \equiv \alpha_1, \\ \gamma_2 \equiv \alpha_5, \quad \gamma_3 \equiv 2\alpha_7, \quad \gamma_4 \equiv 2\alpha_9, \quad \gamma_5 \equiv \alpha_2, \quad \gamma_6 \equiv \alpha_4,$$

$$\gamma_7 \equiv \alpha_6, \quad \gamma_8 \equiv 2\alpha_{16}, \quad \gamma_9 \equiv \alpha_{19} \quad \text{e} \quad \gamma_{10} \equiv \alpha_{18}.$$

Cabe também salientar de (4.71) as relações:

$$\kappa \geq 0, \quad \kappa + k_1 m^2 \geq 0, \quad \tau_B \geq 0, \quad \tau_R \geq 0, \quad \mu \geq 0, \quad \left(\nu + \frac{2}{3}\mu \right) \geq 0.$$

Para finalizar, existem ainda algumas particularizações desta teoria constitutiva que podem ser muito úteis em diversas situações:

1. Microestrutura com momento de inércia desprezível:

Como já foi comentado anteriormente, a experiência mostra que a influência do momento de inércia da microestrutura dos ferrofluidos sobre os processos de relaxação da magnetização é muitas vezes desprezível, haja visto que a razão entre comprimentos (3.63) assume tipicamente valores da ordem de 10^6 . Nestes casos, observando que os ferrofluidos apresentam em geral altos valores para a magnetização de saturação, segue de (4.86) que:

$$\frac{R^2}{\mu_0(m^s)^2} \rightarrow 0. \quad (4.98)$$

2. Exclusão das interações magnéticas microscópicas:

Quando os momentos magnéticos das nanopartículas de um ferrofluido são de pequena intensidade, é possível desprezar não apenas a interação magnética entre pontos adjacentes do fluido, mas também todo e qualquer vestígio da interação dos momentos magnéticos microscópicos. Nestes termos, levando em conta a simetria esférica da microestrutura, temos que o único efeito orientacional remanescente sobre o comportamento termomecânico do material é o produzido pelos vínculos ao movimento de rotação das partículas, promovidos pela orientação de seus respectivos momentos magnéticos com o campo aplicado. Além disso, qualquer variação da magnetização específica deve ser promovida pela ação de torques sobre as partículas, de tal forma que um fluxo irrotacional não deve, por si só, provocar quaisquer mudanças na magnetização específica do meio, haja visto que tal fluxo não produz torques sobre a microestrutura [117].

Desse modo, concluímos primeiramente que o comportamento termomecânico do material é, neste caso, invariante com relação a inversões da magnetização:

$$q_i(\varrho, T, m_i; T_{,i}, D_{ij}, \hat{m}_i) = q_i(\varrho, T, -m_i; T_{,i}, D_{ij}, -\hat{m}_i), \quad (4.99)$$

$$t_{ij}(\varrho, T, m_i; T_{,i}, D_{ij}, \hat{m}_i) = t_{ij}(\varrho, T, -m_i; T_{,i}, D_{ij}, -\hat{m}_i). \quad (4.100)$$

Estas restrições são semelhantes às assumidas para certos fluidos anisotrópicos, como por exemplo cristais líquidos [2], [4]. Em adição, excluindo os demais efeitos associados à interação dos momentos magnéticos microscópicos, obtemos as seguintes expressões para o fluxo de calor, o campo induzido e o tensor tensão do ferrofluido:

$$q_i = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x_i} - \kappa_1 m_i \frac{\partial T}{\partial x_j} m_j, \quad (4.101)$$

$$b_i = -\frac{1}{\mu_0} \frac{\partial \psi}{\partial m_i} - \varrho \tau_R \hat{m}_i - \varrho \left(\frac{\tau_B - \tau_R}{m^2} \right) m_k \hat{m}_k m_i, \quad (4.102)$$

$$\begin{aligned} t_{ij} = & -\varrho^2 \frac{\partial \psi}{\partial \varrho} \delta_{ij} + \nu D_{kk} \delta_{ij} + 2\mu D_{ij} + \varrho^2 \mu_0 \tau_R m_{[i} \hat{m}_{j]} + \\ & + \gamma_1 m_k \hat{m}_k \delta_{ij} + \gamma_2 m_k \hat{m}_k m_i m_j, \end{aligned} \quad (4.103)$$

sendo que as demais relações (4.91)-(4.94) permanecem inalteradas.

Deve ser observado neste caso que a permanência dos termos associados com os coeficientes κ_1 , γ_1 e γ_2 , bem como a dependência dos coeficientes de transporte termomecânicos com a intensidade da magnetização, são conseqüências do movimento browniano de rotação das nanopartículas [118], enquanto que o termo anti-simétrico do tensor tensão (2) está na verdade relacionado com os torques atuantes sobre a microestrutura do fluido.

Os efeitos orientacionais para o fluxo de calor (4.101) provenientes dos vínculos aos graus de liberdade rotacionais das partículas foram sugeridos anteriormente por Kashevsky [92] e Berkovsky *et al.* [94], a partir da consideração dos chamados *fluxos de calor microconvectivos*. Por outro lado, considerando também a restrição 1, podemos obter de (4.16), (4.91a) e (4.102) a equação de relaxação

proposta por Maugin [62], [96], Eringen & Maugin [81] e Maugin & Druot [90], que é idêntica a (4.88).

3. Independência termomecânica do movimento browniano:

Se, além das restrições 1 e 2, pudermos desprezar também os efeitos promovidos pelo movimento browniano de rotação das partículas sobre a resposta termomecânica do material, obtemos então a descrição dos ferrofluidos proposta por Eringen & Maugin [81]:

$$q_i = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x_i}, \quad (4.104)$$

$$t_{ij} = -\varrho^2 \frac{\partial \psi}{\partial \varrho} \delta_{ij} + \nu D_{kk} \delta_{ij} + 2\mu D_{ij} + \varrho^2 \mu_0 \tau_R m_{[i} \hat{m}_{j]}, \quad (4.105)$$

onde a condutividade térmica κ e as viscosidades ν e μ são funções apenas de ϱ e T , sendo que as demais relações (4.91)-(4.94) e (4.102) permanecem inalteradas.

Por fim, impondo a condição adicional de incompressibilidade do ferrofluido, supondo que a condutividade térmica κ e a viscosidade μ são independentes da temperatura e desprezando os efeitos de relaxação da magnetização (através da restrição $\tau_B = \tau_R = 0$), é possível então obter a teoria ferrohodinâmica de Neuringer & Rosenweig [86], através do procedimento apresentado por Eringen & Maugin [81].

4.9 A viscosidade efetiva dos ferrofluidos

A natureza peculiar dos ferrofluidos é responsável por um comportamento bastante interessante: a partir da aplicação de campos magnéticos apropriados, é possível obter um considerável controle sobre a viscosidade efetiva do material. Embora muitos desses fenômenos viscosos sejam relativamente complexos, como por exemplo o efeito da “viscosidade negativa” [102], existem alguns processos simples como os que veremos a seguir que ilustram muito bem algumas importantes propriedades destes materiais.

Com efeito, consideremos um ferrofluido descrito pela condição 2 em um *fluxo de Couette plano*, no qual o material está entre duas placas paralelas de área infinita e separadas por uma distância d , com a placa superior movendo-se em seu próprio

plano (x_2, x_3) a uma velocidade constante V_0 no sentido de x_1 (figura 4.2). Em adição,

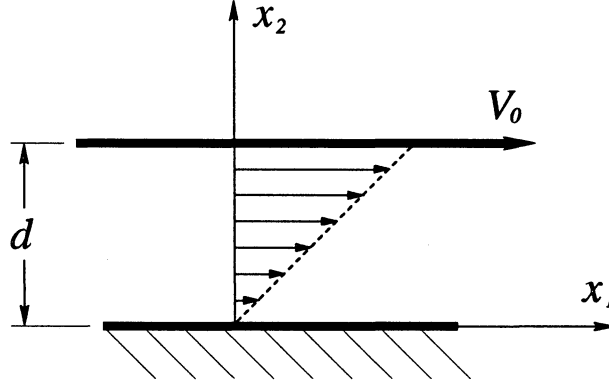


Figura 4.2: Fluxo de Couette plano.

seja suposto também a presença de um campo magnético constante e uniforme que atua sobre o fluido. Nesta situação, temos que o campo de magnetização também é constante e uniforme, e a velocidade do fluido é dada por $v_i = v_1(x_2)$.

Definindo então a *viscosidade efetiva* por:

$$\mu^{eff} \equiv \frac{t_{12}}{2D_{12}} \quad (4.106)$$

podemos identificar duas situações distintas:

1. A magnetização está no plano paralelo ao fluxo (x_1, x_2) :

$$m_i = m_1\delta_{i1} + m_2\delta_{i2}. \quad (4.107)$$

Neste caso, segue de (2) que:

$$\mu_{\parallel}^{eff} = \mu + \varrho^2 \mu_0 \tau_R \frac{m^2}{4}. \quad (4.108)$$

2. A magnetização está no plano transversal (x_2, x_3) :

$$m_i = m_2\delta_{i2} + m_3\delta_{i3} \quad (4.109)$$

com $m_2 = m \sin \theta$ e $m_3 = -m \cos \theta$, onde θ descreve o ângulo entre a magnetização específica e a vorticidade do fluido. Logo, de (2) temos:

$$\mu_{\perp}^{eff} = \mu + \varrho^2 \mu_0 \tau_R \frac{m^2}{4} \sin^2 \theta. \quad (4.110)$$

De (4.108) e (4.110) seguem alguns resultados bastante interessantes. O primeiro deles é que quando a magnetização específica é paralela à vorticidade ($\theta = 0$) temos que $\mu^{eff} = \mu_{\perp}^{eff} = \mu$, uma vez que neste caso o campo magnético não provoca nenhuma rotação relativa da microestrutura, ou seja, $\hat{m}_i = 0$.

Além disso, de acordo com os argumentos de McTague [75], podemos obter de (4.108) e (4.110) as expressões para a viscosidade efetiva de outros tipos de fluxos estacionários, como por exemplo o *fluxo de Hagen-Poiseuille* (no qual o fluido escoar no interior de um cilindro circular, como está descrito na figura 4.3) considerado expe-

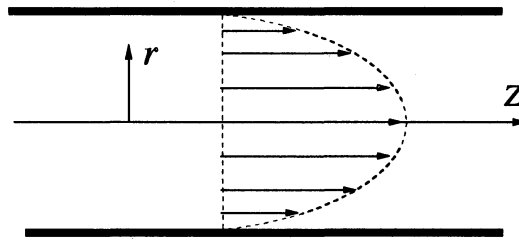


Figura 4.3: Fluxo de Hagen-Poiseuille.

rimentalmente pelo autor já citado. Para este caso em particular, obviamente temos que a expressão para a viscosidade efetiva de um fluido sujeito a um campo magnético axial (ou seja, paralelo ao eixo do cilindro) deve ser idêntica à descrita por (4.108). Por outro lado, quando o campo magnético é transversal ao fluxo, devem ser consideradas algumas particularidades adicionais relacionadas com a velocidade do fluido. Mais precisamente, devemos observar que o campo de velocidade em um fluxo de Hagen-Poiseuille é uma função radial axialmente simétrica, de tal forma que os pontos do material que apresentam uma mesma vorticidade definem superfícies cilíndricas concêntricas, e não planos paralelos como no fluxo de Couette considerado anteriormente. Dessa forma, concluímos que no caso em que o campo magnético é ortogonal ao fluxo, deve haver uma distribuição homogênea de ângulos θ em cada seção transversal (figura 4.4) de modo que devemos tomar a média sobre todas as possíveis orientações relativas entre m_i e ω_i .

Assim, segue que a viscosidade efetiva do ferrofluido em um fluxo de Hagen-

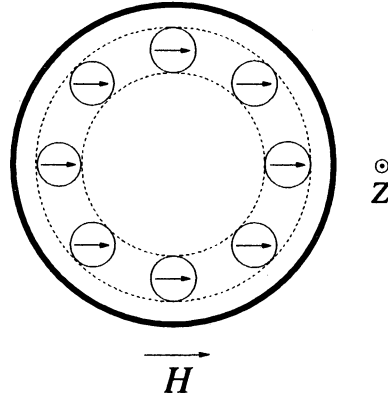


Figura 4.4: Diagrama esquemático da seção transversal de um fluxo de Hagen-Poiseuille, quando o campo magnético é ortogonal ao fluxo. Os dois círculos tracejados correspondem às seções transversais de duas superfícies cilíndricas (imaginárias) concêntricas, que se movem com velocidades distintas. Desse modo, a vorticidade de cada ponto do fluido deve ser tangencial a esses círculos.

Poiseuille sob a ação de um campo magnético transversal é:

$$\mu_{\perp}^{eff} = \mu + \varrho^2 \mu_0 \tau_R \frac{m^2}{4} \sin^2 \theta = \mu + \varrho^2 \mu_0 \tau_R \frac{m^2}{8} \quad (4.111)$$

e portanto, definindo o incremento na viscosidade efetiva por $\Delta\mu^{eff} = \mu^{eff} - \mu$, temos que $\Delta\mu_{\parallel}^{eff} = 2\Delta\mu_{\perp}^{eff}$, o que concorda com os resultados experimentais obtidos pelo autor já mencionado [75].

Capítulo 5

CONCLUSÃO

(The) conviction that every mathematical problem can be solved is a powerful incentive to us as we work. We hear within us the perpetual call: “ There is the problem. Seek its solution. You can find it by pure thinking, for in mathematics there is no ignorabimus!”

D. Hilbert, citado em [12].

5.1 Sobre a versatilidade do campo diretor

É muito interessante observar como teorias a princípio tão distintas como as dos fluidos anisotrópicos, fluidos polares e ferrofluidos podem ter uma origem comum. Apesar das semelhanças no comportamento de fluidos anisotrópicos e ferrofluidos já terem sido sugeridas há muito tempo [75], [87], [119], a relação entre as teorias dos fluidos polares e fluidos anisotrópicos foi precipitadamente evitada por muitos autores (veja por exemplo os comentários de Cowin [23]). Felizmente esta postura nunca foi seguida irrestritamente, sendo que muitas das idéias de Grad [47], Allen & DeSilva [20] e Leslie [54]-[56] serviram de fundamento para a construção da teoria de fluidos polares descrita no terceiro capítulo. Já no caso dos ferrofluidos, a motivação básica foi proporcionada pelos resultados de Green, Naghdi & Rivlin [1], Pao & Hutter [106] e McTague [75].

É importante enfatizar a versatilidade promovida ao vetor diretor no decorrer deste trabalho. Enquanto que na teoria usual dos fluidos anisotrópicos o diretor é utilizado para caracterizar a orientação das partículas axisimétricas que constituem a microestrutura de cristais líquidos e certos tipos de suspensões, no caso dos ferrofluidos ele está relacionado (através de (4.10)) com um vetor axial de natureza eletromagnética, que descreve a magnetização específica do material. Já nos fluidos polares, o diretor sequer aparece explicitamente nas equações constitutivas, sendo associado com o momento de inércia das partículas de geometria arbitrária que constituem a microestrutura destes materiais.

Dessa forma, concluímos que a teoria dos fluidos anisotrópicos pode ser utilizada, através de relações adequadas, na descrição de diferentes fluidos polarizáveis, independentemente da origem de suas polarizações.

5.2 Particularidades das equações constitutivas para fluidos polares

Primeiramente, temos que o fluxo de entropia em um fluido polar não é necessariamente igual à razão entre o fluxo de calor e a temperatura, sendo esta diferença em geral promovida pela componente solenoidal do campo de velocidade angular intrínseca. Apesar disso, o desvio já mencionado é usualmente de menor importância para a termodinâmica destes materiais, uma vez que não imprime nenhuma modificação nas equações de campo do fluido.

Do ponto de vista mecânico, a ocorrência de uma rotação relativa (K_i) das partículas de um fluido polar tende a provocar assimetrias em seu tensor tensão, enquanto que a não-homogeneidade do campo de rotação intrínseca (S_i) é, em geral, responsável pelo surgimento de fluxos de momento angular (isto é, tensões de torque) no interior do material. É esperado que estes dois efeitos sejam pronunciadamente dependentes da inércia rotacional da microestrutura, haja visto que, no limite $R \rightarrow 0$, devemos resgatar as características essenciais de um fluido newtoniano. Esta constatação é reforçada pelas relações (3.59), (3.62) e (3.63), que devem ser válidas para um fluido polar arbitrário.

De modo geral, a dependência constitutiva sobre o gradiente de densidade é pouco pronunciada, produzindo apenas uma contribuição para as tensões de torque que não causa nenhuma alteração nas equações de movimento do material. Este resultado constitui a generalização, para fluidos polares, das conclusões obtidas anteriormente por Liu [120] para fluidos newtonianos.

Por outro lado, em certos casos especiais, quando a simetria material é hemitrópica, podem surgir alguns efeitos interessantes. A causa básica disto reside no fato dos fluxos de calor e de entropia poderem ser também funções da velocidade angular relativa, e de tal maneira que a razão entre os coeficientes destes dois termos adicionais não é, em geral, idêntica à temperatura. Entre outras conseqüências, segue a possibilidade de ocorrerem tensões de torque que persistem no estado de equilíbrio e afetam as equações de campo do fluido, produzindo alguns fenômenos inusitados como os apresentados por Leslie [54]-[56].

5.3 Peculiaridades da teoria constitutiva para ferrofluidos

Uma vez que a magnetização dos ferrofluidos não tem origem no movimento de cargas elétricas no interior do material, é possível utilizar uma descrição dipolar como a apresentada no capítulo 4. Neste sentido, o fato da equação de balanço obtida para a magnetização (4.12) ser similar à postulada anteriormente por Jenkins [87], [88] foi, em princípio, essencialmente casual.

Como resultados fundamentais da teoria constitutiva para ferrofluidos, temos a existência de uma anisotropia induzida pelo campo magnético, que se manifesta tanto nos fenômenos térmicos quanto mecânicos. A interação entre a magnetização de pontos adjacentes do fluido é em geral muito fraca, de modo que o tensor magnético é identicamente nulo.

Embora o mecanismo de relaxação de Néel seja excluído a partir da consideração de que os momentos magnéticos microscópicos permanecem fixados a seus respectivos grãos, ainda assim diferentes processos de relaxação podem ser cogitados na equação para a magnetização. Os dois principais são produzidos pelo movimento browniano

das nanopartículas e por efeitos viscosos de rotação.

É importante compreender que a magnetização de um dado ponto do ferrofluido pode mudar sua orientação através de dois processos distintos. Um deles é a rotação rígida da microestrutura, no qual todas as partículas realizam um mesmo deslocamento angular. O outro ocorre através da rotação efetiva da magnetização, no qual há uma reconfiguração de apenas alguns momentos magnéticos microscópicos, mas que é suficiente para promover a reorientação da magnetização. Este último processo tem associado a si uma densidade de momento de inércia $\rho\mathcal{R}^2$ e um tempo de relaxação τ_R , sendo o mais freqüente nos ferrofluidos. Entretanto, a rotação rígida da microestrutura, caracterizada por uma densidade de momento de inércia ρR^2 e um tempo de relaxação τ_P , pode tornar-se importante em determinados processos, especialmente na medida em que a magnetização da suspensão aproxima-se de seu valor de saturação ($m \rightarrow m^s$).

5.4 Possíveis assuntos para futura investigação

- **Adição de campos diretores**

A teoria de 8 campos escalares apresentada no primeiro capítulo pode ser, em princípio, generalizada para uma descrição com mais diretores (tantos quanto forem necessários para a caracterização do estado termodinâmico do material), desde que a interação entre cada um desses campos seja relativamente simples. Tal descrição pode ser particularmente útil na formulação de teorias constitutivas para cristais líquidos e suspensões de partículas axiformes, onde o grau de alinhamento da microestrutura é variável [6], [121]-[122]. Outras possíveis aplicações incluem teorias constitutivas para suspensões de polieletrólitos e demais microestruturas longas (partículas ou agregados) com propriedades eletromagnéticas [89], [91], [96], [123]-[130].

- **Misturas de fluidos imiscíveis**

Uma generalização particularmente interessante da teoria de fluidos polares pode surgir através da consideração da extensibilidade do vetor raio de giracão R_i . Tal

descrição, embora exija muitas vezes certas considerações físicas adicionais (associadas por exemplo à concentração da mistura ou às propriedades particulares de cada constituinte), é potencialmente apropriada para a descrição de certas misturas de fluidos imiscíveis (no sentido de Drumheller & Bedford [131]) como por exemplo líquidos gaseificados e aerosols [132], [133].

- **Fluidos ferromagnéticos e eletricamente polarizáveis**

Estender o domínio da teoria de ferrofluidos às baixas temperaturas ($T < T_c$), onde surgem os efeitos ferromagnéticos e o mecanismo de relaxação de Néel predomina [87], [88], [94], é obviamente um objetivo bastante natural. Por outro lado, a adoção de um procedimento similar ao apresentado no capítulo 4 pode ser bastante eficaz no desenvolvimento de uma teoria constitutiva para fluidos eletricamente polarizáveis [134]-[136].

- **A “viscosidade negativa” dos ferrofluidos**

O interesse tecnológico no domínio da viscosidade efetiva dos ferrofluidos é obviamente imenso. Uma descrição teórica dos principais efeitos viscosos manifestados por estes materiais é entretanto um trabalho árduo, devido à complexidade do meio. Uma análise detalhada do efeito da “viscosidade negativa” [102] (no qual ocorre uma drástica redução no valor da viscosidade efetiva do material) pode ser um importante passo no controle da viscosidade dos ferrofluidos, além de proporcionar a descrição de um belo fenômeno.

Bibliografia

- [1] Green, A.E.; Naghdi, P.M.; Rivlin, R.S.: Directors and multipolar displacements in continuum mechanics. *Int. J. Engng. Sci.* **2**, 611 - 620 (1965).
- [2] Ericksen, J.L.: Anisotropic fluids. *Arch. Rational Mech. Anal.* **4**, 231 - 237 (1960).
- [3] Ericksen, J.L.: Conservation laws for liquid crystals. *Trans. Soc. Rheol.* **5**, 23 - 34 (1961).
- [4] Leslie, F.M.: Some constitutive equations for liquid crystals. *Arch. Rational Mec. Anal.* **28**, 265 - 283 (1968).
- [5] Leslie, F.M.: Some thermal effects in cholesteric liquid crystals. *Proc. Roy. Soc. A* **307**, 359 - 372 (1968).
- [6] de Gennes, P.G.; Prost, J.: *The Physics of Liquid Crystals*. 2. ed. Clarendon Press, Oxford (1993).
- [7] McConnell, A.J.: *Applications of tensor analysis*. Dover, New York (1957).
- [8] Spencer, A.J.M.: *Continuum mechanics*. Longman, New York (1980).
- [9] Liu, I-S.: *Mechanics of continuous media*. Rio de Janeiro (1995). Notas de aula - Instituto de Matemática, UFRJ.
- [10] Gurtin, M.E.: *An introduction to continuum mechanics*. Academic Press, New York (1981).

- [11] Eringen, A.C.: Continuum mechanics of single-substance bodies: basic principles. In: Eringen, A.C. (Ed.) *Continuum physics*. v. 2. Academic Press, New York (1976).
- [12] Truesdell, C.: *A first course in rational mechanics*. v. 1. Academic Press, New York (1977).
- [13] Truesdell, C.: *The elements of continuum mechanics*. Springer-Verlag, New York (1966).
- [14] Green, A.E.; Zerna, W.: *Theoretical elasticity*. 2. ed. Oxford University Press, London (1975).
- [15] Wang, C.-C.; Truesdell, C.: *Introduction to rational elasticity*. Noordhoff, Leyden (1973).
- [16] Müller, I.: *Thermodynamics*. Pitman, London (1985).
- [17] Leigh, D.C.: *Nonlinear continuum mechanics*. McGraw-Hill, New York (1968).
- [18] Truesdell, C.; Noll, W.: The nonlinear field theories of mechanics. In: Flugge, S. (Ed.) *Handbuch der Physik*. v. III/3. Springer-Verlag, Berlin (1965).
- [19] Ericksen, J.L.; Truesdell, C.: Exact theory of stress and strain in rods and shells. *Arch. Rational Mec. Anal.* **1**, 295 - 323 (1958).
- [20] Allen, S.J.; DeSilva, C.N.: A theory of transversely isotropic fluids. *J. Fluid Mech.* **24**, 801 - 821 (1966).
- [21] Allen, S.J.; DeSilva, C.N.; Klein, K.A.: Theory of simple deformable directed fluids. *Phys. Fluids* **10**, 2551 - 2555 (1967).
- [22] Kaloni, P.N.; DeSilva, C.N.: A theory of oriented fluids. *Phys. Fluids* **13**, 1708 - 1716 (1970).
- [23] Cowin, S.C.: The theory of polar fluids. *Adv. Appl. Mech.* **14**, 279 - 347 (1974).

- [24] Eringen, A.C., Kafadar, C.B.: Polar field theories. In: Eringen, A.C. (Ed.) *Continuum physics*. v. 4. Academic Press, New York (1976).
- [25] Truesdell, C.; Toupin, R.: The classical field theories. In: Flugge, S. (Ed.) *Handbuch der Physik*. v. III/1. Springer-Verlag, Berlin (1960).
- [26] Truesdell, C.: *Rational thermodynamics*. 2. ed. Springer-Verlag, New York (1984).
- [27] Kremer, G.M.: *Mecânica estatística de processos irreversíveis*. Curitiba (1998).
Notas de aula - Departamento de Física, UFPR.
- [28] La Penha, G. M. de: *Do dilúvio ao caos: a obsessão por vórtices*. Vitória (1994).
Palestra proferida no XVII Congresso Nacional de Matemática Aplicada e Computacional - CNMAC.
- [29] Kremer, G.M.: *A equação de Boltzmann e os processos de transporte em gases*. Curitiba (1995). Notas de aula - Departamento de Física, UFPR.
- [30] Müller, I.: On the frame-dependence of stress and heat flux. *Arch. Rational Mech. Anal.* **45**, 241 - 250 (1972).
- [31] Edelen, D.G.B.; McLennan, J.A.: Material indifference: a principle or a convenience. *Int. J. Engng. Sci.* **11**, 813 - 817 (1973).
- [32] Truesdell, C.: Correction of two errors in the kinetic theory of gases which have been used to cast unfounded doubt upon the principle of material frame-indifference. *Meccanica* **11**, 196 - 199 (1976).
- [33] Sharipov, F.; Kremer, G.M.: Heat conduction through a rarefied gas between two rotating cylinders at small temperature difference. *J. Appl. Math. Phys. (ZAMP)* **46**, 680 - 692 (1996).
- [34] Sharipov, F.; Kremer, G.M.: Nonlinear Couette flow between two rotating cylinders. *Trans. Theory Stat. Phys.* **25**, 217 - 229 (1996).
- [35] Wang, C.-C.; Liu, I.-S.: A note on material symmetry. *Arch. Rational Mech. Anal.* **74**, 277 - 296 (1980).

- [36] Liu, I-S.: On the requirement that material symmetries shall preserve density. *Arc. Rational Mech. Anal.* **68**, 19 - 26 (1978).
- [37] Liu, I-S.: On representations of anisotropic invariants. *Int. J. Engng. Sci.* **20**, 1099 - 1109 (1982).
- [38] Müller, I.: On the entropy inequality. *Arch. Rational Mech. Anal.* **26**, 118 - 141 (1967).
- [39] Liu, I-S.: Method of Lagrange multipliers for exploitation of the entropy principle. *Arch. Rational Mech. Anal.* **46**, 131 - 148 (1972).
- [40] Ericksen, J.L.: *Introduction to the thermodynamics of solids*. Chapman & Hall, London (1991).
- [41] Truesdell, C.: *The kinematics of vorticity*. Indiana University Press, Bloomington (1954).
- [42] Macaulay, J.M.: Range of action of surface forces. *Nature* **138**, 587 (1936).
- [43] Henniker, J.C.: The depth of the surface zone of a liquid. *Rev. Mod. Phys.* **21**, 322 - 341 (1949).
- [44] Stegeman, G.I.A.; Stoicheff, B.P.: Spectrum of light scattering from thermal shear waves in liquids. *Phys. Rev. Letters* **21**, 202 - 206 (1968).
- [45] Ailawadi, N.K.; Berne, B.J.; Forster, D.: Light scattering from shear waves: the role of angular momentum fluctuations in light scattering. *Phys. Rev.* **3**, 1472 - 1483 (1971).
- [46] Kaloni, P.N.; Kamel, M.T.: A note on the Hamel flow of cosserat fluids. *J. Appl. Phys. (ZAMP)* **31**, 293 - 296 (1980).
- [47] Grad, H.: Statistical mechanics, thermodynamics and fluid dynamics of systems. *Commun. Pure Appl. Math.* **5**, 455 - 494 (1952).

- [48] McCoy, B.J.; Sandler, S.I.; Dahler, J.S.: Transport properties of polyatomic fluids. IV. The kinetic theory of a dense gas of perfectly rough spheres. *J. Chem. Phys.* **45**, 3485 - 3512 (1966).
- [49] Cowin, S.C.: Polar fluids. *Phys. Fluids* **11**, 1919 - 1927 (1968).
- [50] Cowin, S.C.: The characteristic length of a polar fluid. In: Kroner, E. (Ed.) *Mechanics of generalized continua*. Springer-Verlag, Berlin (1968).
- [51] Atkin, R.J.; Fox, N.: On the frame-dependence of stress and heat flux in polar fluids. *J. Appl. Math. Phys. (ZAMP)* **24**, 853 - 860 (1973).
- [52] Gaio, D.C.; Kremer, G.M.: Kinetic theory for polyatomic dense gases of rough spherical molecules. *J. Non-Eq. Thermodyn.* **16**, 357 - 379 (1991).
- [53] Faria, S.H.; Kremer, G.M.: Some aspects in the thermodynamic theory of polar fluids. *ARI* **50**, 105 - 109 (1997).
- [54] Leslie, F.M.: On the thermodynamics of polar fluids. *Arch. Rational Mech. Anal.* **70**, 189 - 202 (1979).
- [55] Leslie, F.M.: Transverse effects in shear flow of certain isotropic liquids. *J. Non-Newton. Fluid Mech.* **14**, 161 - 172 (1984).
- [56] Leslie, F.M.: Thermo-mechanical effects in cholesteric liquid crystals. *J. Non-Eq. Thermodyn.* **11**, 23 - 34 (1985).
- [57] Ailawadi, N.K.; Berne, B.J.; Forster, D.: Hydrodynamics and collective angular-momentum fluctuations in molecular fluids. *Phys. Rev.* **3**, 1462 - 1472 (1971).
- [58] Ariman, T.: On the analysis of blood flow. *J. Biomechanics* **4**, 185 - 192 (1971).
- [59] Cowin, S.C.: On the polar fluid as a model for blood flow in tubes. *Biorheology* **9**, 23 - 25 (1972).
- [60] Truesdell, C.: *Six lectures on modern natural philosophy*. Springer-Verlag, Berlin (1966).

- [61] Allen, S.J.; Kline, K.A.: A theory of mixtures with microstructure. *J. Appl. Math. Phys. (ZAMP)* **20**, 145 - 155 (1969).
- [62] Maugin, G.A.: A phenomenological theory of ferroliquids. *Int. J. Engng. Sci.* **16**, 1029 - 1044 (1978).
- [63] Smith, G.F.: On isotropic functions of symmetric tensors, skew-symmetric tensors and vectors. *Int. J. Engng. Sci.* **9**, 899 - 916 (1971).
- [64] Wang, C.-C.: A new representation theorem for isotropic functions. Part I and II. *em Arch. Rational Mech. Anal.* **36**, 166 - 197, 198 - 223 (1970); *Corrigendum ibid.* **43**, 392 - 395 (1971).
- [65] Pennisi, S.; Trovato, M.: On the irreducibility of Professor G. F. Smith's representations for isotropic functions. *Int. J. Engng. Sci.* **25**, 1059 - 1065 (1987).
- [66] Hoffman, K.; Kunze, R.: *Linear algebra*. 2. ed. Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1971).
- [67] Courant, R.: *Differential and integral calculus*. Blackie & Son, Glasgow (1961).
- [68] Carathéodory, C.: Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik. *Math. Annalen* **67**, 355 - 386 (1909).
- [69] Müller, I.: Entropy in non-equilibrium: a challenge to mathematicians. In: Zorski, H. (Ed.) *Trends applications of pure mathematics to mechanics*. v. 2. Pitman, London (1979).
- [70] Hutter, K.: A thermodynamic theory of fluids and solids in electromagnetic fields. *Arch. Rat. Mech. Anal.* **64**, 269 - 298 (1977).
- [71] de Groot, S.R., Mazur, P.: *Non-equilibrium thermodynamics*. North-Holland, Amsterdam (1962).
- [72] Pennington, C.J.; Cowin S.C.: Couette flow of a polar fluid. *Trans. Soc. Rheol.* **13**, 387-403 (1969).

- [73] Pennington, C.J.; Cowin S.C.: The effective viscosity of polar fluids. *Trans. Soc. Rheol.* **14**, 219-238 (1970).
- [74] Brown Jr., W.F.: *Magnetoelastic interactions*. Springer-Verlag, Berlin (1966).
- [75] McTague, J.P.: Magnetoviscosity of magnetic colloids. *J. Chem. Phys.* **51**, 133 - 136 (1969).
- [76] Feltin, N.; Pileni, M.P.: New technique for synthesizing iron ferrite magnetic nanosized particles. *Langmuir* **13**, 3927 - 3933 (1997).
- [77] Berkowitz, A.E.; Lahut, J.A.; VanBuren, C.E.: Properties of magnetic fluid particles. *IEEE Trans. Magn.* **MAG-16**, 184 - 190 (1980).
- [78] O'Grady, K.; Chantrell, R.W.; Popplewell, J.; Charles, S.W.: Time dependent magnetization of a system of fine cobalt particles. *IEEE Trans. Magn.* **MAG-17**, 2943 - 2945 (1981).
- [79] Balcells, L.I.; Iglesias, O.; Labarta, A.: Normalization factors for magnetic relaxation of small-particle systems in a nonzero magnetic field. *Phys. Rev. B* **55**, 8940 - 8944 (1997).
- [80] Cayless, A.T.; Hoon, S.R.; Tanner, B.K.; Chantrell, R.W.; Kliner, M.: High sensitivity measurements of Néel relaxation in fine particle ferromagnetic systems. *J. Magn. Magn. Mater.* **30**, 303 - 311 (1983).
- [81] Eringen, A.C.; Maugin, G.A.: *Electrodynamics of continua*. v. 2. Springer-Verlag, New York (1990).
- [82] Moskowitz, R.: Ferrofluids: liquid magnetics. *IEEE Spectrum* **12**, 53 - 57 (1975).
- [83] Charles, S.W.; Rosensweig, R.E.: Introduction to the magnetic fluids bibliography. *J. Magn. Magn. Mater.* **39**, 190 - 220 (1983).
- [84] Dubbelday, P.S.; Ptak, M.S.: Characteristics of a hydro-acoustic ferrofluid projector. *J. Magn. Magn. Mater.* **39**, 159 - 161 (1983).

- [85] Bailey, R.L.: Lesser known applications of ferrofluids. *J. Magn. Magn. Mater.* **39**, 178 - 182 (1983).
- [86] Neuringer, J.L.; Rosensweig, R.E.: Ferrohydrodynamics. *Phys. Fluids* **7**, 1927 - 1937 (1964).
- [87] Jenkins, J.T.: *A theory of magnetic fluids / Cholesteric energies*. Baltimore (1969). Ph.D. Thesis - The Johns Hopkins University.
- [88] Jenkins, J.T.: A theory of magnetic fluids. *Arch. Rational Mech. Anal.* **46**, 42 - 60 (1972).
- [89] Kiryushin, V.V.: Mathematical model of structure phenomena in magnetic fluids. *J. Magn. Magn. Mater.* **39**, 14 - 16 (1983).
- [90] Maugin, G.A.; Druot, R.: Thermomagnetic behaviour of magnetically nonsaturated fluids. *J. Magn. Magn. Mater.* **39**, 7 - 10 (1983).
- [91] Kalikmanov, V.I.: Statistical thermodynamics of ferrofluids. *Physica A* **183**, 25 - 50 (1992).
- [92] Kashevsky, B.É.: The hydrodynamics of a magnetic fluid with internal degrees of freedom: 1. Thermodynamics of nonequilibrium processes. *Magn. Girodin.* **24**, 17 - 24 (1988).
- [93] Shliomis, M.I.: Effective viscosity of magnetic suspensions. *Sov. Phys. (JETP)* **34**, 1291 - 1294 (1972).
- [94] Berkowsky, B.M.; Vislovich, A.N.; Kashevsky, B.É.: Magnetic fluid as a continuum with internal degrees of freedom. *IEEE Trans. Magn.* **MAG-16**, 329 - 342 (1980).
- [95] Ido, Y.; Tanahashi, T.: Nonequilibrium theory of viscoelastic magnetic fluids. *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 466 - 476 (1991).
- [96] Maugin, G.A.: Thermomechanical equations of magnetic fluids. *Int. J. Engng. Sci.* **31**, 27 - 39 (1993).

- [97] Billas, M.L.I.; Châtelain, A.; de Heer, W.A.: Magnetism from the atom to the bulk in iron, cobalt and nickel clusters. *Science* **265**, 1682 - 1684 (1994).
- [98] Néel, L.: Some theoretical aspects of rock-magnetism. *Adv. phys.* **4**, 191 - 243 (1955).
- [99] Bozorth, R.M.: *Ferromagnetism*. Van Nostrand-Reinhold, Princeton, NJ (1951).
- [100] Fannin, P.C.; Charles, S.W.: The study of a ferrofluid exhibiting both Brownian and Néel relaxation. *J. Phys. D* **22**, 187 - 191 (1989).
- [101] Popplewell, J.; Sakhnini, L.: The dependence of the physical and magnetic properties of magnetic fluids on particle size. *J. Magn. Magn. Mater.* **149**, 72 -78 (1995).
- [102] Rosensweig, R.E.: "Negative viscosity" in a magnetic fluid. *Science* **271**, 614 - 615 (1996).
- [103] Janssen, J.J.M.; Perenboom, J.A.A.J.: Magneto-optical phenomena in magnetic fluids: the influence of orientation of anisotropic scatterers. *J. Magn. Magn. Mater.* **81**, 14 - 24 (1989).
- [104] Panofsky, W.K.H.; Phillips, M.: *Classical electricity and magnetism*. 2. ed. Addison-Wesley, Reading (1962).
- [105] Penfield, P.; Haus, H.A.: *Electrodynamics of moving media*. MIT Press, Cambridge, Mass. (1967).
- [106] Pao, Y.H.; Hutter, K.: Electrodynamics of moving elastic solids and viscous fluids. *Proc. IEEE* **63**, 1011 - 1021 (1975).
- [107] Pao, Y.H.: Electromagnetic forces in deformable media. In: Nemat-Nasser, S. (Ed.) *Mechanics Today*. v. 4. Pergamon Press, New York (1978).
- [108] Hutter, K.; Ven, A.A.F van de: *Field matter interactions in thermoelastic solids*. Springer-Verlag, Berlin (1978).

- [109] Tiersten, H.F.: Coupled magnetomechanical equations for magnetically saturated insulators. *J. Math. Phys.* **5**, 1298 - 1318 (1964).
- [110] Maugin, G.A.; Eringen A.C.: Deformable magnetically saturated media. 1. Field equations. *J. Math. Phys.* **13**, 143 - 155 (1972).
- [111] Maugin, G.A.: Relativistic continuum physics: micromagnetism. In: Eringen, A.C. (Ed.) *Continuum physics*. v. 3. Academic Press, New York (1976).
- [112] Eringen, A.C.; Maugin, G.A.: *Electrodynamics of continua*. v. 1. Springer-Verlag, New York (1990).
- [113] De Groot, S.R.; Suttorp, L.G.: *Foundations of electrodynamics*. North-Holland, Amsterdam (1972).
- [114] Kubasov, A.A.: Electromotive force generation due to ferrofluid motion. *J. Magn. Magn. Mater.* **173** 15 - 19 (1997).
- [115] Fannin, P.C.; Charles, S.W.; Relihan, T.: On the influence of inertial effects, arising from rotational Brownian motion, on the complex susceptibility of ferrofluids. *J. Phys. D* **28**, 1765 - 1769 (1995).
- [116] Callen, H.B.: *Thermodynamics*. Wiley, New York (1960).
- [117] Batchelor, G.K.: The stress system in a suspension of force-free particles. *J. Fluid Mech.* **41**, 545 - 570 (1970).
- [118] Batchelor, G.K.: The effect of Brownian motion on the bulk stress in a suspension of spherical particles. *J. Fluid Mech.* **83**, 97 - 117 (1977).
- [119] Taketomi, S.: Equivalence between constitutive equations for magnetic fluids with an intrinsic angular momentum and those for liquid crystals. *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 102 -107 (1985).
- [120] Liu, I-S.: On Fourier's law of heat conduction. *Cont. Mech. Thermod.* **2**, 301 - 305 (1990).

- [121] Ericksen, J.L.: Liquid crystals with variable degree of orientation. *Arch. Rat. Mech. Anal.* **113**, 97 - 120 (1991).
- [122] Blenk, S.; Ehrentraut, H.; Muschik, W.: A continuum theory for liquid crystals describing different degrees of order. *Liq. Crys.* **14**, 1221 - 1226 (1993).
- [123] Jorat, L.; Siblini, A.; Blanc-Mignon, M.F.; Noyel, G.: Dielectric anisotropy of the magnetic fluid cobalt ferrite in dibutylphthalate. *IEEE Trans. Electr. Insul.* **1**, 365 - 370 (1994).
- [124] Wierenga, A.M.; Philipse, A.P.: Low-shear viscosities of (semi-)dilute, aqueous dispersions of charged boehmite rods: dynamic scaling of double layer effects. *Langmuir* **13**, 4574 - 4582 (1997).
- [125] Peula, J.M.; Fernández-Barbero, A.; Hidalgo-Álvarez, R.; Nieves, F.J. de las: Comparative study on the colloidal stability mechanisms of sulfonate latexes. *Langmuir* **13**, 3938 - 3943 (1997).
- [126] Druot, R.; Maugin, G.A.: Continuum modelling of polyelectrolytes in solution. *Rheol. Acta* **24**, 474 - 487 (1985).
- [127] Doi, M.; Edwards, S.F.: *The theory of Polymer dynamics*. Clarendon Press, Oxford (1986).
- [128] Jirgensons, B.: *Organic colloids*. Elsevier, Amsterdam (1958).
- [129] Yang, I-K.; Huang, In-T.: The electrorheology of rigid rod poly (*n*-hexyl isocyanate) solutions. *J. Polym. Sci. B* **35**, 1217 - 1224 (1997).
- [130] Morro, A.; Maugin, G.A.: Thermodynamics of polyelectrolyte solutions in an electric field. *J. Non-Eq. Thermodyn.* **10**, 131 - 144 (1985).
- [131] Drumheller, D.S.; Bedford, A.: A thermomechanical theory for reacting immiscible mixtures. *Arch. Rat. Mech. Anal.* **73**, 257 - 284 (1980).
- [132] Prosperetti, A.: Bubble dynamics: a review and some recent results. *Appl. Sci. Research* **38**, 145 - 164 (1982).

- [133] Eringen, A.C.: Theory of thermo-microstretch fluids and bubbly liquids. *Int. J. Engng. Sci.* **28**, 133 - 143 (1990).
- [134] Sun, J.M.; Tao, R.: Viscosity of a one-component polarizable fluid. *Phys. Rev. E* **52**, 813 - 818 (1995).
- [135] Conforto, F.; Giambò, S.: An extended irreversible thermodynamic description of thermal, viscous and dielectric phenomena in fluid systems. *J. Non-Eq. Thermodyn.* **21**, 260 - 269 (1996).
- [136] Buining, P.A.; Humbel, B.M.; Philipse, A.P.; Verkleij, A.J.: Preparation of functional silane-stabilized gold colloids in the (sub)nanometer size range. *Langmuir* **13**, 3921 - 3926 (1997).