



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
MESTRADO ACADÊMICO EM FÍSICA

ANTONIO EDINALDO DE OLIVEIRA FERREIRA

REGIME DE ARRASTO SUBLINEAR EM ESCALAS MESOSCÓPICAS DE
MATERIAIS VISCOELÁSTICOS

FORTALEZA

2022

ANTONIO EDINALDO DE OLIVEIRA FERREIRA

REGIME DE ARRASTO SUBLINEAR EM ESCALAS MESOSCÓPICAS DE MATERIAIS
VISCOELÁSTICOS

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Acadêmico em Física do Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Orientador: Prof. Dr. Cláudio Lucas Nunes de Oliveira

Coorientador: Prof. Dr. Jorge Luiz Bezerra de Araújo

FORTALEZA

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

F439r Ferreira, Antonio Edinaldo de Oliveira Ferreira.

Regime de arrasto sublinear em escalas mesoscópicas de materiais viscoelásticos / Antonio Edinaldo de Oliveira Ferreira Ferreira. – 2022.
82 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2022.

Orientação: Prof. Dr. Cláudio Lucas Nunes de Oliveira.

Coorientação: Prof. Dr. Jorge Luiz Bezerra de Araújo.

1. dinâmica molecular. 2. microscopia de força atômica. 3. material viscoelástico. 4. regimes de arrasto sublinear. 5. relaxações exponenciais e lei de potência. I. Título.

CDD 530

ANTONIO EDINALDO DE OLIVEIRA FERREIRA

REGIME DE ARRASTO SUBLINEAR EM ESCALAS MESOSCÓPICAS DE MATERIAIS
VISCOELÁSTICOS

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Acadêmico em Física do Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Aprovada em: 18/02/2022

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Cláudio Lucas Nunes de
Oliveira (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Jorge Luiz Bezerra de
Araújo (Coorientador)
Universidade de Fortaleza (Unifor)

Prof. Dr. Wandemberg Paiva Ferreira
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Jeanlex Soares de Sousa
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus, a minha família e aos meus amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus por me dar força e coragem durante toda a minha caminhada acadêmica, ao meu pai, Arnaldo, à minha mãe, Ivonete, ao meu irmão, Ronaldo, por todo apoio que me proporcionaram. Em especial, gostaria de agradecer a minha noiva, Vanessa, por está sempre ao meu lado, me apoiando e acreditando no meu potencial durante essa minha trajetória acadêmica.

Agradeço ao professor Dr. Cláudio Lucas Nunes de Oliveira pelas suas orientações desde os projetos de iniciação científica e o TCC na graduação até a realização deste trabalho de dissertação.

Agradeço ao professor Dr. Jorge Luiz Bezerra de Araújo pelas suas orientações para a realização deste trabalho de dissertação. Além disso, gostaria de agradecer por tudo que me ensinou, principalmente, nas áreas de dinâmica molecular e algumas ferramentas de ciência de dados.

Agradeço também aos professores do departamento de física, além do meu orientador, André, Jeanlex, Carmona, Anupama Gosh e Nildo, pelos ensinamentos durante o curso de mestrado.

Queria agradecer aos meus amigos, por me apoiarem e estarem sempre comigo durante o curso. Gostaria de agradecer aos meus amigos Tanaka (Presidente), Alehff (Shazam), Gabriel (Careca), Higo (Mestre), Alysson (Ceguetta), Alyson (Negão), Pedro Jerferson, João Henrique, Marcus Canutto, Victor Hugo, Rômulo Sampaio, Márcio (O sóbrio), Igor Pereira, Higor (Nerd), Bushi (Samurai), Thiago, Damião Ferreira, Geovane Cavalcante, Lucas Saraiva, Alisson Ursulino, Cássio César, Manoel Vicente, Augustavo Almeida (Professor), Jacinto Gomes (Professor), Pedro Uchôa e Afonso Luiz, Lucas Saraiva (Professor), Madson Dias (Professor), Assis Bento (Professor), Antonio Nunes (Professor). Além disso, gostaria de agradecer ao grupo de pesquisa do laboratório de biofísica.

Gostaria de agradecer a Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico (FUNCAP) pela ajuda financeira ao longo dos anos como bolsista do programa de pós-graduação em mestrado de física.

E, por fim, agradecer a Universidade Federal do Ceará (UFC) pela oportunidade de se tornar mestre em física.

“Penso noventa e nove vezes e nada descubro;
deixo de pensar, mergulho em profundo silêncio
- e eis que a verdade se me revela.”

(Albert Einstein)

RESUMO

Os materiais macios geralmente apresentam relaxações viscoelásticas de forma exponencial ou em lei de potência. Embora as respostas mecânicas sejam relevantes para determinar possíveis aplicações e projetar novos materiais, as origens desses comportamentos macroscópicos em termos de suas interações e composições em pequena escala ainda não estão claras. Neste trabalho, nós propomos um modelo de macromoléculas dispostas em uma rede imersa em um fluido viscoso, semelhante a soluções coloidais ou poliméricas. As macromoléculas interagem elasticamente com os vizinhos da rede (com uma constante de mola k) e com o fluido através de um regime de arrasto não linear. Mais especificamente, a força dissipativa é dada por γv^α , onde γ é um coeficiente constante, v é a velocidade da macromolécula e α um expoente. Utilizando simulações de dinâmica molecular, nós realizamos numericamente ensaios de indentação e reproduzimos curvas de força com assinaturas viscoelásticas da amostra como aquelas obtidas em microscopia de força atômica. Nós aplicamos análises estatísticas e de dados com técnicas de aprendizado de máquina para classificar cada material viscoelástico (representado pelo conjunto de parâmetros k, γ, α) como um comportamento exponencial ou lei de potência. Nós descobrimos que, para materiais não puramente elásticos, nem muito *soft matter*, o expoente α descreve completamente o tipo de relaxamento macroscópico. Nossos resultados mostram que o regime de arrasto linear ($\alpha \approx 1$) recupera materiais de relaxação exponencial, que pode ser descrito pelo modelo sólido padrão linear. No entanto, a resposta da rede apresenta relaxações em lei de potência em regimes de arrasto sublinear ($\alpha \approx 0.5$). Fisicamente, o regime sublinear das forças de arrasto está relacionado às microdeformações das macromoléculas, enquanto $\alpha = 1$ representa o caso rígido. Portanto, nossos resultados sugerem que as deformações em escala mesoscópica são responsáveis pelas respostas reológicas do material, ou seja, as relaxações exponenciais e de lei de potência.

Palavras-chave: dinâmica molecular; microscopia de força atômica; material viscoelástico; regimes de arrasto sublinear; relaxações exponenciais e lei de potência.

ABSTRACT

Soft materials usually present exponential or power-law viscoelastic relaxations when stressed. Although the mechanical responses are relevant to determine possible applications and design new materials, the origins of these macroscopic behaviors in terms of their small-scale interactions and compositions are still unclear. Here, we propose a model of macromolecules arranged in a lattice immersed in a viscous fluid, similar to colloidal and polymeric solutions. The macromolecules interact with their neighbors in the network (with a spring interaction k) and fluid through a non-linear drag regime. More specifically, the dissipative force is given by γv^α , where γ is a constant coefficient, v is the speed of the macromolecule, and α an exponent. Using molecular dynamics simulations, we perform numerical indentation assays and reproduce viscoelastic signatures in the force curves of the sample as those obtained in atomic force microscopy. We apply statistical and data analyses with machine learning techniques to classify each viscoelastic material (represented by the set of parameters k, γ, α) as exponential or power-law behavior. We find that, for materials not so soft, not purely elastic, the exponent α completely describes the type of macroscopic relaxation. Our results show that the linear drag regime ($\alpha \approx 1$) recovers exponential relaxation materials, which can be described by the so-called linear standard solid model. However, the network response presents power-law relaxations in sublinear drag regimes ($\alpha \approx 0.5$). Physically, the sublinear regime of the drag forces is related to micro-deformations of the macromolecules, while $\alpha = 1$ represents the rigid case. Therefore, our results suggest that mesoscopic-scale deformations are responsible for the material rheological responses, namely, the exponential and power-law relaxations.

Keywords: molecular dynamics; atomic force microscopy; viscoelastic material; sublinear drag regimes; exponential and power law relaxations.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação de um regime puramente elástico. Fonte: Elaborado pelo autor.	20
Figura 2 – Representação de um regime puramente viscoso. Fonte: Elaborado pelo autor.	20
Figura 3 – Representação gráfica do teste de fluência para os materiais viscoelásticos, viscosos e elásticos. a) Aplicação de uma tensão constante σ_0 no intervalo $[0, t_1]$. b) Respostas dos materiais após aplicação da tensão constante. Fonte: Elaborado pelo autor.	21
Figura 4 – Representação gráfica do teste de relaxação para os materiais viscoelásticos, viscosos e elásticos. a) Aplicação de uma deformação constante ϵ_0 no intervalo $[0, t_1]$. b) Respostas dos materiais após aplicação da deformação constante. Fonte: Elaborado pelo autor.	22
Figura 5 – Comportamento de relaxação de um material viscoelástico com várias etapas individuais de pequenas deformações constantes. Fonte: Elaborado pelo autor.	23
Figura 6 – Representação do modelo viscoelástico de Maxwell. Fonte: Elaborado pelo autor.	25
Figura 7 – Representação do modelo viscoelástico de Kelvin-Voigt. Fonte: Elaborado pelo autor.	27
Figura 8 – Representação do modelo do sólido linear padrão (SLS). Fonte: Elaborado pelo autor.	28
Figura 9 – a) Representação de um elemento fracionário em relação a uma mola e um amortecedor. b) Modelo de um elemento fracionário em paralelo a uma mola. Fonte: Elaborado pelo autor.	29
Figura 10 – Descrição de cada partícula no espaço 3D. Fonte: Elaborado pelo autor. . .	40
Figura 11 – Descrição dos vetores posição e velocidade das partículas no espaço tridimensional. Fonte: Elaborado pelo autor.	41
Figura 12 – Vetor $\vec{a}_i(t)$ de cada partícula no sistema. Fonte: Elaborado pelo autor. . . .	41
Figura 13 – Sequência de estados para cada incremento Δt . Fonte: Elaborado pelo autor.	42
Figura 14 – Fluxograma do algoritmo de DM. Fonte: (ARAÚJO, 2018), com adaptações.	45
Figura 15 – Representação das condições periódicas de contorno e convenção de mínima imagem. Fonte: Elaborado pelo autor.	46
Figura 16 – Gráfico do potencial de Lennard-Jones, mostrando as contribuições de $\frac{1}{r^{12}}$ e $-\frac{1}{r^6}$ para $\rho = 1$ e $\epsilon = 1$. Fonte: Elaborado pelo autor.	49

Figura 17 – a) Rede elástica cúbica (FCC) com altura L_z está imersa em um fluido de viscosidade η (não mostrado na figura). Cada partícula possui um diâmetro ρ e está conectada por mola de constante elástica k com suas 12 vizinhas mais próximas. A rede é indentada por uma ponta esférica de diâmetro ρ_s de cima para baixo. b) Classificação dos materiais viscoelásticos por meio dos parâmetros mesoscópicos (k, α, γ) . Fonte: Elaborado pelo autor.	56
Figura 18 – Relação do E_∞ com o parâmetro k para tempo longo, onde u é o coeficiente da reta. Fonte: Elaborado pelo autor.	59
Figura 19 – Todas as curvas de relaxação estão normalizadas e com $k = 500$, mostrando que para tempo longo a força de relaxação converge para a constante E_∞ , independentemente dos valores de γ e α . (a) Curvas de força com $\gamma = 50$ e α variando. (b) Curvas de força com α variando e $\gamma = 100$. (c) Curvas de força com γ variando e $\alpha = 0.5$. (d) Curvas de força com $\alpha = 1.0$ e γ variando. Fonte: Elaborado pelo autor.	60
Figura 20 – Descrição do intervalo de ajuste dos modelos teóricos (equações) da força de relaxação $F(t)$ com o tempo t . (a) Cada curva da simulação é composta com $k = 500$ e $\gamma = 50$ e α variando com valores 0.5, 0.75 e 1.0, sendo um fator extra de ficção capaz de transitar de um regime EXP para PL, com o tempo de carregamento τ_l e a força de arrasto $\vec{f}_a = -\gamma v^\alpha \hat{v}$. (b) Temos os ajustes EXP e PL para a curva de relaxação com $\alpha = 0.5$ em escala log-log, assim vemos que o melhor modelo teórico que representa é o decaimento em lei de potência. (c) Observamos que a melhor descrição para $\alpha = 1$ é a relaxação em EXP. No entanto, o caso intermediário em $\alpha = 0.75$ apresenta um comportamento misto e não podem ser facilmente classificados como EXP ou PL. Fonte: Elaborado pelo autor.	61
Figura 21 – Distribuições de densidade KDE (Kernel Density Estimate) dos erros $\tilde{\sigma}_E$ (a) e $\tilde{\sigma}_P$ (b) para diferentes valores de α . A cor vermelha representa o grupo PL, enquanto a cor laranja o grupo EXP. Fonte: Elaborado pelo autor.	62

Figura 22 – Gráfico de coordenada paralela dos parâmetros k , γ , α e o tipo de relaxamento. Cada caminho de ligação representa uma combinação distinta de k , γ e α para seu respectivo grupo viscoelástico. Os caminhos vermelho e laranja representam, respectivamente, os grupos PL e EXP. Fonte: Elaborado pelo autor.	63
Figura 23 – Gráfico de barras paralelas que representam a probabilidade $P(\alpha)$ de encontrar grupos PL (barras vermelhas) ou EXP (barras laranjas) para diferentes valores de α . (a) Para todos os valores de k e γ . (b) Com filtro em $k \geq 500$ e $\gamma \geq 50$. Fonte: Elaborado pelo autor.	64
Figura 24 – Valores do expoente β do grupo PL para valores distintos de α , onde cada ponto vermelho representa uma combinação de k e γ . Fonte: Elaborado pelo autor.	65
Figura 25 – Conjunto de dados não rotulados em <i>Machine learning</i> não supervisionado, aplicando o antes e o depois do <i>K-means</i> para clusterização dos dados. Fonte: Elaborado pelo autor.	80
Figura 26 – Modelos de previsão dos dados do parâmetro de erro χ_E . Fonte: Elaborado pelo autor.	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Descrições dos parâmetros da força de indentação dependendo da geometria do indentador. Fonte: Elaborado pelo autor.	31
Tabela 2 – Valores de ν_i e E_i para diferentes tipos de indentadores. Fonte: Elaborado pelo autor.	32

LISTA DE SÍMBOLOS

σ	Estresse
E	Módulo de Elasticidade
ε	Deformação do material
η	Viscosidade do Fluido
τ	Tempo de Relaxação na Amostra
τ_l	Tempo de Carregamento na Amostra
τ_d	Tempo de Permanência na Amostra
R	Raio de Contato
E_r	Módulo de Elasticidade Reduzido
δ	Indentação na Amostra
λ	Parâmetro Geométrico do Indentador
k	Interação Elástica entre as Partículas
γ	Coefficiente da Força de Arrasto
α	Expoente da Velocidade da Força de Arrasto
ρ	Diâmetro das Partículas
ρ_s	Diâmetro do Indentador Esférico
E_∞	Módulo Elástico no Infinito
χ	Erro Quadrático Médio
χ_E	Erro Quadrático Médio para Exponencial
χ_P	Erro Quadrático Médio para Lei de Potência
$\tilde{\sigma}$	Erro Padrão de Regressão do Ajuste
$\tilde{\sigma}_E$	Erro Padrão de Regressão do Ajuste para Exponencial
$\tilde{\sigma}_P$	Erro Padrão de Regressão do Ajuste para Lei de Potência
β	Expoente do Decaimento em Lei de potência da Força de Relaxação

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	TEORIA DA VISCOELASTICIDADE	19
2.1	Materiais Viscoelásticos	19
2.2	Princípio de superposição de Boltzmann e as equações constitutivas	23
2.3	Modelos Viscoelásticos	24
2.3.1	<i>Modelo de Maxwell</i>	24
2.3.2	<i>Modelo de Kelvin-Voigt</i>	27
2.3.3	<i>Modelo do sólido linear padrão (SLS)</i>	28
2.3.4	<i>Função relaxação do elemento fracionário em paralelo com uma mola</i>	29
2.4	Determinação das Curvas de Forças	31
2.4.1	<i>Determinação das curvas de forças no AFM</i>	33
2.4.2	<i>Descrição das curvas de força para materiais com relaxação do tipo exponencial (EXP)</i>	34
2.4.2.1	<i>Fase de carregamento</i>	34
2.4.2.2	<i>Fase de permanência</i>	35
2.4.3	<i>Descrição das curvas de força para materiais com relaxação do tipo lei de potência</i>	36
2.4.3.1	<i>Fase de carregamento e permanência</i>	36
2.4.3.2	<i>Integrais analíticas do modelo fracionário</i>	37
3	SIMULAÇÕES DE MATERIAIS VISCOELÁSTICOS POR DINÂMICA MOLECULAR	40
3.1	Equação de Movimento	40
3.1.1	<i>Algoritmo de Verlet</i>	42
3.1.2	<i>Discretização de Velocity-Verlet</i>	43
3.1.3	<i>Algoritmo de Velocity-Verlet</i>	44
3.1.4	<i>Condições Periódicas de Contorno (CPC)</i>	45
3.2	Potenciais	47
3.2.1	<i>Unidades adimensionais</i>	50
3.3	Força de arrasto não-linear	51
3.3.1	<i>Força de arrasto para materiais viscoelásticos</i>	51

3.4	Modelo computacional para materiais viscoelásticos usando DM	53
3.4.1	<i>Dados da simulação de DM</i>	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
5	CONCLUSÕES	67
	REFERÊNCIAS	68
	APÊNDICES	73
	APÊNDICE A– Algumas identidades das transformadas de Laplace .	73
A.1	<i>Transformadas de Laplace</i>	73
A.2	<i>Transformadas de Laplace aplicadas no cálculo de integrais e derivadas fracionárias</i>	74
	APÊNDICE B– Método de otimização <i>L-BFGS-B</i>	76
B.1	<i>L-BFGS-B</i>	76
	APÊNDICE C– <i>Machine Learning</i>	79
C.1	<i>Leitura e mineração de dados</i>	79
C.2	<i>Classificação das curvas de forças em EXP e PL usando K-means</i>	79
C.3	<i>Trabalhando com os dados faltantes por meio da ferramenta de predição, chamada Random Forest Regressor (RFR)</i>	81

1 INTRODUÇÃO

Comportamentos viscoelásticos são propriedades típicas tanto de materiais sintéticos quanto biológicos, tais como polímeros, tecidos biológicos, géis, coloides, cristais líquidos, surfactantes e células (LAKES, 2017). Nas últimas décadas, esses materiais tem atraído a atenção da comunidade científica, principalmente, nas áreas de biofísica e *soft matter*. De fato, a interseção dessas duas áreas não ocorre por acaso: se considerarmos o corpo humano como exemplo, com exceção dos ossos e da água, todos os seus componentes biológicos podem ser classificados como polímeros, coloides ou surfactantes, que são os tipos de materiais mais comumente estudados em *soft matter*. Além disso, os comportamentos reológicos de materiais biológicos estão fortemente relacionados com suas funções biológicas. Alterações nessas propriedades mecânicas constantemente indicam a ocorrência de patologias (SOUSA *et al.*, 2020). O câncer, por exemplo, diminui a rigidez da células, facilitando o processo de metástase, enquanto a anemia falciforme torna as hemácias mais rígidas, dificultando a passagem das células por capilares. Conhecer essa complexa relação entre processos mecânicos e biológicos pode levar a grandes avanços na Medicina.

Quando deformados, os materiais viscoelásticos exibem simultaneamente características elásticas e viscosas. No regime linear, essas contribuições são governadas pelas equações constitutivas de Hooke, $\sigma = E\varepsilon$, e de Newton, $\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$, respectivamente, onde σ é o estresse aplicado e ε a deformação sofrida pelo material, enquanto E é o módulo de elasticidade e η a viscosidade do material. Uma característica importante desses materiais viscoelásticos é a forma como eles relaxam ao longo do tempo após serem deformados. A função relaxação $R(t)$ carrega as propriedades viscoelásticas do material e é responsável pela forma como o material responde a estímulos mecânicos externos. Materiais viscoelásticos mais simples, como o gel de poliacrilamida (CALVET *et al.*, 2004; SONG *et al.*, 2018) e alguns modelos de fluidos complexos (como soluções aquosas de surfactantes catiônicos com contra-íons de forte ligação) (REHAGE; HOFFMANN, 1988), são descritos por uma função de relaxação na forma exponencial, $R(t) \sim e^{-\frac{t}{\tau}}$, onde $\tau = \frac{\eta}{E}$ é o tempo que a amostra leva para encontrar uma nova configuração de equilíbrio. Por outro lado, materiais que apresentam estruturas mais complexas, como células vivas (EFREMOV *et al.*, 2017), dispersões de microgel (KETZ *et al.*, 1988), *soft glassy materials* (SOLLICH, 1998) e hidrogéis (LARSON, 1999), apresentam decaimento em lei de potência, $R(t) \sim t^{-\beta}$, onde β é uma constante.

Há diversos modelos reológicos que representam comportamentos viscoelásticos,

como os modelos de Maxwell, Kelvin-Voigt, Sólido Linear Padrão (SLS) (LAKES, 2017) e Fracionário (WEST *et al.*, 2003). Esses modelos são baseados em associações em séries ou paralelos de elementos elásticos, viscosos ou fracionários, que descrevem o comportamento de $R(t)$. Em particular, o modelo SLS representa materiais cuja função relaxação possa ser descrita na forma exponencial, enquanto o modelo fracionário representa materiais em lei de potência.

Experimentos de indentação ou nanoindentação, como aqueles realizados em microscopia de força atômica (AFM), conseguem capturar assinaturas mecânicas nas curvas de forças de diversos materiais viscoelásticos (SOUSA *et al.*, 2017). No caso das células, essas assinaturas possibilitam o diagnóstico de doenças em estágios iniciais (SOUSA *et al.*, 2020). Entretanto, tais relações constitutivas ainda não são bem compreendidas em termos da composição e estrutura interna do material, embora esse conhecimento ajude no *design* de materiais sintéticos e biomateriais ou no tratamento de doenças.

Em relação aos modelos reológicos que mencionamos, nenhum deles é capaz de explicar as propriedades reológicas dos materiais em termos de suas estruturas e interações atômicas ou microscópicas.

Métodos computacionais nos permitem investigar o comportamento físico e encontrar relações entre as propriedades físicas de diferentes escalas, por exemplo, como as interações mesoscópicas em *soft matter* são responsáveis pela viscosidade e elasticidade dos materiais (QU *et al.*, 2011; PRAPROTNIK *et al.*, 2008).

A fim de estudar a relação entre propriedades mesoscópicas e macroscópicas, por meio de interações elásticas e viscosas, nós desenvolvemos um modelo que pode ser resolvido computacionalmente aplicando algoritmos de dinâmica molecular (DM) (RAPAPORT, 2004; ARAÚJO *et al.*, 2017). No modelo, um material viscoelástico é composto de uma rede partícula-mola embebida em um fluido, permitindo que as interações do material possam ser controladas a nível mesoscópico. Nós consideramos dissipações locais, dadas por forças de arrasto não linear entre as partículas e o fluido, $\vec{f}_a = \gamma v^\alpha \hat{v}$, onde γ é o coeficiente de arrasto e v é a velocidade da partícula sujeita à força de arraste. Fisicamente, o comportamento sublinear ($\alpha < 1$) está relacionado a deformações nas partículas devido a \vec{f}_a . O modelo permite estudar diferentes tipos de interação entre as partículas mesoscópicas que compõem o sistema assim como diferentes estruturas, representando redes mais complexas (MOREIRA *et al.*, 2012; OLIVEIRA *et al.*, 2014).

Nas simulações, nós deformamos a rede de partículas com um indentador esférico

rígido para obter as curvas de força, como aquelas medidas com um AFM. Isso é feito para materiais representados pelos parâmetros k (interação mola entre as partículas), γ (coeficiente de arrasto da força dissipativa), α (expoente da velocidade), dessa forma, realizamos uma série de diferentes valores de k , γ e α , cada combinação representando um material diferente, e determinamos a curva de força para cada caso. Geramos um total de 1100 curvas de força, em seguida, analisamos a região de *dwell* (fase quando a ponta do ensaio numérico para de descer e mantém a indentação da amostra constante). Usamos algoritmos não supervisionado de *machine learning* (GRUS, 2015; GERON, 2019), para classificarmos os comportamentos dos materiais em exponencial ou lei de potência e, para aqueles materiais em lei de potência, analisamos o *box-plot* para o expoente β . No capítulo 2, vamos estudar a teoria da viscoelasticidade (modelos contínuos). No capítulo 3 vamos discutir a simulação de materiais viscoelásticos por meio da dinâmica molecular (modelo discreto) e suas definições. No capítulo 4, discutimos os resultados dos ensaios de indentação numérico por meio da modelagem de um material viscoelástico a nível mesoscópico. Finalmente, no capítulo 5, serão apresentadas as conclusões do trabalho.

2 TEORIA DA VISCOELASTICIDADE

2.1 Materiais Viscoelásticos

A reologia é a ciência que estuda o escoamento e a deformação da matéria. É uma área da física que analisa o comportamento de materiais numa abordagem Euleriana, ou seja, usando representações em meios contínuos (WEST *et al.*, 2003), em contraste com a abordagem Lagrangeana usada em sistemas de partículas. As equações de movimento macroscópicas podem ser encontradas por meio de leis de conservação aplicadas em elementos infinitesimais de volume (LEMOS, 2015).

Os sólidos são materiais que podem apresentar estruturas arranjadas bem definidas ou não-definidas, compostos por átomos ou moléculas com interações fortemente elásticas e com longo alcance, que podem ser extremamente rígidas ou facilmente deformáveis, e a deformação do corpo sólido é proporcional a tensão aplicada a pequenas deformações. Se o material sofrer pouca deformação, e após a retirada da tensão aplicada, o material volta a sua configuração inicial, esse regime é chamado de elástico ou Hookeano. A equação constitutiva para um material puramente elástico é dada pela

$$\sigma = E\varepsilon, \quad (2.1)$$

onde σ é a tensão externa aplicada ao corpo que sofre deformação, dada por ε , a qual não ultrapassa o limite elástico e E é o módulo elástico do material, onde as unidades de E e σ são dadas em Pa (Pascal) e ε é adimensional. A representação ilustrativa do regime elástico é denotada por uma mola Hookeana, como mostrada na Figura 1.

Os fluidos, ao contrário dos sólidos, apresentam interações mais fracas e de baixo alcance entre as partículas, além disso, apresentam uma propriedade macroscópica chamada de viscosidade, que representa o atrito interno existente entre as camadas vizinhas do fluido em movimento. Uma tensão cisalhante no fluido leva a uma taxa de deformação proporcional a tensão aplicada, isso mostra que após a tensão ser removida, o fluido não volta a sua configuração inicial. A equação constitutiva para um material puramente viscoso é governada pela fórmula dos fluidos newtonianos

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}, \quad (2.2)$$

onde η é a viscosidade do fluido dada pela unidade (Pa.s). Perceba que a derivada temporal da

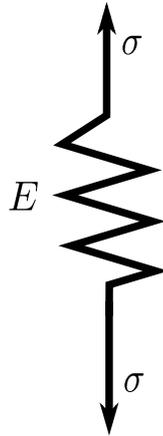


Figura 1 – Representação de um regime puramente elástico. Fonte: Elaborado pelo autor.

deformação ε do material torna essa equação constitutiva muito diferente daquela encontrada nos sólidos. A Figura 2 mostra o símbolo de um amortecedor usado para representar o regime puramente viscoso.

Existem materiais que exibem ambas as características elásticas e viscosas nas suas propriedades mecânicas, esse tipo de abordagem de representação mista leva a denominação dos materiais chamados de viscoelásticos, cuja dependência temporal leva a duas respostas distintas na amostra em estudo, dependendo das condições de contorno aplicadas, como a fluência e a

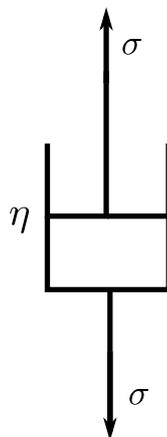


Figura 2 – Representação de um regime puramente viscoso. Fonte: Elaborado pelo autor.

relaxação.

O teste de fluência é definido quando um objeto viscoelástico é submetido a uma tensão constante, mas sua deformação varia com o tempo. Em termos de teste de fluência, denotamos uma propriedade do material chamada de função fluência $J(t)$, tal que a deformação é representada por

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 J(t), \quad (2.3)$$

onde σ_0 é a tensão constante aplicada. Na Figura 3 podemos ver como diferentes tipos de materiais respondem ao teste de fluência. Em materiais sólidos, podemos reescrever a equação (2.3), tal que

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 J_0 \longrightarrow J(t) = J_0 = \frac{1}{E}, \text{ com } (0 \leq t \leq t_1), \quad (2.4)$$

onde J_0 é a constante de fluência e o intervalo de duração do teste é $[0, t_1]$. A resposta do teste de fluência em materiais elásticos acontece de maneira imediata tanto na aplicação quanto na retirada de carga no material. Em fluidos, temos

$$\varepsilon(t) = \sigma_0 J(t) \longrightarrow J(t) = \frac{t}{\eta}, \text{ com } (0 \leq t \leq t_1), \quad (2.5)$$

dessa maneira, percebemos que o teste de fluência apresenta uma deformação linear com o tempo para materiais viscosos e após a retirada da carga o valor da deformação permanece constante.

Em contrastes aos testes de fluência, em testes de relaxação a deformação é constante durante o ensaio e definimos uma quantidade chamada módulo de relaxação ou função relaxação $R(t)$, da seguinte forma

$$\sigma(t) = \varepsilon_0 R(t), \quad (2.6)$$

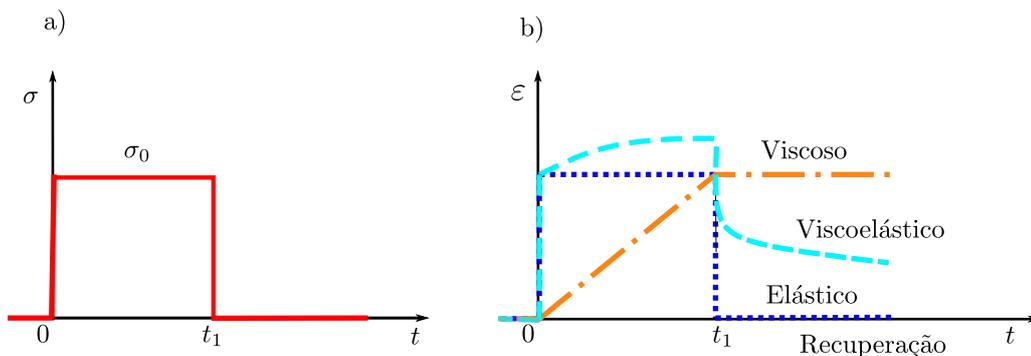


Figura 3 – Representação gráfica do teste de fluência para os materiais viscoelásticos, viscosos e elásticos. a) Aplicação de uma tensão constante σ_0 no intervalo $[0, t_1]$. b) Respostas dos materiais após aplicação da tensão constante. Fonte: Elaborado pelo autor.

onde ε_0 é a deformação constante e $\sigma(t)$ representa todo o histórico da tensão aplicada. Se analisarmos a relaxação para sólidos, como mostrado na Figura 4, obtemos

$$\sigma(t) = \varepsilon_0 E_0 \longrightarrow R(t) = E_0, \text{ com } (0 \leq t \leq t_1), \quad (2.7)$$

onde E_0 é o módulo de elasticidade constante do material. Analisando a relaxação para fluidos, temos

$$\sigma(t) = \eta \frac{d\varepsilon(t)}{dt} = \eta \varepsilon_0 \frac{dH(t)}{dt} = \eta \varepsilon_0 \delta_{dirac}(t) \longrightarrow R(t) = \eta \delta_{dirac}(t), \text{ com } (0 \leq t \leq t_1), \quad (2.8)$$

onde consideramos $H(t)$ como a função de Heaviside ou função degrau e $\delta_{dirac}(t)$ sendo a função da delta de Dirac, e que $\frac{dH(t)}{dt} = \delta_{dirac}(t)$ (LAKES, 2017). Isso mostra que é necessária a presença de uma tensão infinita (PONTES, 2015).

Ao aplicar o teste de relaxação em um material viscoelástico, no início do ensaio a tensão apresenta uma resposta instantânea proporcional a deformação imposta, mas no decorrer do tempo, percebemos que a tensão no material decresce até atingir uma tensão limite em $t \rightarrow \infty$ (SOUSA, 2021). O tempo em que o objeto atinge a tensão limite, está relacionado com o tempo de relaxação τ , ou seja, é o tempo característico que leva os materiais viscoelásticos a encontrar uma nova configuração de equilíbrio. De forma análoga, o teste de fluência também apresenta um tempo característico que permite analisar o material durante o tempo de ensaio. Podemos encontrar e investigar as propriedades mecânicas desses materiais viscoelásticos por meio dos testes de relaxação e fluência. A fim de comparar nossos resultados com experimentos realizados em Microscopia de Força Atômica (AFM), nós adotaremos, nesse trabalho, ensaios de relaxação em materiais viscoelásticos, isto é, nós usaremos a seguinte relação constitutiva $\sigma(t) = R(t)\varepsilon$, com ε constante.

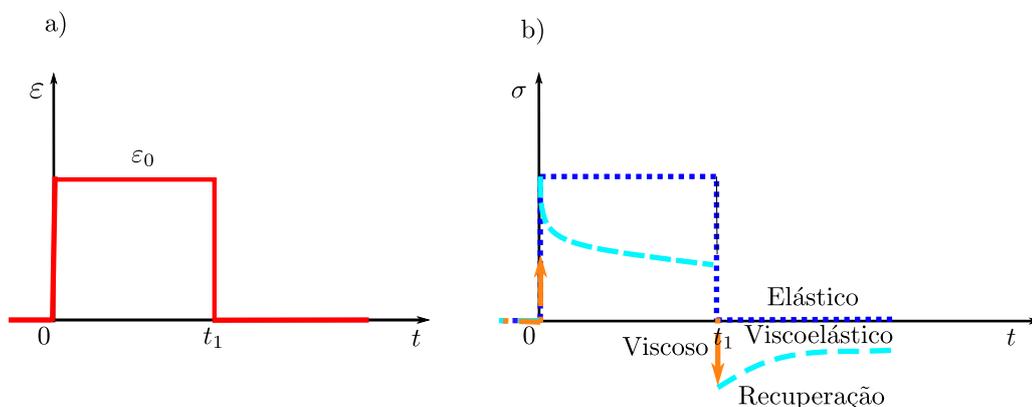


Figura 4 – Representação gráfica do teste de relaxação para os materiais viscoelásticos, viscosos e elásticos. a) Aplicação de uma deformação constante ε_0 no intervalo $[0, t_1]$. b) Respostas dos materiais após aplicação da deformação constante. Fonte: Elaborado pelo autor.

2.2 Princípio de superposição de Boltzmann e as equações constitutivas

O princípio de superposição de Boltzmann assume que cada efeito de deformação constante em um material representa uma contribuição independente para a tensão total, de forma que a tensão resultante pode ser obtida pela soma de todas as contribuições (LAKES, 2017). A Figura 5 mostra a resposta de relaxação de um material viscoelástico por meio de várias etapas de deformações constantes $\Delta\varepsilon_1, \Delta\varepsilon_2, \Delta\varepsilon_3, \dots$, aplicadas nos tempos $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots$, respectivamente. Dessa forma, a tensão total é dada por

$$\sigma(t) = \Delta\varepsilon_1 R(t - \tau_1) + \Delta\varepsilon_2 R(t - \tau_2) + \Delta\varepsilon_3 R(t - \tau_3) \dots, \quad (2.9)$$

onde $R(t - \tau)$ é a função de relaxação ao decorrer do tempo. E por meio do princípio de superposição de Boltzmann, podemos encontrar a tensão total como sendo o somatório das respostas de l deformações aplicada ao material, tal que

$$\sigma(t) = \sum_{i=1}^l \sigma_i(t) = \sum_{i=1}^l \Delta\varepsilon_i R(t - \tau_i), \quad (2.10)$$

considerando $l \rightarrow \infty$, as variações de $\Delta\varepsilon$ se tornam infinitesimais e, dessa forma, podemos reescrever a equação (2.10) em forma de uma integral

$$\sigma(t) = \int_0^t R(t - \tau) d\varepsilon(\tau) = \int_0^t R(t - \tau) \frac{d\varepsilon(\tau)}{d\tau} d\tau. \quad (2.11)$$

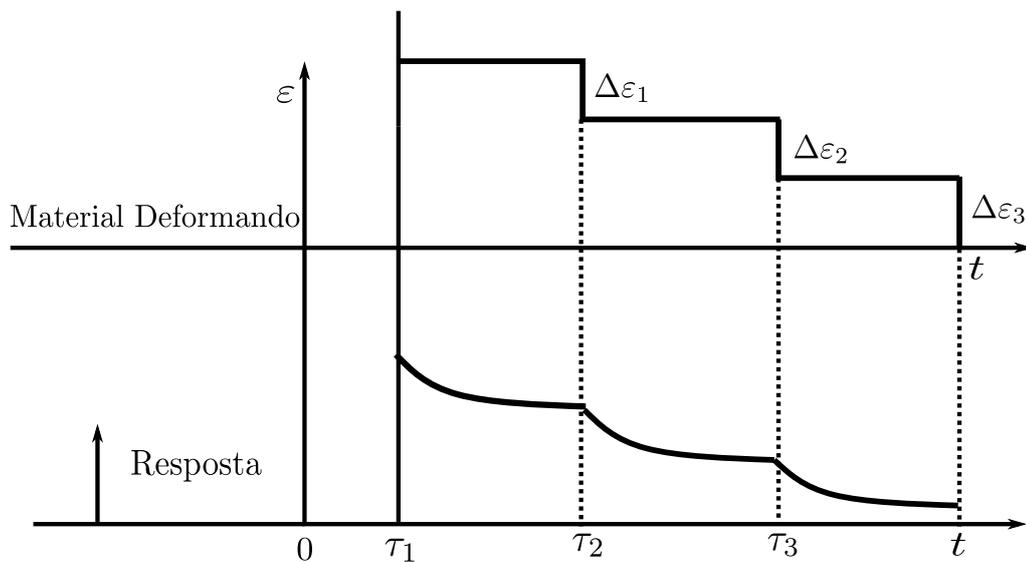


Figura 5 – Comportamento de relaxação de um material viscoelástico com várias etapas individuais de pequenas deformações constantes. Fonte: Elaborado pelo autor.

Aplicando o mesmo raciocínio, esta análise pode ser construída para testes de fluência em materiais viscoelásticos

$$\varepsilon(t) = \int_0^t J(t - \tau) \frac{d\sigma(\tau)}{d\tau} d\tau. \quad (2.12)$$

As equações (2.11) e (2.12) apresentam o histórico de tensão e deformação no decorrer do tempo, respectivamente. Essas equações constitutivas estão bem definidas para $t \geq 0$, onde $\sigma(0) = 0$ e $\varepsilon(0) = 0$ são as condições iniciais. Usando algumas aplicações de transformadas de Laplace e integrais de convolução [A] nas equações constitutivas, podemos escrever

$$\mathcal{L}[\sigma(t)] = \tilde{\sigma}(s) = \mathcal{L} \left[\int_0^t R(t - \tau) \frac{d\varepsilon(\tau)}{d\tau} d\tau \right] = \mathcal{L} \left[\left(R * \frac{d\varepsilon}{dt} \right) (t) \right], \quad (2.13)$$

$$\tilde{\sigma}(s) = \tilde{R}(s)[s\tilde{\varepsilon}(s) - \varepsilon(0)] = \tilde{R}(s)s\tilde{\varepsilon}(s) = \tilde{E}(s)\tilde{\varepsilon}(s), \longrightarrow \tilde{R}(s) = \frac{\tilde{E}(s)}{s}, \quad (2.14)$$

onde $\tilde{\sigma}(s) = \tilde{E}(s)\tilde{\varepsilon}(s)$ é a equação constitutiva da relaxação para o espaço s da transformada de Laplace, onde consideramos que $s \in \mathbb{R}$. $\tilde{E}(s)$ é uma função que relaciona o termo s e o módulo elástico do material E (SOUSA, 2021). Aplicando a transformação na equação (2.12)

$$\tilde{\varepsilon}(s) = \tilde{J}(s)s\tilde{\sigma}(s). \quad (2.15)$$

Com isso, podemos relacionar as funções de relaxação e fluência pelas equações (2.14) e (2.15), respectivamente, então

$$\tilde{J}(s)\tilde{R}(s) = \frac{1}{s^2}, \quad (2.16)$$

e por convolução e transformada inversa de Laplace [A], obtemos

$$\mathcal{L}^{-1}[\tilde{J}(s)\tilde{R}(s)] = \int_0^t R(t - \tau)J(\tau)d\tau = \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{1}{s^2} \right] = t. \quad (2.17)$$

2.3 Modelos Viscoelásticos

2.3.1 Modelo de Maxwell

O modelo de Maxwell representado na Figura 6, é um dos modelos mais simplificado para representar características de materiais viscoelásticos. Nesse modelo, uma mola Hookeana

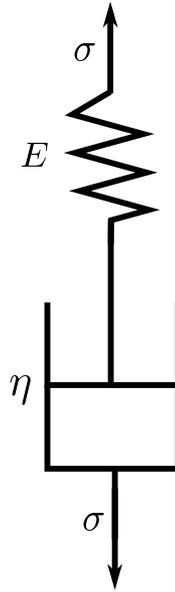


Figura 6 – Representação do modelo viscoelástico de Maxwell. Fonte: Elaborado pelo autor.

e um amortecedor Newtoniano estão ligados em série, a tensão aplicada é, portanto, a mesma para o amortecedor e a mola

$$\sigma = \sigma_E = \sigma_\eta, \quad (2.18)$$

onde os índices E e η representam a mola e o amortecedor, respectivamente. A deformação total do material é dada pela soma das deformações da mola e do amortecedor, tal que

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_E(t) + \varepsilon_\eta(t). \quad (2.19)$$

Derivando as expressões (2.18) e (2.19) em relação ao tempo, obtemos uma equação diferencial

$$\frac{d\varepsilon(t)}{dt} = \frac{1}{E} \frac{d\sigma(t)}{dt} + \frac{\sigma(t)}{\eta}, \quad (2.20)$$

assim, podemos isolar $\sigma(t)$ em operadores diferenciais, logo

$$\sigma(t) = \left(\frac{\frac{d}{dt}}{\frac{1}{E} \frac{d}{dt} + \frac{1}{\eta}} \right) \varepsilon(t), \quad (2.21)$$

definindo $\tau_e = \frac{\eta}{E}$ como o tempo de relaxação, e substituindo na equação anterior, obtemos

$$\sigma(t) = \left(E \frac{\frac{d}{dt}}{\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau_e}} \right) \varepsilon(t), \quad (2.22)$$

usando as condições iniciais, $\varepsilon(0)=0$ e $\sigma(0)=0$, e aplicando a transformada de Laplace na equação (2.20) reescrita em termo do tempo de relaxação τ_e e, após isso, calcular a função relaxação $\tilde{R}(s)$, logo

$$E \mathcal{L} \left[\frac{d\varepsilon(t)}{dt} \right] = \mathcal{L} \left[\frac{d\sigma(t)}{dt} \right] + \frac{\mathcal{L}[\sigma(t)]}{\tau_e} = E s \tilde{\varepsilon}(s) = s \tilde{\sigma}(s) + \frac{\tilde{\sigma}(s)}{\tau_e}, \quad (2.23)$$

isolando $\tilde{\sigma}(s)$ obtemos a seguinte expressão

$$\tilde{\sigma}(s) = \frac{E s \tilde{\varepsilon}(s)}{s + \frac{1}{\tau_e}} = s \tilde{\varepsilon}(s) \tilde{R}(s), \quad (2.24)$$

$$\tilde{R}(s) = E \frac{1}{s + \frac{1}{\tau_e}}, \quad (2.25)$$

dessa forma, a transformada inversa de Laplace da equação (2.25), pode ser escrita da seguinte forma

$$\mathcal{L}^{-1}[\tilde{R}(s)] = R(t) = E \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{1}{s + \frac{1}{\tau_e}} \right] = E e^{-\frac{t}{\tau_e}}, \quad (2.26)$$

$$R(t) = E e^{-\frac{t}{\tau_e}}, \quad (2.27)$$

como a deformação aplicada é constante em testes de relaxação, $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \longrightarrow \frac{d\varepsilon}{dt} = 0$, podemos substituir na equação (2.20) ou simplesmente substituir a equação (2.27) na equação (2.18), a fim de encontrar a tensão $\sigma(t)$, então

$$\sigma(t) = E \varepsilon_0 e^{-\frac{t}{\tau_e}} = \sigma_0 e^{-\frac{t}{\tau_e}}, \text{ onde } \sigma_0 = E \varepsilon_0. \quad (2.28)$$

Para descrever os materiais viscoelásticos, percebemos que o modelo de Maxwell não é ideal, pois em tempos muito longos, o valor da tensão é $\sigma(t \rightarrow \infty) = 0$, devido ao decaimento exponencial. Portanto, esses materiais precisam de uma tensão limite ou infinita $\sigma_\infty(t \rightarrow \infty)$, para isso a função relaxação deve apresentar uma contribuição de uma mola Hookeana adicional, para que tempos muito longos $\sigma(t)-R(t)$ não se anule. Então $R(t)$ deve ter um comportamento da forma

$$R(t) = R(\infty) + (R(0) - R(\infty))g(t), \quad (2.29)$$

onde $(R(\infty) = E_\infty)$ e $R(0)$ são considerados como o módulo de relaxação de longo prazo e instantâneo, respectivamente, e que podemos reescrever $R(0) - R(\infty) = E_d$ uma constante e $g(t)$ seria uma função de decaimento com o tempo, anulando a constante E_d para $t \rightarrow \infty$.

2.3.2 Modelo de Kelvin-Voigt

O modelo de Kelvin-Voigt, por outro lado, é denotado como uma associação em paralelo de uma mola e um amortecedor, como mostra na Figura 7. Como a associação está em paralelo, percebemos que as deformações são iguais para ambos os elementos e que a tensão total é dada pela soma da contribuição da mola e do amortecedor, tal que

$$\varepsilon = \varepsilon_E = \varepsilon_\eta, \quad (2.30)$$

$$\sigma(t) = \sigma_E(t) + \sigma_\eta(t). \quad (2.31)$$

Substituindo os valores das tensões $\sigma_E(t)$ e $\sigma_\eta(t)$ na equação (2.31), temos

$$\sigma(t) = E\varepsilon(t) + \eta \frac{d\varepsilon(t)}{dt}, \quad (2.32)$$

e usando a transformada de Laplace na equação (2.32)

$$\mathcal{L}[\sigma(t)] = E\mathcal{L}[\varepsilon(t)] + \eta\mathcal{L}\left[\frac{d\varepsilon(t)}{dt}\right] = \tilde{\sigma}(s) = E\tilde{\varepsilon}(s) + \eta s\tilde{\varepsilon}(s). \quad (2.33)$$

Deixando em evidência $\tilde{\varepsilon}(s)$ em termo da função relaxação $\tilde{R}(s)$, temos

$$\tilde{\sigma}(s) = \left(\frac{E}{s} + \eta\right)s\tilde{\varepsilon}(s) = \tilde{R}(s)s\tilde{\varepsilon}(s), \quad (2.34)$$

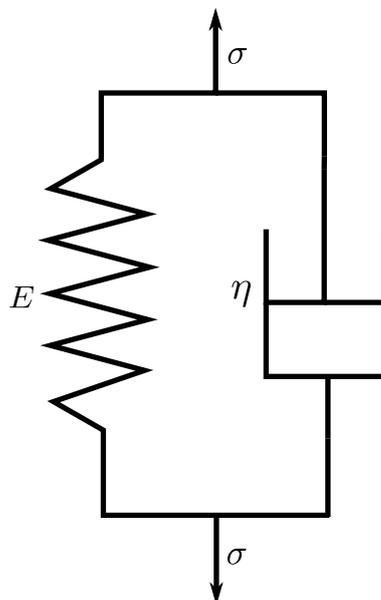


Figura 7 – Representação do modelo viscoelástico de Kelvin-Voigt. Fonte: Elaborado pelo autor.

e determinando a transformada inversa de Laplace de $\tilde{R}(s)$, obtemos

$$\mathcal{L}^{-1}[\tilde{R}(s)] = R(t) = \mathcal{L}^{-1}\left[\frac{E}{s} + \eta\right] = E + \eta\delta_{dirac}(t). \quad (2.35)$$

Com isso, percebemos que o modelo de Kelvin-Voigt não descreve apropriadamente o comportamento de relaxação em materiais viscoelásticos, uma vez que o teste de relaxação requer a deformação constante $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \rightarrow \frac{d\varepsilon_0}{dt} = 0$, mostra que na equação (2.32) resulta na lei de Hooke, $\sigma_0 = E\varepsilon_0 = \text{constante}$. Dessa forma, o termo viscoso apresenta uma tensão nula.

2.3.3 Modelo do sólido linear padrão (SLS)

O modelo do sólido linear padrão é composto por uma associação em paralelo de uma modelo de Maxwell e uma mola extra como mostrado na Figura 8, onde E_∞ e E_1 são as constantes do modulo elástico efetivo do material e η é a viscosidade do amortecedor. Então σ resultante é a soma da contribuição da tensão do modelo de Maxwell com a contribuição da mola solitária

$$\sigma(t) = \sigma_\infty(t) + \sigma_1(t), \quad (2.36)$$

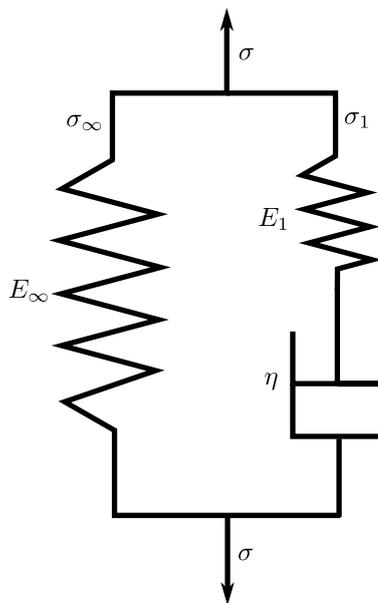


Figura 8 – Representação do modelo do sólido linear padrão (SLS). Fonte: Elaborado pelo autor.

onde $\sigma_\infty(t)$ é a tensão aplicada na mola com módulo elástico E_∞ , $\sigma_1(t)$ é a tensão aplicada ao ramo de Maxwell. A deformação ε é a mesma para ambos os termos, então

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty = \varepsilon_1. \quad (2.37)$$

Aproveitando as contas da subseção do modelo de Maxwell, com a diferença da contribuição constante da mola E_∞ e sabendo que a função relaxação de uma constante é a própria constante, tal que $R(t) = E_\infty$. Portanto, a função do modelo do sólido linear padrão é dada por

$$R(t) = E_\infty + E_1 e^{-\frac{t}{\tau_e}}, \quad (2.38)$$

que descreve um relaxamento com decaimento exponencial, conforme encontrado em géis de poliacrilamida, que são polímeros com forte ligação entre suas moléculas (CALVET *et al.*, 2004; SONG *et al.*, 2018).

2.3.4 Função relaxação do elemento fracionário em paralelo com uma mola

A Figura 9 mostra a representação de um elemento fracionário em paralelo com uma mola Hookeana (sendo o termo que prevalece para tempos longos), de modo a encontrar uma função relaxação que dependa de um decaimento em lei de potência, por meio de testes de relaxamento no material. Podemos representar a tensão resultante do modelo na forma

$$\sigma(t) = \sigma_\infty(t) + \sigma_2(t), \quad (2.39)$$

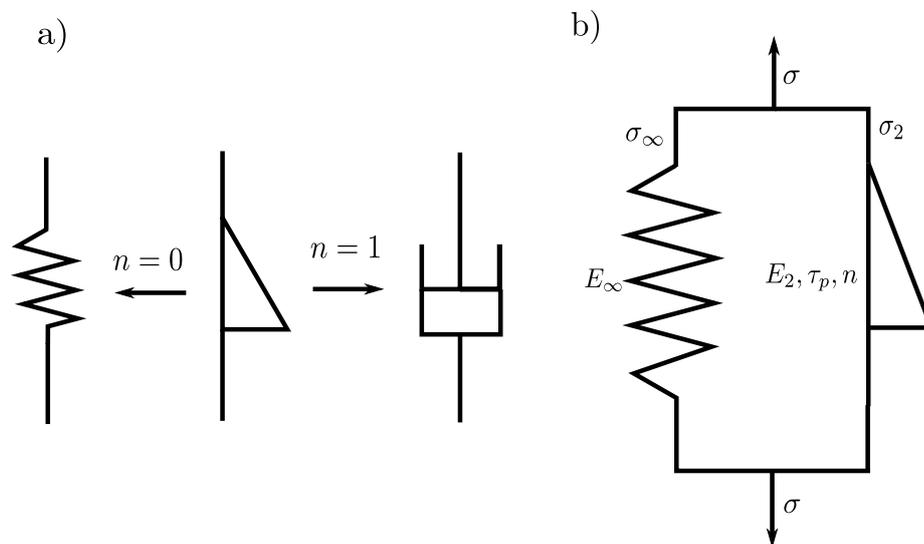


Figura 9 – a) Representação de um elemento fracionário em relação a uma mola e um amortecedor. b) Modelo de um elemento fracionário em paralelo a uma mola. Fonte: Elaborado pelo autor.

onde $\sigma_\infty(t)$ é a tensão aplicada em E_∞ , $\sigma_2(t)$ é a tensão aplicada ao elemento fracionário. A deformação aplicada é a mesma para E_∞ e o modelo fracionário, tal que

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty = \varepsilon_2. \quad (2.40)$$

Para o modelo fracionário, podemos expressar na seguinte formulação

$$\sigma_2(t) = E_2 \tau_p^n \frac{d^n \varepsilon(t)}{dt^n}, \text{ com } 0 \leq n \leq 1, \quad (2.41)$$

onde $n = 0$ recupera o comportamento puramente elástico e $n = 1$ o comportamento puramente viscoso, tal que a componente fracionária pode ser descrita em 3 elementos (E_2, τ_p, n) , sendo E_2 o módulo de elasticidade do material e τ_p é o tempo de relaxação para a componente fracionária. Reescrevendo a equação (2.39), obtemos

$$\sigma(t) = E_\infty \varepsilon(t) + E_2 \tau_p^n \frac{d^n \varepsilon(t)}{dt^n}, \quad (2.42)$$

usando as condições iniciais para derivada fracionária de Caputo [A.2], $\varepsilon(0)=0$ e $\sigma(0)=0$, e aplicando a transformada de Laplace na equação (2.42), temos

$$\tilde{\sigma}(s) = E_\infty \mathcal{L}[\varepsilon(t)] + E_2 \tau_p^n \mathcal{L}\left[\frac{d^n \varepsilon(t)}{dt^n}\right] = E_\infty \tilde{\varepsilon}(s) + E_2 \tau_p^n s^n \tilde{\varepsilon}(s), \quad (2.43)$$

determinando a função relaxação $\tilde{R}_2(s)$ da componente fracionária, temos

$$\tilde{\sigma}_2(s) = E_2 s \tilde{\varepsilon}(s) \tau_p^n s^{n-1} = s \tilde{\varepsilon}(s) \tilde{R}_2(s), \quad (2.44)$$

$$\tilde{R}_2(s) = E_2 \tau_p^n s^{n-1}, \quad (2.45)$$

e aplicando a transformada inversa de Laplace da equação $\tilde{R}_2(s)$, logo

$$\mathcal{L}^{-1}[\tilde{R}_2(s)] = R_2(t) = E_2 \mathcal{L}^{-1}[\tau_p^n s^{n-1}], \quad (2.46)$$

$$\mathcal{L}^{-1}\left[\frac{\tau_p^n}{s^{1-n}}\right] = \frac{\tau_p^n}{\Gamma(1-n)} \mathcal{L}^{-1}\left[\frac{\Gamma(1-n)}{s^{1-n}}\right] = \frac{\tau_p^n t^{-n}}{\Gamma(1-n)}, \quad (2.47)$$

então a função relaxação é

$$R_2(t) = \frac{E_2}{\Gamma(1-n)} \left(\frac{t}{\tau_p}\right)^{-n}. \quad (2.48)$$

Perceba que $n = 0$ recupera o caso puramente elástico, $R_2(t) = E_2$, e $n = 1$ o caso puramente viscoso, $R_2(t) = E_2 \tau_p t^{-1}$. E por fim a função relaxação para uma constante é a própria constante, $R_\infty(t) = E_\infty$. Então a função relaxação total é dada por

$$R(t) = E_\infty + \frac{E_2}{\Gamma(1-n)} \left(\frac{t}{\tau_p} \right)^{-n}. \quad (2.49)$$

Dessa forma, podemos observar que o comportamento do elemento fracionário resulta em uma relaxação do tipo lei de potência, sendo características de muitos materiais, como, por exemplo, células, hidrogéis e polissacarídeo comum (goma xantana) (BONFANTI *et al.*, 2020).

2.4 Determinação das Curvas de Forças

De acordo com a teoria de contato de Hertz em meios contínuos, a análise das curvas de força indentadora $F_H(\delta)$ é definida (SOUSA *et al.*, 2017; HERTZ, 1881) da seguinte forma

$$F_H(\delta) = \Lambda E_r \delta^\lambda, \quad (2.50)$$

onde Λ e λ são os parâmetros geométricos do indentedor (ver Tabela 1), E_r é o módulo de elasticidade reduzido e δ é a indentação na amostra. O módulo de elasticidade reduzido E_r está relacionado ao módulo de elasticidade do material e do indentedor

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i}, \quad (2.51)$$

onde ν_i e E_i são o coeficiente de Poisson e o módulo de elasticidade do indentedor, respectivamente, e de forma análoga ν e E são os parâmetros do material.

Analisando a equação (2.51), se $E \ll E_i$, ou seja, quando o indentedor é muito mais rígido do que a amostra, podemos fazer a seguinte simplificação (VINCKIER; SEMENZA, 1998),

Tabela 1 – Descrições dos parâmetros da força de indentação dependendo da geometria do indentedor. Fonte: Elaborado pelo autor.

Geometria da ponta	λ	Λ	Raio de contato	Obs
Cilíndrica	1.0	$2R$	R	R é o raio do indentedor
Esférica	1.5	$\frac{4}{3}\sqrt{R}$	$\sqrt{R\delta}$	R é o raio do indentedor
Cônica	2.0	$\frac{2}{\pi} \tan \theta$	$\delta \tan \theta$	θ é o ângulo de meia abertura

Tabela 2 – Valores de ν_i e E_i para diferentes tipos de indetadores. Fonte: Elaborado pelo autor.

Indentador	E_i	ν_i
Silica Glass	72GPa	0.17
Diamante	1411Gpa	0.07

$$\frac{1}{E_r} \simeq \frac{(1 - \nu^2)}{E}, \quad (2.52)$$

e substituir o valor de E_r na equação (2.50) temos

$$F_H(\delta) = \frac{\Lambda E \delta^\lambda}{(1 - \nu^2)}. \quad (2.53)$$

Entretanto, esse modelo não é apropriado para descrever materiais viscoelásticos, pois não inclui o comportamento temporal característico desses materiais. Com isso, vários pesquisadores fizeram modificações no modelo para descrever materiais viscoelásticos (SOUSA *et al.*, 2017). Podemos obter o histórico de forças de amostras analisadas, mantendo a forma matemática de Hertz, mas substituindo $E \rightarrow E(t)$ e $\delta \rightarrow \delta(t)$, apresentando assim uma dependência temporal,

$$F(t) = \frac{\Lambda E(t) \delta^\lambda(t)}{(1 - \nu^2)}. \quad (2.54)$$

Consideramos $F(t) = F_{max} \bar{F}(t)$ e $\delta(t) = \delta_{max} \bar{\delta}(t)$, onde F_{max} e δ_{max} representam o valor máximo de carga e indentação, respectivamente, e $\bar{F}(t)$ e $\bar{\delta}(t)$ representam o histórico de carga e indentação normalizados, respectivamente. Dessa forma,

$$\bar{F}(t) = \frac{\Lambda E(t) \delta_{max}^\lambda \bar{\delta}^\lambda(t)}{(1 - \nu^2) F_{max}}, \quad (2.55)$$

calculando a transformação de Laplace de cada um dos termos na equação (2.55) temos

$$\tilde{F}(s) = \mathcal{L}[\bar{F}(t)], \quad (2.56)$$

$$\tilde{E}(s) = \mathcal{L}[E(t)], \quad (2.57)$$

$$\tilde{\delta}^\lambda(s) = \mathcal{L}[\bar{\delta}^\lambda(t)], \quad (2.58)$$

substituindo as equações (2.56), (2.57) e (2.58) em (2.55),

$$\tilde{F}(s) = \frac{\Lambda \delta_{max}^\lambda}{(1 - v^2) F_{max}} \frac{\tilde{E}(s)}{s} s \tilde{\delta}^\lambda(s), \quad (2.59)$$

e substituindo o resultado da função relaxação $\tilde{R}(s)$ da equação (2.14) em (2.59), temos

$$\tilde{F}(s) = \frac{\Lambda \delta_{max}^\lambda}{(1 - v^2) F_{max}} \tilde{R}(s) s \tilde{\delta}^\lambda(s). \quad (2.60)$$

Com isso, a partir das definições da transformada de Laplace inversa e do produto de convolução (SAUTER *et al.*, 2020) aplicadas na equação (2.60), obtemos as curvas de força

$$\mathcal{L}^{-1}[s \tilde{\delta}^\lambda(s) \tilde{R}(s)] = \mathcal{L}^{-1}[\mathcal{L}[\dot{\delta}^\lambda(t)] \tilde{R}(s)] = \left(\frac{d\bar{\delta}^\lambda}{dt} * R \right)(t) = \int_0^t R(t-t') \frac{d\bar{\delta}^\lambda(t')}{dt'} dt', \quad (2.61)$$

logo, substituindo a integral de convolução na expressão da força, temos

$$\bar{F}(t) = \frac{\Lambda \delta_{max}^\lambda}{(1 - v^2) F_{max}} \int_0^t R(t-t') \frac{d\bar{\delta}^\lambda(t')}{dt'} dt', \quad (2.62)$$

$$\bar{F}(t) = \frac{F(t)}{F_{max}} = \int_0^t R(t-t') \frac{d\bar{\delta}^\lambda(t')}{dt'} dt', \quad (2.63)$$

onde $F_{max} = \frac{\Lambda \delta_{max}^\lambda}{(1 - v^2)}$ é o fator de força normalizada e $\bar{F}(t)$ é dada em *Pa*.

2.4.1 Determinação das curvas de forças no AFM

As fases da análise das curvas de forças no AFM são definidos por meio de cada índice:

- (*l*) -Fase em que a ponta do AFM entra em contato com a amostra e indenta a mesma de maneira aproximadamente linear;
- (*d*) -Quando a ponta do AFM para de descer e mantém a indentação da amostra invariável por um curto intervalo de tempo.

Consideramos as variáveis τ_l e τ_d sendo a duração do estágio de carregamento e permanência da ponta do AFM na amostra, respectivamente. Então podemos determinar as curvas de forças dos materiais viscoelásticos para o histórico de carregamento de carga $\bar{F}_l(t)$ e permanência $\bar{F}_d(t)$ definidas pelas seguintes integrais

$$\bar{F}_l(t) = \int_0^t R(t-t') \frac{d\bar{\delta}_l^\lambda(t')}{dt'} dt', \text{ com } (t \leq \tau_l), \quad (2.64)$$

$$\bar{F}_d(t) = \int_0^{\tau_l} R(t-t') \frac{d\bar{\delta}_l^\lambda(t')}{dt'} dt' + \int_{\tau_l}^t R(t-t') \frac{d\bar{\delta}_d^\lambda(t')}{dt'} dt', \text{ com } (\tau_l \leq t \leq \tau_l + \tau_d), \quad (2.65)$$

onde $\delta_l(t)$ representa a indentação de carga na amostra e é uma função que apresenta comportamento linear com o tempo, $\delta_d(t)$ é definida como a indentação de permanência na amostra e é representada por uma função crescente suave no tempo $f(t)$, então

$$\delta_l(t) = \delta_{max} \frac{t}{\tau_l} \rightarrow \delta_l^\lambda(t) = \delta_{max}^\lambda \frac{t^\lambda}{\tau_l^\lambda}, \text{ com } (t \leq \tau_l), \quad (2.66)$$

$$\delta_d(t) = \delta_{max}(1 + f(t - \tau_l)) \rightarrow \delta_d^\lambda(t) = \delta_{max}^\lambda (1 + f(t - \tau_l))^\lambda, \text{ com } (\tau_l \leq t \leq \tau_l + \tau_d), \quad (2.67)$$

onde $f(t - \tau_l)$ é uma função suave no tempo, de maneira que consideramos $\frac{df}{dt} \simeq 0$, com isso, podemos desprezar a derivada dessa função, pois a indentação continua constante no período de permanência, ou seja, $\delta_d \simeq \delta_{max}$, com isso, o segundo termo após a igualdade da equação (2.65) será nulo. Afim de mostrar as fases dos históricos de cargas do AFM, nesse trabalho obtemos curvas da simulação nas etapas de carregamento $\bar{F}_l(t)$ e de relaxamento $\bar{F}_d(t)$, onde toda a nossa pesquisa está voltada apenas na parte das curvas de relaxamento $\bar{F}_d(t)$.

2.4.2 Descrição das curvas de força para materiais com relaxação do tipo exponencial (EXP)

2.4.2.1 Fase de carregamento

Nas duas fases de indentação, usamos a abordagem da função de relaxação do modelo SLS que descreve o relaxamento típico em exponencial dada pela equação (2.38), isto é,

$$R(t-t') = E_\infty + E_1 e^{-\frac{(t-t')}{\tau_e}}. \quad (2.68)$$

Na fase de carregamento o histórico de indentação é dado pela equação (2.64) e calculando a derivada no tempo de $\bar{\delta}_l^\lambda(t)$ normalizada pelo fator δ_{max}^λ , tal que

$$\frac{d\bar{\delta}_l^\lambda(t)}{dt} = \lambda \frac{t^{\lambda-1}}{\tau_l^\lambda}, \text{ com } (t \leq \tau_l), \quad (2.69)$$

dessa forma, podemos substituir as equações (2.69) e (2.68) na equação (2.64), logo

$$\bar{F}_l(t) = \underbrace{\frac{\lambda E_1}{\tau_l^\lambda} \int_0^t t'^{\lambda-1} e^{-\frac{(t-t')}{\tau_e}} dt'}_{\bar{F}_{el}(t)} + \underbrace{\frac{\lambda E_\infty}{\tau_l^\lambda} \int_0^t t'^{\lambda-1} dt'}_{\bar{F}_{kl}(t)}, \text{ com } (t \leq \tau_l), \quad (2.70)$$

onde $\bar{F}_{el}(t)$ e $\bar{F}_{kl}(t)$ são as curvas de carregamento da parte exponencial e da constante do E_∞ , respectivamente. Calculando a força $\bar{F}_{kl}(t)$, temos

$$\bar{F}_{kl}(t) = \frac{\lambda E_\infty}{\tau_l^\lambda} \int_0^t t'^{\lambda-1} dt' = E_\infty \left(\frac{t}{\tau_l} \right)^\lambda, \quad (2.71)$$

e agora calculando a integral da força $\bar{F}_{el}(t)$, obtemos

$$\bar{F}_{el}(t) = \frac{\lambda E_1}{\tau_l^\lambda} \int_0^t t'^{\lambda-1} e^{-\frac{(t-t')}{\tau_e}} dt' = \frac{\lambda E_1}{\tau_l^\lambda} e^{-\frac{t}{\tau_e}} \int_0^t t'^{\lambda-1} e^{\frac{t'}{\tau_e}} dt', \quad (2.72)$$

fazendo mudanças de variáveis com $u = \frac{t'}{\tau_e} \rightarrow du = \frac{dt'}{\tau_e} \rightarrow t' = u\tau_e \rightarrow dt' = \tau_e du$, então

$$\bar{F}_{el}(t) = \frac{\lambda E_1 e^{-\frac{t}{\tau_e}}}{\tau_l^\lambda} \int_0^{\frac{t}{\tau_e}} u^{\lambda-1} \tau_e^{\lambda-1} \tau_e e^u du, \quad (2.73)$$

$$\bar{F}_{el}(t) = E_1 \lambda e^{-\frac{t}{\tau_e}} \left(\frac{\tau_e}{\tau_l} \right)^\lambda \int_0^{\frac{t}{\tau_e}} u^{\lambda-1} e^u du, \quad (2.74)$$

com isso, as curvas de forças na fase de carregamento $\bar{F}_l(t)$ com a identificação de uma ponta esférica na amostra $\lambda = \frac{3}{2}$, obtém-se

$$\bar{F}_l(t) = E_\infty \left(\frac{t}{\tau_l} \right)^{\frac{3}{2}} + E_1 \frac{3}{2} \sqrt{t} \left(\frac{\tau_2}{\tau_l^{\frac{3}{2}}} \right) - E_1 \frac{3}{4} \sqrt{\pi} \left(\frac{\tau_e}{\tau_l} \right)^{\frac{3}{2}} \operatorname{erfi} \left(\sqrt{\frac{t}{\tau_e}} \right) e^{-\frac{t}{\tau_e}}, \text{ com } (t \leq \tau_l), \quad (2.75)$$

onde a função erro imaginária (GRADSHTEYN; RYZHIK, 2007) é definida como

$$\operatorname{erfi}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{t^2} dt. \quad (2.76)$$

2.4.2.2 Fase de permanência

Sabe-se que $\bar{\delta}_d^\lambda \simeq \bar{\delta}_{max}^\lambda \rightarrow \frac{d\bar{\delta}_d^\lambda}{dt} = 0$ e substituindo na equação (2.65), temos

$$\bar{F}_d(t) = \underbrace{\frac{\lambda E_1}{\tau_l^\lambda} \int_0^{\tau_l} t'^{\lambda-1} e^{-\frac{(t-t')}{\tau_e}} dt'}_{\bar{F}_{ed}(t)} + \underbrace{\frac{\lambda E_\infty}{\tau_l^\lambda} \int_0^{\tau_l} t'^{\lambda-1} dt'}_{\bar{F}_{kd}(t)}, \text{ com } (\tau_l \leq t \leq \tau_l + \tau_d), \quad (2.77)$$

onde $\bar{F}_{ed}(t)$ e $\bar{F}_{kd}(t)$ são as curvas de permanência da parte exponencial e da constante do E_∞ , respectivamente. Calculando a força $\bar{F}_{kd}(t)$, logo

$$\bar{F}_{kd}(t) = \frac{\lambda E_\infty}{\tau_l^\lambda} \int_0^{\tau_l} t'^{\lambda-1} dt' = E_\infty, \quad (2.78)$$

e resolvendo a integral $\bar{F}_{ed}(t)$, leva a seguinte expressão

$$\bar{F}_{ed}(t) = E_1 \lambda e^{-\frac{t}{\tau_e}} \left(\frac{\tau_e}{\tau_l} \right)^\lambda \int_0^{\frac{\tau_l}{\tau_e}} u^{\lambda-1} e^u du, \quad (2.79)$$

então as curvas de forças de relaxamento $\bar{F}_d(t)$ no caso esférico com $\lambda = \frac{3}{2}$ resulta na integral

$$\bar{F}_d(t) = E_\infty + E_1 \frac{3}{2} \left(\frac{\tau_2}{\tau_l} \right) e^{-\frac{(t-\tau_l)}{\tau_e}} - E_1 \frac{3}{4} \sqrt{\pi} \left(\frac{\tau_e}{\tau_l} \right)^{\frac{3}{2}} \operatorname{erfi} \left(\sqrt{\frac{\tau_l}{\tau_e}} \right) e^{-\frac{t}{\tau_e}}. \quad (2.80)$$

Dessa forma, podemos concluir que uma determinada função relaxação com decaimento exponencial $R(t) \sim e^{-\frac{t}{\tau_e}}$ leva a força de relaxação $\bar{F}_d(t)$ a um decaimento de forma exponencial. No nosso trabalho, usamos a equação (2.80) para que possamos ajustar as curvas de relaxação dos ensaios numéricos do tipo exponencial (EXP).

2.4.3 Descrição das curvas de força para materiais com relaxação do tipo lei de potência

2.4.3.1 Fase de carregamento e permanência

A função relaxação de um elemento fracionário paralelo com uma mola, visto na equação (2.49), descreve o relaxamento de materiais em lei de potência, ou seja,

$$R(t-t') = E_\infty + \frac{E_2}{\Gamma(1-n)} \left(\frac{t-t'}{\tau_p} \right)^{-n}, \quad (2.81)$$

nela vamos abordar as duas fases de indentação.

Substituindo a equação (2.81) nas equações (2.64) e (2.65), temos que as forças de cada fase são dadas pelas seguintes integrais

$$\bar{F}_l(t) = E_\infty \left(\frac{t}{\tau_l} \right)^\lambda + \underbrace{\frac{\lambda}{\tau_l^\lambda} \frac{E_2}{\Gamma(1-n)} \int_0^t t'^{\lambda-1} \left(\frac{t-t'}{\tau_p} \right)^{-n} dt'}_{\bar{F}_{pl}(t)}, \quad \text{com } (t \leq \tau_l), \quad (2.82)$$

$$\bar{F}_d(t) = E_\infty + \underbrace{\frac{\lambda}{\tau_l^\lambda} \frac{E_2}{\Gamma(1-n)} \int_0^{\tau_l} t'^{\lambda-1} \left(\frac{t-t'}{\tau_p} \right)^{-n} dt'}_{\bar{F}_{pd}(t)}, \quad \text{com } (\tau_l \leq t \leq \tau_l + \tau_d), \quad (2.83)$$

com isso, vamos mostrar na seguinte subseção, a resolução das integrais analíticas de cada fase.

2.4.3.2 Integrais analíticas do modelo fracionário

Reescrevendo as equações (2.82) e (2.83), as curvas de forças $\bar{F}_l(t)$ e $\bar{F}_d(t)$ apresentam dois tipos de integrais:

$$\bar{F}_{pl}(t) = \frac{\lambda}{\tau_l^\lambda} \frac{E_2}{\Gamma(1-n)} \int_0^t t'^{\lambda-1} \left(\frac{t-t'}{\tau_p} \right)^{-n} dt', \quad (2.84)$$

$$\bar{F}_{pd}(t) = \frac{\lambda}{\tau_l^\lambda} \frac{E_2}{\Gamma(1-n)} \int_0^{\tau_l} t'^{\lambda-1} \left(\frac{t-t'}{\tau_p} \right)^{-n} dt', \quad (2.85)$$

assim, realizando uma mudança de variável na integral $\bar{F}_{pl}(t)$, com $u = \frac{t'}{t} \rightarrow du = \frac{dt'}{t} \rightarrow t' = u\tau_l \rightarrow dt' = \tau_l du$, logo:

$$\bar{F}_{pl}(t) = \frac{E_2 \lambda}{\Gamma(1-n)} \int_0^1 u^{\lambda-1} \frac{t^{\lambda-1}}{\tau_l^\lambda} t \left(\frac{t-ut}{\tau_p} \right)^{-n} du', \quad (2.86)$$

$$\bar{F}_{pl}(t) = \frac{E_2 \lambda}{\Gamma(1-n)} \left(\frac{t}{\tau_l} \right)^\lambda \left(\frac{t}{\tau_p} \right)^{-n} \int_0^1 u^{\lambda-1} (1-u)^{1-n-1} du, \quad (2.87)$$

note que $B(1; \lambda; 1-n) = B(\lambda; 1-n) = \int_0^1 u^{\lambda-1} (1-u)^{1-n-1} du$ é a função beta (GRADSHTEYN; RYZHIK, 2007), então

$$\bar{F}_{pl}(t) = \frac{E_2 \lambda}{\Gamma(1-n)} \left(\frac{t}{\tau_l} \right)^\lambda \left(\frac{t}{\tau_p} \right)^{-n} B(\lambda; 1-n), \quad (2.88)$$

realizando a mesma analogia com $\bar{F}_{pd}(t)$, obtém-se

$$\bar{F}_{pd}(t) = \frac{E_2 \lambda}{\Gamma(1-n)} \left(\frac{t}{\tau_l} \right)^\lambda \left(\frac{t}{\tau_p} \right)^{-n} B\left(\frac{\tau_l}{t}; \lambda; 1-n \right), \quad (2.89)$$

e generalizando $\bar{F}_{pl}(t)$ e $\bar{F}_{pd}(t)$ em uma expressão

$$\bar{F}_{px}(t) = \frac{E_2 \lambda}{\Gamma(1-n)} \left(\frac{t}{\tau_l} \right)^\lambda \left(\frac{t}{\tau_p} \right)^{-n} B(x; \lambda; 1-n), \quad (2.90)$$

sendo que $x = 1$ para $\bar{F}_{pl}(t)$ e $x = \frac{\tau_l}{t}$ para $\bar{F}_{pd}(t)$, observe que $B(x; \lambda; 1-n)$ é a função beta incompleta (GRADSHTEYN; RYZHIK, 2007) definida como,

$$B(x; \lambda; 1-n) = \int_0^x u^{\lambda-1} (1-u)^{1-n-1} du. \quad (2.91)$$

Dessa forma, podemos substituir $\bar{F}_{pl}(t)$ e $\bar{F}_{pd}(t)$ em suas respectivas fases de indentação nas equações (2.82) e (2.83), sendo que a geometria da ponta é esférica $\lambda = \frac{3}{2}$, tal que

$$\bar{F}_l(t) = E_\infty \left(\frac{t}{\tau_l} \right)^{\frac{3}{2}} + \frac{3}{2} E_2 \left(\frac{t}{\tau_l} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\Gamma(1-n)} \left(\frac{t}{\tau_p} \right)^{-n}, \text{ com } (t \leq \tau_l), \quad (2.92)$$

$$\bar{F}_d(t) = E_\infty + \frac{3}{2} E_2 \left(\frac{t}{\tau_l} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{B\left(\frac{\tau_l}{t}; \frac{3}{2}; 1-n\right)}{\Gamma(1-n)} \left(\frac{t}{\tau_p} \right)^{-n}, \text{ com } (\tau_l \leq t \leq \tau_l + \tau_d). \quad (2.93)$$

Analisando apenas a força de relaxação $\bar{F}_d(t)$ do elemento fracionário dada na equação (2.93), percebemos que a força é proporcional $\bar{F}_d(t) \sim t^{\frac{3}{2}-n} B\left(\frac{\tau_l}{t}; \frac{3}{2}; 1-n\right)$, note que, para termos uma força de relaxação com decaimento em lei de potência simples, podemos examinar o comportamento da expansão da função beta incompleta em $t \gg \tau_l$ pela direita, e $t \rightarrow \tau_l$, de modo que a expansão em $t \gg \tau_l$

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{3}{2} E_2 \left(\frac{t}{\tau_l} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{B\left(\frac{\tau_l}{t}; \frac{3}{2}; 1-n\right)}{\Gamma(1-n)} \left(\frac{t}{\tau_p} \right)^{-n} &\approx \\ \frac{3}{2} E_2 \left(\frac{t}{\tau_l} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\Gamma(1-n)} \left(\frac{t}{\tau_l} \right)^{-n} \left[\frac{2}{3} \left(\frac{\tau_l}{t} \right)^{\frac{3}{2}} \left(1 + \frac{3}{5} n \frac{\tau_l}{t} + O^2(t) \right) \right] &\approx \frac{E_2}{\Gamma(1-n)} \left(\frac{t}{\tau_p} \right)^{-n}, \end{aligned} \quad (2.94)$$

curiosamente, vemos que a força de relaxação $\bar{F}_d(t)$ apresenta a mesma função de relaxação do elemento fracionário e que para tempo muito maior que τ_l obtemos um decaimento em lei de potência. Expansão para $t \rightarrow \tau_l$

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \tau_l} \frac{3}{2} E_2 \left(\frac{t}{\tau_l} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{B\left(\frac{\tau_l}{t}; \frac{3}{2}; 1-n\right)}{\Gamma(1-n)} \left(\frac{t}{\tau_p} \right)^{-n} &\approx \\ \frac{3}{2} E_2 \left(\frac{t}{\tau_l} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{\Gamma(1-n)} \left(\frac{t}{\tau_l} \right)^{-n} \left[B\left(\frac{3}{2}; 1-n\right) - \frac{1}{(1-n)} \left(1 - \frac{\tau_l}{t} \right)^{1-n} \left(\frac{\tau_l}{t} \right)^{\frac{3}{2}} + O^2(t) \right] &= \\ \frac{E_2 B\left(\frac{3}{2}; 1-n\right)}{\Gamma(1-n)} \frac{\tau_p^n}{\tau_l^{\frac{3}{2}}} t^{\frac{3}{2}-n}, & \end{aligned} \quad (2.95)$$

com isso, para tempos próximo de τ_l pela direita, a força de relaxação não apresenta um decaimento em lei de potência simples, visto que n por definição não é maior que $\frac{3}{2}$, pois seu domínio está no intervalo $0 \leq n \leq 1$. Dito isso, propomos que a força de permanência seja descrita no intervalo próximo a τ_l até uma certa região da calda da curva, para que possamos

mostrar de forma qualitativa que a força pode apresentar uma relaxação em lei de potência (PL), então definimos a força $\bar{F}_d(t)$ no nosso trabalho como

$$\bar{F}_d(t) = E_\infty + F_2 t^{-\beta}, \text{ com } (\tau_l \leq t \leq \tau_l + \tau_d), \quad (2.96)$$

onde β é o expoente da lei de potência e F_2 é o termo que depende de E_2 e τ_p .

3 SIMULAÇÕES DE MATERIAIS VISCOELÁSTICOS POR DINÂMICA MOLECULAR

A base teórica para DM, é simular partículas interagentes segundo as equações de Newton, nas quais se conhece o potencial de interação ou campo de força entre as mesmas, que interagem por um determinado período de tempo, dando uma visão da “evolução” dinâmica do sistema.

3.1 Equação de Movimento

Em sistemas de N partículas, o vetor posição é definido como

$$\vec{r}_i(t) = (x_i(t), y_i(t), z_i(t)) \mid x_i(t), y_i(t), z_i(t) \in \mathbb{R}, i = (1, \dots, N). \quad (3.1)$$

Para cada partícula i , em um dado passo de tempo t , o vetor velocidade tridimensional $\vec{v}_i(t) = (v_{xi}(t), v_{yi}(t), v_{zi}(t))$ é dada por

$$\vec{v}_i(t) = \dot{\vec{r}}_i(t) = \frac{d\vec{r}_i(t)}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t)}{\Delta t}. \quad (3.2)$$

A aceleração nos informa se o corpo está em um movimento acelerado ou retardado por causa da variação de velocidade no meio em dado instante de tempo t , definida

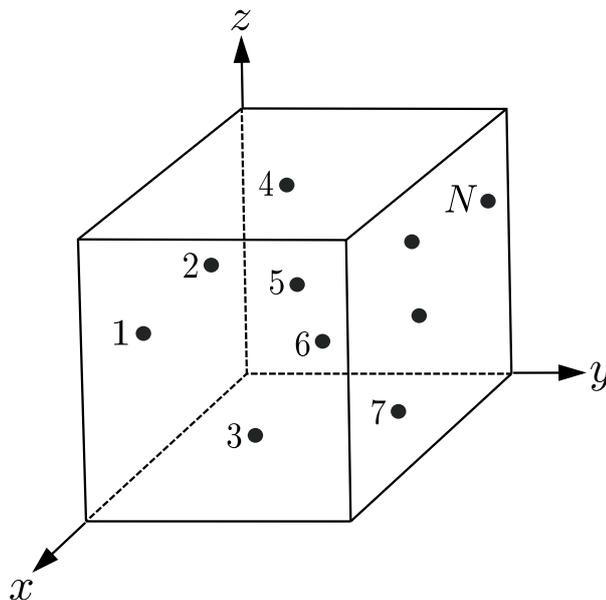


Figura 10 – Descrição de cada partícula no espaço 3D. Fonte: Elaborado pelo autor.

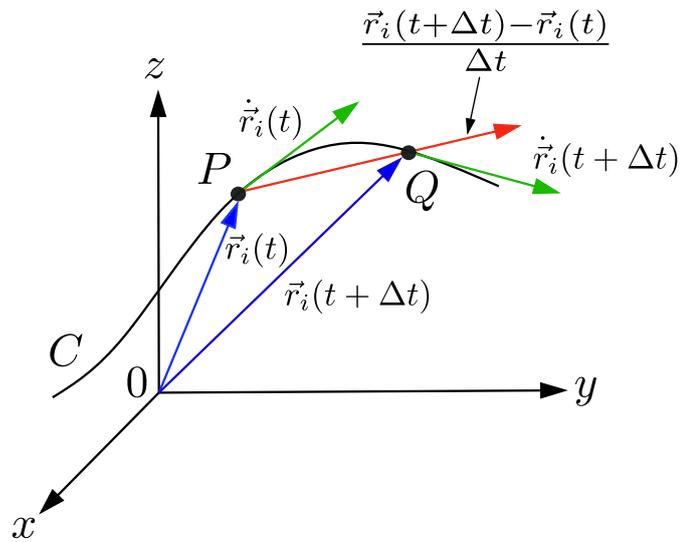


Figura 11 – Descrição dos vetores posição e velocidade das partículas no espaço tridimensional. Fonte: Elaborado pelo autor.

$$\vec{a}_i(t) = \ddot{\vec{r}}_i(t) = \frac{d^2\vec{r}_i(t)}{dt^2} = \frac{d\vec{v}(t)}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\vec{v}_i(t + \Delta t) - \vec{v}_i(t)}{\Delta t}, \quad (3.3)$$

se uma determinada partícula está sujeita a variações na sua velocidade, então o vetor aceleração para cada átomo i em \mathbb{R}^3 está representado na Figura 12.

De modo mais geral, o deslocamento das partículas é calculado numericamente por meio da equação de movimento da segunda lei de Newton, dada por

$$\vec{F}_i(t) = m\vec{a}_i(t) = \frac{d^2\vec{r}_i(t)}{dt^2}, \quad (3.4)$$

onde $\vec{F}_i(t)$ é a força resultante de cada substância de massa m com a aceleração $\vec{a}_i(t)$ e o vetor

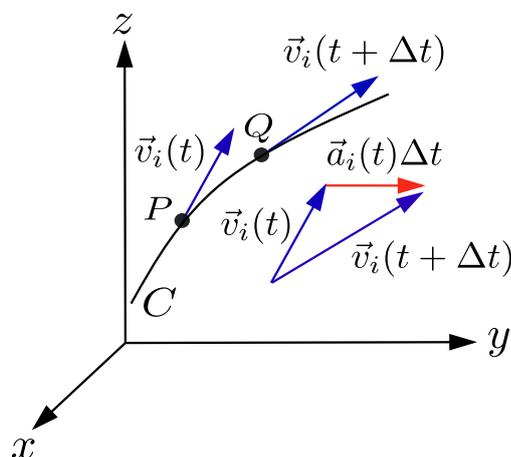


Figura 12 – Vetor $\vec{a}_i(t)$ de cada partícula no sistema. Fonte: Elaborado pelo autor.

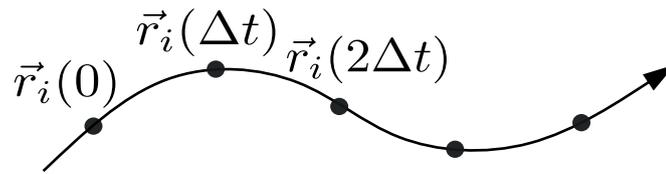


Figura 13 – Sequência de estados para cada incremento Δt . Fonte: Elaborado pelo autor.

deslocamento $\vec{r}_i(t)$ que descrevem o movimento de cada partícula em um dado instante de t , onde o sistema físico é dado pelas coordenadas das partículas.

Em sistemas determinísticos de partículas, as condições iniciais da simulação devem ser aplicadas para todas as posições e velocidades, $(\vec{r}_i(0), \vec{v}_i(0), i = 1, \dots, N)$, para que podemos prever as trajetórias futuras de cada corpo, $(\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t), i = 1, \dots, N)$. A discretização das futuras trajetórias, $(\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t), t \geq 0)$, leva a uma sequência de estados representado na Figura 13 para cada intervalo Δt

$$(\vec{r}_i(0), \vec{v}_i(0)) \longrightarrow (\vec{r}_i(\Delta t), \vec{v}_i(\Delta t)) \longrightarrow (\vec{r}_i(2\Delta t), \vec{v}_i(2\Delta t)). \quad (3.5)$$

Dessa forma, podemos usar equações da cinemática para prever as posições futuras das partículas a partir de instantes anteriores. Um dos algoritmos mais conhecido para essa integração no tempo é o algoritmo de Verlet (VERLET, 1967).

3.1.1 Algoritmo de Verlet

O método descreve a discretização dos movimentos de cada partícula i e relaciona duas expansões em série de Taylor do vetor posição para um tempo posterior $\vec{r}(t + \Delta t)$ e um tempo anterior $\vec{r}(t - \Delta t)$,

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) \simeq \vec{r}_i(t) + \frac{d\vec{r}_i(t)}{dt} \Delta t + \frac{d^2\vec{r}_i(t)}{dt^2} \frac{\Delta t^2}{2} + \frac{d^3\vec{r}_i(t)}{dt^3} \frac{\Delta t^3}{6} + O(t^4), \quad (3.6)$$

$$\vec{r}_i(t - \Delta t) \simeq \vec{r}_i(t) - \frac{d\vec{r}_i(t)}{dt} \Delta t + \frac{d^2\vec{r}_i(t)}{dt^2} \frac{\Delta t^2}{2} - \frac{d^3\vec{r}_i(t)}{dt^3} \frac{\Delta t^3}{6} + O(t^4), \quad (3.7)$$

somando as duas expressões acima, isolando $\vec{r}_i(t + \Delta t)$ e substituindo $\frac{d^2\vec{r}_i(t)}{dt^2} = \vec{a}_i(t)$, temos

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = 2\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(t - \Delta t) + \vec{a}_i(t)\Delta t^2 + O(t^4). \quad (3.8)$$

Com isso, obtemos maior precisão ao aproximar $\vec{a}_i(t)$ com diferenças simetricamente centradas. Para obtermos as velocidades, podemos subtrair as expressões (3.6) com a (3.7),

$$\frac{d\vec{r}_i}{dt} = \vec{v}_i(t) \simeq \frac{\vec{r}_i(t + \Delta t) - \vec{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O(t^3). \quad (3.9)$$

Para um determinado $\vec{r}_i(t - \Delta t)$ e $\vec{r}_i(t)$, podemos definir o seguinte passo a passo:

- Calcular $\vec{a}_i(t)$ a partir das interações entre as partículas, que dependem de $\vec{r}_i(t)$;
- Determinar $\vec{r}_i(t + \Delta t)$ a partir da equação (3.8);
- Determinar $\vec{v}_i(t)$ a partir da equação (3.9).

O método apresenta uma boa conservação de energia e estabilidade para tempos longos. Entretanto, este método tem algumas desvantagem. Como a ordem do erro, $O(t^3)$, da velocidade é grande, as equações apresentam um problema em $t = 0$, ($\vec{r}_i(0 - \Delta t)$), a determinação da velocidade tem problemas por causa da divisão do termo $2\Delta t$, pois apresentam valores menores. A posição e a velocidade das partículas são examinadas em tempos diferentes, ou seja, em um intervalo de tempo $t - \Delta t$ e t , percebemos que a velocidade no tempo t não pode ser calculada até que o coordenada no tempo $t + \Delta t$ seja determinada.

3.1.2 Discretização de Velocity-Verlet

O método de discretização de Velocity-Verlet resolve esse problema do reescalonamento das velocidades do método de Verlet e que também garante a conservação de energia. Reescrevendo a série de Taylor até segunda ordem para a equação (3.6)

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \vec{a}_i(t)\frac{\Delta t^2}{2}, \quad (3.10)$$

observe que o vetor posição depende da velocidade, dessa forma, vamos calcular uma nova expansão em série de Taylor para encontrarmos as velocidades, mas substituindo $\vec{r}_i(t + \Delta t) \rightarrow \vec{v}_i(t + \Delta t)$, temos

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \vec{a}_i(t)\Delta t + \frac{d\vec{a}_i(t)}{dt}\frac{\Delta t^2}{2}, \quad (3.11)$$

note que o termo $\frac{d\vec{a}_i(t)}{dt}$ pode ser descrito como uma expansão em série de Taylor em $\vec{a}_i(t + \Delta t)$ até primeira ordem, logo

$$\vec{a}_i(t + \Delta t) = \vec{a}_i(t) + \frac{d\vec{a}_i(t)}{dt}\Delta t, \quad (3.12)$$

isolando o termo da derivada da aceleração,

$$\frac{d\vec{a}_i(t)}{dt} = \frac{\vec{a}_i(t + \Delta t) - \vec{a}_i(t)}{\Delta t}, \quad (3.13)$$

e substituindo na equação (3.11), temos

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i(t) + \frac{[\vec{a}_i(t + \Delta t) + \vec{a}_i(t)]}{2} \Delta t. \quad (3.14)$$

As equações (3.10) e (3.14) definem o método de Velocity-Verlet. Então através dessas equações podemos prever as velocidades e posições das partículas, $(\vec{r}_i(t), \vec{v}_i(t)) \rightarrow (\vec{r}_i(t + \Delta t), \vec{v}_i(t + \Delta t))$.

3.1.3 Algoritmo de Velocity-Verlet

O algoritmo também é conhecido como o método de *leap-frog*. Partindo da expansão da equação (3.10) e analisando os dois últimos termos e deixando em evidência Δt , podemos reescrever

$$\vec{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \left[\vec{v}_i(t) + \vec{a}_i(t) \frac{\Delta t}{2} \right], \quad (3.15)$$

e substituindo (3.15) em (3.10), temos a posição, dada por

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \Delta t, \quad (3.16)$$

e substituindo (3.15) em (3.14), tal que o vetor velocidade seja

$$\vec{v}_i(t + \Delta t) = \vec{v}_i\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{\vec{a}_i(t + \Delta t)}{2} \Delta t. \quad (3.17)$$

O algoritmo de Velocity-Verlet para um dado sistema de partícula é descrito:

- Calcular $\vec{a}_i(t)$ a partir das interações entre as partículas, que dependem de $\vec{r}_i(t)$;
- Determinar $\vec{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2})$ a partir da equação (3.15);
- Determinar $\vec{r}_i(t + \Delta t)$ a partir da equação (3.16);
- Calcular $\vec{a}_i(t + \Delta t)$ a partir de $\vec{r}_i(t + \Delta t)$;
- Determinar $\vec{v}_i(t + \Delta t)$ a partir da equação (3.17).

Portanto, esse método não apresenta problema em $t = 0$, a posição e velocidade das partículas são tomadas no mesmo instante de tempo, as equações da velocidade não é obtida pela divisão de valores menores. A desvantagem do método é exigir 2 vezes o cálculo numérico das acelerações em um mesmo ciclo de integração das equações diferenciais. Mesmo assim, o algoritmo de Velocity-Verlet é muito eficiente para descrever os movimentos das partículas.

A simulação de DM pode ser dividido em três partes diferentes, estando estas três partes associadas cronologicamente. Primeiramente tem-se a inicialização do sistema.

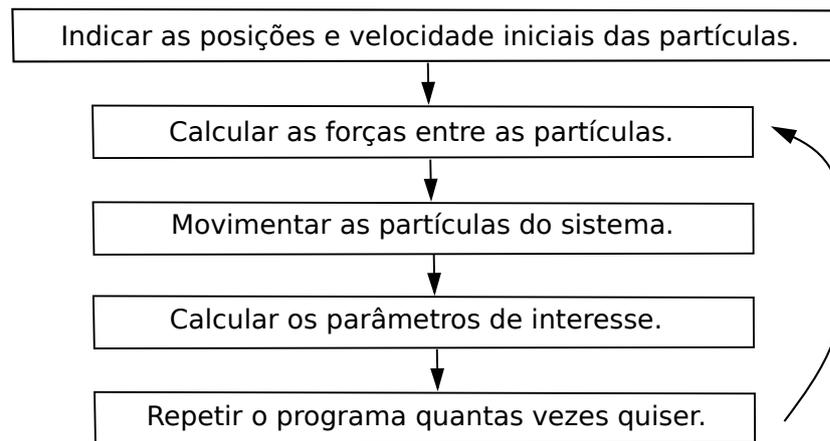


Figura 14 – Fluxograma do algoritmo de DM. Fonte: (ARAÚJO, 2018), com adaptações.

Em seguida, o cálculo das forças de interações entre as partículas no sistema, e por último o cálculo dos parâmetros de interesse, com isso, a construção para o algoritmo é dado pelo fluxograma da Figura 14. Nesse trabalho, obtemos resultados para explicar a relaxação de materiais viscoelásticos que mudam sua configuração ao longo do tempo através de um sistema em desequilíbrio.

3.1.4 Condições Periódicas de Contorno (CPC)

Em simulações de DM, o número de partículas que interagem pode ser muito grande, o que demanda um grande esforço computacional. Considere um conjunto de partículas $N = 1000$ distribuídos homogeneamente em uma caixa cúbica de lado 10. Se calcularmos o número de partículas dentro de um outro cubo centralizado e menor, de lado 8, $10^3 - 8^3 = 488$, percebemos que, estatisticamente, mais da metade das partículas estão próximas das bordas, com distância menor 1 das faces externas. Logo, essas partículas causarão um grande efeito nas propriedades médias, provocando um efeito de borda (ALLEN, 2004). Para evitar isso, as simulações podem utilizar condições periódicas de contorno (CPC).

Uma forma de aplicar essas condições de contorno é reproduzir réplicas da caixa dispostas lado a lado como na Figura 15. A medida que uma partícula se move na caixa da simulação original, todas as suas imagens se movem de maneira similar e simultânea. Quando uma partícula cruza a fronteira da caixa original com uma caixa imagem, a partícula imagem entra na caixa central, com a mesma velocidade e sua localização estando no lado oposto da primeira. Considerando uma caixa de comprimento L , em um intervalo $[-\frac{L}{2}, \frac{L}{2}]$, as seguintes condições sobre a posição da partícula i são impostas

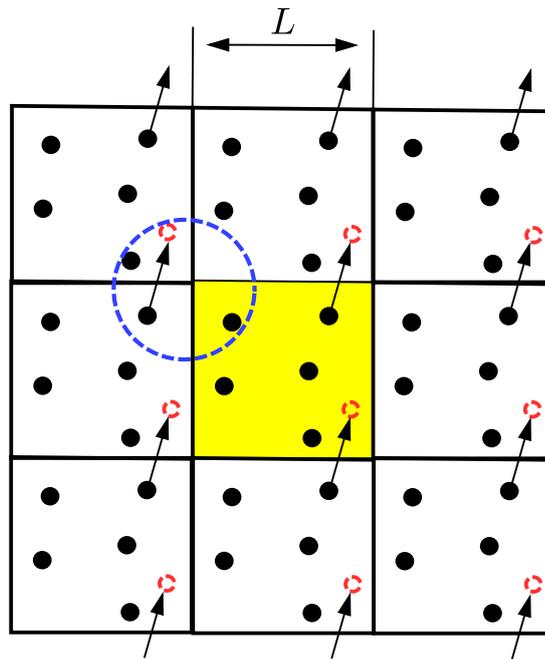


Figura 15 – Representação das condições periódicas de contorno e convenção de mínima imagem. Fonte: Elaborado pelo autor.

$$\text{se } x_i \geq \frac{L}{2} \longrightarrow x_i = x_i - L, \quad (3.18)$$

$$\text{se } x_i \leq -\frac{L}{2} \longrightarrow x_i = x_i + L, \quad (3.19)$$

sendo aplicado equivalentemente para as outras componentes y e z . A princípio, uma partícula interage com todas as imagens das outras partículas (e até mesmo com suas próprias imagens). Para evitar excesso de cálculo computacional, podemos utilizar um raio de corte de interação r_c , onde a partir desse valor a contribuição do potencial se torna desprezível. Esse método é chamado de convenção de mínima imagem. Observe o círculo maior pontilhado na Figura 15, onde as partículas reais e virtuais interagem uma com as outras, simulando assim, de forma aproximada, um sistema infinito.

3.2 Potenciais

As forças conservativas são derivadas de uma energia potencial, $V(\vec{r}^N)$

$$\vec{F}_i = -\nabla V(\vec{r}^N) = -\frac{\partial V(\vec{r}^N)}{\partial \vec{r}_i^N} = -\left(\frac{\partial V(\vec{r}^N)}{\partial x_i}, \frac{\partial V(\vec{r}^N)}{\partial y_i}, \frac{\partial V(\vec{r}^N)}{\partial z_i}\right). \quad (3.20)$$

Em simulações de DM que apresentam muitas partículas, pode haver vários potenciais intramoleculares e intermoleculares. As forças das partículas que governam o movimento molecular podem ser divididos em interação entre pares ligantes e não-ligantes. As ligações intramoleculares são modelados usando molas simples e ângulos diedros (rotações em torno de uma ligação). As forças não-ligantes são modeladas usando o potencial de Lennard-Jones, e interações carregadas são modeladas usando a lei de Coulomb (ALLEN, 2004; ALLEN; TILDESLEY, 2017). Dessa forma, os potenciais mais conhecidos que governam a dinâmica molecular são

$$V = \underbrace{\sum_{\text{ligações}} \frac{k_{ij}(r_{ij} - \ell)^2}{2} + \sum_{\text{ângulos}} \frac{k_{ijk}(\theta_{ijk} - \theta_0)^2}{2} + \sum_{\text{torções}} \sum_p \frac{k_{ijkl}(1 + \cos(p\phi_{ijkl} - \psi_p))}{2}}_{\text{interações de ligação}} \quad (3.21)$$

$$+ \underbrace{\sum_i \sum_{j>i} \left(\frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{A_{ij}}{r_{ij}^a} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^b} \right)}_{\text{interações não-ligantes}}. \quad (3.22)$$

O primeiro termo do lado direito da equação (3.21) é referente a soma sobre todas as ligações entre as substâncias com interações do tipo mola, onde $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ é a distância, ℓ é a distância de equilíbrio entre os centros das partículas i e j e suas interações elásticas são dados por k_{ij} . O segundo termo é referente a soma de todos os ângulos de ligação, onde θ_{ijk} é o vetor que envolve 3 coordenadas de partículas e θ_0 é o ângulo de ligação inicial. O terceiro termo é referente a soma de todos os ângulos de torção, onde ϕ_{ijkl} é o vetor que envolve 4 coordenadas de partículas, esse potencial envolve uma expansão periódica de ordem p em torno da rotação entre as substâncias j e k , ψ_p é um ângulo de fase de torção.

O primeiro termo da equação (3.22) está relacionado a soma de todos os potenciais de Coulomb para as cargas eletrostáticas que estiverem presentes no sistema, onde q_i e q_j são

as cargas e ϵ_0 é a permissividade do vácuo. Esse potencial pode ser ampliado para estudos de sistema Yukawa, na qual representa um conjunto de átomos interagindo por meio de Yukawa (potencial filtrado de Coulomb)

$$V(r_{ij}) = A \frac{e^{-r_{ij}\zeta}}{r_{ij}}, \quad (3.23)$$

esse potencial pode ser aplicado para o modelo de partículas de poeira carregadas imerso em um plasma (OHTA; HAMAGUCHI, 2000), partículas coloidais suspensas em eletrólitos (KREMER *et al.*, 1986) e auto-organização de partículas *Patchy* carregadas (ARAÚJO, 2018). O potencial de Yukawa é de natureza repulsiva entre as partículas, reproduzindo resultados semelhantes a interações de carga, o termo $A = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0}$ representa o parâmetro de carga e o potencial de campo elétrico em torno de cada partícula é rastreado com o comprimento de blindagem ζ , proporcionando um rápido decaimento do potencial com a distância r_{ij} .

O segundo termo das interações não-ligantes da equação (3.22) refere-se a forças repulsivas entre as partículas e o terceiro termo está relacionado a forças atrativas. Em particular, a soma desses dois termos define o potencial de Lennard-Jones (L-J) que apresenta uma parte atrativa a longas distâncias e uma repulsiva, a curtas, podendo ser um potencial ligante ou não-ligante. Reescrevendo a soma dos dois termos, temos

$$V_{LJ}(r_{ij}) = \frac{A_{ij}}{r_{ij}^a} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^b}, \quad (3.24)$$

substituindo $A_{ij} = \Upsilon\vartheta\rho^{2\xi}$ e $B_{ij} = \Upsilon\vartheta\rho^\xi$ na expressão (3.24), com ϑ sendo uma constante de energia de coesão, ρ é o diâmetro das partículas, ξ é o parâmetro de ligação relacionado ao alcance do potencial e $\Upsilon = \left(\frac{a}{a-b}\right)\left(\frac{a}{b}\right)^{\frac{b}{a-b}}$ é um termo vindo do potencial de Mie (PEÑA *et al.*, 2015). Considerando os expoentes $a = 2\xi$ e $b = \xi$, tal que o termo de Mie é $\Upsilon = 4$, logo o potencial de Lennard-Jones de forma mais geral

$$V_{LJ}(r_{ij}) = 4\vartheta \left[\left(\frac{\rho}{r_{ij}}\right)^{2\xi} - \left(\frac{\rho}{r_{ij}}\right)^\xi \right], \quad (3.25)$$

considerando $\epsilon = 4\vartheta$ e $\xi = 6$, leva a um dos potenciais mais comum de Lennard-Jones (L-J)

$$V_{LJ}(r_{ij}) = \epsilon \left[\left(\frac{\rho}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\rho}{r_{ij}}\right)^6 \right], \quad (3.26)$$

umas das aplicações desse potencial são no estudo de sistemas compostos por partículas coloidais carregadas do tipo *Patchy* (ARAÚJO, 2018; BILLOTTA, 2018), nos estudos das propriedades do

argônio líquido (RAHMAN, 1964; VERLET, 1967), em sistemas com interação de potenciais competitivos (COSTA, 2019). Neste potencial, o termo $(\frac{\rho}{r_{ij}})^{12}$ refere-se a *soft-core*, impedindo que as partículas ocupem a mesma posição por causa do princípio de exclusão de Pauli, ocasionando a repulsão de curto alcance, note que para $r_{ij} \rightarrow 0$, esse termo é dominante e para $-(\frac{\rho}{r_{ij}})^6$ está relacionado a força atrativa de longo alcance, observe que para $r_{ij} \rightarrow \infty$ esse termo domina.

O ponto de energia mínima do potencial L-J

$$\frac{dV_{LJ}(r_{ij})}{dr_{ij}} = \varepsilon\rho^{-1} \left[12 \left(\frac{\rho}{r_{ij}} \right)^{13} - 6 \left(\frac{\rho}{r_{ij}} \right)^7 \right] = 0, \quad (3.27)$$

então o r_{min}

$$2 \frac{\rho^{12}}{\rho^6} = \frac{r^{13}}{r^7} \rightarrow r_{min} = 2^{\frac{1}{6}}\rho \simeq 1.1224\rho, \quad (3.28)$$

logo, o valor do potencial em r_{min} com $\rho = 1$ e $\varepsilon = 1$

$$V_{LJ}(r_{min}) = \left[\left(\frac{1}{r_{min}} \right)^{12} - \left(\frac{1}{r_{min}} \right)^6 \right] = -0.25, \quad (3.29)$$

O potencial de L-J na equação (3.26), refere-se ao conjunto de partículas de diâmetros idênticos, mas para partículas com diâmetros distintos a equação é reescrita como

$$V_{LJ}(r_{ij}) = \varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\rho}{r_{ij} - \Delta_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\rho}{r_{ij} - \Delta_{ij}} \right)^6 \right], \quad (3.30)$$

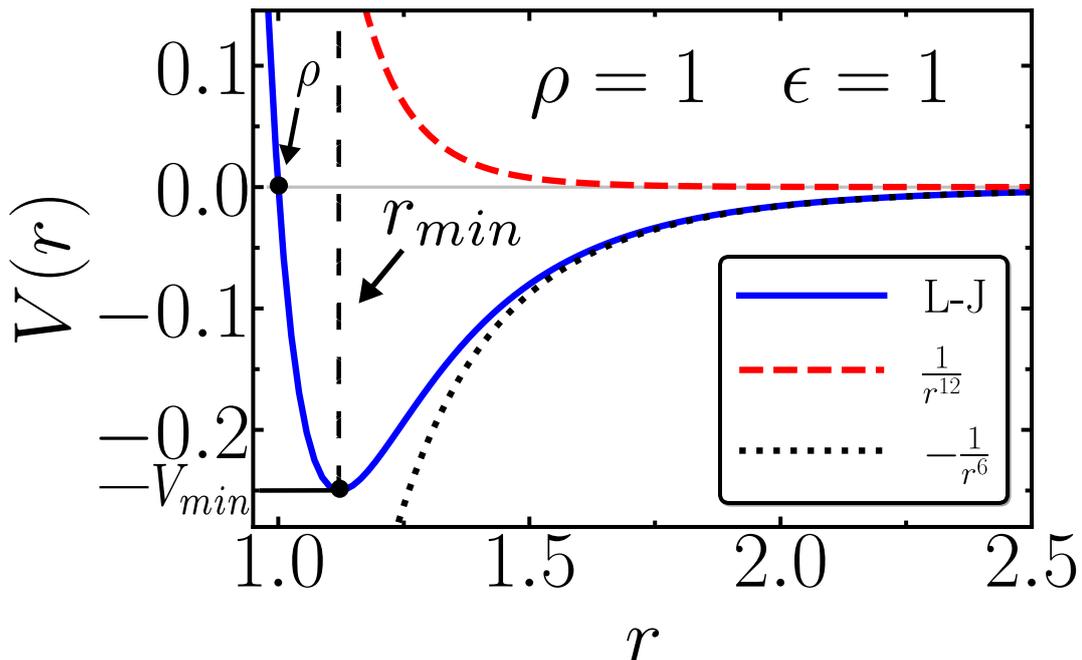


Figura 16 – Gráfico do potencial de Lennard-Jones, mostrando as contribuições de $\frac{1}{r^{12}}$ e $-\frac{1}{r^6}$ para $\rho = 1$ e $\varepsilon = 1$. Fonte: Elaborado pelo autor.

onde $\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}$, isso é através da aplicação de regras de mistura, que fornece uma maneira de calcular os potenciais de interação de diferentes substâncias interagindo umas com as outras e $\Delta_{ij} = ((\rho_i + \rho_j)/2 - \rho)$ desloca o potencial de ação entre as superfícies das partículas (LONG; FERGUSON, 2018; DELHOMMELLE; MILLIÉ, 2001; SCHNABEL *et al.*, 2007).

3.2.1 Unidades adimensionais

As unidades adimensionais simplificam a simulação das equações de movimento, pois muitos parâmetros envolvidos no cálculo são absorvidos pelos termos adimensionais. Neste trabalho, abordamos apenas os potenciais de ligações da equação (3.21) e o termo de *soft-core* do potencial de L-J da equação (3.26) para diferentes partículas. Podemos escrever o Hamiltoniano $H = K + V$ de um sistema composto por N partículas como

$$H = \sum_i \frac{mv_i^2}{2} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{k_{ij}(r_{ij} - \ell)^2}{2} + \varepsilon \sum_i \sum_{i>j} \left(\frac{\rho_i}{r_{ij} - \frac{(\rho_j - \rho_i)}{2}} \right)^{2\xi} + V_{ext}, \quad (3.31)$$

onde o primeiro termo do lado direito da equação refere-se a soma de todas as energias cinéticas K do sistema e escalonando a energia E_i por meio da constante de coesão ε de cada partícula i , tal que

$$\frac{E_i}{\varepsilon} = \frac{mv_i^2}{2\varepsilon} + \sum_j \frac{k_{ij}(r_{ij} - \ell)^2}{2\varepsilon} + \sum_j \left(\frac{\rho_i}{r_{ij} - \frac{(\rho_j - \rho_i)}{2}} \right)^{2\xi} + \frac{V_{ext}}{\varepsilon}, \quad (3.32)$$

além disso, consideramos as seguintes transformações, $E' = \frac{E_i}{\varepsilon}$; $k' = \frac{k\rho^2}{\varepsilon}$; $t' = \frac{t}{t_0}$; $r' = \frac{r}{\rho}$ para partículas idênticas; $r' = \frac{r_{ij} - (\rho_j - \rho_i)/2}{\rho_i}$ para partículas distintas; $v' = \frac{vt_0}{\rho}$; $V'_{ligante} = \frac{V_{ligante}}{\varepsilon}$; $V'_{ext} = \frac{V_{ext}}{\varepsilon}$, sabe-se que a constante de energia ε tem dimensões de massa vezes comprimento ao quadrado sobre tempo ao quadrado [ML^2T^{-2}], com isso, deve apresentar um termo de massa m na energia cinética, logo

$$E' = \frac{m\rho^2 m' v_i'^2}{2t_0^2 \varepsilon} + \sum_j \frac{k'(r_{ij} - \ell)^2}{2\rho^2} + \sum_j \left(\frac{1}{r'} \right)^{2\xi} + V'_{ext}, \quad (3.33)$$

então podemos encontrar o tempo t_0 da simulação

$$\frac{m\rho^2}{t_0^2 \varepsilon} = 1 \longrightarrow t_0 = \sqrt{\frac{m\rho^2}{\varepsilon}}, \quad (3.34)$$

com essas substituições, a equação de Newton torna-se

$$m \frac{dv_i}{dt} = \frac{m\rho}{t_0^2} m' \frac{dv_i'}{dt'} = -\frac{\varepsilon}{\rho} \frac{\partial V'}{\partial r_i'} = \frac{\varepsilon}{\rho} F_i' = F_i \longrightarrow F' = \frac{\rho F_i}{\varepsilon}, \quad (3.35)$$

3.3 Força de arrasto não-linear

Os materiais viscoelásticos devem ter termos de potenciais de ligações para carregar tanto as informações elásticas quanto as viscosas, características desses materiais. Dessa forma, com a presença de termos de potencial conservativo e não-conservativo no sistema, podemos modelar um material macroscópico controlado a partir das interações das partículas, e assim descrever as propriedades viscoelásticas do material usando DM. O termo viscoso mostra que a energia do sistema não é mais constante por causa das forças dissipativas. Essas forças transformam a energia mecânica em outras formas de energia, como o som, calor e deformação. As forças de arrasto são forças dissipativas, visto que são forças de resistência causada pelo movimento de uma partícula em um fluido. A força de arrasto, $\vec{f}_a = \frac{m d\vec{v}}{dt}$, em um regime viscoso é proporcional à velocidade da partícula (lei de Stokes) (BATCHELOR, 2000)

$$\vec{f}_a = -\gamma\vec{v}. \quad (3.36)$$

Quando essa força atua em corpos esféricos com diâmetro ρ , o coeficiente de atrito é dado por $\gamma = 3\pi\rho\eta$, onde η é a viscosidade e \vec{v} é o vetor velocidade do fluido. Essa força é aplicada nos estudos de movimento browniano, onde as partículas imersas em um fluido apresentam um movimento aleatório (COFFEY; KALMYKOV, 2012; MAIOCCHI, 1990). A equação de Langevin descreve o movimento browniano, onde a força que atua sobre a partícula é escrita como a soma da equação (3.36) e um termo de flutuação $\vec{\zeta}(t)$ por causa da aleatoriedade do movimento, esse termo representa a força de flutuação das partículas devido a colisões com as moléculas do fluido (TOMÉ; OLIVEIRA, 2015; KHEIFETS, 2014; LANGEVIN, 1908; LEMONS; GYTHIEL, 1997), ou seja, a equação de Lagenvin pode ser escrita da seguinte forma

$$\vec{f}_a = -\gamma\vec{v} + \vec{\zeta}(t). \quad (3.37)$$

3.3.1 Força de arrasto para materiais viscoelásticos

Partindo da equação de Morison, o termo da força de arrasto para objetos grandes e indeformáveis, como carros, aviões e ciclistas que se movem rapidamente é proporcional ao quadrado da velocidade

$$\vec{f}_a = \frac{1}{2}C_a\phi Av^2\hat{v}, \quad (3.38)$$

onde C_a é o coeficiente de arrasto, ϕ é a massa específica do fluido e A é o termo que depende da geometria do objeto. No entanto, é impossível aplicar esse termo de Morison a problemas

envolvendo o arrasto de materiais viscoelásticos, pois a suposição de indeformabilidade do material pode não ser mais válida. Portanto, alguns pesquisadores modificaram a equação de Morison para envolver a deformação do material, substituindo o termo $C_a \rightarrow C'_a$, reescrevendo a equação (3.38)

$$f_a = \frac{1}{2} C'_a \phi A \frac{A_0}{A_0} v^2 \hat{v}, \quad (3.39)$$

onde $C'_a = C_a \left(\frac{v}{u_a}\right)^{\alpha-2}$, A_0 é a área de contato antes que o material receba deformação do fluxo, ou seja, imerso no fluido com $v = 0\text{m/s}$, A é a área após o material sofrer deformação, u_a é a velocidade de referência para dimensionar o coeficiente de arrasto C'_a e α é o expoente da velocidade (VERSCHOREN *et al.*, 2016). Segundo Verschoren, considera esta velocidade de referência como $u_a = 1\text{m/s}$ (VERSCHOREN *et al.*, 2016), enquanto Champtom realiza estudos com diferentes valores de u_a (CHAPMAN *et al.*, 2015). Desta forma, podemos reescrever a equação (3.39) como

$$f = \frac{1}{2} C_a \alpha_a \phi \beta_a v^2 \hat{v}, \quad (3.40)$$

onde $f = \frac{f_a}{A_0}$, $\beta_a = \frac{A}{A_0}$ e $\alpha_a = \left(\frac{v}{u_a}\right)^{\alpha-2}$. Observe que os valores de $\alpha_a = 1$ e $\beta_a = 1$ retorna a equação (3.38) para corpos indeformáveis (CHAPMAN *et al.*, 2015).

Para relacionar a deformação, esses cientistas ligam diretamente ao coeficiente de arrasto por meio de um expoente α da velocidade, dado por $C_a \sim v^{\alpha-2}$. Existem experiências em que α não é um número inteiro. De acordo com Vogel, α representa o expoente ao qual a velocidade deve ser aumentada para ser diretamente proporcional a C_a ou a força de arrasto dividida pelo quadrado da velocidade $\frac{f_a}{v^2} \sim v^{\alpha-2}$, este tipo de análise pode ser aplicada nas áreas da botânica, nos estudos de várias folhas e seus grupos, por exemplo as folhas da tulipa que apresentam uma força de arrasto $f_a \sim v^{0.92}$, para um aglomerado de salgueiro $f_a \sim v^{0.94}$ (VOGEL, 1989), para Sargassum Filipendula um tipo de alga $f_a \sim v^{0.53}$ (VOGEL, 1984) e para Pseudopterogorgia $f_a \sim v^{0.34}$ (VOGEL, 2020), esta espécie de gorgogiana tem um expoente de velocidade menor que 0.5. Portanto, para $\alpha < 1$ são casos especiais, pois quanto menor o valor de α , maior será a flexibilidade e/ou hidrodinâmica/aerodinâmica da amostra, relacionando assim ao regime de deformação, caso contrário o material será mais rígido (regime elástico) (LUHAR; NEPF, 2013; VASCO; MACIEL, 2007).

O expoente α está relacionado à resistência em que o corpo resiste às tensões externas e internas, levando ao regime de deformação, ou seja, quanto menor o valor α , menor a tensão aplicada ao corpo para deformá-lo, comparado com um α maior, por exemplo, as

células (material flexível) resistem a deformações de $10^2 kPa$ e uma viga (material sólido) resiste a $10^{11} GPa$ (MOEENDARBARY; HARRIS, 2014), na qual o material não apresenta deformações plásticas, portanto, α está relacionado ao regime de deformação.

Quando há deformação no material, ele mantém seu volume constante, mas modifica sua geometria. O pesquisador Gosselin realizou um experimento de redução de arrasto em duas placas flexíveis com geometrias diferentes por reconfiguração e observou diferentes valores de α mesmo com condições de fluxo iguais (GOSSELIN *et al.*, 2010).

Para uma superfície plana (rígida) paralela ao fluxo, o valor do número de Reynolds é moderadamente alto e com o expoente $\alpha = 1.5$, isso mostra que é essencialmente um perfeito objeto aerodinâmico/hidrodinâmico (VOGEL, 2020). Dessa forma, na ausência de flexibilidade (deformação) o expoente α pode fornecer valores menores que 2 para corpos rígidos, dependendo se o material é muito aerodinâmico ou hidrodinâmico. A lei de Stokes é outro exemplo, no geral o experimento é feito utilizando uma esfera rígida em um regime de viscosidade. Notamos que a esfera apresenta efeitos hidrodinâmicos ao redor de sua superfície, na qual o fluxo do meio contorna toda a superfície do material apresentando um $\alpha = 1$, por isso os efeitos hidrodinâmicos/aerodinâmicos são também fatores responsáveis para que obtenhamos α menores que 2 para corpos sólidos.

A fim de estudar o comportamento dos materiais viscoelásticos, nosso trabalho está focado no parâmetro α , com isso, definimos a força de arrasto como

$$\vec{f}_a = -\gamma v^\alpha \hat{v}, \quad (3.41)$$

onde $\alpha = 0$ corresponde a forças de atrito constante, $\alpha = 1$ corresponde ao regime viscoso, $\alpha = 2$ corresponde ao regime de turbulência. Além disso, sabemos que quanto maior γ , maiores são as contribuições viscosas e a unidade adimensional desse parâmetro é $\gamma' = \frac{\gamma \rho^{\alpha+1}}{\epsilon t_0^\alpha}$.

3.4 Modelo computacional para materiais viscoelásticos usando DM

Há dificuldade teórica de interligar as escalas microscópicas com as escalas macroscópicas, e que essa abordagem é bastante interessante, visto que os resultados obtidos poderia expandir ainda mais o campo da reologia. As interações de partículas em escalas microscópicas ou mesoscópicas podem ser responsáveis pela viscosidade e elasticidade dos materiais (PRA-PROTNIK *et al.*, 2008). Por meio de ferramentas computacionais, como dinâmica molecular (DM), podemos relacionar a ligação entre as escalas, a partir da modelagem computacional de

um material viscoelástico controlado a nível macroscópico, onde as partículas estão governadas pelas equações de movimento microscópica, além disso, apresentam interações elásticas uma com as outras e viscosas por causa fluido no meio.

O modelo consiste em um conjunto de N partículas esféricas de massas iguais m e com diâmetro ρ embebida em um fluido de viscosidade η . Elas estão organizadas em uma rede Face-Centered-Cubic (FCC) com dimensões x, y e z , respectivamente, $L\rho \times L\rho \sin \frac{\pi}{3} \times L_z\rho$, onde L e L_z são parâmetros multiplicativo de cada dimensão. Cada partícula interage com suas 12 vizinhas mais próximos por meio de um potencial de ligação com uma constante elástica k (interação mola entre as mesmas). Forças de arrasto são levadas em consideração quando as partículas se movem no fluido. As partículas podem representar coloides, macromoléculas de polímeros suspensas em um fluido, soluções aquosas de surfactantes, dispersões de microgel ou outras estruturas comumente encontradas em *soft-matters*.

A fim de estudar as propriedades viscoelásticas do material modelado, pressionamos a camada superior da rede viscoelástica com um indentador esférico rígido de diâmetro ρ_s , como mostrado na Figura 17(a), para assim, simularmos o experimento de AFM. O processo de indentação é executado a uma velocidade constante até uma profundidade máxima de indentação δ_{max} seja atingida. A parte inferior da rede está em contato com a estrutura plana rígida, portanto, após o indentador entrar em contato com a amostra, as partículas na parte inferior são impedidas de se mover para baixo, mas elas são livres para se mover horizontalmente. Para evitar efeitos não lineares, consideramos que a indentação máxima seja igual ao diâmetro das esferas, ou seja, $\delta_{max} = \rho$, assim a indentação é menor que 10% da altura da rede. Mesmo que um banho térmico fosse usado no sistema, os termos de flutuação produzem resultados semelhantes na curva de força (ARAÚJO *et al.*, 2020). Portanto, para o regime linear, a omissão do banho térmico na curva de força não interfere nos resultados propostos. A descrição do movimento de cada partícula i é descrito pela equação de Langevin modificada pela força de arrasto $\vec{f}_a = -\gamma v^\alpha \hat{v}$ generalizada pelo expoente α da velocidade e com a omissão do termo de flutuação

$$m \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = -\gamma v_i^\alpha \hat{v}_i - \vec{\nabla} V_i. \quad (3.42)$$

Para investigar a deformabilidade/flexibilidade e hidrodinâmica/aerodinâmica do material, nós nos concentraremos nos valores $\gamma > 0$ e $\alpha < 1$. Observe que $\gamma = 0$ remove as forças dissipativas no sistema, levando a rede puramente elástica, com isso, o modelo reproduz o comportamento de Hertz em sólidos (ARAÚJO *et al.*, 2020). No caso $\gamma > 0$, o arrasto se torna relevante, reproduzindo assim, resultados característicos dos materiais viscoelásticos, por

exemplo, a aplicação da lei de Stokes, onde podemos analisar o relaxamento das forças de forma exponencial, levando ao modelo do Sólido Linear Padrão (SLS) (ARAÚJO *et al.*, 2020).

A energia potencial V_i de cada partícula em relação ao seus vizinhos e ao indentador é dada por

$$V_i = \sum_j \frac{k_{ij}(r_{ij} - \ell)^2}{2} + \varepsilon \left(\frac{\rho}{r_{is} - (\rho_s - \rho)/2} \right)^{2\xi}, \quad (3.43)$$

onde $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ é a distância, ℓ é a distância de equilíbrio entre os centros das partículas i e j e suas interações elásticas são k_{ij} , como as constantes elásticas são as mesmas para qualquer vizinho da partícula i , então $k_{ij} = k$. O segundo termo da equação (3.43) relaciona apenas a contribuição de energia para as partículas em contato com o indentador, onde ε é a constante de energia, $r_{is} = |\vec{r}_i - \vec{r}_s|$ é a distância entre o centro da partícula e do indentador, ξ controla a dureza do indentador, então as partículas e o indentador interagem por meio de um potencial esférico rígido com alto ξ . A força de contato \vec{f}_c entre a rede viscoelástica e o indentador é definida como o somatório de todas as partículas que estão em contato a cada instante de tempo com o indentador à medida que a amostra é lentamente pressionada

$$\vec{f}_c = - \sum_i \frac{2\xi \varepsilon \rho^{2\xi} \vec{r}_{is}}{r_{is} (r_{is} - \frac{(\rho_s - \rho)}{2})^{2\xi + 1}}. \quad (3.44)$$

Dessa forma, podemos determinar as curvas de força indentadora como vimos no Capítulo 2, à medida que $\delta(t)$ aumenta até atingir δ_{max} , onde o intervalo de tempo de carregamento é τ_l . Após atingir a profundidade máxima, o tempo em que a amostra permanece deformada é chamado de tempo de permanência τ_d . Nesse intervalo, a força de contato diminui até que a rede viscoelástica se organize em uma configuração mínima de energia.

Portanto, determinamos as curvas de força do indentador por meio dos parâmetros mesoscópicos k , γ e α que controla o decaimento de relaxação macroscópica da amostra viscoelástica. Com isso, determinamos as curvas de força com diversas combinações dos valores de k , γ e α , sendo que o intervalo desses parâmetros é definido $k = [100, 1000]$, variando $dk = 100$, $\gamma = [10, 100]$, $d\gamma = 10$ e $\alpha = [0.5, 1.0]$, $d\alpha = 0.05$, onde cada combinação representa um material distinto, dessa forma, temos um total de 1100 dados de curvas de força para analisar.

As combinações dos parâmetros k , γ e α produziram curvas de forças de relaxação idênticas ao comportamento EXP (exponencial) ou PL (lei de potência) ao longo do tempo. Dessa modo, realizamos métodos de otimização (PRESS SAUL A. TEUKOLSKY, 1986-1992) para encontrar os ajustes EXP e PL de cada curva de relaxação. Além disso, aplicamos o

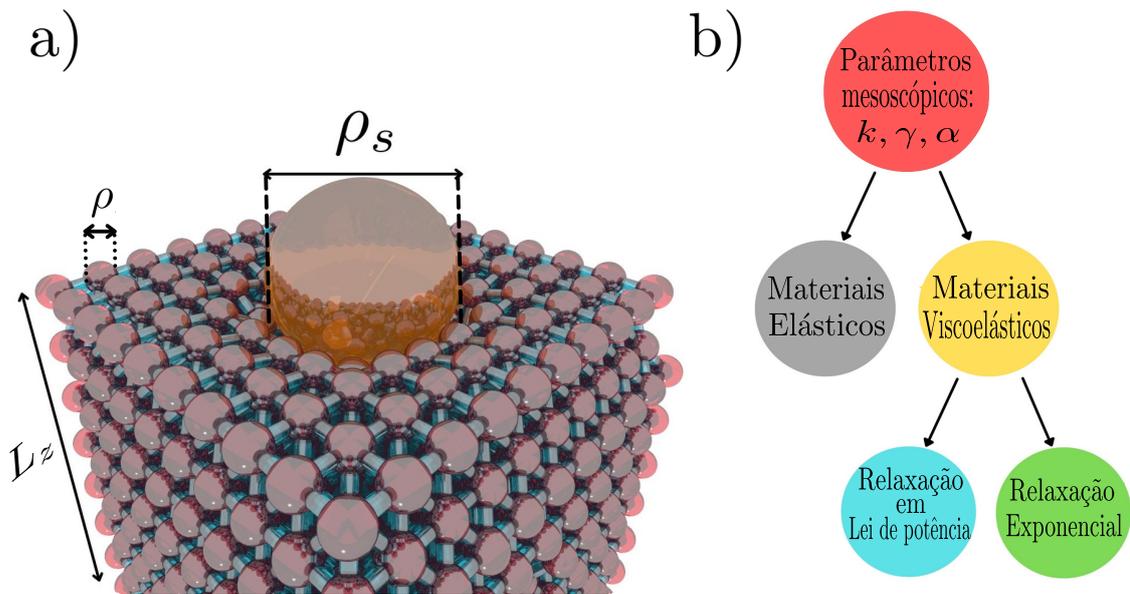


Figura 17 – a) Rede elástica cúbica (FCC) com altura L_z está imersa em um fluido de viscosidade η (não mostrado na figura). Cada partícula possui um diâmetro ρ e está conectada por mola de constante elástica k com suas 12 vizinhas mais próximas. A rede é indentada por uma ponta esférica de diâmetro ρ_s , de cima para baixo. b) Classificação dos materiais viscoelásticos por meio dos parâmetros mesoscópicos (k , α , γ). Fonte: Elaborado pelo autor.

algoritmo de clusterização não supervisionado usado em *Machine Learning* (ML) que busca parâmetros de cluster. Com isso, classificamos os tipos de materiais que respondem a força de relaxamento em EXP ou PL por meio dos parâmetros mesoscópicos k , γ e α . O fluxograma de busca sistemática está representado na Figura 17(b).

3.4.1 Dados da simulação de DM

$\rho = 1$; $\delta_{max} = 1$; $\nu = 0.5$; $\rho_s = 10$; $N = 2748$; $\xi = 400$; $\varepsilon = 1$; $\ell = 1$;
 $m = 1$; $L_z = 15$; $L = 12$; $\Delta t = 0.001t_0$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Como vimos no capítulo 2, a força de relaxação de um indentador esférico em um corpo viscoelástico, é definida pela integral de convolução

$$F(t) = \int_0^{\tau_l} \frac{4\sqrt{\rho_s}}{3(1-\nu^2)} R(t-t') \frac{d\delta^{\frac{3}{2}}(t')}{dt'} dt', \text{ com } (\tau_l \leq t \leq \tau_l + \tau_d), \quad (4.1)$$

onde $R(t-t')$ é a função relaxação e $\delta^{\frac{3}{2}}(t) = \delta_{\max}^{\frac{3}{2}} \frac{t}{\tau_l}$ é o histórico de indentação. Consideramos os índices E , para o caso exponencial, e P , para a lei de potência. Usamos a função relaxação $R_E(t) = E_\infty + E_1 e^{-\frac{t}{\tau_e}}$ do modelo SLS, onde o tempo de relaxamento é dado por $\tau_e = \frac{\eta}{E_1}$ e uma função de relaxação para representar a lei de potência $R_P(t) \simeq E_\infty + E_2 \tau_p^n t^{-n}$, com o tempo de relaxação τ_p . Visto que o módulo elástico efetivo do material é a soma de E_∞ e E_1 para EXP, enquanto para PL é a soma de E_∞ e E_2 , mas para t muito grande o termo E_∞ domina a elasticidade do material. Mostramos no capítulo 2 que a função de relaxação em forma de lei de potência $R_P(t) \sim t^{-n}$ são melhores para descrever o histórico de indentação da parte de carregamento, logo a força

$$F_{lP}(t) \sim t^{\frac{3}{2}-n}, \quad (4.2)$$

vemos que essa equação é coerente na parte de carregamento, pois pela definição de $n \in [0, 1]$ deve ser menor que $\lambda = \frac{3}{2}$ (ponta esférica) para que a curva de carregamento aumente com o tempo até τ_l . Usando a mesma função relaxação $R_P(t)$ na parte de indentação de permanência, logo a força

$$F_P(t) \sim t^{\frac{3}{2}-n} B\left(\frac{\tau_l}{t}; \frac{3}{2}; 1-n\right), \quad (4.3)$$

onde $B\left(\frac{\tau_l}{t}; \frac{3}{2}; 1-n\right)$ é a função beta incompleta, nesse caso, para termos um decaimento em lei de potência simples, podemos analisar a força de relaxação por meio de uma expansão em torno da função beta incompleta nos limites em que $t \rightarrow \tau_l$ pela direita, logo

$$F_P(t) \sim t^{\frac{3}{2}-n}, \quad (4.4)$$

para $t \gg \tau_l$, temos

$$F_P(t) \sim t^{-n}, \quad (4.5)$$

então, uma função de relaxação $R_P(t) \sim t^{-n}$ para longos tempos leva a um decaimento em lei de potência simples da força de relaxação, mas para tempos próximos de τ_l não podemos

definir pois o domínio de n não é válido. Dessa forma, para o modelo teórico de relaxação em PL, nós propomos que a força de permanência seja proporcional ao decaimento em lei de potência simples, para que possamos mostrar de forma qualitativa que a força pode apresentar uma relaxação em lei de potência. Portanto, os modelos teóricos da força de relaxação em EXP e PL que usamos nos ajustes das curvas são:

$$\text{Modelo EXP (SLS)} \left\{ F_E(t) = F_{max}(A_1 + A_2 e^{-\frac{(t-\tau_l)}{\tau_e}} - A_3 e^{-\frac{t}{\tau_e}}, (\tau_l \leq t \leq \tau_l + \tau_d)), \quad (4.6) \right.$$

onde $A_1 = E_\infty$, $A_2 = \frac{3E_2\tau_e}{2\tau_l}$, $A_3 = \frac{3E_2\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{\tau_e}{\tau_l}\right)^{\frac{3}{2}} \text{erfi}\left(\sqrt{\frac{\tau_l}{\tau_e}}\right)$ e $F_{max} = \frac{4\sqrt{\rho_s}\delta_{max}^{\frac{3}{2}}}{3(1-\nu^2)}$ é o fator da força normalizada.

$$\text{Modelo PL} \left\{ F_P(t) = F_{max}(E_\infty + F_2 t^{-\beta}), (\tau_l \leq t \leq \tau_l + \tau_d) \right. \quad (4.7)$$

onde β é o expoente, $F_2(E_2, \tau_p)$ é o coeficiente de PL que depende E_2 e τ_p . Portanto, as constantes $E_\infty, E_1, \tau_p, \tau_e$, e E_2 são parâmetros que mapeiam as propriedades mecânicas macroscópicas com as propriedades mesoscópicas k, γ e α da rede viscoelástica, apresentando assim uma relação entre as duas escalas.

O termo constante E_∞ em ambos os casos é o mesmo, ele apresenta uma dependência linear com o parâmetro k , pois quanto maior o valor da interação elástica entre as partículas, maior o valor de E_∞ como mostrado na Figura 18 para uma rede homogênea, ou seja, quando todas as interações elásticas possuem o mesmo k . A força de relaxação normalizada para tempo muito grande é $\bar{F}(t \rightarrow \infty) = E_\infty$, pois a contribuição dos termos da força EXP e PL tendem a zero, independentemente dos valores de γ e α , vemos isso na Figura 19, que usa $k = 500$ com vários valores distintos de γ e α , convergindo sempre para o valor E_∞ .

Na Figura 20(a), mostramos curvas de força, onde aplicamos os dois modelos teóricos abordados, para 3 valores de α , 0.5, 0.75 e 1.0, com k e γ fixos. Na Figura 20(b), fazemos um “zoom” nas curvas e comparamos os dois ajustes teórico da curva em EXP e PL, e vemos claramente que $\alpha = 0.5$ exibe um comportamento em PL em escala log-log, pois está no mesmo regime linear da curva obtida numericamente, além disso, o tempo de relaxação da curva demora mais a decair na constante do E_∞ , dificultando assim, o ajuste da curva em EXP. Esse tipo de curva de relaxação pode representar células, *soft matters* e outros materiais que apresentam o comportamento semelhante com um decaimento em PL. Na 20(c), observamos que $\alpha = 1.0$ decai rapidamente a constante E_∞ , e o ajuste que melhor representa é o comportamento EXP, nele podemos definir o sólido linear padrão (SLS), apresentando características próxima de

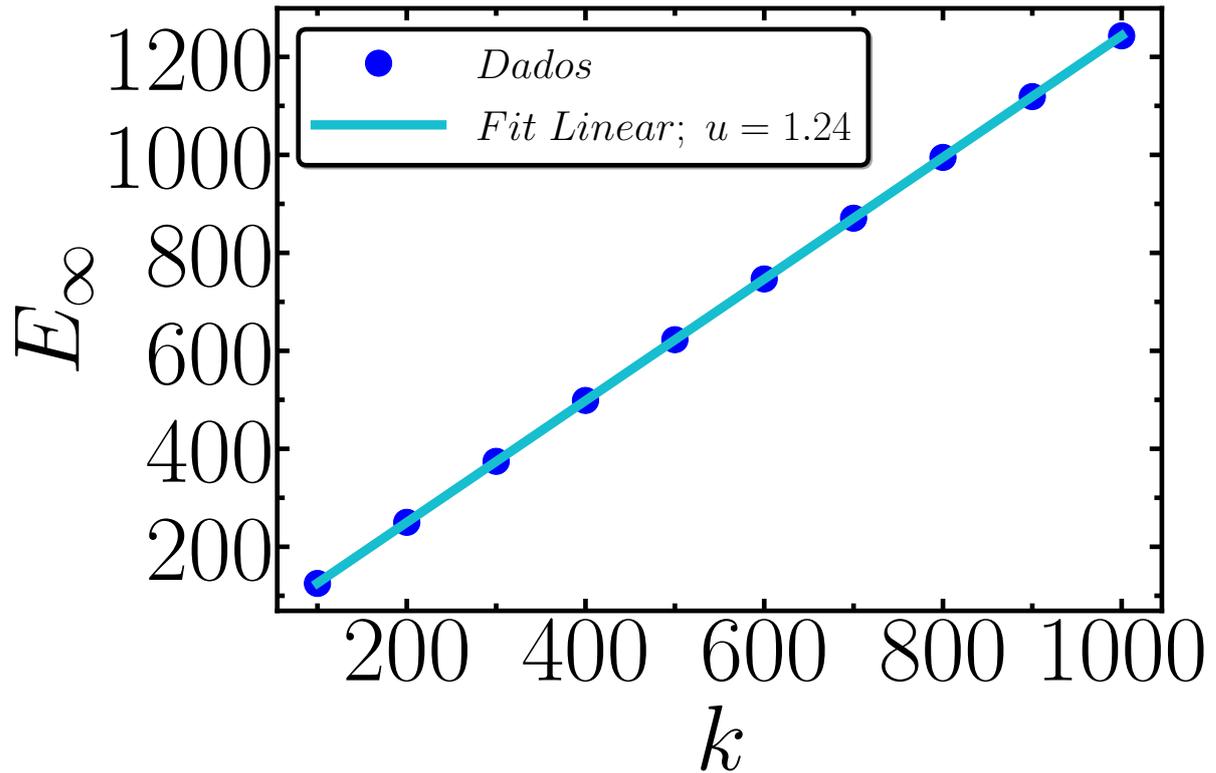


Figura 18 – Relação do E_∞ com o parâmetro k para tempo longo, onde u é o coeficiente da reta. Fonte: Elaborado pelo autor.

um sólido elástico, com isso, podemos citar alguns materiais que exibem essas características em EXP como os géis de poliacrilamida. Dessa forma, para os valores de γ e α usados, percebemos que o parâmetro α controla o comportamento EXP para PL e vice-versa. Portanto, o expoente da força de arrasto local é capaz de modificar a configuração do material como um todo. Analisando a mesma Figura 20(a), vemos que $\alpha = 0.75$ apresenta um comportamento misto e não pode ser facilmente separado em EXP ou PL, para isso, nós usamos algumas ferramentas de *Machine Learning*, como o algoritmo de agrupamento não supervisionado, para encontrarmos os dois grupos de materiais com comportamento EXP e PL, que são obtidos por meio dos parâmetros de erros dos modelos teóricos de cada curva.

Estudamos um conjunto de 1100 diferentes materiais, com combinações de diferentes valores de $k = [100, 1000]$, com $dk = 100$ $\gamma = [10, 100]$, com $d\gamma = 10$ e $\alpha = [0.5, 1.0]$, com $d\alpha = 0.05$. Analisamos as curvas de força de cada material e aplicamos os ajustes dos modelos EXP e PL, respectivamente, nas equações (4.6) e (4.7), por meio do método de otimização chamado *L-BFGS-B (Limited memory-Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno-Bound)* [B] que ajusta as constantes de cada curva do modelo teórico de forma aproximada com o modelo numérico. Esse método busca minimizar o erro quadrático médio (*loss function*) χ . Dessa forma,

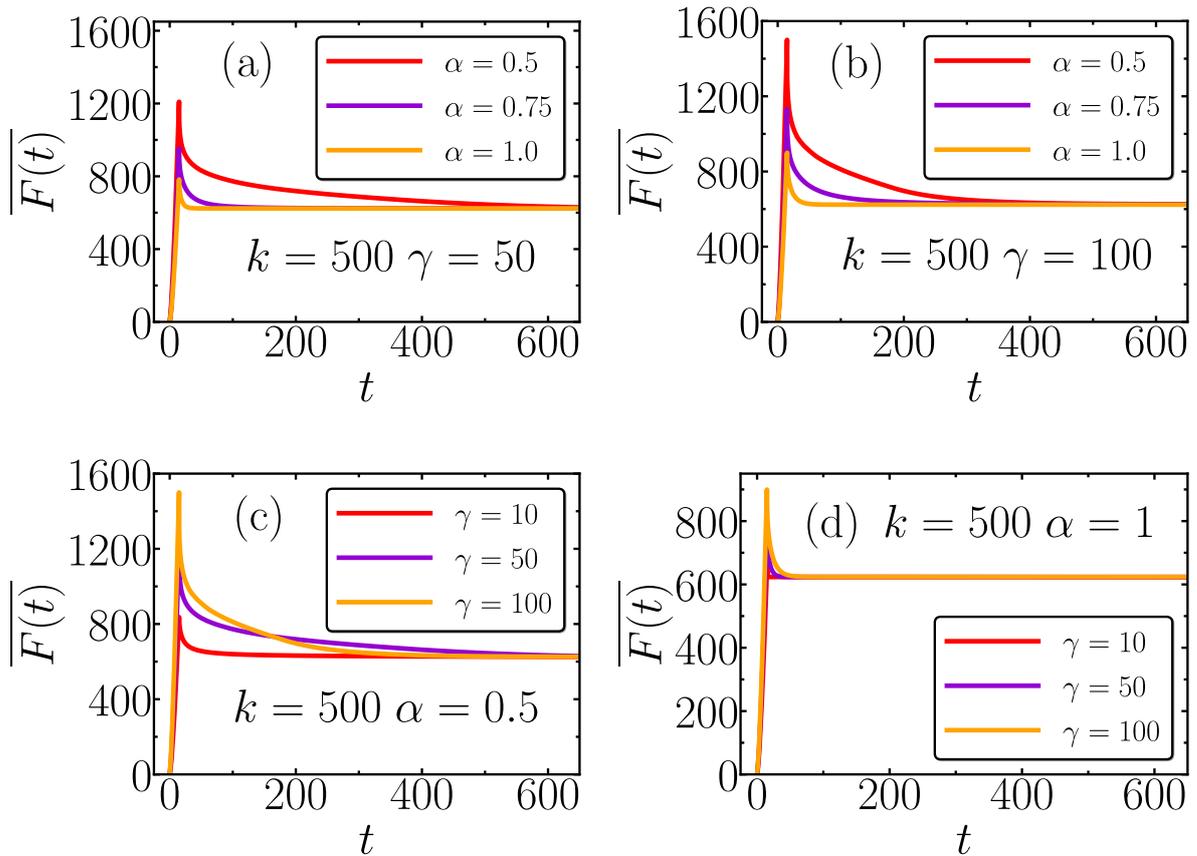


Figura 19 – Todas as curvas de relaxação estão normalizadas e com $k = 500$, mostrando que para tempo longo a força de relaxação converge para a constante E_∞ , independentemente dos valores de γ e α . (a) Curvas de força com $\gamma = 50$ e α variando. (b) Curvas de força com α variando e $\gamma = 100$. (c) Curvas de força com γ variando e $\alpha = 0.5$. (d) Curvas de força com $\alpha = 1.0$ e γ variando. Fonte: Elaborado pelo autor.

realizamos análises de erro dos dados da simulação com os dados dos modelos analítico, para assim, encontrarmos dois parâmetros de erros mais relevantes: χ e $\tilde{\sigma}$, onde χ é dado

$$\chi_T = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M (F(t_i) - F_T(t_i))^2, \quad (4.8)$$

onde M é o número de total de pontos da curva, $F(t_i)$ são os dados da simulação e $F_T(t_i)$ são os dados do modelo analítico, e o índice T pode ser igual a E ou P , representando o tipo de relaxação. O $\tilde{\sigma}$ é o erro padrão de regressão do ajuste

$$\tilde{\sigma}_T = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^M (F(t_i) - F_T(t_i))^2}{M - K}}, \quad (4.9)$$

onde o termo $M - K$ é responsável pela perda de K graus de liberdade em relação ao número de coeficientes que estavam estimando o ajuste. O $\tilde{\sigma}$ é determinado a partir da regressão linear dos pontos $F(t_i) \times F_T(t_i)$, sendo a medida de dispersão em torno do ajuste linear com $K = 2$ (coeficiente angular e linear da reta).

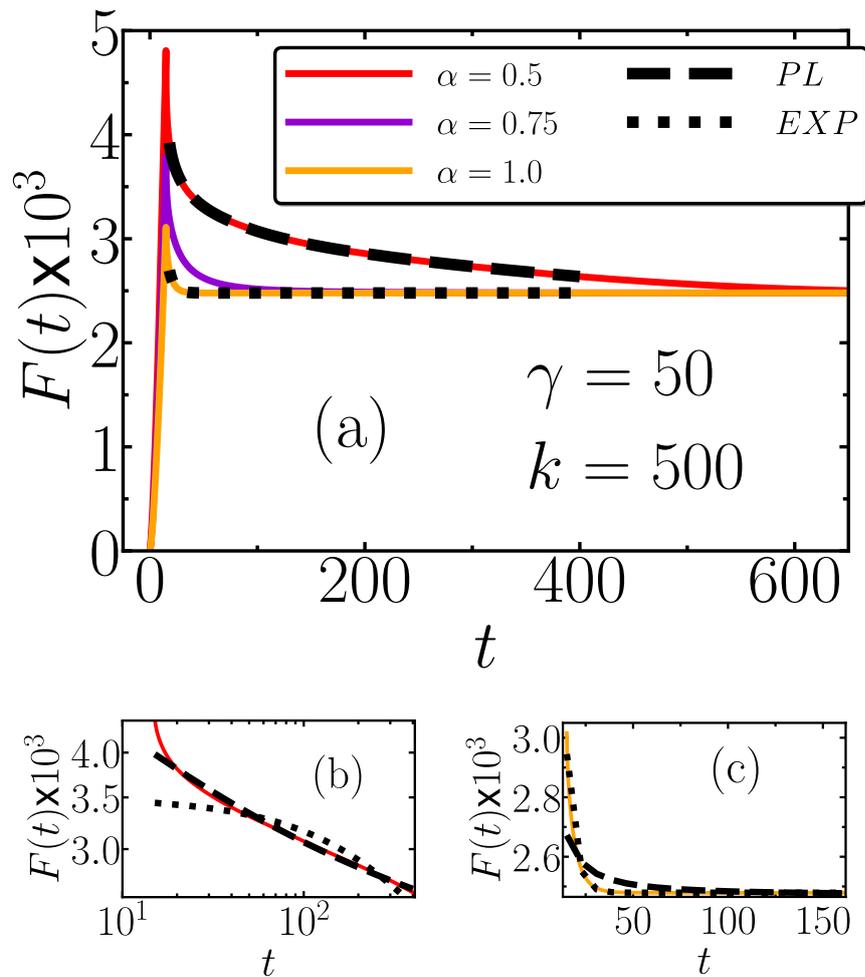


Figura 20 – Descrição do intervalo de ajuste dos modelos teóricos (equações) da força de relaxação $F(t)$ com o tempo t . (a) Cada curva da simulação é composta com $k = 500$ e $\gamma = 50$ e α variando com valores 0.5, 0.75 e 1.0, sendo um fator extra de ficção capaz de transitar de um regime EXP para PL, com o tempo de carregamento τ_l e a força de arrasto $\vec{f}_a = -\gamma\nu^\alpha\hat{v}$. (b) Temos os ajustes EXP e PL para a curva de relaxação com $\alpha = 0.5$ em escala log-log, assim vemos que o melhor modelo teórico que representa é o decaimento em lei de potência. (c) Observamos que a melhor descrição para $\alpha = 1$ é a relaxação em EXP. No entanto, o caso intermediário em $\alpha = 0.75$ apresenta um comportamento misto e não podem ser facilmente classificados como EXP ou PL. Fonte: Elaborado pelo autor.

Dessa forma, obtemos 4 conjuntos estatísticos dos parâmetros de erros χ_P , χ_E , $\tilde{\sigma}_E$ e $\tilde{\sigma}_P$ de cada combinação dos parâmetros mesoscópicos k , γ e α . Na Figura 21, vemos as distribuições KDE (*Kernel Density Estimate*) dos parâmetros de erros χ_E e χ_P em relação a diferentes valores de α , sendo que as distribuições de cor vermelha foram classificadas como relaxação em lei de potência, enquanto as distribuições de cor laranja em exponencial pelo algoritmo de *Machine-Learning*. Na Figura 21(a) observamos que no intervalo $\alpha = [0.7, 1.0]$ apresenta o comportamento EXP e a distribuição dos dados é reduzida a valores menores de χ_E , enquanto no intervalo $\alpha = [0.5, 0.6]$ a distribuição do erro do grupo EXP é espalhada para esquerda e de PL para a direita. Na Figura 21(b), vemos a distribuição do erro que valores mais

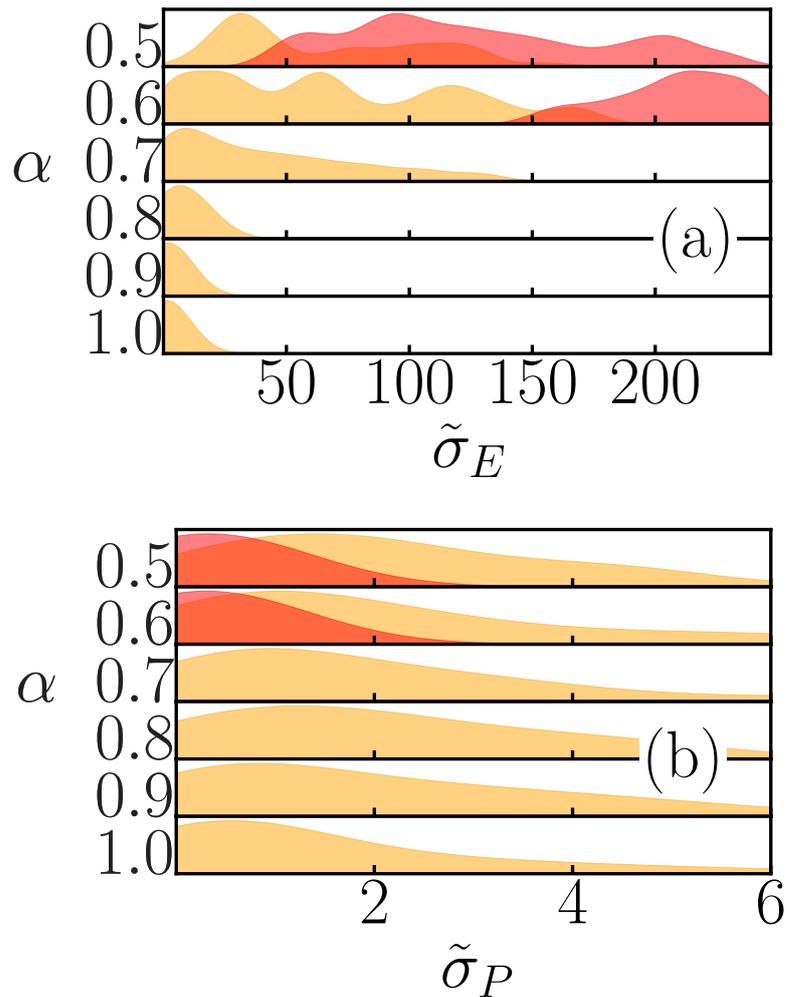


Figura 21 – Distribuições de densidade KDE (Kernel Density Estimate) dos erros $\tilde{\sigma}_E$ (a) e $\tilde{\sigma}_P$ (b) para diferentes valores de α . A cor vermelha representa o grupo PL, enquanto a cor laranja o grupo EXP. Fonte: Elaborado pelo autor.

baixos de α , observamos que a distribuição do erro χ_P em PL é reduzido, enquanto o erro em comparação com o modelo exponencial é espalhado.

Com esses parâmetros de entrada (k, γ, α) e saída ($\chi_P, \chi_E, \tilde{\sigma}_E, \tilde{\sigma}_P$), nos despertaram o interesse em poder separar as curvas de relaxação da simulação em dois grupos: EXP e PL, com isso, utilizamos um algoritmo de separação de grupos *K-Means*, que é uma ferramenta utilizada em *Machine-Learning* [C]. O *K-Means* é um algoritmo não supervisionado que procura agrupar as observações em grupos distintos, de modo que, em teoria, as observações no mesmo grupo devem ser semelhantes entre si, enquanto as observações dentro de grupos diferentes são classificadas como dissimilares entre si. Nele podemos definir o número de grupos, gerar aleatoriamente seus respectivos pontos centrais dentro do domínio de dados, calcular a distância entre a observação e cada ponto central e, em seguida, classificar essa observação em um grupo cujo centro é mais próximo a ele. Com base nessas observações de classificação, recalculamos

o centro do grupo tomando a média de todos os vetores do grupo. Dessa forma, o algoritmo finaliza quando é definido um número de iterações ou quando a convergência é atingida.

Na Figura 22 mostra um gráfico de coordenada paralela, onde os eixos representam cada um dos parâmetros k , γ , α estudados e o tipo de relaxação. São 1100 caminhos interligados entre a combinação desses parâmetros. Podemos concluir que α entre $[0.7, 1.0]$ são classificados como materiais viscoelásticos que se comportam do tipo EXP, independente do intervalo de k e γ . Observamos que α entre $[0.5, 0.65]$, apresenta uma superposição da classificação dos materiais viscoelástico em EXP ou PL, dependendo dos valores de k e γ . Esta superposição é causada pela interação de α e γ na forma de arrasto generalizada $\vec{f}_a = -\gamma v^\alpha \hat{v}$. Analisando o grupo PL, vemos que para encontrarmos uma relaxação em lei de potência, α deve estar no intervalo $[0.5, 0.65]$, γ em $[30, 100]$, onde a maioria dos dados do grupo PL estão em $\gamma \geq 50$, apresentando assim uma “alta” contribuição viscosa no meio, e o intervalo de k em $[200, 1000]$, onde $k \geq 500$ apresenta uma grande porcentagem dos dados de PL. Com esse tipo de análise com todos os valores de (k, γ) e com os filtros dos dados de $\gamma \geq 50$ e $k \geq 500$ são melhores vistos em uma distribuição de probabilidade para classificar os materiais em EXP ou PL em relação a α , como mostrados na Figura 23(a) e Figura 23(b), respectivamente.

O expoente α está relacionado a deformações mesoscópicas do material. Por isso, as células que apresentam comportamento em lei de potência, correspondem a valores de α ,

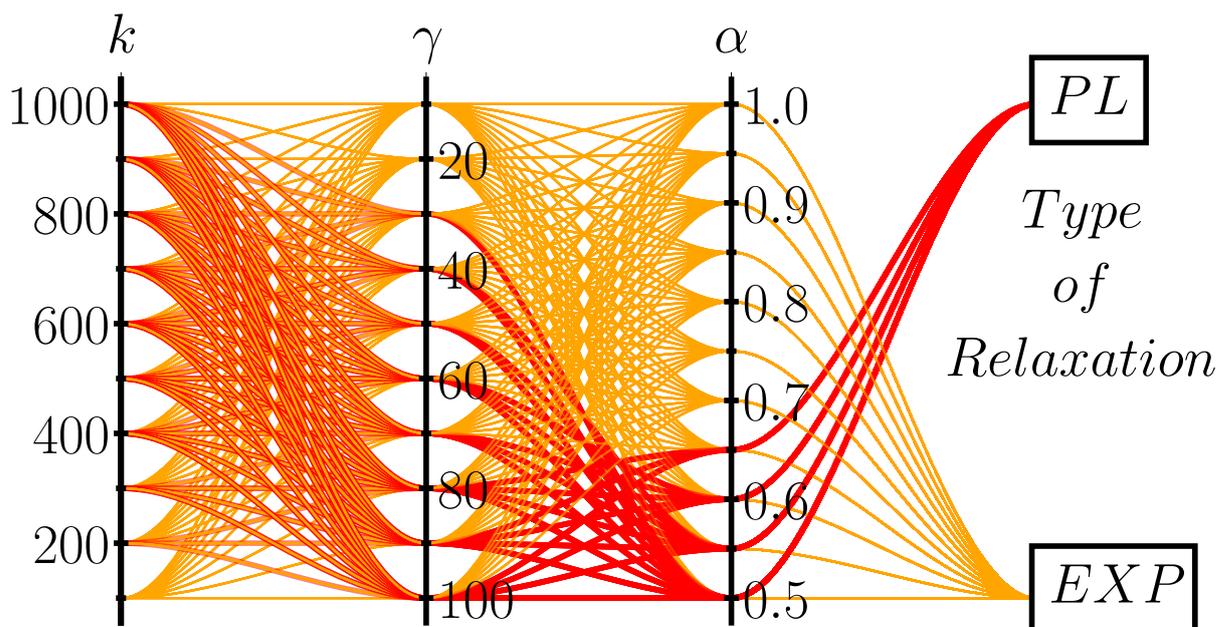


Figura 22 – Gráfico de coordenada paralela dos parâmetros k , γ , α e o tipo de relaxamento. Cada caminho de ligação representa uma combinação distinta de k , γ e α para seu respectivo grupo viscoelástico. Os caminhos vermelho e laranja representam, respectivamente, os grupos PL e EXP. Fonte: Elaborado pelo autor.

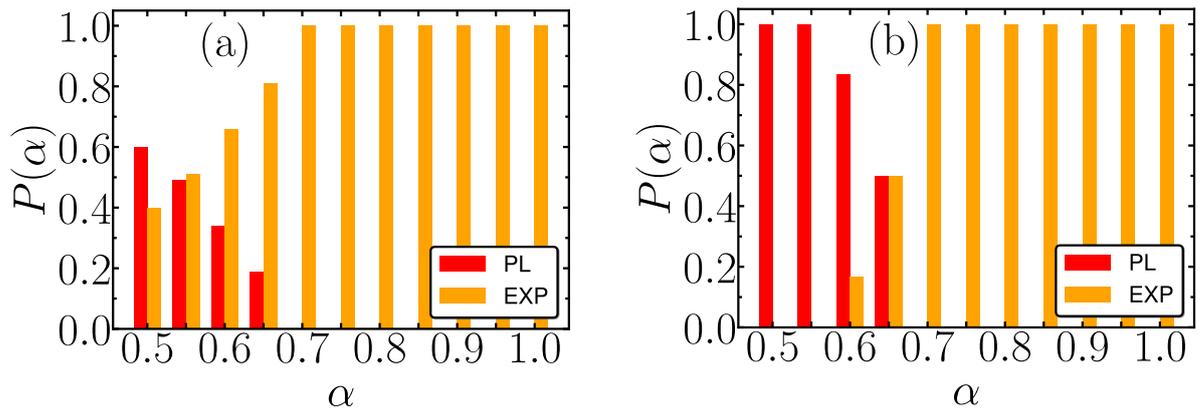


Figura 23 – Gráfico de barras paralelas que representam a probabilidade $P(\alpha)$ de encontre grupos PL (barras vermelhas) ou EXP (barras laranjas) para diferentes valores de α . (a) Para todos os valores de k e γ . (b) Com filtro em $k \geq 500$ e $\gamma \geq 50$. Fonte: Elaborado pelo autor.

próximos a 0.5. O citoesqueleto e o citoplasma das células devem apresentar maiores interações elásticas e alta contribuição viscosa no meio, respectivamente. O α também está associado à auto-adaptação do citoesqueleto, após o material sofrer deformação (GOSSELIN *et al.*, 2010). Por exemplo, os pássaros voam de uma forma que aumenta sua velocidade e reduz o consumo de energia ao se deslocarem de um lugar para outro. É por isso que suas penas se auto-adaptam durante o voo, sendo benéfico para o desempenho aerodinâmico, utilizando a deformabilidade para obter o melhor desempenho (FAVIER ANTOINE DAUPTAIN; BOTTARO, 2009). Outros exemplos são algumas espécies de algas marinhas que se auto-adaptam ao escoamento de um fluido. Em vista disso, podemos dizer que a deformabilidade é uma estratégia de sobrevivência para seres vivos que possuem estruturas frágeis que vivem em ambientes sob a ação de esforços hidrodinâmicos/aerodinâmicos, obtendo assim uma redução no consumo de energia. Logo, quando as células sofrem deformações, elas se auto-adaptam ao meio.

Os aviões são estruturas rígidas que não se deformam e requerem bastante custo de energia para permanecer no ar, pois eles não se auto-adaptam ao fluxo, por isso é difícil controlar a aeronave, principalmente quando há episódios de grande turbulência que assustam qualquer passageiro. Dessa forma, alguns pesquisadores estão fazendo estudos para colocar revestimentos flexíveis nas asas nos aviões, algo semelhante às penas de pássaros que se moldam no ar, a fim de melhorar a parte aerodinâmica e poderem se auto-adaptar ao fluxo do vento (CONNER, 2018; CONNER, 2017). Esses revestimentos podem revolucionar as viagens aéreas, pois as asas flexíveis são capazes de se deformar automaticamente para responder às mudanças na carga aerodinâmica e outras forças externas. Esta seria uma estratégia para reduzir a turbulência,

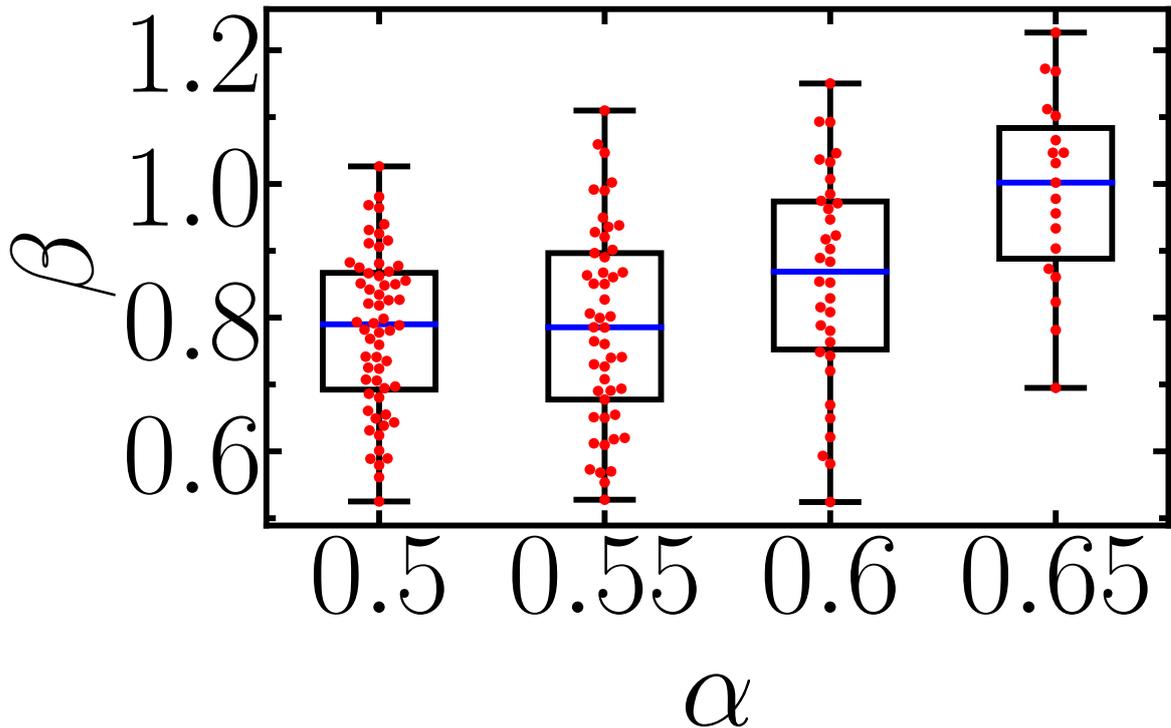


Figura 24 – Valores do expoente β do grupo PL para valores distintos de α , onde cada ponto vermelho representa uma combinação de k e γ . Fonte: Elaborado pelo autor.

os danos da erosão e diminuindo os gastos com combustível. A força de arrasto generalizada $\vec{f}_a = -\gamma v^\alpha \hat{v}$ pode ser aplicada nos estudos de osciladores harmônicos amortecidos no limite de dissipação lenta para encontrar soluções da amplitude em lei de potência (LANCASTER, 2020).

A Figura 24 mostra a distribuição do expoente β das curvas de relaxamento em lei de potência. Observamos que os valores médios das distribuições β estão no intervalo $[0.77, 0.98]$, e as distribuições individuais de β exibem pequena dispersão dos pontos. O expoente acima de 0.5 é considerado uma relaxação rápida, em comparação com os expoentes $[0.09, 0.41]$ de relaxamento lento das células para $t \gg \tau_l$ (SOUSA *et al.*, 2020). Dessa forma, nosso material viscoelástico em uma rede regular apresenta uma relaxação rápida, com a descrição do intervalo da curva próximo a τ_l até uma determinada região da calda, para assim, mostrarmos de forma qualitativa que a força pode ser expressa como um relaxamento em lei de potência simples. Pode ser que modificando a rede para uma forma irregular, possa imitar materiais mais complexos, como as células que apresentam estruturas complexas e assim diminuir o expoente da lei de potência simples. Futuramente, podemos analisar e estudar as curvas de forças do expoente α para valores menores que 0.5 até 0.0.

A caracterização de um material em escala mesoscópica depende das interações entre as partículas que o compõe. Por meio dessas interações, nós podemos encontrar as propriedades

físicas da amostra em estudo, como módulo de elasticidade, viscosidade do fluido, condução elétrica, dentre outros. É importante escolher de forma funcional o potencial de aplicação para um determinado material, a fim de que os parâmetros sejam ajustados para reproduzir resultados teóricos ou experimentais. Diante disso, o modelo computacional nos fornece um recurso importante para classificarmos os materiais viscoelásticos em EXP ou PL na região de permanência do histórico de carga, e até mesmo comparar com os dados experimentais. Dessa forma, podemos concluir que os materiais viscoelásticos têm identidades mesoscópicas, que estão relacionados com suas assinaturas reológicas.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, realizamos uma das aplicações de DM, que é no estudo da abordagem em multiescala, onde relaciona as propriedades de escalas microscópicas ou mesoscópicas com as escalas macroscópicas, ou seja, relacionar um conjunto N partículas para compor um material em escala macroscópica. Dessa forma, podemos controlar o material a nível microscópico ou mesoscópico, integrando a dinâmica e as interações de uma escala para outra. Com isso, esse modelo computacional tem potencial para pesquisas em diversas áreas no campo da ciência, como biofísica, ciência dos materiais, engenharia, química, sistemas complexos e *soft matters*. A rede viscoelástica é compatível com modelos analíticos, como o *Standard Linear Solid* (SLS) descrito por dois módulos elásticos E_∞, E_2 e tempo de relaxação τ_e que resulta em uma curva de força de relaxação com decaimento exponencial, e o modelo teórico que propomos para representar um decaimento em lei de potência simples descrito pelas constantes E_∞, F_1 e o expoente β . Simulamos o experimento de AFM na rede viscoelástica usando uma ponta esférica para encontrar o histórico de carga $F(t)$, analisamos a região da curva de força de relaxamento e ajustamos a força usando o modelo SLS, que descreve o comportamento da força em exponencial (EXP) e o caso da lei de potência (PL), propomos que a força de relaxamento seja na forma de uma lei de potência simples, explicando que a força $F(t)$ pode ter relaxamento em PL. Usamos métodos de otimização para encontrar o ajuste da curva de relaxamento para cada (k, γ, α) usando as funções analíticas e utilizamos ferramentas de *machine learning* para classificarmos os materiais em EXP e PL.

Nosso modelo correlaciona os parâmetros macroscópicos com os parâmetros mesoscópicos de materiais viscoelásticos. Realizamos estudos sobre a força de arrasto $f_a = \gamma v^\alpha$ generalizada, onde α é o expoente da velocidade e $\alpha < 1$ significa que há microdeformações na amostra, caso contrário, o material é mais rígido. Observamos que α está relacionado com a geometria, o regime de deformação, a condição de escoamento do meio, a flexibilidade (hidrodinâmica e/ou aerodinâmica) e a auto-adaptação do material no meio, desta forma, α é um parâmetro capaz de modificar a configuração do material no fluido. Portanto, entendemos que a caracterização de materiais requer custos e tempo, e as análises geralmente são feitas em indústrias ou laboratórios, portanto, a simulação nos traz uma grande vantagem no campo das ciências e da engenharia, principalmente na identificação de diferentes materiais. Na medicina, pode ser usado para identificar células cancerosas em estágios iniciais. Portanto, percebemos que nosso modelo computacional segue as características gerais dos materiais viscoelásticos.

REFERÊNCIAS

- ALLEN, M. P. Introduction to molecular dynamics simulation. **Computational soft matter: from synthetic polymers to proteins**, NIC Series Jülich, Germany, v. 23, n. 1, p. 1–28, 2004.
- ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. **Computer simulation of liquids**. [S. l.]: Oxford university press, 2017.
- ARAÚJO, J. de; MUNARIN, F.; FARIAS, G.; PEETERS, F.; FERREIRA, W. Structure and reentrant percolation in an inverse patchy colloidal system. **Physical Review E**, APS, v. 95, n. 6, p. 062606, 2017.
- ARAÚJO, J. L. B. **Auto-organização de partículas patchy carregadas**. Tese (Doutorado em Física) – Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física: Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.
- ARAÚJO, J. L. B. de; SOUSA, J. S. de; FERREIRA, W. P.; OLIVEIRA, C. L. N. Viscoelastic multiscaling in immersed networks. **Physical Review Research**, p. 10, 2020.
- BATCHELOR, G. K. **An introduction to fluid dynamics**. [S. l.]: Cambridge university press, 2000.
- BILLOTTA, K. G. S. **Auto-organização de partículas coloidais do tipo patchy**. Bacharel em Física – Centro de Ciências, Programa de Graduação em Física: Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.
- BONFANTI, A.; KAPLAN, J. L.; CHARRAS, G.; KABLA, A. Fractional viscoelastic models for power-law materials. **Soft Matter**, Royal Society of Chemistry, v. 16, n. 26, p. 6002–6020, 2020.
- BYRD PEIHUANG LU, J. N. R. H.; ZHU, C. A limited memory algorithm for bound constrained optimization. **SIAM Journal on scientific computing**, p. 1190–1208, 1995.
- CALVET, D.; WONG, J. Y.; GIASSON, S. Rheological monitoring of polyacrylamide gelation: Importance of cross-link density and temperature. **Macromolecules**, ACS Publications, v. 37, n. 20, p. 7762–7771, 2004.
- CAMARGO, R. de F. **Cálculo Fracionário e Aplicações**. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Estadual de Campinas Instituto de Matemática, Estatística e Computação Científica Departamento de Matemática, Campinas, 2009.
- CHAPMAN, J. A.; WILSON, B. N.; GULLIVER, J. S. Drag force parameters of rigid and flexible vegetal elements. **Water Resources Research**, Wiley Online Library, v. 51, n. 5, p. 3292–3302, 2015.
- COFFEY, W.; KALMYKOV, Y. P. **The Langevin equation: with applications to stochastic problems in physics, chemistry and electrical engineering**. [S. l.]: World Scientific, 2012. v. 27.
- CONNER, M. **X-56A Multi-Utility Technology Testbed**. 2017. Disponível em: <https://www.nasa.gov/centers/armstrong/research/X-56/index.html>.
- CONNER, M. **Highly Flexible Wings Tested**. 2018. Disponível em: https://www.nasa.gov/centers/armstrong/features/highly_flexible_wings_tested.html.

COSTA, E. S. **Aplicação de dinâmica molecular em sistemas com interação de potenciais competitivos**. Bacharel em Física – Centro de Ciências, Programa de Graduação em Física: Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

DELHOMMELLE, J.; MILLIÉ, P. Inadequacy of the lorentz-berthelot combining rules for accurate predictions of equilibrium properties by molecular simulation. **Molecular Physics**, Taylor & Francis, v. 99, n. 8, p. 619–625, 2001.

DEVELOPERS scikit-learn. **scikit-learn user guide Release 0.18.2**. [S. l.: s. n.], 2017.

DING ENKELEIDA LUSHI, Q. L. Y. **Investigation of quasi-Newton methods for unconstrained optimization**. [S. l.]: Simon Fraser University, Canada, 2004. 1-23 p.

EFREMOV, Y. M.; WANG, W.-H.; HARDY, S. D.; GEAHLEN, R. L.; RAMAN, A. Measuring nanoscale viscoelastic parameters of cells directly from afm force-displacement curves. **Scientific reports**, Nature Publishing Group, v. 7, n. 1, p. 1–14, 2017.

FAVIER ANTOINE DAUPTAIN, D. B. J.; BOTTARO, A. Passive separation control using a self-adaptive hairy coating. **Journal of Fluid Mechanics**, p. 627, 2009.

GERON, A. **Hands-On Machine Learning with Scikit-Learn, Keras, and TensorFlow**. [S. l.]: Published by O’Reilly Media, Inc., 1005 Gravenstein Highway North, Sebastopol, CA 95472. 1150, 2019.

GOSSELIN, F.; LANGRE, E. de; MACHADO-ALMEIDA, B. A. Drag reduction of flexible plates by reconfiguration. **J. Fluid Mech**, v. 650, p. 319–341, 2010.

GRADSHTEYN, I.; RYZHIK, I. **Table of Integrals, Series, and Products, Seventh Edition**. [S. l.]: Translated from Russian by Scripta Technica, Inc., Academic Press is an imprint of Elsevier, 1171, 2007.

GRIFFIN, C. **Numerical Optimization: Penn State Math 555 Lecture Notes**. [S. l.]: Creative Commons, Penn State University, PA, USA, 2012. 36-79 p.

GRUS, J. **Data Science from Scratch**. [S. l.]: Published by O’Reilly Media, Inc., 1005 Gravenstein Highway North, Sebastopol, CA 95472, 312, 2015.

HERTZ, H. **On the contact of elastic solids**. [S. l.]: J Reine Angew Math, 1881.

KETZ, R.; PRUD’HOMME, R.; GRAESSLEY, W. Rheology of concentrated microgel solutions. **Rheologica acta**, Springer, v. 27, n. 5, p. 531–539, 1988.

KHEIFETS, S. **High-sensitivity tracking of optically trapped particles in gases and liquids: observation of Brownian motion in velocity space**. Tese (Doutorado), 2014.

KREMER, K.; ROBBINS, M. O.; GREY, G. S. Phase diagram of yukawa systems: model for charge-stabilized colloids. **Physical review letters**, APS, v. 57, n. 21, p. 2694, 1986.

LAKES, R. S. **Viscoelastic Solids**. [S. l.]: CRC Press, 2017.

LANCASTER, J. L. Slow-dissipation limit of the harmonic oscillator with general power-law damping. **American Journal of Physics**, p. 12, 2020.

LANGEVIN, P. **Sur la théorie du mouvement brownien**. [S. l.]: Comptes Rendue Acad. Sci. (Paris), 530, 1908.

LARSON, R. G. **The Structure and Rheology of Complex Fluids**. [S. l.]: Oxford University Press, 1999.

LEMONS, D. S.; GYTHIEL, A. Paul langevin's 1908 paper "on the theory of brownian motion"[“sur la théorie du mouvement brownien,” *cr acad. sci.(paris)* 146, 530–533 (1908)]. **American Journal of Physics**, American Association of Physics Teachers, v. 65, n. 11, p. 1079–1081, 1997.

LEMONS, D. de S. **Mecânica de Fluidos e sua Aplicação nas Colisões Ultrarrelativísticas de Íons Pesados**. Bacharel em Física – IMEF-Instituto de Matemática, Estatística e Física, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2015.

LIU, D. C.; NOCEDAL, J. On the limited memory bfgs method for large scale optimization. **Mathematical Programming**, p. 503–528, 1989.

LONG, A. W.; FERGUSON, A. L. Rational design of patchy colloids via landscape engineering. **Molecular Systems Design & Engineering**, Royal Society of Chemistry, v. 3, n. 1, p. 49–65, 2018.

LUHAR, M.; NEPF, H. M. From the blade scale to the reach scale: A characterization of aquatic vegetative drag. **Advances in Water Resources**, Elsevier, v. 51, p. 305–316, 2013.

MAIOCCHI, R. The case of brownian motion. **The British Journal for the History of Science**, Cambridge University Press, v. 23, n. 3, p. 257–283, 1990.

MOEENDARBARY, E.; HARRIS, A. R. Cell mechanics: principles, practices, and prospects. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Systems Biology and Medicine**, Wiley Online Library, v. 6, n. 5, p. 371–388, 2014.

MOREIRA, A.; OLIVEIRA, C.; HANSEN, A.; ARAÚJO, N.; HERRMANN, H.; JR, J. A. Fracturing highly disordered materials. **Physical review letters**, APS, v. 109, n. 25, p. 255701, 2012.

OHTA, H.; HAMAGUCHI, S. Molecular dynamics evaluation of self-diffusion in yukawa systems. **Physics of Plasmas**, American Institute of Physics, v. 7, n. 11, p. 4506–4514, 2000.

OLIVEIRA, C. L.; BATES, J. H.; SUKI, B. A network model of correlated growth of tissue stiffening in pulmonary fibrosis. **New journal of physics**, IOP Publishing, v. 16, n. 6, p. 065022, 2014.

OLIVEIRA, E. C. de; MACHADO, J. A. T. A review of definitions for fractional derivatives and integral. **Mathematical Problems in Engineering**, p. 7, 2014.

PEÑA, J.; MENÉNDEZ, A.; GARCIA-RAVELO, J.; MORALES, J. Mie-type potential from a class of multiparameter exponential-type potential: Bound state solutions in d dimensions. In: IOP PUBLISHING. **Journal of Physics: Conference Series**. [S. l.], 2015. v. 633, n. 1, p. 012025.

PODLUBNY, A. B. I.; NONNEMACHER, T. F. **Fractional Differential Equations**. [S. l.]: This is Volume 198 in MATHEMATICS IN SCIENCE AND ENGINEERING, Copyright © 1999 by ACADEMIC PRESS, 1999. 340 p.

PONTES, J. H. M. **Efeitos Inerciais no Movimento Browniano de Partículas Imersas em Meios Viscoelásticos de Maxwell e Kelvin-Voigt**. Dissertação (Mestrado em Física) – Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física: Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

POWELL, M. **How bad are the BFGS and DPF Methods when the objectivefunction quadratic?** [*S. l.*]: Mathematical Programming, 1986. 34-47 p.

PRAPROTNIK, M.; SITE, L. D.; KREMER, K. Multiscale simulation of soft matter: From scale bridging to adaptive resolution. **Annu. Rev. Phys. Chem.**, Annual Reviews, v. 59, p. 545–571, 2008.

PRESS SAUL A. TEUKOLSKY, W. T. V. B. P. F. W. H. **Numerical Recipes in Fortran 77**. [*S. l.*]: Published by the Press Syndicate of the University of Cambridge, 1986–1992. 1486 p.

QU, Z.; GARFINKEL, A.; WEISS, J. N.; NIVALA, M. Multi-scale modeling in biology: how to bridge the gaps between scales? **Progress in biophysics and molecular biology**, Elsevier, v. 107, n. 1, p. 21–31, 2011.

RAHMAN, A. Correlations in the motion of atoms in liquid argon. **Physical review**, APS, v. 136, n. 2A, p. A405, 1964.

RAPAPORT, D. C. **The Art of Molecular Dynamics Simulation**. [*S. l.*]: second edition (Cambridge University Press), 2004.

REHAGE, H.; HOFFMANN, H. Rheological properties of viscoelastic surfactant systems. **The Journal of Physical Chemistry**, ACS Publications, v. 92, n. 16, p. 4712–4719, 1988.

SAUTER, E.; AZEVEDO, F. S. de; STRAUCH, I. M. F. **Transformada de Laplace Um Livro Colaborativo**. [*S. l.*]: UFRGS-Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2020.

SCHIESSELT R METZLERT, A. B. H.; NONNEMACHER, T. F. Generalized viscoelastic models: their fractional equations with solutions. **Journal of physics A: Mathematical and General**, p. 23, 1995.

SCHNABEL, T.; VRABEC, J.; HASSE, H. Unlike lennard–jones parameters for vapor–liquid equilibria. **Journal of Molecular Liquids**, Elsevier, v. 135, n. 1-3, p. 170–178, 2007.

SOLLICH, P. Rheological constitutive equation for a model of soft glassy materials. **Physical Review E**, APS, v. 58, n. 1, p. 738, 1998.

SONG, R.; JIANG, G.; WANG, K. Gelation mechanism and rheological properties of polyacrylamide crosslinking with polyethyleneimine and its plugging performance in air-foam displacement. **Journal of Applied Polymer Science**, Wiley Online Library, v. 135, n. 5, p. 45778, 2018.

SOUSA, F. B. D. **Modelos Viscoelásticos para o Estudo DE Materiais Macios com Microscopia DE Força Atômica**. Dissertação (Mestrado em Física) – Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física: Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2021.

SOUSA, J. D.; FREIRE, R.; SOUSA, F.; RADMACHER, M.; SILVA, A.; RAMOS, M.; MONTEIRO-MOREIRA, A.; MESQUITA, F.; MORAES, M.; MONTENEGRO, R. *et al.* Double power-law viscoelastic relaxation of living cells encodes motility trends. **Scientific reports**, Nature Publishing Group, v. 10, n. 1, p. 1–10, 2020.

SOUSA, J. D.; SANTOS, J.; BARROS, E.; ALENCAR, L.; CRUZ, W.; RAMOS, M.; FILHO, J. M. Analytical model of atomic-force-microscopy force curves in viscoelastic materials exhibiting power law relaxation. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing LLC, v. 121, n. 3, p. 034901, 2017.

TEODORO, G. S. **Cálculo Fracionário e as Funções de Mittag-Leffler**. Dissertação (Mestrado em Física) – Unicamp-Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Matemática, Estatística e Computação Científicas, Campinas, 2014.

TOMÉ, T.; OLIVEIRA, M. J. D. **Stochastic dynamics and irreversibility**. [S. l.]: Springer, 2015.

VASCO, J. R. G.; MACIEL, G. de F. **Interação Onda-Vegetação Submersa: Parte II: Modelo Físico e Numérico**. [S. l.]: RBRH, 2007.

VERLET, L. Computer "experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. **Physical review**, APS, v. 159, n. 1, p. 98, 1967.

VERSCHOREN, V.; MEIRE, D.; SCHOELYNCK, J.; BUIS, K.; BAL, K. D.; TROCH, P.; MEIRE, P.; TEMMERMAN, S. Resistance and reconfiguration of natural flexible submerged vegetation in hydrodynamic river modelling. **Environmental Fluid Mechanics**, Springer, v. 16, n. 1, p. 245–265, 2016.

VINCKIER, A.; SEMENZA, G. Measuring elasticity of biological materials by atomic force microscopy. **FEBS letters**, Elsevier, v. 430, n. 1-2, p. 12–16, 1998.

VOGEL, S. Drag and flexibility in sessile organisms. **American Zoologist**, Oxford University Press UK, v. 24, n. 1, p. 37–44, 1984.

VOGEL, S. Drag and reconfiguration of broad leaves in high winds. **Journal of Experimental Botany**, Oxford University Press, v. 40, n. 8, p. 941–948, 1989.

VOGEL, S. **Life in Moving Fluids: The Physical Biology of Flow-Revised and Expanded Second Edition**. [S. l.]: Princeton University Press, 2020.

WEST, B. J.; BOLOGNA, M.; GRIGOLINI, P. **Physics of Fractal Operators**. [S. l.]: Springer, 2003.

ZHU RICHARD H. BYRD, P. L. C.; NOCEDAL, J. Algorithm 778: L-bfgs-b: Fortran subroutines for large-scale bound-constrained optimization. **ACM Transactions on mathematical software (TOMS)**, p. 550–560, 1997.

APÊNDICE A – ALGUMAS IDENTIDADES DAS TRANSFORMADAS DE LAPLACE

A.1 Transformadas de Laplace

Seja uma função $f(t)$ definida em $t > 0$, então sua transformada de Laplace é dada pela seguinte integral imprópria (SAUTER *et al.*, 2020; GRADSHTEYN; RYZHIK, 2007; TEODORO, 2014)

$$\mathcal{L}[f(t)] = \int_0^{\infty} f(t)e^{-st} dt = \tilde{F}(s), \quad (\text{A.1})$$

onde s é um parâmetro complexo, na qual trabalhamos apenas com a parte real $Re(s)$, dessa forma, podemos escolher $s \in \mathbb{R}$. A inversa da transformada de Laplace é dada

$$\mathcal{L}^{-1}[\tilde{F}(s)] = f(t), \quad (\text{A.2})$$

tem alguns métodos que são capazes de determinar a inversa da transformada de Laplace de funções que não estão presentes na tabela de “pescas”, por exemplo os métodos de séries, frações parciais e a integral complexa de inversão. No último método diferente dos outros, pode usar o apoio da tabela para conhecer a inversa de funções mais comuns, então a integral complexa de inversão que também é conhecida como a integral de Bromwich é dada por

$$f(t) = \mathcal{L}^{-1}[\tilde{F}(s)] = \frac{1}{2\pi i} \int_{c-i\infty}^{c+i\infty} e^{st} \tilde{F}(s) ds, \text{ com } t > 0, c \in \mathbb{R} \quad (\text{A.3})$$

onde podemos escolher a constante c como $c = s$ e que esteja a direita de todas as singularidades das funções $\tilde{F}(s)$, por exemplo, polos, pontos de ramificações e dentre outras singularidades.

$$f(t) = 1 \Rightarrow \mathcal{L}[1] = \int_0^{\infty} 1 \cdot e^{-st'} dt' = \left(\frac{1 - e^{-st}}{s} \right) \Bigg|_0^{\infty} = \frac{1}{s}, \text{ com } s > 0; \quad (\text{A.4})$$

$$\mathcal{L}[t^n] = \frac{\Gamma(n+1)}{s^{n+1}} \Rightarrow \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{\Gamma(n+1)}{s^{n+1}} \right] = t^n, \text{ com } s > 0, n > -1; \quad (\text{A.5})$$

$$\mathcal{L}[\delta(t-a)] = e^{-as}, \text{ com } a > 0; \quad (\text{A.6})$$

$$\mathcal{L}^{-1} \left[\int_c^{\infty} \tilde{F}(s) ds \right] = \frac{f(t)}{t}, \text{ onde } c \in \mathbb{R}; \quad (\text{A.7})$$

Se $f(0) = 0$, então a multiplicação por s

$$\mathcal{L}^{-1}[s\tilde{F}(s)] = \frac{df(t)}{dt}. \quad (\text{A.8})$$

Se $\lim_{t \rightarrow \infty} e^{-st} \int_0^t f(t') dt' = 0$, então pela divisão por s

$$\mathcal{L}^{-1}\left[\frac{\tilde{F}(s)}{s}\right] = \int_0^t f(t') dt' \longrightarrow \frac{\tilde{F}(s)}{s} = \mathcal{L}\left[\int_0^t f(t') dt'\right]. \quad (\text{A.9})$$

Se $n > 0$ é um número inteiro e $\lim_{t \rightarrow \infty} f(t)e^{-st} = 0$, então para $t > 0$,

$$\frac{d^n f(t)}{dt^n} = \mathcal{L}[f^n(t)] = s^n \tilde{F}(s) - s^{n-1} f(0) - s^{n-2} f'(0) - \dots - s^1 f^{n-2}(0) - s^0 f^{n-1}(0); \quad (\text{A.10})$$

$$\mathcal{L}[f''(t)] = s^2 f(s) - s f(0) - f'(0); \quad (\text{A.11})$$

$$\mathcal{L}[\varepsilon^n(t)] = \mathcal{L}\left[\frac{d^n \varepsilon(t)}{dt^n}\right] = s^n \tilde{\varepsilon}(s) - \sum_{k=0}^{n-1} s^{n-k-1} \varepsilon^k(0). \quad (\text{A.12})$$

$$\mathcal{L}^{-1}[\tilde{F}(s)\tilde{G}(s)] = (f * g)(t) = \int_0^t f(t')g(t-t')dt' = \int_0^t f(t-t')g(t')dt', \quad (\text{A.13})$$

onde $(f * g)(t)$ é a integral de convolução.

A.2 Transformadas de Laplace aplicadas no cálculo de integrais e derivadas fracionárias

Para muitos pesquisadores, o problema de dependência temporal é bem mais visto usando as definições de Caputo em derivadas fracionárias do que as definições de Riemann-Liouville. Pois a definição de Caputo é mais apropriada quando utilizamos as transformadas de Laplace para resolver problema em que envolvem equações diferenciais de ordem não-inteira, uma vez que depende das condições iniciais das derivadas de ordem inteiras das funções, isso leva a uma interpretação física, ao contrário da definição de Riemann-Liouville que depende das condições da integral fracionária que na maioria das vezes não apresenta um significado físico (CAMARGO, 2009; OLIVEIRA; MACHADO, 2014). Desse modo, Definimos a derivada fracionária de Caputo como

$${}_a^C D_t^n \varepsilon(t) = \frac{1}{\Gamma(m-n)} \int_a^t (t-t')^{m-n-1} \varepsilon^m(t') dt', \quad (\text{A.14})$$

onde $m - 1 < n \leq m$, o índice C está relacionado a derivada fracionária de Caputo, a é o limite inferior de integração, n é a ordem fracionária da derivada da função $\varepsilon^n(t)$, m é um número inteiro e $\varepsilon^m(t)$ é uma função diferencial de ordem m . Consideramos $a = 0$, para reformular a definição de Caputo como sendo uma convolução de Laplace (SCHIESSELT R METZLERT; NONNEMACHER, 1995). Usando as condições de contorno da função $\varepsilon(t)$, temos que o domínio do tempo está em $t > 0$, pois $\varepsilon(t)=0$ para $t \leq 0$, para que tenha interpretação física, por exemplo, seja uma função $f(t)$, com $f(0)$ a posição inicial, $f'(0)$ a velocidade inicial, $f''(0)$ a aceleração inicial (PODLUBNY; NONNEMACHER, 1999). Dessa forma, podemos reescrever a definição da derivada de Caputo da forma bem mais simples

$${}_0^C D_t^n \varepsilon(t) = \frac{d^n \varepsilon(t)}{dt^n}, \quad (\text{A.15})$$

com $0 < n \leq 1$, para problemas de relaxação, com condição inicial $\varepsilon(0) = 0$ ou $1 < n \leq 2$ para problemas de oscilações, com condições iniciais $\varepsilon(0) = 0$ e $\varepsilon'(0) = b$, onde b é uma constante. Portanto, a transformada de Laplace da derivada fracionária de Caputo é dada

$$\mathcal{L}[\varepsilon^n(t)] = \mathcal{L}\left[\frac{d^n \varepsilon(t)}{dt^n}\right] = s^n \tilde{\varepsilon}(s) - \sum_{k=1}^{m-1} s^{n-k-1} \varepsilon^k(0), \text{ com } m - 1 < n \leq m, \quad (\text{A.16})$$

e aplicando para os casos particulares, como $0 < n \leq 1$, temos

$$\mathcal{L}[\varepsilon^n(t)] = \mathcal{L}\left[\frac{d^n \varepsilon(t)}{dt^n}\right] = s^n \tilde{\varepsilon}(s) - s^{n-1} \varepsilon(0), \text{ com } 0 < n \leq 1, \quad (\text{A.17})$$

e para o caso $1 < n \leq 2$, obtemos

$$\mathcal{L}[\varepsilon^n(t)] = \mathcal{L}\left[\frac{d^n \varepsilon(t)}{dt^n}\right] = s^n \tilde{\varepsilon}(s) - s^{n-1} \varepsilon(0) - s^{n-2} \varepsilon'(0), \text{ com } 1 < n \leq 2. \quad (\text{A.18})$$

APÊNDICE B – MÉTODO DE OTIMIZAÇÃO *L-BFGS-B*

Os problemas de otimização são problemas de maximização ou minimização de função de uma ou mais variáveis em um determinado domínio de dados. Existem vários métodos de otimização, como *Newton's Method*, em que a etapa de atualização de cada interação é especificada como

$$x_{1+k} = x_k - (\nabla^2 f_k)^{-1} \nabla f_k, \quad (\text{B.1})$$

onde a solução do problema de minimização não linear sem restrições em $\min[f(x)]$ e $x \in R^n$. Mas este método tem desvantagens porque a segunda derivada precisa ser calculada analiticamente e fornecida ao algoritmo, e o inverso do Hessiano tem que ser calculado em todas as leituras. Os *Quasi-Newton Methods* realizam atualizações aproximadas do Hessiano B_k ou inversas de Hessiano H_k em cada interação, e, ao mesmo tempo, fornece os gradientes g_k , as interações de cada passo

$$x_{k+1} - x_k \rightarrow s_k \text{ e} \quad (\text{B.2})$$

$$g_{k+1} - g_k \rightarrow y_k, \quad (\text{B.3})$$

onde s_k e y_k são vetores de atualização, dessa forma, podemos atualizar os valores de B_{k+1} e H_{k+1} de acordo com os *Quasi-Newton Methods* (GRIFFIN, 2012; DING ENKELEIDA LUSHI, 2004). O *BFGS* (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) é o *Quasi-Newton method* mais popular. Este método apresenta propriedades de autocorreção das atualizações das inversas dos Hessianos H_{k+1} e é tão rápido e mais eficaz comparado a outros *Quasi-Newton Methods*, como *DFP* (Davidon-Fletcher-Powell) (POWELL, 1986).

B.1 *L-BFGS-B*

L-BFGS-B é um *Quasi-Newton Method*. Ele é algoritmo de memória limitada para solucionar problemas de otimização não linear sujeito a limites nas variáveis. É aplicado a problemas em que a matriz Hessiana é difícil de obter ou para problemas mais complexos. O método pode ser usado para problemas irrestritos. O objetivo do método *L-BFGS-B* é minimizar uma função não linear com muitas variáveis,

$$\min[f(x)], \quad (\text{B.4})$$

$$i \leq x \leq s \quad (\text{B.5})$$

onde i e s representam os limites inferior e superior das variáveis (BYRD PEIHUANG LU; ZHU, 1995; ZHU RICHARD H. BYRD; NOCEDAL, 1997). Nem todas as variáveis precisam ter limites. O algoritmo também é apropriado e eficiente para resolver problemas sem restrições. Outra característica do método é que o conhecimento sobre a matriz Hessiana da função não é necessária, mas o usuário deve fornecer o gradiente. Com isso, o algoritmo resolve problemas muito complexos de cálculos ou concentrados.

L-BFGS-B é uma extensão do algoritmo de memória limitada (*L-BFGS*) para otimização sem restrições (LIU; NOCEDAL, 1989). A principal melhoria é a capacidade de *L-BFGS-B* para lidar com limites nas variáveis. Nosso método de otimização é o *L-BFGS-B*, que calcula $\min_H(\|H - H_k\|)$ e satisfaz as equações $By_k = s_k$ e $H = H^T$ e começando a descrição do método *L-BFGS-B*, lembrando seu pai, o método *BFGS*. Cada passo do método *BFGS* tem forma

$$x_{k+1} = x_k - \alpha_k H_k \nabla f_k, \quad k = 0, 1, 2, \dots, \quad (\text{B.6})$$

onde α_k é o comprimento do passo, e H_k é atualizado a cada iteração por meio da fórmula

$$H_{k+1} = V_k^T H_k V_k + \rho_k s_k s_k^T, \quad (\text{B.7})$$

$$\rho_k = \frac{1}{y_k^T s_k}, \quad V_k = I - \rho_k y_k s_k^T, \quad (\text{B.8})$$

dizemos que a matriz H_{k+1} é obtida atualizando H_k usando o par (s_k, y_k) .

Descrevemos um total de 1100 curvas de força resultante da simulação. Analisamos a região de *dwell* de cada dado e aplicamos os modelos analíticos para determinar o ajuste da curva de força. Usamos o método *L-BFGS-B* que apresenta um auto índice de procura de mínimo local e busca minimizar a *loss function* χ para relacionar os dados da simulação com os dados

do modelo analítico

$$\chi = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M (Yd_i - Ya_i)^2, \quad (\text{B.9})$$

onde M é o número de dados, Yd são os dados da simulação e Ya são os dados de ajuste dos modelos analíticos. A *loss function* nos mostra o quão bom é o ajuste, pois quanto menor o valor χ , menor será a distância dos pontos da simulação com a curva de ajuste.

APÊNDICE C – *Machine Learning*

Machine Learning é a ciência de programar computadores para que eles possam aprender com os dados. Usaremos *Machine Learning* para nos referirmos à criação e o uso de modelos que são aprendidos a partir de dados, ou seja, isso pode ser chamado de modelagem preditiva ou mineração de dados. Normalmente, nosso objetivo no trabalho é usar um conjunto de 1100 dados de curvas de forças e desenvolver modelos que possamos retirar *insights* dos dados ou até prever vários resultados para novos dados.

C.1 *Leitura e mineração de dados*

A análise de um conjunto de 1100 dados de curvas de forças é feita usando a ferramenta pandas, onde é feita a leitura do arquivo dos dados na linguagem de programação em Python (DEVELOPERS, 2017).

Importando a biblioteca pandas;

– `import pandas as pd`

Realizando a leitura do arquivo dos dados;

– `df= pd.read_csv('dados.csv',sep=';',encoding='utf-8')`

Após a leitura, vamos observar a informação do df (dataframe) se há *Not a Number (NaN)* ou *outliers*;

– `df.info()`

Encontramos 15 valores do χ_E com *NaN* e mais 39 valores de *outliers*, totalizando 54 dados irrelevantes para análise de dados, ou seja, 4.9% dos dados são *outliers*. Com isso, filtramos os dados e atualizamos o df.

C.2 *Classificação das curvas de forças em EXP e PL usando K-means*

Os sistemas de *Machine learning* podem ser classificados de acordo com o tipo de supervisão que recebem durante o treinamento. Uma das aplicações desse treinamento, é por meio de *Machine learning* não supervisionado, onde os dados de treinamento não são rotulados (GRUS, 2015; GERON, 2019). Os dados de treinamento não supervisionado consistem em um conjunto de vetores de entrada x sem nenhum valores alvo correspondente. O objetivo de tais problemas é encontrar grupos semelhantes dentro dos dados, ou seja, descobrir agrupamentos dos dados. No nosso trabalho, usamos o algoritmo clusterização não supervisionado, chamado

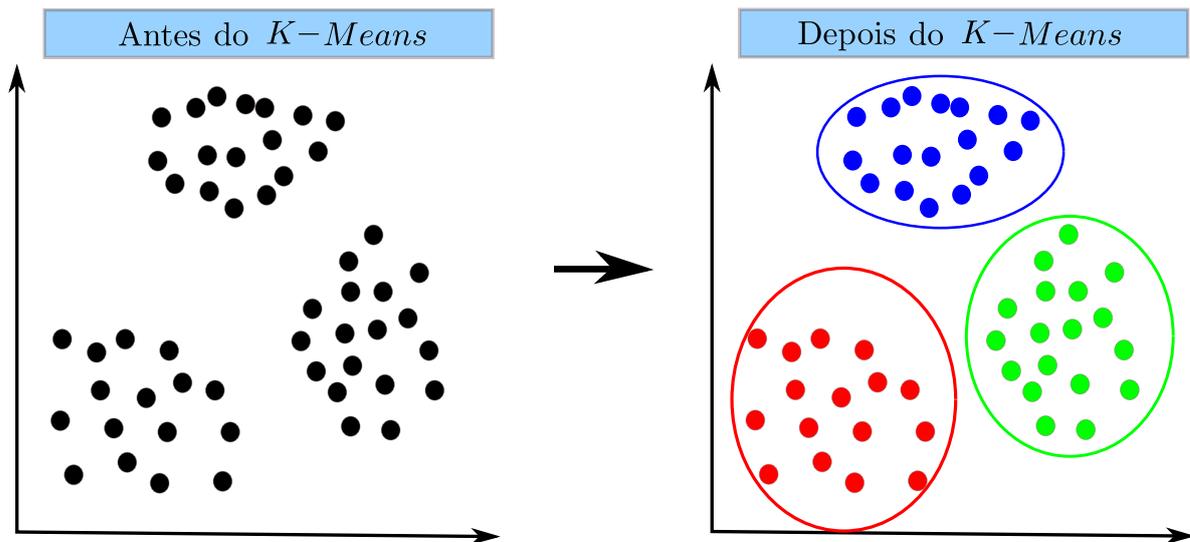


Figura 25 – Conjunto de dados não rotulados em *Machine learning* não supervisionado, aplicando o antes e o depois do *K-means* para clusterização dos dados. Fonte: Elaborado pelo autor.

K-means, como mostrado na Figura 25. Por meio dessa ferramenta em *Machine learning* usando a biblioteca do *scikit-learn*, podemos classificar as curvas de forças em EXP ou PL.

Importando a biblioteca *scikit-learn*;

```
– from sklearn.cluster import KMeans
```

Definindo o *K-means*;

```
– kmeans = KMeans(n_clusters = 2, init = 'random', n_init=2, max_iter=3000,
tol=0.000005, random_state=13)
```

Retiramos alguns parâmetros irrelevantes de *df* e trabalhamos com 4 parâmetros de erros. Aplicamos o algoritmo *K-means* nesses 4 parâmetros de erros ($\chi_E, \chi_P, \tilde{\sigma}_E, \tilde{\sigma}_P$) de cada (k, γ, α) e classificamos os materiais em comportamento EXP e PL;

```
– W = erros[[' $\chi_E$ ', ' $\chi_P$ ', ' $\tilde{\sigma}_E$ ', ' $\tilde{\sigma}_P$ ']].iloc[:, 0:4].values
kmeans.fit(W)
```

Podemos encontrar o ponto central de cada observação e a leitura da classificação dos dados em EXP ou PL;

```
– kmeans.cluster_centers_
– kmeans.labels_
```

Com isso, atualizamos o *df* com os dados do *K-means*;

```
– df['CLUSTER']=kmeans.labels_
```

Então o *df* atualizado apresenta os parâmetros de *input* (k, γ, α), parâmetros de erros ($\chi_E, \chi_P, \tilde{\sigma}_E, \tilde{\sigma}_P$), clusterização dos dados (*CLUSTER*) e o expoente β da lei de potência simples.

C.3 Trabalhando com os dados faltantes por meio da ferramenta de predição, chamada *Random Forest Regressor (RFR)*

Antes de processar 1100 dados, primeiro filtramos os *outliers* equivalente a 4,9% do total de dados. Em seguida, estudamos os dados confiáveis e usamos outra ferramenta em *machine learning* chamado *Random Forest Regressor (RFR)*, para assim prevermos os valores dos *outliers* e seus clusters esperados. O RFR é um meta estimador que ajusta uma série de árvores de decisão de classificação em várias subamostras do conjunto de dados e usa a média para melhorar a precisão preditiva e o ajuste de controle.

Usamos o *Random Forest Regressor* para treinar 20% dos dados para treinamento e teste;

- `from sklearn.ensemble import RandomForestClassifier`
- `from sklearn.model_selection import train_test_split`
- `X_train, X_test, y_train, y_test = train_test_split(df[['k', 'γ', 'α']],
df[['χE', 'χP', 'σ̃E', 'σ̃E']], test_size= 0.20, random_state= 42)`
- `model_LR = LR.fit(X_train,y_train)`

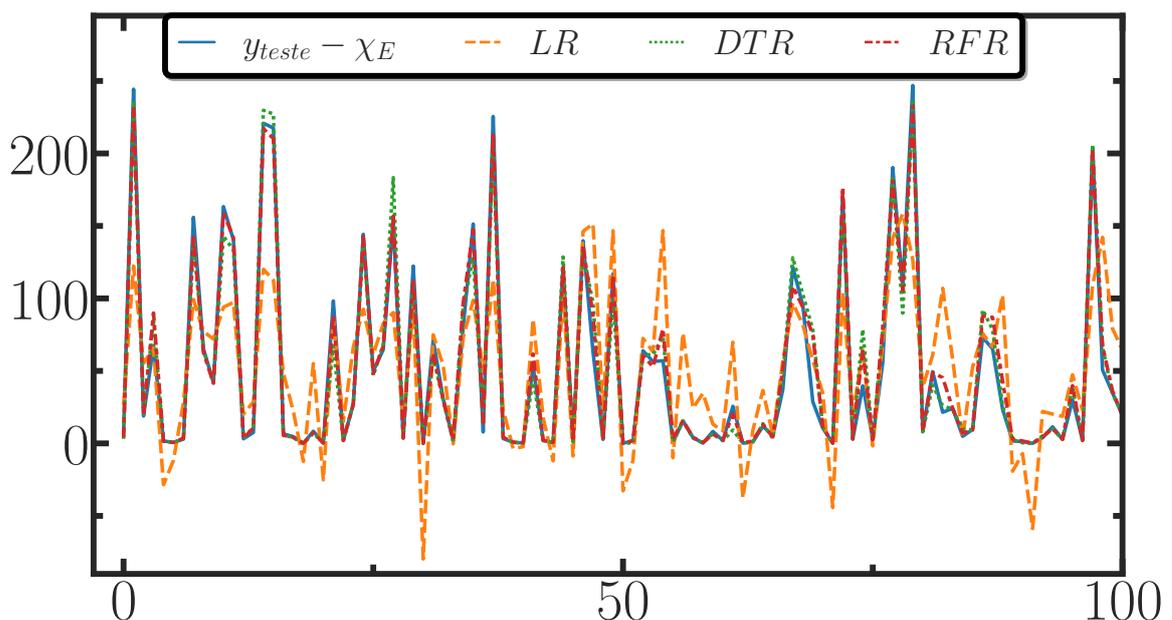


Figura 26 – Modelos de previsão dos dados do parâmetro de erro χ_E . Fonte: Elaborado pelo autor.

– resultado_LR = LR.predict(X_test)

Prevedo os valores dos dados faltantes para as análises de erros;

– resultado_rf2 = model_rf.predict(faltantes)

Conduzimos um teste de *score* no *RFR*, e a precisão do resultado foi de 82.91%. Comparamos o teste de precisão *RFR* com outros modelos de previsão, como *Decision Tree Regressor (DTR)*, com 72.76%, *Linear Regression (LR)*, 29.59%. Dessa forma, o modelo *RFR* é mais eficaz, como mostra a Figura 26. Com isso, aplicamos o *RFR* para os dados faltantes e prevemos os valores, totalizando 1100 dados, onde cada dado apresenta uma classificação em EXP ou PL.