

TRANSPORTE ACOPLADO DE MASSA E MOMENTO NO DISCO ROTATÓRIO

Nathália de Almeida Leite da Silva

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: José da Rocha Miranda Pontes Oswaldo Esteves Barcia

Rio de Janeiro Março de 2012

TRANSPORTE ACOPLADO DE MASSA E MOMENTO NO DISCO ROTATÓRIO

Nathália de Almeida Leite da Silva

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. José da Rocha Miranda Pontes, D.Sc

Prof. Oswaldo Esteves Barcia, D.Sc.

Prof. Oscar Rosa Mattos, D.Sc.

Prof. Norberto Mangiavacchi, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL MARÇO DE 2012 Silva, Nathália de Almeida Leite da

Transporte Acoplado de Massa e Momento no Disco Rotatório/Nathália de Almeida Leite da Silva. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2012.

X, 87 p.: il.; 29, 7cm.

Orientadores: José da Rocha Miranda Pontes

Oswaldo Esteves Barcia

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2012.

Referências Bibliográficas: p. 77 – 80.

1. Eletrodo. 2. Disco. 3. Rotatório. I. Pontes, José da Rocha Miranda *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Dedico este trabalho a Deus, em primeiro lugar, por me abrir as portas para novas experiências e oportunidades, aos meus pais e irmão, pelo apoio e ajuda durante minha adaptação às mudanças de vida ocorridas e aos meus professores e orientadores pela dedicação, apoio e paciência para comigo durante todo o decorrer da formação e a disposição em compartilhar parte de seus conhecimentos e experiências. Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

TRANSPORTE ACOPLADO DE MASSA E MOMENTO NO DISCO ROTATÓRIO

Nathália de Almeida Leite da Silva

Março/2012

Orientadores: José da Rocha Miranda Pontes Oswaldo Esteves Barcia

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho é feito no âmbito do esforço de pesquisa conduzida nos últimos 20 anos pelo grupo de eletroquímica aplicada do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Neste trabalho, uma nova abordagem é apresentada para a avaliação da impedância eletro-hidrodinâmica em células eletroquímicas visando obter resultados teóricos mais próximos dos obtidos experimentalmente com os modelos anteriores. Novos códigos numéricos foram desenvolvidos para resolver as equações hidrodinâmicas e de transporte de massa próximas ao eletrodo de disco rotatório e para avaliar a impedância eletro-hidrodinâmica do sistema. Para validar esses códigos, os resultados anteriores encontrados na literatura foram reproduzidos. Após este passo, os novos perfis eletro-hidrodinâmicos foram obtidos. Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

COUPLED TRANSPORT OF MASS AND MOMENT IN ROTATING DISK

Nathália de Almeida Leite da Silva

March/2012

Advisors: José da Rocha Miranda Pontes Oswaldo Esteves Barcia

Department: Metallurgical and Materials Engineering

This work is done in the framework of the research effort conduted in the last 20 years by the group of applied electrochemistry of the Metallurgy and Materials Engineering Program of the Universidade Federal do Rio de Janeiro. In this work a new approach is presented for evaluation of the electrohydrodynamic impedance in electrochemical cells, aiming to obtain theoretical results closer to the experimental ones, than the results obtained with previous models. New numerical codes were developed to solve the hydrodynamic and the mass transport equations close to rotating disk electrodes and for evaluating the electrohydrodynamic impedance of the system. In order to validate the new codes, previous results found in the literature were obtained. Following this step, new electrohydrodynamic profiles were obtained.

Sumário

Lista de Figuras iz							
1	Introdução						
2	Rev	visão B	Sibliográfica	2			
3	Hid	rodinâ	imica	12			
	3.1	Hidro	dinâmica Estacionária	. 12			
	3.2	Hidro	dinâmica não Estacionária	. 20			
4	Tra	nsport	e de Massa	27			
	4.1	Trans	porte de Massa Estacionário	. 27			
	4.2	Trans	porte de Massa não Estacionário	. 29			
5	Res	ultado	S	31			
	5.1	Perfil	de Viscosidade Constante	. 31			
		5.1.1	Hidrodinâmica Estacionária	. 31			
		5.1.2	Hidrodinâmica não Estacionária	. 32			
		5.1.3	Transporte de Massa não Estacionário	. 35			
		5.1.4	Outros Resultados	. 51			
		5.1.5	Observações	. 52			
	5.2	Preser	ıça de um Gradiente de Viscosidade	. 53			
	5.3	Perfil	de viscosidade $\nu(z)$. 53			
		5.3.1	Hidrodinâmica Estacionária	. 53			
		5.3.2	Hidrodinâmica não Estacionária	. 54			
		5.3.3	Transporte de Massa	. 57			
		5.3.4	Cálculo da Impedância Eletro-hidrodinâmica	. 59			
		5.3.5	Investigando o Perfil de Viscosidade $\nu(z)$. 61			
	5.4	Perfil	de Viscosidade $\nu(C)$. 65			
		5.4.1	Hidrodinâmica e Transporte de Massa Estacionários	. 65			
		5.4.2	Hidrodinâmica não Estacionária	. 67			
		5.4.3	Transporte de Massa não Estacionário	. 70			

	5.5	Variação do tipo de viscosidade	73								
	5.6	Perfis de Viscosidade	73								
6	Con	clusão	76								
Re	Referências Bibliográficas7										
	Б		• •								
Α	Equ	açoes de Governo	31								
	A.1	Conservação da Massa	81								
	A.2	Conservação da Quantidade de Movimento	82								
		A.2.1 Fluidos Newtonianos	84								
		A.2.2 Equações de Navier Stokes	85								
			~~								

Lista de Figuras

Disco rotatório	2
Célula eletroquímica	8
Perfis estacionários das velocidades e suas derivadas nas direções r,θ	
$e \ z \ com \ \nu = cte. \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \ . \$	32
Amplitude e fase de f com ν =cte	33
Derivadas das partes real e imaginária de f com ν =cte	33
Amplitude e fase de $g \operatorname{com} \nu = \operatorname{cte.} \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	34
Derivadas das partes real e imaginária de f com ν =cte	34
Amplitude e fase da impedância eletro-hidrodinâmica obtida com	
$\nu = $ cte	47
Fases da impedância eletro-hidrodinâmica com ν = $cte,$ $\nu(0)$ = 1 e	
variados valores de $Sc.$	52
Amplitudes da impedância eletro-hidrodinâmica com $\nu=cte,\nu(0)=$	
1 e variados valores de $Sc.$	52
Perfis estacionários das velocidades e suas derivadas nas direções r,θ	
e $z \operatorname{com} \nu(0) = 2,255 e \nu = \nu(z).$	54
Amplitude e fase de $f \operatorname{com} \nu = \nu(z)$	55
Derivadas das partes real e imaginária de $f \operatorname{com} \nu = \nu(z)$	55
Amplitude e fase de $g \operatorname{com} \nu = \nu(z)$	56
Derivadas das partes real e imaginária de $f \operatorname{com} \nu = \nu(z)$	56
Fases da impedância eletro-hidrodinâmica para k variável com ν =	
$\nu(z), Sc = 1000 \text{ e } Sc = 2000$	62
Fases da impedância eletro-hidrodinâmica com $\nu = \nu(z), \ \nu(0) =$	
2,255 e variados valores de $Sc.$	63
Amplitudes da impedância eletro-hidrodinâmica com $\nu(0) = 2,255,$	
$k = 10, k = 15$ e variados valores de $Sc. \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots$	63
Fases da impedância eletro-hidrodinâmica com ν = $\nu(z)$ e variados	
valores de $\nu(0)$	64
	Disco rotatório

5.18	Amplitudes da impedância eletro-hidrodinâmica com $\nu=\nu(z)$ para	
	Sc=125,Sc=1000,Sc=2000e $Sc=8000$ e variados valores de	
	$\nu(0)$	65
5.19	Perfis estacionários das velocidades nas direções $r,\theta \in z \in {\rm com}\nu = \nu(C).$	67
5.20	Amplitude e fase de $f \operatorname{com} \nu = \nu(C)$	68
5.21	Derivadas de f_1 e f_2 com $\nu = \nu(C)$	68
5.22	Amplitude e fase de g com $\nu = \nu(C)$	69
5.23	Derivadas de g_1 e g_2 com $\nu = \nu(C)$	69
5.24	Fases da impedância eletro-hidrodinâmica com $\nu = \nu(\bar{\theta}), \nu(0) =$	
	2,255 e variados valores de $Sc.$	70
5.25	Amplitudes da impedância eletro-hidrodinâmica com $\nu = \nu(\bar{\theta})$,	
	$\nu(0) = 2,255$ e variados valores de $Sc.$	71
5.26	Fases da impedância eletro-hidrodinâmica com $\nu = \nu(\bar{\theta})$ e variados	
	valores de $\nu(0)$	71
5.27	Amplitudes da impedância eletro-hidrodinâmica com $\nu = \nu(\bar{\theta})$ e vari-	
	ados valores de $\nu(0)$	72
5.28	Amplitude e Fase de Sc=2000 com $\nu = cte$, $\nu = \nu(z) e \nu = \nu(\overline{\theta})$	73
5.29	Amplitude e Fase de Sc=8000 com $\nu = cte$, $\nu = \nu(z)$ e $\nu = \nu(\overline{\theta})$	73
5.30	Perfil de viscosidade $\nu(z)$ com variados valores de $\nu(0)$	74
5.31	Perfil de viscosidade $\nu(z)$ com variados valores de $k. \ldots \ldots \ldots$	74
5.32	Perfis de viscosidade $\nu(\bar{\theta})$ com variados valores de Sc	75
5.33	Perfis de viscosidade $\nu(\bar{\theta})$ com variados valores de $\nu(0)$	75
5.34	Perfis de viscosidade $\nu(z)$ e $\nu(\bar{\theta})$ com variados valores de Sc	75

Capítulo 1

Introdução

Os estudos relacionados ao campo hidrodinâmico nas proximidades de discos rotatórios vêm sendo feito a várias décadas em pesquisas na área de eletroquímica. Durante a década de 1980, estes estudos estavam voltados para a estabilidade de camadas limites sujeitas a um escoamento cruzado, caso que ocorre nas asas inflexadas de aviões. Nesse período, os discos rotatórios foram utilizados como protótipos para se deduzir mecanismos de instabilização das camadas limites em asas. Na década de 1990, os estudos da estabilidade em torno do disco rotatório voltaram-se para o caso de fluidos compressíveis, devido ao interesse na redução do arraste de asas enflexadas, que operam no alto subsônico. Uma série de outros trabalhos visando compreender e controlar melhor a estabilidade do fluxo em torno do disco rotatório foram feitos nesta última década. Neste trabalho, iremos dar continuidade a estes estudos com ênfase maior no campo hidrodinâmico que ocorre nas proximidades de discos rotatórios.

Este trabalho tem por objetivo principal apresentar uma nova forma de calcular a impedância eletro-hidrodinâmica em uma célula eletroquímica de forma a se obter resultados mais próximos dos observados experimentalmente. Para fazê-lo, foi considerado o acoplamento entre a hidrodinâmica e o transporte de massa no caso estacionário. A partir deste acoplamento obteve-se um perfil de viscosidade estacionário que, posteriormente, foi utilizado nos cálculos referentes a hidrodinâmica não estacionária e da impedância eletro-hidrodinâmica.

O problema foi resolvido utilizando-se o método das diferenças finitas e códigos escritos em linguagem C. Para validar os códigos, inicialmente foram reproduzidos resultados já conhecidos das referências [1] e [2] nos quais se utilizou respectivamente viscosidade constante e viscosidade variando espacialmente em função do eixo axial.

Alguns dos resultados apresentados neste trabalho são inteiramente novos.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Este capítulo tem por objetivo apresentar alguns dos trabalhos realizados ao longo dos anos e que contribuíram significativamente para o desenvolvimento dos estudos referentes ao campo hidrodinâmico nas proximidades de discos rotatórios.

O campo hidrodinâmico que se desenvolve nas proximidades de um disco rotatório de grande diâmetro é um problema que admite uma solução similar a de problemas que possuem uma solução clássica descoberta por von Kármán (1921). Em [3], foram apresentados por Smith (1946) os primeiros estudos sobre a estabilidade da solução de von Kármán. Esse trabalho teve perfil experimental e foi o primeiro a tratar da estabilidade do campo hidrodinâmico próximo ao eixo de um disco rotatório. Nele, observou-se a formação de estruturas na forma de espirais que se superpõem à solução de von Kármán e se repetem periodicamente nas direções radial e azimutal. Na figura abaixo temos a representação da solução de von Kármán.



Figura 2.1: Disco rotatório com a solução de von Kármán sobreposta a ele.

Em [4], Gregory *et al.* (1955) encontrou o ponto de partida do número de Reynold (285, 36) que torna a solução de von Kármán instável. Obteve também resultados experimentais e teóricos sobre as características de perturbações em forma de espirais girando com a mesma velocidade angular do disco. A representação da visualização experimental no disco rotatório apresentada neste trabalho mostrou uma região do fluxo laminar no centro do disco seguida por grandes raios com vórtices espirais que são estacionários em relação ao disco e são causados por rugosidades fixas no disco. Estes vórtices estacionários são agora uma bem conhecida característica do fluxo em torno do disco. Em grandes raios, o fluxo sofre transição e começa a turbulência total.

Em [5], Emslie *et al.* (1958) apresentou uma análise teórica da hidrodinâmica de sistemas em que filmes de tinta, verniz e asfalto são produzidos pela aplicação desses fluidos em um sistema onde há um disco girando rapidamente e evaporando os contituintes voláteis do filme depois de ele ter sido reduzido até a espessura desejada. Neste trabalho, chegou-se a uma simples expressão que prediz como o contorno de uma superfície inicial arbitrária poderia mudar com o tempo quando colocado no disco rotatório. Foi mostrado ainda que irregularidades iniciais no contorno tendem para um estado uniforme após a centrifugação.

Em [6], Acrivos *at al.* (1960) estendeu as análises de Emslie *et al.* e investigou teoricamente o fluxo de um fluido não-Newtoniano sobre uma placa rotativa de modo a estabelecer se as propriedades do fluido eram ou não propriedades de uma substância não-Newtoniana.

Em [7], Sparrow e Cess (1962) mostraram que quando um campo magnético normal está presente, a velocidade principal do fluxo pode ser significativamente afetada. Estas conclusões são obtidas com o auxílio da adição de efeitos da transferência de calor. A presença do campo magnético normal decresce significativamente a velocidade do fluxo na camada limite.

Em [8], Pao (1968) fez uma das primeiras investigações de um fluido viscoso incompressível conduzido sobre um disco rotatório quando um campo magnético circular é imposto. Neste trabalho foi concluído que a presença do campo magnético engrossa a camada limite do fluxo e também reduz a força axial do campo de fluxo e, para valores suficientemente grandes de campos magnéticos aplicados, a camada limite se separa da superfície do disco.

Em [9], Deslouis e Tribollet (1978) calcularam a impedância de difusão para superfícies de disco rotatórios em um fluido de Ostward. Neste trabalho, foi proposto um método de medição do coeficiente de difusão molecular da espécie difusiva no fluxo decorrente de Ostward para a análise da impedância de difusão incluída na impedância eletroquímica. Para isso, foi calculada uma solução analítica que foi comparada com dados experimentais obtidos na solução de KCl(N) contendo um elevado peso molecular de óxido de polietileno e emitido através da medição da corrente limite de difusão de íons de ferrocianeto na superfície do eletrodo de disco rotatório de prata. O principal objetivo dos estudos de problemas de estabilidade hidrodinâmica no período da década de 1980 era a compreensão, precisão e controle da transição à turbulência. Em [10], Reed e Saric (1989) apresentam um dos primeiros trabalho considerando camadas limite tridimensionais. Nele temos que quando o fluxo da camada limite é totalmente tri-dimensional é exibido um comportamento diferente do referente ao caso bi-dimensional.

Em [11], Malik *et al.* (1981) apresentou uma análise da estabilidade do fluxo do disco rotatório na qual se levou em consideração os efeitos das forças de Coriolis e da racionalização da curvatura. Esta análise resultou em um sistema de sexta ordem que foi resolvido numericamente com um método espectral de Chebychev. Neste trabalho, também foi acompanhada a evolução dos modos da perturbação. Através da investigação experimental mostrou-se que o número de vórtices estacionários aumenta radialmente e que existe uma região de crescimento linear que está de acordo com a teoria da estabilidade linear quando os efeitos das forças de Coriolis e da racionalização da curvatura são incluídas.

Em [12], Malik *at al.* (1986) encontrou a primeira curva de estabilidade neutra do problema considerando o caso de estruturas estacionárias girando com a velocidade angular do disco. É mostrado que a curva neutra tem dois mínimos: um em R = 285, 36 (ramo superior) e o outro em R = 440, 88 (ramo inferior). Para um número de Reynolds alto, o ramo superior tende para solução assintótica de Stuart enquanto no ramo inferior, tende a uma solução que está associada ao ângulo de onda correspondente à direção zero.

Em [1], Tribollet e Newman (1983) fizeram uma análise para o fluxo laminar sobre o disco rotatório cuja velocidade angular é perturbada por uma modulação senoidal de baixa amplitude. O problema é resolvido numericamente para um grande intervalo de frequência. Neste trabalho, a viscosidade é considerada constante. Inicialmente, são apresentados sistemas de equações diferenciais ordinárias referentes a hidrodinâmica estacionária e não estacionária obtidos à partir da sugestão de von Kármán de uma abordagem de separação de variáveis para a solução independente do tempo da equação de Navier-Stokes. Os resultados obtidos com a resolução destes sistemas são usados posteriormente nas equações estacionária e não estacionária do transporte de massa. Por fim, é calculado o perfil de amplitude e fase da impedância eletro-hidrodinâmica que ocorre.

Em [13], Teschke *et al.* (1990) examinou por microscopia eletrônica de varredura os padrões formados por filmes de sulfato de ferro coloidal na superfície do eletrodo de ferro em várias soluções de variadas concentrações de ácido sulfúrico. Dois modelos de padrões foram observados: um dominado por gradientes transientes horizontais associados com efeitos colaterais de parede resultando em padrões refletindo a simetria desses limites e, o outro, associado com a não uniformidade da distribuição da concentração na superfície de ferro. Foi mostrado que padrões de células também são formados na superfície do eletrodo. Padrões foram obtidos para várias polarizações de eletrodo onde há formação de sulfato.

Em [14], Tenan *et al.* (1990) propôs um modelo para a formação celular padrão em um filme salino depositado em uma superfície de metal em contato com uma solução ácida. As previsões do modelo são discutidas computando as dimensões das células para o sistema ferro-ácido sulfúrico investigado em laboratório. O modelo aplica-se a situações onde a flutuação da concentração está sempre presente podendo induzir o gradiente de tensão superficial que, sob certas condições, são capazes de dinamizar o movimento do material. Este modelo proposto para descrever a precipitação da camada de sal ou óxido na superfície metálica pode descrever os estágios iniciais do padrão de formação e predizer a morfologia da camada. Nele, supõe-se que a tensão superficial heterogênea na interface precipitação/solução pode induzir a instabilidade convecção/difusão que determina a morfologia do filme observada experimentalmente.

Em [15], Huerre e Monkwitz (1990) apresentaram uma discução sobre a resposta do fluxo para uma impulsiva forçagem monstrando se ele é convectivamente ou absolutamente instável. Se a resposta para a perturbação transiente cresce com o tempo no local fixado no espaço, então o fluxo é absolutamente instável.

Em [16], Kleinke *et al.* (1991) investigou o mecanismo da formação de estrutura de células quase periódicas em eletrodos de alumínio anodizados em contato com soluções de ácidos sulfúrico, oxálico, fosfórico e crômico. O tamanho das estruturas celulares formadas para vários ácidos e várias concentrações de ácido sulfúrico foram determinadas experimentalmente. Os resultados obtidos foram muito satisfatórios. Foi encontrada uma correlação entre o tamanho de células formadas durante a anodização do alumínio e a medida da variação da tensão superficial entre a evolução do hidrogênio na região de reação potencial e a região de potencial anodizado.

É conhecido e citado em [2] que em alta sobrepotência, o transporte de massa controla a dissolução anódica do ferro em ácido sulfúrico. Em [17], Beck (1982) propôs que entre a interface do eletrodo e o filme de sulfato de ferro que se forma, ocorre o processo de passivação do ferro. Já em [18], trabalhando de forma similar a Beck, Pigeaud e Kirkpatrick (1969) não obtiveram o filme de sulfato de ferro e propuseram uma dispersão coloidal do hidróxido de ferro em vez do filme.

Em [19], Podesta *et al.* (1979) propôs um mecanismo de precipitação local do sulfato de ferro para explicar a instabilidade de corrente observada durante a transição ativa passiva para o sistema contendo ferro e ácido sulfúrico. Em [20] (1972), Epelboin *et al.* demonstrou que esta instabilidade pode ser eliminada por um dispositivo eletrônico tendo uma resistência negativa.

Em [2] Barcia et al. (1992) estudou a dissolução anódica do ferro em ácido

sulfúrico sob controle do transporte de massa. Mostrou-se que as curvas de polarização de eletrodos de ferro em soluções de H_2SO_4 apresentam três regiões dadas na figura 2.2.

- Na primeira região a sobretensão aplicada ao eletrodo de trabalho é baixa e a corrente elétrica é proporcional à essa sobretensão.
- A segunda região é obtida com o aumento da sobretensão. Nela, a corrente depende também do campo hidrodinâmico que é função da velocidade angular do eletrodo de trabalho.
- A terceira região ocorre com um aumento maior da sobretensão. Nela, a corrente passa a ser independente da sobretensão sendo apenas dependente da velocidade angular do eletrodo.

Neste artigo, mostrou-se ainda que para concentrações de sulfato de 1M ou 1, 8M, a corrente limite experimental é proporcional a $(\bar{\Omega})^{1/2}$, sendo $\bar{\Omega}$ a velocidade de rotação do eletrodo de trabalho. Em altas sobretensões temos que a dissolução anódica do ferro em ácido sulfúrico é controlada pelo transporte de massa. Foi mostrado também que a corrente é dependente da distribuição espacial da espécie química que a transporta e esta espécie química, é dependente do campo hidrodinâmico. Foi considerado um perfil de viscosidade que varia espacialmente com o eixo axial do sistema dado por:

$$\nu = \nu(0) + (1 - \nu(0)) \left(\frac{15}{\Gamma(4/3)}\right) \int_0^{\xi} exp(-15\xi^3) d\xi.$$
 (2.1)

Utilizando os perfis das velocidades nas direções axial, azimutal e radial e os perfil de viscosidade obtido, resolveu-se problemas referentes a hidrodinâmica e ao transporte de massa não estacionários e, a partir dos resultados obtidos, calculou-se a impedância eletro-hidrodinâmica. Neste artigo, a relação entre a limitação de corrente de ferro dissolvido e a velocidade de rotação do eletrodo e, a impedância eletrohidrodinâmica com frequência $p = (\omega/\bar{\Omega})$, mostra que todo processo que ocorre na solução em que a convecção desempenha um papel e, as medições da impedância, têm um comportamento não clássico da frequência, o que levou a proposição do perfil da viscosidade da interface do eletrodo no seio da solução. Os resultados obtidos neste artigo foram ponto de partida para Pontes *et al.* (2004) na produção do artigo [21].

Em [22], Koper e Gaspard (1992) apresentaram um modelo desenvolvido por eles que descreve o comportamento não linear em processos eletroquímicos em eletrodos de disco rotatório. Foram feitos estudos detalhados do comportamento dinâmico não linear do modelo. Os resultados obtidos, ao serem comparados aos resultados experimentais, se mostraram muito satisfatórios e sugerem fortemente que a relaxação da difusão é um importante fenômeno em oscilações eletroquímicas e poderiam ser a terceira variável essencial em muitos processos eletroquímicos dinâmicos. Foram investigadas oscilações e caos em sistemas eletroquímicos e o comportameto dinâmico que ocorre.

Em [23] e [24], Fereira *el al.* (1993) e Geraldo *et al.* (1997) estudaram a influência da viscosidade nas oscilações de corrente localizada no início do patamar de corrente. Ferreira *et al.* utilizou o perfil de viscosidade proposto em [2] por Barcia *et al.* (1992). Foi observado que aumentando a viscosidade da solução ao se adicionar glicerol, as oscilações de corrente passam do regime caótico para o periódico e, posteriormente, para um valor constante, eliminando a instabilidade. Eles também observaram o aumento direto da instabilidade com a velocidade angular imposta ao eletrodo.

Em [25], Barcia *et al.* (1993) apresenta um estudo do processo cinético da dissolução do cobre em uma solução 1M de ácido clorídrico no estado estacionário e com experimentos de impedância eletroquímica e eletro-hidrodinâmica. A impedância eletro-hidrodinâmica é baseada na resposta da análise de frequência do sistema para perturbações da velocidade angular do eletrodo. Esse método, como a usual impedância da corrente elétrica, permite medir o número de Schmidt sem ter conhecimento da concentração da espécie eletroativa.

Em [26], Deslouis *et al.* (1993) observou alguns pontos que se sobrepõem e algumas discrepâncias em relação a eletrodissolução do cobre no cloreto médio envolvendo um domínio de dissolução ativo seguido por um padrão de corrente i_L , ambos influenciados pelo transporte de massa.

Em [27], Lingwood (1995) continuou com o trabalho de Malik considerando os resultados obtidos por Huerre. Ele considerou o caso de estruturas que giram com velocidade angular diferente da do disco e encontrou curvas de estabilidade neutra com número de Reynolds crítico (da ordem de 80). Lingwood abordou também o problema da estabilidade absoluta do campo hidrodinâmico sobre o disco rotatório. Neste trabalho, também foi analisada a instabilidade linear do fluxo da camada limite sobre um disco rotatório.

Em [28], Kleinke (1995) mediu as oscilações de corrente em função das séries temporais durante a eletrodissolução do ferro em soluções de ácido sulfúrico. O comportamento temporal complexo dessas séries temporais foi diagnosticado como caos determinístico. Foi mostrado que a adição de resistência externa entre o eletrodo de trabalho e o potenciostato muda a linha de carga podendo promover oscilações no patamar de corrente ativo durante a eletrodissolução estática do ferro em ácido sulfúrico. Os parâmetros caóticos nas verificações catódica e anódica para alguma resitência externa e potencial, são próximos uns dos outros. Os resultados apresentados refletem a possibilidade de caracterização de um sistema dinâmico eletroquímico por parâmetros caóticos. Em [29], Zelin Li *et al.* (1998) apresenta um estudo sobre o potencial e a ocorrência de oscilações durante a redução do $Fe(CN)_6^{3-}$ no catodo e a oxidação do $Fe(CN)_6^{4-}$ no anodo. Neste trabalho, foi apresentado pela primeira vez o acoplamento simultâneo entre potencial e ocorrentes oscilações ambos no catodo e no anodo.

Em [30] utilizando uma configuração de dois discos concêntricos que giram em sentidos opostos, Moisy (2004) mostrou a coexistência de espirais que se curvam nos dois sentidos e resultam em padrões com três, quatro ou cinco pétalas.

Temos de [31] e [32], que o arranjo de uma célula eletroquímica é dado pela figura:



Figura 2.2: Arranjo de uma célula eletroquímica.

Em [33], Gauthier *et al.* (2002) investigou o aparecimento e a natureza das instabilidades de fluxo entre dois discos paralelos de co ou contra rotação com um cilindro envolvendo ligado ao disco mais rápido (em cima), por uma razão de R/h = 20.9. Três tipos de padrões diferentes são relatados e descritos em detalhes: axissimétrica propagação de vórtices, espirais positivas e espirais negativas.

Em [34], Deslouis (2003) apresenta uma análise que descreve atuadores químicos que são usados para reduzir o arraste turbulento no fluxo. Os atuadores químicos investigados neste trabalho são soluções poliméricas e soluções surfactantes. A origem do fenômeno é enfatizada com efeitos resultantes em grandes estruturas turbulentas que são responsáveis pelo fenômeno do fluxo induzido com corrosão localizada. Neste trabalho, é feita uma revisão dos possíveis mecanismos que expressam a ação dos surfactantes em fluxos próximos a parede e as consequências na escala local devido as restrições aplicadas para o material. O trabalho mostra que é uma evidência clara que a tensão de cisalhamento crítica é exigida para causar o fenômeno do fluxo induzido de corrosão localizada e que o uso de surfactantes de arraste reduzido é uma solução apropriada para reduzir fortemente o dano e em caso de rompimento de escala, a alta tensão decrescente pode prevenir mais corrosão localizada mesmo quando há porções de metal. Entre a solução polimérica e a solução surfactante, é mostrado que é mais vantajoso utilizar uma solução surfactante. Concluiu-se também que a imaneira mais prática de se conseguir melhorar a proteção é combinar o uso de um surfactante junto com uma superfície inibidora cujo intervalo de tensão de cisalhamento será aumentado significativamente com a presença do surfactante.

Em [21] Pontes *et. al.* (2004) apresentou um modelo para o estudo da estabilidade do campo hidrodinâmico estacionário que se desenvolve nas proximidades do eletrodo de disco rotatório para o caso da viscosidade do fluido dependente da coordenada axial (z). Este trabalho corresponde a uma generalização da solução descoberta por von Kármán para as equações de Navier Stokes. Nele, são apresentadas as equações linearizadas para o fluido pertubado considerando dependência das velocidades em relação ao tempo e nas direções radial, azimutal e axial. Como resultados, foi apresentada uma análise do efeito da estratificação da viscosidade ao se comparar as propriedades de estabilidade do campo de fluido com viscosidade constante com as das quatro configurações de fluidos com viscosidade variável.

Em [30], Moisy *et al.* (2004) descreve estudos laboratoriais e numéricos para padrões de instabilidade no fluxo entre discos contra-rotatórios abrangendo uma razão de aspecto $\Gamma = R/h$ entre 2 e 21. Este estudo é restrito para a situação onde a camada limite permanece estável, focando na camada de cisalhamento instável que ocorre somente no regime contra-rotatório.

O fluxo sobre o disco rotatório no fluido não conduzido foi extensivamente estudado na literatura. Em [35], Jasmine e Gajjar (2005) investigaram a estabilidade de um fluxo de fluido conduzido sobre um disco rotatório com um campo magnético uniforme aplicado normal ao disco. Eles assumiram que o campo magnético não é influenciado pelo movimento do fluido. Concluiu-se que a presença do campo magnético normal é estável quando comparado com o caso não magnético para o caso convectivo assim como para o caso de instabilidade absoluta. Aumentando os parâmetros da força magnética, aumenta-se a estabilidade. A principal razão para este comportamento é que a presença do campo magnético causa significativa redução da velocidade quando comparada com o caso não magnético.

Em [36], Nore *et al.* (2006) investigou numerica e experimentalmente as bifurcações e as dinâmicas não lineares do fluxo de redemoinho de von Kármán entre dois discos contra-rotatórios em um cilindro estacionário. O principal objetivo deste artigo foi completar o estudo linear numérico para grandes proporções mantendo os discos inferior e superior rodando contrariamente e realizar uma investigação não linear para a razão entre o raio do disco e a altura do cilindro igual a 15 (A = R/H = 15) ambos numerica e experimentalmente. Neste artigo, a computação linear revela que os modos azimutais tri-dimensionais são dominados moderadamente por A e que a instabilidade axissimétrica prevalece para valores altos de A. Os autovetores tri-dimensionais são em geral localizados próximos ao contorno do domínio e podem ser estacionários ou dependentes do tempo. A computação numérica não linear e resultados experimentais mostraram que existe uma relação para que os modos axissimétricos mostrem que a proximidade do limiar tri-dimensional leve, através de uma evolução temporal complexa, para estados não lineares misturados com modos axissimétricos e tri-dimensionais.

Em [37], Mangiavacchi *et al.* (2007) apresentou um estudo da curva neutra de convecção estacionária que representa o limite mínimo abaixo do qual nenhum distúrbio de pequeno porte será amplificado. Foi mostrado também o efeito do acoplamento do campo de concentração em massa de uma espécie química sobre a estabilidade próxima ao campo hidrodinâmico de um eletrodo de disco rotatório. Foi investigada a estabilidade do fluxo em torno do disco rotatório acoplado através da viscosidade com o campo de concentração da massa da espécie química em um sistema similar ao apresentado na figura 2.2. Foi mostrado também o efeito do acoplamento no campo da concentração da massa de uma espécie química na estabilidade do campo hidrodinâmico próximo ao eletrodo de disco rotatório de ferro. Foi assumida uma lei fenomenológica relacionando a viscosidade da espécie química

$$\nu = \nu_{\infty} exp(mC). \tag{2.2}$$

O parâmetro *m* foi estimado com base em dados eletroquímicos obtidos experimentalmente. As similaridades com a solução de von Kármán para o fuxo em torno do disco rotatório foi reavaliado considerando-se o acoplamento entre a hidrodinâmica e o campo de concentração da massa. Foi feita também, uma análise da estabilidade temporal da solução do estado estacionário com respeito a variação das perturbações com a variação da velocidade angular do eletrodo. Foi mostrado que pequenas variações na viscosidade do fluido pelo campo de concentração de massa afetam fortemente a curva neutra, com ampliação da região instável. Com o aumento da viscosidade na interface do eletrodo, a estabilidade do campo acoplado é reduzida e uma nova região instável surge. Este trabalho foi ponto de partida para a produção do artico [38].

Em [38], Barcia *et al.* (2008) apresentou um trabalho sobre a solução do estado estacionário de um fluxo de disco rotatório acoplado através da viscosidade do fluido, para o campo de concentração em massa das espécies químicas. Neste artigo, foi proposto um perfil de viscosidade dependente da concentração o que possibilitou o acoplamento entre a hidrodinâmica e o transporte de massa estacionários. Este perfil de viscosidade é dado por:

$$\frac{\nu(z)}{\nu(\infty)} = exp\left[m\frac{c(z) - c(\infty)}{c(0) - c(\infty)}\right]$$
(2.3)

onde $\nu(z)/\nu(\infty)$ =viscosidade adimensional e c(z) é a concentração do sistema a uma distância z do eletrodo. O parâmetro m é igual a $ln[\nu(0)/\nu(\infty)]$ e só varia com a concentração interfacial. A Eq. 2.3 pode ser reescrita como a Eq. 2.2 ou:

$$\nu^* = exp(mC) \tag{2.4}$$

onde ν^* corresponde a viscosidade adimensional. Neste artigo, foi apresentada a solução do sistema proveninte do acoplamento entre a hidrodinâmica e o transporte de massa estacionários que ocorrem em uma célula eletroquímica. Para fazer o acoplamento, foi utilizado o perfil de viscosidade dado acima. Este trabalho, abriu caminho para a proposta de uma nova solução para a impedância eletrohidrodinâmica e este, será o assunto tratado nesta dissertação.

Tanto em [2] quanto em [38] Barcia *et al.* tratou de estudos sobre uma fina camada limite de concentração de massa proveniente da dissolução do eletrodo de disco rotatório de ferro em uma solução de 1 e 1,8M no primeiro artigo (1992) e de 1M no segundo artigo (2008). Em [38] as equações de von Kármán para o fluxo do disco rotatório foram acopladas com a equação de tansporte de espécies químicas atravéz da viscosidade e, foi feita uma análise para o problema referente ao estado estacionário.

Uma série de trabalhos visando compreender e controlar melhor a estabilidade do fluxo em torno do disco rotatório foram feitos nesta última década. Dentre os mais recentes, temos a referência [39], na qual Gonzalez *et al.* (2011) realizou um trabalho no qual teve como objetivo utilizar a técnica de Dinâmica dos Fluidos Computacional para caracterizar o comportamento hidrodinâmico do líquido no interior de uma célula eletroquímica.

Capítulo 3

Hidrodinâmica

3.1 Hidrodinâmica Estacionária

As características iniciais do campo na vizinhança do eletrodo são dadas por:

- 1. $\partial p/\partial r \equiv 0$ e componentes da velocidade e da pressão independentes de θ (coordenada azimutal);
- 2. div $\mathbf{v} = 0$ (fluido incompressível);
- 3. $\rho = \text{densidade} = cte;$
- 4. Componente vertical da velocidade (v_z) varia somente na direção axial.

Considere a equação da continuidade em coordenadas cilíndricas:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (\rho r v_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} (\rho v_\theta) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho v_z) = 0$$
(3.1)

e as equações da conservação da quantidade de movimento, também em coordenadas cilíndricas:

$$\frac{\partial v_r}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} - \frac{v_\theta^2}{r} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} + \frac{1}{\rho} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r\tau_{rr}) + \frac{1}{r} \frac{\partial \tau_{r\theta}}{\partial \theta} - \frac{\tau_{\theta\theta}}{r} + \frac{\partial \tau_{rz}}{\partial z} \right] + g_r$$

$$\frac{\partial v_\theta}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{v_r v_\theta}{r} + v_z \frac{\partial v_\theta}{\partial z} = -\frac{1}{\rho r} \frac{\partial p}{\partial \theta} + \frac{1}{\rho} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \tau_{r\theta}) + \frac{1}{r} \frac{\partial \tau_{\theta\theta}}{\partial \theta} + \frac{\partial \tau_{\thetaz}}{\partial z} \right] + g_\theta$$
(3.2)

$$\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_z}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial z} + \frac{1}{\rho} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r\tau_{rz}) + \frac{1}{r} \frac{\partial \tau_{\theta z}}{\partial \theta} + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} \right] + g_z.$$
(3.4)

Partindo da característica 1 do fluido, podemos reescrever essas equações da seguinte forma respectivamente:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (\rho r v_r) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho v_z) = 0$$
(3.5)

$$\frac{\partial v_r}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{v_\theta^2}{r} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} = \frac{1}{\rho} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tau_{rr}) - \frac{\tau_{\theta\theta}}{r} + \frac{\partial \tau_{rz}}{\partial z} \right] + g_r \tag{3.6}$$

$$\frac{\partial v_{\theta}}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_{\theta}}{\partial r} + \frac{v_r v_{\theta}}{r} + v_z \frac{\partial v_{\theta}}{\partial z} = \frac{1}{\rho} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \tau_{r\theta}) + \frac{\partial \tau_{\theta z}}{\partial z} \right] + g_{\theta}$$
(3.7)

$$\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{1}{\rho} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r\tau_{rz}) + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} \right] + g_z.$$
(3.8)

Como ρ é constante, temos que $\partial \rho/\partial t=0$. Logo, podemos reescrever a Eq. 3.5 da seguinte forma:

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rv_r) + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0.$$
(3.9)

Não temos influência da gravidade no sistema. Logo, g_r , $g_{\theta} \in g_z$ podem ser negligenciadas. Temos ainda que v_r , $v_{\theta} \in v_z$ são independentes do tempo, pois se trata de um caso estacionário. Portanto, temos:

$$\frac{\partial v_r}{\partial t} = \frac{\partial v_\theta}{\partial t} = \frac{\partial v_z}{\partial t} = 0.$$
(3.10)

Logo, podemos reescrever as Eqs. 3.6, 3.7 e 3.8 da seguinte forma:

$$v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{v_\theta^2}{r} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} = \frac{1}{\rho} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r\tau_{rr}) - \frac{\tau_{\theta\theta}}{r} + \frac{\partial \tau_{rz}}{\partial z} \right]$$
(3.11)

$$v_r \frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{v_r v_\theta}{r} + v_z \frac{\partial v_\theta}{\partial z} = \frac{1}{\rho} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \tau_{r\theta}) + \frac{\partial \tau_{\theta z}}{\partial z} \right]$$
(3.12)

$$v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \mathbf{p}}{\partial z} + \frac{1}{\rho} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r\tau_{rz}) + \frac{\partial\tau_{zz}}{\partial z} \right].$$
(3.13)

As equações constitutivas do tensor de tensões com independência em relação a $\theta,$ são dadas por:

$$\tau_{rr} = 2\mu \frac{\partial v_r}{\partial r}; \ \tau_{\theta\theta} = 2\mu \frac{v_r}{r}; \ \tau_{zz} = 2\mu \frac{\partial v_z}{\partial z};$$
(3.14)

$$\tau_{r\theta} = \tau_{\theta r} = \mu r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_{\theta}}{r} \right); \qquad (3.15)$$

$$\tau_{\theta z} = \tau_{z\theta} = \mu \frac{\partial v_{\theta}}{\partial z}; \tag{3.16}$$

$$\tau_{zr} = \tau_{rz} = \mu \left(\frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{\partial v_r}{\partial z} \right); \tag{3.17}$$

onde μ = perfil de viscosidade.

Substituindo as relações dadas acima nos termos viscos
os das Eqs. 3.11, 3.12 e 3.13, teremos:

(a) termo viscoso da Eq. 3.11:

$$\frac{1}{\rho} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial(r\tau_{rr})}{\partial r} - \frac{\tau_{\theta\theta}}{r} + \frac{\partial\tau_{rz}}{\partial z} \right] =$$

$$= \frac{1}{\rho} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r.2\mu \frac{\partial v_r}{\partial r} \right) - \frac{2\mu v_r}{r^2} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu \left(\frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{\partial v_r}{\partial z} \right) \right) \right]$$
(3.18)

$$= \frac{1}{\rho} \left[\frac{1}{r} \left(\frac{\partial (2\mu)}{\partial r} r \frac{\partial v_r}{\partial r} + 2\mu \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_r}{\partial r} \right) \right) \right] + \frac{1}{\rho} \left[-\frac{2\mu v_r}{r^2} + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu \frac{\partial v_r}{\partial z} \right) \right]$$
(3.19)

$$=2\frac{\partial\nu}{\partial r}\frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{2\nu}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial v_r}{\partial r}\right) - \frac{2\nu v_r}{r^2} + \frac{\partial}{\partial z}\left(\nu\frac{\partial v_r}{\partial z}\right)$$
(3.20)

$$=\frac{2\nu}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial v_r}{\partial r}\right) - \frac{2\nu v_r}{r^2} + \frac{\partial}{\partial z}\left(\nu\frac{\partial v_r}{\partial z}\right)$$
(3.21)

$$=\nu\left[\frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial v_r}{\partial r}\right) - \frac{2v_r}{r^2}\right] + \frac{\partial}{\partial z}\left(\nu\frac{\partial v_r}{\partial z}\right).$$
(3.22)

(b) termo viscoso da Eq. 3.12:

$$\frac{1}{\rho} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial (r^2 \tau_{r\theta})}{\partial r} + \frac{\partial \tau_{\theta z}}{\partial z} \right]$$

$$= \frac{1}{\rho} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^3 \mu \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_{\theta}}{r} \right) \right) + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu \frac{\partial v_{\theta}}{\partial z} \right)$$
(3.23)

$$=\frac{1}{\rho}\frac{1}{r^2}\left[\frac{\partial\mu}{\partial r}r^3\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{v_\theta}{r}\right) + \mu\frac{\partial}{\partial r}\left(r^3\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{v_\theta}{r}\right)\right)\right] + \frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial z}\left(\mu\frac{\partial v_\theta}{\partial z}\right)$$
(3.24)

$$= \frac{\nu}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^3 \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_\theta}{r} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left(\nu \frac{\partial v_\theta}{\partial z} \right).$$
(3.25)

(c) termo viscoso da Eq. 3.13:

$$\frac{1}{\rho} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial(r\tau_{rz})}{\partial r} + \frac{\partial\tau_{zz}}{\partial z} \right] =$$

$$= \frac{1}{\rho} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r\mu \left(\frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{\partial v_r}{\partial z} \right) \right) + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial z} \left(2\mu \frac{\partial v_z}{\partial z} \right)$$
(3.26)

$$=\frac{1}{\rho}\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\mu\frac{\partial v_r}{\partial z}\right) + \frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial z}\left(2\mu\frac{\partial v_z}{\partial z}\right)$$
(3.27)

$$=\frac{1}{\rho}\frac{1}{r}\left(\frac{\partial\mu}{\partial r}r\frac{\partial v_r}{\partial z} + \mu\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial v_r}{\partial z}\right)\right) + \frac{2}{\rho}\left(\frac{\partial\mu}{\partial z}\frac{\partial v_z}{\partial z} + \mu\frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2}\right)$$
(3.28)

$$= \frac{\nu}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_r}{\partial z} \right) + 2 \frac{\partial \nu}{\partial z} \frac{\partial v_z}{\partial z} + 2\nu \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2}$$
(3.29)

$$=\nu\left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial v_r}{\partial z}\right)+2\frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2}\right]+2\frac{\partial\nu}{\partial z}\frac{\partial v_z}{\partial z}.$$
(3.30)

Logo, as Eqs. 3.11, 3.12 e 3.13 podem ser reescritas:

$$v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} - \frac{v_\theta^2}{r} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} = \nu \left[\frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_r}{\partial r} \right) - \frac{2v_r}{r^2} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left(\nu \frac{\partial v_r}{\partial z} \right)$$
(3.31)

$$v_r \frac{\partial v_\theta}{\partial r} + \frac{v_r v_\theta}{r} + v_z \frac{\partial v_\theta}{\partial z} = \frac{\nu}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^3 \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_\theta}{r} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left(\nu \frac{\partial v_\theta}{\partial z} \right)$$
(3.32)

$$v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} = \nu \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_r}{\partial z} \right) + 2 \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} \right] + 2 \frac{\partial \nu}{\partial z} \frac{\partial v_z}{\partial z}.$$
(3.33)

As equações dos perfis do campo estacionário são dadas por:

$$v_r = r\bar{\Omega}F(z^*) \tag{3.34}$$

$$v_{\theta} = r \bar{\Omega} G(z^*) \tag{3.35}$$

$$v_z = (\nu \bar{\Omega})^{1/2} H(z^*) \tag{3.36}$$

$$\mathbf{p} = \rho \nu \bar{\Omega} P(z^*) \tag{3.37}$$

onde $z^* = z(\Omega/\nu_{\infty})^{1/2}$ sendo ν_{∞} a viscosidade no seio da solução e $\overline{\Omega}$ a velocidade angular estacionária do disco. Substituindo essas equações em 3.9, 3.31,3.32 e 3.33, teremos:

• Para Eq. 3.9:

$$\frac{1}{r}\frac{\partial(r^2\bar{\Omega}F)}{\partial r} + \frac{\partial((\nu\bar{\Omega})^{1/2}H)}{\partial z} = 0$$
(3.38)

$$\frac{2r\bar{\Omega}F}{r} + (\nu\bar{\Omega})^{1/2}\frac{dH}{dz^*}\frac{dz^*}{dz} = 0$$
(3.39)

$$2\bar{\Omega}F + (\nu\bar{\Omega})^{1/2}H'\left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2} = 0$$
(3.40)

$$2F + H' = 0. (3.41)$$

• Para Eq. 3.31:

$$r\bar{\Omega}F\bar{\Omega}F - \frac{r^2\bar{\Omega}^2G^2}{r} + (\nu_{\infty}\bar{\Omega})^{1/2}Hr\bar{\Omega}\frac{dF}{dz^*}\frac{dz^*}{dz} = \nu\left[\frac{2\bar{\Omega}F}{r} - \frac{2}{r^2}r\bar{\Omega}F\right] + \frac{\partial\nu}{\partial z}r\bar{\Omega}\frac{dF}{dz^*}\frac{dz^*}{dz} + \nu r\bar{\Omega}\frac{d}{dz}\left(\frac{dF}{dz^*}\frac{dz^*}{dz}\right)$$
(3.42)

$$r\bar{\Omega}^{2}F^{2} - r\bar{\Omega}^{2}G^{2} + (\nu_{\infty}\bar{\Omega})^{1/2}Hr\bar{\Omega}F'\left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2} = \frac{2\nu\bar{\Omega}F}{r} - \frac{2\nu\bar{\Omega}F}{r} + \frac{\partial\nu}{\partial z}r\bar{\Omega}F'\left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2} + \nu r\bar{\Omega}\frac{\partial}{\partial z}\left(F'\left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2}\right)$$
(3.43)

$$r\bar{\Omega}^{2}[F^{2} - G^{2} + HF'] = r\bar{\Omega}\left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2} \left(\frac{\partial\nu}{\partial z}F' + \nu\frac{\partial}{\partial z}F'\right)$$
(3.44)

$$F^{2} - G^{2} + HF' = \frac{1}{\bar{\Omega}} \left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2} \frac{\partial(\nu F')}{\partial z^{*}} \left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2}$$
(3.45)

$$F^{2} - G^{2} + HF' = \frac{1}{\nu_{\infty}} \frac{\partial(\nu F')}{\partial z^{*}}$$

$$F^{2} - G^{2} + HF' = \frac{\partial}{\partial z^{*}} \left(\frac{\nu}{\partial z^{*}} F'\right)$$
(3.46)

$$F - G + HF = \frac{\partial z^*}{\partial z^*} \left(\frac{\partial F}{\nu_{\infty}} \right)$$
(3.40)

$$F^{2} - G^{2} + HF' = \frac{\partial \nu^{*}}{\partial z^{*}}F' + \nu^{*}\frac{dF'}{dz^{*}}$$
(3.47)

sendo $\nu^*=\nu/\nu_\infty=$ viscosidade adimensional. Negligenciando o asterisco, teremos:

$$F^{2} - G^{2} + HF' - \nu'F' - \nu F'' = 0.$$
(3.48)

• Para Eq. 3.32:

$$r\bar{\Omega}F\bar{\Omega}G + r\bar{\Omega}^{2}FG + (\nu_{\infty}\bar{\Omega})^{1/2}Hr\bar{\Omega}\frac{dG}{dz^{*}}\frac{dz^{*}}{dz} = \frac{\partial}{\partial z}\left[\nu r\bar{\Omega}\frac{dG}{dz^{*}}\frac{dz^{*}}{dz}\right]$$
(3.49)

$$r\bar{\Omega}^{2}FG + r\bar{\Omega}^{2}FG + (\nu_{\infty}\bar{\Omega})^{1/2}Hr\bar{\Omega}G'\left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2} = \frac{\partial}{\partial z}\left[\nu r\bar{\Omega}G'\left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2}\right]$$
(3.50)

$$r\bar{\Omega}^2 FG + r\bar{\Omega}^2 FG + r\bar{\Omega}^2 HG' = r\bar{\Omega} \left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2} \frac{\partial(\nu G')}{\partial z}$$
(3.51)

$$r\bar{\Omega}^{2}[2FG + HG'] = r\bar{\Omega}\left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2} \left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2} \frac{\partial(\nu G')}{\partial z^{*}}$$
(3.52)

$$2FG + HG' = \frac{\partial}{\partial z^*} \left(\frac{\nu}{\nu_{\infty}}G'\right) \tag{3.53}$$

$$2FG + HG' = \frac{\partial(\nu^*G')}{\partial z^*} \tag{3.54}$$

$$2FG + HG' - (\nu^*)'G' - \nu^*G'' = 0$$
(3.55)

negligenciando o asterisco, teremos:

$$2FG + HG' - \nu'G' - \nu G'' = 0. \tag{3.56}$$

• Para Eq. 3.33:

$$(\nu_{\infty}\bar{\Omega})^{1/2}H(\nu_{\infty}\bar{\Omega})^{1/2}\frac{dH}{dz^{*}}\frac{dz^{*}}{dz} = -\frac{1}{\rho}\rho\nu_{\infty}\bar{\Omega}\frac{dP}{dz^{*}}\frac{dz^{*}}{dz} + \nu\left[\frac{1}{r}\left(\frac{\partial\nu_{r}}{\partial z} + r\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{\partial\nu_{r}}{\partial z}\right)\right) + 2\frac{\partial}{\partial z}\left((\nu_{\infty}\bar{\Omega})^{1/2}\frac{dH}{dz^{*}}\frac{dz^{*}}{dz}\right)\right] + 2\frac{\partial}{\partial z^{*}}\frac{dz^{*}}{dz}(\nu_{\infty}\bar{\Omega})^{1/2}\frac{dH}{dz^{*}}\frac{dz^{*}}{dz}$$
(3.57)

$$\nu_{\infty}\bar{\Omega}HH'\left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2} = -\nu_{\infty}\bar{\Omega}\left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2}P' + \nu\bar{\Omega}F'\left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2} + \\ \nu\frac{\partial}{\partial r}\left(r\bar{\Omega}F'\left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2}\right) + \nu\left[2(\nu_{\infty}\bar{\Omega})^{1/2}\left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2}\left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2}H''\right] + \\ 2\nu'\left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2}(\nu_{\infty}\bar{\Omega})^{1/2}H'\left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2}$$
(3.58)

$$\nu_{\infty}\bar{\Omega}\left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2}HH' = -\nu_{\infty}\bar{\Omega}\left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2}P' + 2\nu\bar{\Omega}\left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2}F' + 2\nu\bar{\Omega}\left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2}H' + 2\nu'\bar{\Omega}\left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2}H'$$
(3.59)

$$\nu_{\infty}HH' = -\nu_{\infty}P' + 2\nu F' + 2\nu H'' + 2\nu' H'$$

$$HH' = -P' + 2\frac{\nu}{\nu_{\infty}}F' + 2\frac{\nu}{\nu_{\infty}}H'' + 2\frac{\nu'}{\nu_{\infty}}H'.$$
(3.60)

Como $\nu^*=\nu/\nu_\infty,$ reescrevendo a equação sem o asterisco, teremos:

$$HH' = -P' + 2\nu F' + 2\nu H'' + 2\nu' H'.$$
(3.61)

Da Eq. 3.41, temos que F' = -H''/2. Logo:

$$P' + HH' = 2\nu \left(-\frac{H''}{2}\right) + 2\nu H'' + 2\nu' H'$$
(3.62)

$$P' + HH' - \nu H'' - 2\nu' H' = 0.$$
(3.63)

Por fim, teremos:

$$\begin{cases} 2F + H' = 0 \\ F^2 - G^2 + HF' - \nu'F' - \nu F'' = 0 \\ 2FG + HG' - \nu'G' - \nu G'' = 0 \\ P' + HH' - \nu H'' - 2\nu'H' = 0. \end{cases}$$

Observe que a quarta equação está desacoplada das outras. Logo, o sistema se resume em:

$$2F + H' = 0$$

$$F^2 - G^2 + HF' - \nu'F' - \nu F'' = 0$$

$$2FG + HG' - \nu'G' - \nu G'' = 0.$$

3.2 Hidrodinâmica não Estacionária

Considerando o sistema correspondente a hidrodinâmica estacionária, dado na seção 3.1, havendo perturbação neste sistema teremos:

$$v_r = \bar{v}_r + \tilde{v}_r \tag{3.64}$$

$$v_{\theta} = \bar{v}_{\theta} + \tilde{v}_{\theta} \tag{3.65}$$

$$v_z = \bar{v}_z + \tilde{v}_z \tag{3.66}$$

$$\mathbf{p} = \bar{p} + \tilde{p} \tag{3.67}$$

onde \bar{v}_r , \bar{v}_{θ} , \bar{v}_z e \bar{p} são as variáveis da solução estacionária dadas pela Eqs. 3.34, 3.35, 3.36, e 3.37, e \tilde{v}_r , \tilde{v}_{θ} , \tilde{v}_z e \tilde{p} são as variáveis da solução não estacionária dadas por:

$$\tilde{v_r} = r(\Delta\Omega)e^{j\omega t}f \tag{3.68}$$

$$\tilde{v_{\theta}} = r(\Delta\Omega)e^{j\omega t}g \tag{3.69}$$

$$\tilde{v}_z = (\nu \bar{\Omega})^{1/2} \frac{(\Delta \Omega)}{\bar{\Omega}} e^{j\omega t} h \tag{3.70}$$

$$\tilde{p} = \rho \nu (\Delta \Omega) e^{j\omega t} \mathbf{p} \tag{3.71}$$

onde F, G, H, P, f, g, h e p
 são funções de z^* e Ω , sendo Ω a velocidade angular do disco
 dada por:

$$\Omega = \bar{\Omega} + \Delta \Omega Re\{e^{j\omega t}\}$$
(3.72)

onde $\overline{\Omega}$ é a velocidade angular estacionária, $\Delta \Omega$ é a amplitude de modulação e $Re\{e^{j\omega t}\}$ é a parte real de $e^{j\omega t}$.

Substituindo as Eqs. 3.64 - 3.67 nas Eqs. 3.1 - 3.4, subtraindo os termos contendo apenas o estado de base, omitindo os termos não lineares e considerando que as componentes da velocidade, da pressão e da concentração não dependem de θ , teremos:

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(r\tilde{v_r}) + \frac{\partial\tilde{v_z}}{\partial z} = 0 \tag{3.73}$$

$$\frac{\partial \tilde{v_r}}{\partial t} + \bar{v_r} \frac{\partial \tilde{v_r}}{\partial r} + \tilde{v_r} \frac{\partial \bar{v_r}}{\partial r} - 2 \frac{\bar{v_\theta} \tilde{v_\theta}}{r} + \bar{v_z} \frac{\partial \tilde{v_r}}{\partial z} + \tilde{v_z} \frac{\partial \bar{v_r}}{\partial z} \\
= \frac{1}{\rho} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r\tau_{rr}) - \frac{\tau_{\theta\theta}}{r} + \frac{\partial \tau_{rz}}{\partial z} \right)$$
(3.74)

$$\frac{\partial \tilde{v}_{\theta}}{\partial t} + \bar{v}_{r} \frac{\partial \tilde{v}_{\theta}}{\partial r} + \tilde{v}_{r} \frac{\partial \bar{v}_{\theta}}{\partial r} + \frac{\bar{v}_{r} \tilde{v}_{\theta} + \tilde{v}_{r} \bar{v}_{\theta}}{r} + \bar{v}_{z} \frac{\partial \tilde{v}_{\theta}}{\partial z} + \tilde{v}_{z} \frac{\partial \bar{v}_{\theta}}{\partial z} \\
= \frac{1}{\rho} \left(\frac{1}{r^{2}} \frac{\partial}{\partial r} (r^{2} \tau_{r\theta}) + \frac{\partial \tau_{\theta z}}{\partial z} \right)$$
(3.75)

$$\frac{\partial \tilde{v}_z}{\partial t} + \bar{v}_z \frac{\partial \tilde{v}_z}{\partial z} + \tilde{v}_z \frac{\partial \bar{v}_z}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial \tilde{p}}{\partial z} + \frac{1}{\rho} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r\tau_{rz}) + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} \right).$$
(3.76)

Desenvolvendo o tensor de tensões nos termos viscos
os das Eqs. 3.74, 3.75 e 3.76, teremos:

• Termo viscoso da Eq. 3.74:

$$\frac{1}{\rho} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tau_{rr}) - \frac{\tau_{\theta\theta}}{r} + \frac{\partial \tau_{rz}}{\partial z} \right) = \\ = \nu \left[\frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \tilde{v}_r}{\partial r} \right) - \frac{2 \tilde{v}_r}{r^2} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left(\nu \frac{\partial \tilde{v}_r}{\partial z} \right)$$
(3.77)

$$=\frac{2\nu}{r}\frac{\partial\tilde{v_r}}{\partial r}+2\nu\frac{\partial^2\tilde{v_r}}{\partial r^2}-\frac{2\nu\tilde{v_r}}{r^2}+\frac{\partial\nu}{\partial z}\frac{\partial\tilde{v_r}}{\partial z}+\nu\frac{\partial^2\tilde{v_r}}{\partial z^2}.$$
(3.78)

• Termo viscoso da Eq. 3.75:

$$\frac{1}{\rho} \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \tau_{r\theta}) + \frac{\partial \tau_{\theta z}}{\partial z} \right) =$$
(3.79)

$$= \frac{\nu}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^3 \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\tilde{v_{\theta}}}{r} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left(\nu \frac{\partial \tilde{v_{\theta}}}{\partial z} \right)$$
(3.80)

$$=\frac{2\nu}{r}\frac{\partial\tilde{v_{\theta}}}{\partial r}+\nu\frac{\partial^{2}\tilde{v_{\theta}}}{\partial r^{2}}-\frac{\nu\tilde{v_{\theta}}}{r^{2}}-\frac{\nu}{r}\frac{\partial\tilde{v_{\theta}}}{\partial r}+\frac{\partial\nu}{\partial z}\frac{\partial\tilde{v_{\theta}}}{\partial z}+\nu\frac{\partial^{2}\tilde{v_{\theta}}}{\partial z^{2}}.$$
(3.81)

• Termo viscoso da Eq. 3.76:

$$\frac{1}{\rho} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tau_{rz}) + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} \right) = \\
= \nu \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \tilde{v}_r}{\partial z} \right) + 2 \frac{\partial^2 \tilde{v}_z}{\partial z^2} \right] + 2 \frac{\partial \nu}{\partial z} \frac{\partial \tilde{v}_z}{\partial z}.$$
(3.82)

$$= \frac{\nu}{r} \frac{\partial \tilde{v_r}}{\partial z} + \nu \frac{\partial^2 \tilde{v_r}}{\partial r \partial z} + 2\nu \frac{\partial^2 \tilde{v_z}}{\partial z^2} + 2 \frac{\partial \nu}{\partial z} \frac{\partial \tilde{v_z}}{\partial z}.$$
(3.83)

Logo, as Eqs. 3.74, 3.75 e 3.76 podem ser reescritas respectivamente:

$$\frac{\partial \tilde{v_r}}{\partial t} + \bar{v_r} \frac{\partial \tilde{v_r}}{\partial r} + \tilde{v_r} \frac{\partial \bar{v_r}}{\partial r} - 2 \frac{\bar{v_\theta} \tilde{v_\theta}}{r} + \bar{v_z} \frac{\partial \tilde{v_r}}{\partial z} + \tilde{v_z} \frac{\partial \bar{v_r}}{\partial z} = \frac{2\nu}{r} \frac{\partial \tilde{v_r}}{\partial r} + 2\nu \frac{\partial^2 \tilde{v_r}}{\partial r^2} - \frac{2\nu \tilde{v_r}}{r^2} + \frac{\partial \nu}{\partial z} \frac{\partial \tilde{v_r}}{\partial z} + \nu \frac{\partial^2 \tilde{v_r}}{\partial z^2}.$$
(3.84)

$$\frac{\partial \tilde{v}_{\theta}}{\partial t} + \bar{v}_r \frac{\partial \tilde{v}_{\theta}}{\partial r} + \tilde{v}_r \frac{\partial \bar{v}_{\theta}}{\partial r} + \frac{\bar{v}_r \tilde{v}_{\theta} + \tilde{v}_r \bar{v}_{\theta}}{r} + \bar{v}_z \frac{\partial \tilde{v}_{\theta}}{\partial z} + \tilde{v}_z \frac{\partial \bar{v}_{\theta}}{\partial z} = \frac{2\nu}{r} \frac{\partial \tilde{v}_{\theta}}{\partial r} + \frac{\nu}{\nu} \frac{\partial^2 \tilde{v}_{\theta}}{\partial r} + \frac{\partial \nu}{\partial z} \frac{\partial \tilde{v}_{\theta}}{\partial z} + \nu \frac{\partial^2 \tilde{v}_{\theta}}{\partial z^2}.$$
(3.85)

$$\frac{\partial \tilde{v}_z}{\partial t} + \bar{v}_z \frac{\partial \tilde{v}_z}{\partial z} + \tilde{v}_z \frac{\partial \bar{v}_z}{\partial z} = \frac{\nu}{r} \frac{\partial \tilde{v}_r}{\partial z} + \nu \frac{\partial^2 \tilde{v}_r}{\partial r \partial z} + 2\nu \frac{\partial^2 \tilde{v}_z}{\partial z^2} + 2\frac{\partial \nu}{\partial z} \frac{\partial \tilde{v}_z}{\partial z}.$$
(3.86)

Substituindo as Eqs. 3.34, 3.35, 3.36, 3.37, 3.68, 3.69, 3.70 e 3.71 nas Eqs. 3.73, 3.84, 3.85 e 3.86, teremos:

• Para Eq. 3.73:

$$2f + h' = 0 (3.87)$$

• Para Eq. 3.84 :

$$jwr(\Delta\Omega)e^{j\omega t}f + r\bar{\Omega}F(\Delta\Omega)e^{j\omega t}f + r(\Delta\Omega)e^{j\omega t}f\bar{\Omega}F - 2\bar{\Omega}Gr(\Delta\Omega)e^{j\omega t}g + (\nu_{\infty}\bar{\Omega})^{1/2}Hr(\Delta\Omega)e^{j\omega t}f'\left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2} + (\nu_{\infty}\bar{\Omega})^{1/2}\left(\frac{(\Delta\Omega)}{\bar{\Omega}}\right)e^{j\omega t}hr\bar{\Omega}F'\left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2} = \frac{2\nu}{r}(\Delta\Omega)e^{j\omega t}f - \frac{2\nu}{r^{2}}r(\Delta\Omega)e^{j\omega t}f + \frac{\partial\nu}{\partial z^{*}}\left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2}r(\Delta\Omega)e^{j\omega t}\left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2}f' + \nu r(\Delta\Omega)e^{j\omega t}f''\left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2}\left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2}$$
(3.88)

$$j\omega f + \bar{\Omega}Ff + \bar{\Omega}Ff - \bar{\Omega}2Gg + \bar{\Omega}Hf' + \bar{\Omega}hF' = \bar{\Omega}\frac{\partial\nu}{\partial z^*}\frac{1}{\nu_{\infty}}f' + \bar{\Omega}\frac{\nu}{\nu_{\infty}}f''$$
(3.89)

$$jpf + 2Ff - 2Gg + Hf' + hF' = \frac{\partial\nu^*}{\partial z^*}f' + \nu^*f''$$
 (3.90)

onde $p=\omega/\bar{\Omega}=$ frequência adimensional. Negligenciando o asterisco:

$$jpf + 2Ff - 2Gg + Hf' + hF' - \nu'f' - \nu f'' = 0.$$
(3.91)

• Para Eq. 3.85:

$$j\omega r(\Delta\Omega) e^{j\omega t} g + r\bar{\Omega}F(\Delta\Omega) e^{j\omega t} g + r(\Delta\Omega) e^{j\omega t} f\bar{\Omega}G + \bar{\Omega}Fr(\Delta\Omega) e^{j\omega t} g + (\Delta\Omega) e^{j\omega t} fr\bar{\Omega}G + (\nu_{\infty}\bar{\Omega})^{1/2} Hr(\Delta\Omega) e^{j\omega t} g' \left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2} + (\nu_{\infty}\bar{\Omega})^{1/2} \left(\frac{\Delta\Omega}{\bar{\Omega}}\right) e^{j\omega t} hr\bar{\Omega}G' \left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2} = \frac{2\nu}{r} (\Delta\Omega) e^{j\omega t} g - \frac{\nu}{r^2} r(\Delta\Omega) e^{j\omega t} g - \frac{\nu}{r} (\Delta\Omega) e^{j\omega t} g + \nu \left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2} \left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2} r(\Delta\Omega) e^{j\omega t} g' + \frac{\partial\nu}{\partial z^*} \left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2} \left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2} r(\Delta\Omega) e^{j\omega t} g''$$

$$(3.92)$$

$$j\omega g + 2\bar{\Omega}Fg + 2\bar{\Omega}fG + \bar{\Omega}Hg' + \bar{\Omega}hG' = \bar{\Omega}\frac{\partial\nu}{\partial z^*}\frac{1}{\nu_{\infty}}g' + \bar{\Omega}\frac{\nu}{\nu_{\infty}}g''$$
(3.93)

$$jpg + 2Fg + 2fG + Hg' + hG' = \frac{\partial \nu^*}{\partial z^*}g' + \nu^*g''.$$
 (3.94)

Negligenciando o asterisco:

$$jpg + 2Fg + 2fG + Hg' + hG' - \nu'g' - \nu g'' = 0.$$
(3.95)

• Para Eq. 3.86:

$$j\omega(\nu_{\infty}\bar{\Omega})^{1/2} \left(\frac{\Delta\Omega}{\bar{\Omega}}\right) e^{j\omega t}h + (\nu_{\infty}\bar{\Omega})^{1/2}H(\nu_{\infty}\bar{\Omega})^{1/2} \left(\frac{\Delta\Omega}{\bar{\Omega}}\right) e^{j\omega t}h'\left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2} \\ + (\nu_{\infty}\bar{\Omega})^{1/2} \left(\frac{\Delta\Omega}{\bar{\Omega}}\right) e^{j\omega t}h(\nu_{\infty}\bar{\Omega})^{1/2}H'\left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2} = -\nu_{\infty}(\Delta\Omega)e^{j\omega t}p'\left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2} \\ + \frac{\nu}{r}r(\Delta\Omega)e^{j\omega t}f'\left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2} + \nu(\Delta\Omega)e^{j\omega t}f'\left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2} + \\ 2\left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2} \left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2} \frac{\partial\nu}{\partial z^{*}}(\nu_{\infty}\bar{\Omega})^{1/2} \left(\frac{\Delta\Omega}{\bar{\Omega}}\right)e^{j\omega t}h' + \\ 2\nu(\nu_{\infty}\bar{\Omega})^{1/2} \left(\frac{\Delta\Omega}{\bar{\Omega}}\right)e^{j\omega t}h''\left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2} \left(\frac{\bar{\Omega}}{\bar{\Omega}}\right)^{1/2} (3.96)$$

$$(\nu_{\infty}\bar{\Omega})^{1/2} \left[j \left(\frac{\omega}{\bar{\Omega}} \right) h + Hh' + hH' + p' \right] = \left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}} \right)^{1/2} \left[2\nu f' + 2\frac{\partial\nu}{\partial z^*} h' + 2\nu h'' \right]$$
(3.97)

$$\nu_{\infty}[jph + Hh' + hH' + p'] = 2\nu f' + 2\frac{\partial\nu}{\partial z^*}h' + 2\nu h''$$
(3.98)

$$jph + Hh' + hH' + p' = 2\nu^* f' + 2\frac{\partial\nu^*}{\partial z^*}h' + 2\nu^* h''.$$
 (3.99)

Negligenciando os asteriscos:

$$jph + Hh' + hH' + p' = 2\nu f' + 2\nu'h' + 2\nu h''.$$
 (3.100)

De 3.87, temos que $f^\prime=-h^{\prime\prime}/2.$ Substituindo esta relação na equação acima, teremos:

$$jph + Hh' + hH' + p' = 2\nu \left(\frac{-h''}{2}\right) + 2\nu'h' + 2\nu h''$$
 (3.101)

$$jph + Hh' + hH' + p' - 2\nu'h' - \nu h'' = 0.$$
(3.102)

Logo, obtemos o sistema:

$$2f + h' = 0$$

$$jpf + 2Ff - 2Gg + Hf' + hF' - \nu'f' - \nu f'' = 0$$

$$jpg + 2Fg + 2fG + Hg' + hG' - \nu'g' - \nu g'' = 0$$

$$jph + Hh' + hH' + p' - 2\nu'h' - \nu h'' = 0.$$

Temos que:

$$f = f_1 + jf_2; (3.103)$$

$$g = g_1 + jg_2; (3.104)$$

$$h = h_1 + jh_2; (3.105)$$

$$p = p_1 + jp_2;$$
 (3.106)

onde $j=\sqrt{-1}$. Substituindo esses dados nas equações do último sistema dado, teremos:

$$\begin{cases} 2f_1 + h'_1 = 0\\ 2f_2 + h'_2 = 0\\ -pf_2 + 2Ff_1 - 2Gg_1 + Hf'_1 + h_1F' - \nu'f'_1 - \nu f''_1 = 0\\ pf_1 + 2Ff_2 - 2Gg_2 + Hf'_2 + h_2F' - \nu'f'_2 - \nu f''_2 = 0\\ -pg_2 + 2Fg_1 + 2f_1G + Hg'_1 + h_1G' - \nu'g'_1 - \nu g''_1 = 0\\ pg_1 + 2Fg_2 + 2f_2G + Hg'_2 + h_2G' - \nu'g'_2 - \nu g''_2 = 0\\ -ph_2 + Hh'_1 + h_1H' + p'_1 - 2\nu'h'_1 - \nu h''_1 = 0\\ ph_1 + Hh'_2 + h_2H' + p'_2 - 2\nu'h'_2 - \nu h''_2 = 0. \end{cases}$$

Observe que as duas últimas equações estão desacopladas das outras. Logo, teremos:

$$\begin{split} 2f_1 + h'_1 &= 0\\ 2f_2 + h'_2 &= 0\\ -pf_2 + 2Ff_1 - 2Gg_1 + Hf'_1 + h_1F' - \nu'f'_1 - \nu f''_1 &= 0\\ pf_1 + 2Ff_2 - 2Gg_2 + Hf'_2 + h_2F' - \nu'f'_2 - \nu f''_2 &= 0\\ -pg_2 + 2Fg_1 + 2f_1G + Hg'_1 + h_1G' - \nu'g'_1 - \nu g''_1 &= 0\\ pg_1 + 2Fg_2 + 2f_2G + Hg'_2 + h_2G' - \nu'g'_2 - \nu g''_2 &= 0. \end{split}$$
Capítulo 4

Transporte de Massa

4.1 Transporte de Massa Estacionário

A equação do Transporte de Massa é dada por:

$$\frac{DC}{Dt} = \operatorname{div}(D\operatorname{\mathbf{grad}} C) \tag{4.1}$$

onde D corresponde ao coeficiende de difusão e C, a concentração. Em coordenadas cilíndricas:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v_r \frac{\partial C}{\partial r} + v_\theta \frac{\partial C}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(Dr \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(D \frac{\partial C}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial C}{\partial z} \right).$$

$$(4.2)$$

Considerando que, no problema em questão, não há dependência em θ e, sendo o caso estacionário, não há dependência em relação ao tempo, temos:

$$v_r \frac{\partial C}{\partial r} + v_z \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{D}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + D \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial C}{\partial r}\right) + \frac{\partial D}{\partial z} \frac{\partial C}{\partial z} + D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}.$$
(4.3)

Como C e D só variam na direção axial, a equação pode ser reescrita:

$$v_z \frac{dC}{dz} = \frac{dD}{dz} \frac{dC}{dz} + D \frac{d^2C}{dz^2}.$$
(4.4)

A equação do perfil do campo estacionário da concentração é dado por:

$$\bar{C} = C_{\infty} + (C_s - C_{\infty})\bar{\theta} \tag{4.5}$$

onde $\bar{\theta}$ é função de z^* , C_{∞} = concentração no seio da solução e C_s = concentração na superfície do eletrodo.

Considerando que $z=z^*(\nu_\infty/\bar\Omega)^{1/2}$ e dada a relação 4.5, desenvolvendo a Eq. 4.4, teremos:

$$v_z \frac{d\bar{C}}{dz^*} \frac{dz^*}{dz} = \frac{dD}{dz^*} \frac{dz^*}{dz} \frac{d\bar{C}}{dz^*} \frac{dz^*}{dz} + D \frac{d}{dz^*} \left(\frac{d\bar{C}}{dz^*} \frac{dz^*}{dz}\right) \frac{dz^*}{dz}$$
(4.6)

$$v_{z}(C_{s} - C_{\infty})\frac{d\bar{\theta}}{dz^{*}} \left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2} = \left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2} \left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2} (C_{s} - C_{\infty})\frac{dD}{dz^{*}}\frac{d\bar{\theta}}{dz^{*}} + D(C_{s} - C_{\infty})\left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2} \left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2} \frac{d}{dz^{*}}\left(\frac{d\bar{\theta}}{dz^{*}}\right)$$

$$(4.7)$$

$$(C_s - C_{\infty}) \left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2} v_z \hat{C}' = \frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}} D' (C_s - C_{\infty}) \hat{C}' + D \left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2} (C_s - C_{\infty}) \frac{d\hat{C}'}{dz^*} \frac{dz^*}{dz}$$

$$(4.8)$$

$$\left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2} v_z \bar{\theta}' = \left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right) D' \bar{\theta}' + D\left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right) \bar{\theta}' \tag{4.9}$$

$$\left(\frac{\nu_{\infty}}{\bar{\Omega}}\right)^{1/2} (\nu_{\infty}\bar{\Omega})^{1/2} H\bar{\theta}' = D\bar{\theta}' + D\bar{\theta}''$$
(4.10)

$$\nu_{\infty}H\bar{\theta}' = D\bar{\theta}' + D\bar{\theta}'' \tag{4.11}$$

Considerando:

• Adimensionalização de D:

$$D^* = \frac{D}{D_{\infty}};\tag{4.12}$$

• Número de Schmidt:

$$Sc = \frac{\nu_{\infty}}{D_{\infty}}.$$
(4.13)

Dividindo a Eq. 4.11 por D_{∞} , obtemos:

$$ScH\bar{\theta}' = D'\bar{\theta}' + D\bar{\theta}'' \tag{4.14}$$

que é a equação do Transporte de Massa para o caso estacionário.

4.2 Transporte de Massa não Estacionário

Temos:

$$C = \bar{C} + \tilde{C}; \tag{4.15}$$

$$v_z = \bar{v_z} + \tilde{v_z} \tag{4.16}$$

onde os termos com a barra correspondem ao caso estacionário e os termos com o til, correspondem ao caso não estacionário. Considerando que o produto de duas variáveis não estacionárias é despresível, substituindo as Eqs. 4.15 e 4.16 na equação 4.4 e considerando que \tilde{C} varia com o tempo, teremos:

$$\frac{\partial \tilde{C}}{\partial t} + \bar{v_z} \frac{\partial \bar{C}}{\partial z} + \bar{v_z} \frac{\partial \tilde{C}}{\partial z} + \tilde{v_z} \frac{\partial \bar{C}}{\partial z} = D \frac{\partial^2 \tilde{C}}{\partial z^2} + D \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial z^2}.$$
(4.17)

Logo, para o caso não estacionário temos:

$$\frac{\partial \tilde{C}}{\partial t} + \bar{v_z} \frac{\partial \tilde{C}}{\partial z} + \tilde{v_z} \frac{\partial \bar{C}}{\partial z} = D \frac{\partial^2 \tilde{C}}{\partial z^2}.$$
(4.18)

Temos que \tilde{C} e $\tilde{v_z}$ são dados por:

$$\tilde{C} = e^{j\omega t}\tilde{\theta} \tag{4.19}$$

$$\tilde{v}_z = \left(\frac{\Delta\Omega}{\bar{\Omega}}\right) e^{j\omega t} \tilde{v}_z^* \tag{4.20}$$

onde $\tilde{\theta} \in \tilde{v}_z^*$ correspondem a $\tilde{C} \in \tilde{v}_z$ adimencionais. Negligenciando o asterisco de \tilde{v}_z^* , substituindo estas relações em 4.18, obtemos:

$$j\omega e^{j\omega t}\tilde{\theta} + \bar{v_z}e^{j\omega t}\frac{\partial\tilde{\theta}}{\partial z} + \left(\frac{\Delta\Omega}{\bar{\Omega}}\right)e^{j\omega t}\tilde{v_z}\frac{\partial\bar{\theta}}{\partial z} = De^{j\omega t}\frac{\partial^2\tilde{\theta}}{\partial z^2}$$
(4.21)

$$j\omega\tilde{\theta} - D\frac{\partial^2\tilde{\theta}}{\partial z^2} + \bar{v_z}\frac{\partial\tilde{\theta}}{\partial z} = -\left(\frac{\Delta\Omega}{\bar{\Omega}}\right)\tilde{v_z}\frac{\partial\bar{\theta}}{\partial z}.$$
(4.22)

Da referência [1], temos que, ao resolvermos os sistemas referentes a hidrodinâmica estacionária e a não estacionária, podemos escrever os perfis adimensionais referentes a $\bar{v_z}$ e $\tilde{v_z}$ (*H* e *h*, respectivamente), em forma de série:

$$\bar{v}_z = \left(-0, 51023z^2 \frac{\bar{\Omega}^{3/2}}{\nu^{1/2}} + \frac{1}{3}z^3 \frac{\bar{\Omega}^2}{\nu} + \ldots\right)$$
(4.23)

$$\tilde{v_z} = \left(-f'(0,p)\frac{\bar{\Omega}^{3/2}}{\nu^{1/2}}z^2 + \frac{2}{3}\frac{\bar{\Omega}^2}{\nu}z^3 + \dots\right).$$
(4.24)

Considerando apenas os dois primeiros termos, substituindo as relações dadas acima

em 4.22 obtemos:

$$D\frac{d^{2}\tilde{\theta}}{dz^{2}} - \left(-0,51023z^{2}\frac{\bar{\Omega}^{3/2}}{\nu^{1/2}} + \frac{1}{3}z^{3}\frac{\bar{\Omega}^{2}}{\nu}\right)\frac{d\tilde{\theta}}{dz} - j\omega\tilde{\theta} = \left(\frac{\Delta\Omega}{\bar{\Omega}}\right)\left(-f'(0,p)\frac{\bar{\Omega}^{3/2}}{\nu^{1/2}}z^{2} + \frac{2}{3}\frac{\bar{\Omega}^{2}}{\nu}z^{3}\right)\frac{d\bar{\theta}}{dz}$$

$$\frac{d^{2}\tilde{\theta}}{dz^{2}} + \frac{1}{D}\left(0,51023z^{2}\frac{\bar{\Omega}^{3/2}}{\nu^{1/2}} - \frac{1}{3}z^{3}\frac{\bar{\Omega}^{2}}{\nu}\right)\frac{d\tilde{\theta}}{dz} - j\omega\tilde{\theta} = -\frac{1}{D}\left(\frac{\Delta\Omega}{\bar{\Omega}}\right)\left(f'(0,p)\frac{\bar{\Omega}^{3/2}}{\nu^{1/2}}z^{2} - \frac{2}{3}\frac{\bar{\Omega}^{2}}{\nu}z^{3}\right)\frac{d\bar{\theta}}{dz}.$$

$$(4.25)$$

A Eq. 4.26 corresponde a equação do transporte de massa no caso não estacionário.

Capítulo 5

Resultados

Para produzir os resultados presentes neste trabalho foram desenvolvidos códigos em linguagem C utilizando o Método das Diferenças Finitas. Nas seções seguintes estão presentes resultados obtidos com a utilização destes novos códigos.

5.1 Perfil de Viscosidade Constante

Parte dos resultados que iremos apresentar nesta seção são reproduções de resultados obtidos por Tribollet e Newman e apresentados na referência [1]. A reprodução destes resultados tem por objetivo validar os novos códigos desenvolvidos e utilizados para obter os resultados deste trabalho.

5.1.1 Hidrodinâmica Estacionária

Considerando a viscosidade adimensional do sistema hidrodinâmico estacionário constante, teremos:

$$\begin{cases} 2F + H' = 0 \\ F^2 - G^2 + HF' - F'' = 0 \\ 2FG + HG' - G'' = 0. \end{cases}$$

As condições de contorno do sistema acima são dadas por:

$$F(0) = H(0) = 0; (5.1)$$

$$G(0) = 1;$$
 (5.2)

$$F(\infty) = H'(\infty) = G(\infty) = 0.$$
(5.3)

Resolvendo o sistema, obtemos:



Figura 5.1: Perfis estacionários das velocidades e suas derivadas.

Ao resolver o sistema, observou-se que $F'(0) \approx 0.51023$, valor este que concorda com a literatura (referências [1], [2]). Este valor, será utilizado posteriormente nos cálculos referentes ao transporte de massa.

5.1.2 Hidrodinâmica não Estacionária

Considerando o caso em que a viscosidade é constante, teremos:

$$\begin{split} 2f_1 + h_1' &= 0\\ 2f_2 + h_2' &= 0\\ -pf_2 + 2Ff_1 - 2Gg_1 + Hf_1' + h_1F' - f_1'' &= 0\\ pf_1 + 2Ff_2 - 2Gg_2 + Hf_2' + h_2F' - f_2'' &= 0\\ -pg_2 + 2Fg_1 + 2f_1G + Hg_1' + h_1G' - g_1'' &= 0\\ pg_1 + 2Fg_2 + 2f_2G + Hg_2' + h_2G' - g_2'' &= 0. \end{split}$$

As condições de contorno do sistema acima são dadas por:

$$f_1(0) = f_2(0) = g_2(0) = h_1(0) = h_2(0) = 0;$$
(5.4)

$$g_1(0) = 1;$$
 (5.5)

$$f_1(\infty) = f_2(\infty) = g_1(\infty) = g_2()\infty = h_1(\infty) = h_2(\infty) = 0.$$
 (5.6)

Alguns dos resultados obtidos com a resolução do sistema acima são:

p	f_1'	f'_2	Amplitude de f	Fase de f
0.500000	0.751753	-0.107421	0.992360	8.132183
1.000000	0.694190	-0.203577	0.945362	16.344225
1.500000	0.615134	-0.258661	0.872024	22.806533
2.000000	0.542636	-0.280311	0.798133	27.319627
2.500000	0.484305	-0.284305	0.733875	30.414532
3.000000	0.438645	-0.280373	0.680306	32.585942
3.500000	0.402609	-0.273227	0.635839	34.162476
4.000000	0.373632	-0.265008	0.598603	35.347165
4.500000	0.349855	-0.256669	0.567027	36.265438
5.000000	0.329974	-0.248622	0.539904	36.996605
6.000000	0.298497	-0.233945	0.495599	38.087357
7.000000	0.274536	-0.221240	0.460756	38.864261
8.000000	0.255544	-0.210271	0.432459	39.448755
10.00000	0.227029	-0.192385	0.388875	40.278013



Figura 5.2: Amplitude e fase de f.



Figura 5.3: Derivadas de f_1 e f_2 em (0, p).

p	g'_1	g'_2	Amplitude de g	Fase de g
0.500000	-0.923942	-0.185539	1.019919	11.354701
1.000000	-0.936780	-0.389885	1.098155	22.596912
1.500000	-0.987566	-0.595058	1.247846	31.071072
2.000000	-1.065848	-0.777873	1.428074	36.122562
2.500000	-1.155279	-0.935203	1.608649	38.990327
3.000000	-1.246729	-1.071632	1.779252	40.680865
3.500000	-1.336319	-1.192172	1.938149	41.737149
4.000000	-1.422659	-1.300671	2.086204	42.435222
4.500000	-1.505409	-1.399865	2.224820	42.919454
5.000000	-1.584650	-1.491692	2.355343	43.269217
6.000000	-1.733573	-1.658441	2.596483	43.731139
7.000000	-1.871532	-1.808292	2.816518	44.015433
8.000000	-2.000407	-1.945580	3.020083	44.203966
10.00000	-2.236522	-2.192644	3.389726	44.432410



Figura 5.4: Amplitude e fase de g.



Figura 5.5: Derivadas de $g_1 \in g_2$ em (0, p).

Os resultados obtidos para a hidrodinâmica não estacionária estão em perfeita concordância com os resultados obtidos por Tribollet e Newman e apresentados na referência [1].

5.1.3 Transporte de Massa não Estacionário

Partindo da Eq. 4.26, considerando os parâmetros:

$$a = 0.51023; \qquad K = \frac{\omega}{\overline{\Omega}} \left(\frac{9\nu}{a^2 D}\right)^{1/3}; \qquad B = \left(\frac{3}{a^4}\right)^{1/3};$$
$$\delta = \left(\frac{3D}{a\nu}\right)^{1/3} \sqrt{\frac{\nu}{\overline{\Omega}}};$$

e a mudança de variável:

$$z = \xi \delta; \tag{5.7}$$

teremos:

$$j\omega\tilde{C} - D\frac{d^{2}\tilde{C}}{dz^{2}} + D\left(-3\xi^{2}\frac{1}{\delta} + \frac{\xi^{3}B}{Sc^{1/3}}\frac{1}{\delta}\right)\frac{d\tilde{C}}{dz} = -D\frac{\Delta\Omega}{\bar{\Omega}}\left(\frac{3f'(0,p)\xi^{2}}{a}\frac{1}{\delta}\right)$$
$$-\frac{2B}{Sc^{1/3}}\xi^{3}\frac{1}{\delta}\frac{1}{dz}$$
(5.8)

$$\frac{j\omega\tilde{C}}{D} - \frac{d^2\tilde{C}}{dz^2} - \frac{1}{\delta} \left(3\xi^2 - \frac{\xi^3 B}{Sc^{1/3}} \right) \frac{d\tilde{C}}{dz} = +\frac{1}{\delta} \frac{\Delta\Omega}{\bar{\Omega}} \left(\frac{3f'(0,p)\xi^2}{a} - \frac{2B}{Sc^{1/3}} \xi^3 \right) \frac{d\bar{C}}{dz}$$
(5.9)

$$\frac{j\omega\tilde{C}\delta}{D} - \delta\frac{d^{2}\tilde{C}}{dz^{2}} - \left(3\xi^{2} - \frac{\xi^{3}B}{Sc^{1/3}}\right)\frac{d\tilde{C}}{dz} = \frac{\Delta\Omega}{\bar{\Omega}}\left(\frac{3f'(0,p)\xi^{2}}{a} - \frac{2B}{Sc^{1/3}}\xi^{3}\right)\frac{d\bar{C}}{dz}$$
(5.10)

$$j\omega\tilde{C}\frac{\delta}{D} - \delta\frac{d^{2}\tilde{C}}{d[(\delta\xi)(\delta\xi)]} - \left(3\xi^{2} - \frac{\xi^{3}B}{Sc^{1/3}}\right)\frac{d\tilde{C}}{d(\delta\xi)} = \frac{\Delta\Omega}{\bar{\Omega}}\left(\frac{3f'(0,p)\xi^{2}}{a} - \frac{2B}{Sc^{1/3}}\xi^{3}\right)\frac{d\bar{C}}{d(\delta\xi)}$$

$$(5.11)$$

$$j\omega\tilde{C}\frac{\delta}{D} - \frac{1}{\delta}\frac{d^2\tilde{C}}{d\xi^2} - \left(3\xi^2 - \frac{\xi^3B}{Sc^{1/3}}\right)\frac{d\tilde{C}}{d\xi}\frac{1}{\delta} = \frac{\Delta\Omega}{\bar{\Omega}}\left(\frac{3f'(0,p)\xi^2}{a}\right)$$
(5.12)

$$-\frac{2B}{Sc^{1/3}}\xi^3\right)\frac{d\bar{C}}{d\xi}\frac{1}{\delta}$$
(5.13)

$$j\omega\tilde{C}\frac{\delta^2}{D} - \frac{d^2\tilde{C}}{d\xi^2} - \left(3\xi^2 - \frac{\xi^3B}{Sc^{1/3}}\right)\frac{d\tilde{C}}{d\xi} = \frac{\Delta\Omega}{\bar{\Omega}}\left(\frac{3f'(0,p)\xi^2}{a} - \frac{2B}{Sc^{1/3}}\xi^3\right)\frac{d\bar{C}}{d\xi}.$$
(5.14)

Consider ando $k=(\delta^2\omega/D),$ teremos:

$$\frac{d^2\tilde{C}}{d\xi^2} + \left(3\xi^2 - \frac{\xi^3 B}{Sc^{1/3}}\right)\frac{d\tilde{C}}{d\xi} - jK\tilde{C} = -\frac{\Delta\Omega}{\bar{\Omega}}\left(\frac{3f'(0,p)\xi^2}{a} - \frac{2B}{Sc^{1/3}}\xi^3\right)\frac{d\bar{C}}{d\xi}.$$
(5.15)

A homogênea da Eq. 5.15, chamada de equação de impedância de difusão, é dada por:

$$\frac{\mathrm{d}^2\theta}{\mathrm{d}\xi^2} + \left(3\xi^2 - \frac{\mathrm{B}\xi^3}{\mathrm{Sc}^{1/3}}\right)\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}\xi} - \mathrm{j}\mathbf{k}\theta = 0.$$
(5.16)

Temos que:

$$\theta = \theta_0 + \frac{\theta_1}{\mathrm{Sc}^{1/3}}.\tag{5.17}$$

Substituindo 5.17 em 5.16, teremos:

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\xi^2} \left(\theta_0 + \frac{\theta_1}{\mathrm{S}c^{1/3}}\right) + \left(3\xi^2 - \frac{\mathrm{B}\xi^3}{\mathrm{S}c^{1/3}}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\right)\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi} \left(\theta_0 + \frac{\theta_1}{\mathrm{S}c^{1/3}}\right) - \mathrm{jk}\left(\theta_0 + \frac{\theta_1}{\mathrm{S}c^{1/3}}\right) = 0$$
(5.18)

$$\frac{\mathrm{d}^{2}\theta_{0}}{\mathrm{d}\xi^{2}} + \frac{1}{\mathrm{Sc}^{1/3}}\frac{\mathrm{d}^{2}\theta_{1}}{\mathrm{d}\xi^{2}} + 3\xi^{3}\frac{\mathrm{d}\theta_{0}}{\mathrm{d}\xi} + \frac{3\xi^{2}}{\mathrm{Sc}^{1/3}}\frac{\mathrm{d}\theta_{1}}{\mathrm{d}\xi} - \frac{\mathrm{B}\xi^{3}}{\mathrm{Sc}^{1/3}}\frac{\mathrm{d}\theta_{0}}{\mathrm{d}\xi} - \frac{\mathrm{B}\xi^{3}}{\mathrm{Sc}^{2/3}}\frac{\mathrm{d}\theta_{1}}{\mathrm{d}\xi} - jk\theta_{0} - \frac{jk\theta_{1}}{\mathrm{Sc}^{1/3}} = 0$$
(5.19)

$$\frac{d^{2}\theta_{0}}{d\xi^{2}} + 3\xi^{2}\frac{d\theta_{0}}{d\xi} - jk\theta_{0} + \frac{1}{Sc^{1/3}}\left(\frac{d^{2}\theta_{1}}{d\xi^{2}} + 3\xi^{2}\frac{d\theta_{1}}{d\xi} - B\xi^{3}\frac{d\theta_{0}}{d\xi} - \frac{B\xi^{3}}{Sc^{1/3}}\frac{d\theta_{1}}{d\xi} - jk\theta_{1}\right) = 0$$
(5.20)

$$\begin{cases} \qquad \qquad \frac{\mathrm{d}^2\theta_0}{\mathrm{d}\xi^2} + 3\xi^2\frac{\mathrm{d}\theta_0}{\mathrm{d}\xi} - \mathrm{j}\mathrm{k}\theta_0 = 0\\ \qquad \qquad \frac{\mathrm{d}^2\theta_1}{\mathrm{d}\xi^2} + 3\xi^2\frac{\mathrm{d}\theta_1}{\mathrm{d}\xi} - \mathrm{B}\xi^3\frac{\mathrm{d}\theta_0}{\mathrm{d}\xi} - \frac{\mathrm{B}\xi^3}{\mathrm{Sc}^{1/3}}\frac{\mathrm{d}\theta_1}{\mathrm{d}\xi} - \mathrm{j}\mathrm{k}\theta_1 = 0. \end{cases}$$

Temos que:

$$\theta_0 = \theta_{0\Gamma} + j\theta_{0i} \tag{5.21}$$

$$\theta_1 = \theta_{1\Gamma} + j\theta_{1i}. \tag{5.22}$$

Substituindo 5.21 e 5.22 nas equações dadas no sistema acima, teremos:

a) Primeira equação:

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\xi^2} \left(\theta_{0\mathrm{r}} + \mathrm{j}\theta_{0\mathrm{i}}\right) + 3\xi^2 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi} \left(\theta_{0\mathrm{r}} + \mathrm{j}\theta_{0\mathrm{i}}\right) - \mathrm{jk}(\theta_{0\mathrm{r}} + \mathrm{j}\theta_{0\mathrm{i}}) = 0 \tag{5.23}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2\theta_{0\mathrm{r}}}{\mathrm{d}\xi^2} + \mathrm{j}\frac{\mathrm{d}^2\theta_{0\mathrm{i}}}{\mathrm{d}\xi^2} + 3\xi^2\frac{\mathrm{d}\theta_{0\mathrm{r}}}{\mathrm{d}\xi} + \mathrm{j}3\xi^2\frac{\mathrm{d}\theta_{0\mathrm{i}}}{\mathrm{d}\xi} - \mathrm{j}\mathrm{k}\theta_{0\mathrm{r}} + \mathrm{k}\theta_{0\mathrm{i}} = 0$$
(5.24)

$$\frac{\mathrm{d}^2\theta_{0\mathrm{r}}}{\mathrm{d}\xi^2} + 3\xi^2 \frac{\mathrm{d}\theta_{0\mathrm{r}}}{\mathrm{d}\xi} + \mathrm{k}\theta_{0\mathrm{i}} = 0$$
$$\frac{\mathrm{d}^2\theta_{0\mathrm{i}}}{\mathrm{d}\xi^2} + 3\xi^2 \frac{\mathrm{d}\theta_{0\mathrm{i}}}{\mathrm{d}\xi} - \mathrm{k}\theta_{0\mathrm{r}} = 0.$$

b) Segunda equação:

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\xi^2} \left(\theta_{1\mathrm{r}} + \mathrm{j}\theta_{1\mathrm{i}}\right) + 3\xi^2 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi} \left(\theta_{1\mathrm{r}} + \mathrm{j}\theta_{1\mathrm{i}}\right) - \mathrm{B}\xi^3 \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi} \left(\theta_{0\mathrm{r}} + \mathrm{j}\theta_{0\mathrm{i}}\right) - \frac{\mathrm{B}\xi^3}{\mathrm{Sc}^{1/3}} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi} \left(\theta_{1\mathrm{r}} + \mathrm{j}\theta_{1\mathrm{i}}\right) - \mathrm{jk}(\theta_{1\mathrm{r}} + \mathrm{j}\theta_{1\mathrm{i}}) = 0$$
(5.25)

$$\frac{d^{2}\theta_{1r}}{d\xi^{2}} + j\frac{d^{2}\theta_{1i}}{d\xi^{2}} + 3\xi^{2}\frac{d\theta_{1r}}{d\xi} + j3\xi^{2}\frac{d\theta_{1i}}{d\xi} - B\xi^{3}\frac{d\theta_{0r}}{d\xi} - jB\xi^{3}\frac{d\theta_{0i}}{d\xi} - \frac{B\xi^{3}}{Sc^{1/3}}\frac{d\theta_{1r}}{d\xi} - j\frac{B\xi^{3}}{Sc^{1/3}}\frac{d\theta_{1i}}{d\xi} - jk\theta_{1r} + k\theta_{1i} = 0$$
(5.26)

$$\frac{d^{2}\theta_{1r}}{d\xi^{2}} + 3\xi^{2}\frac{d\theta_{1r}}{d\xi} - B\xi^{3}\frac{d\theta_{0r}}{d\xi} - \frac{B\xi^{3}}{Sc^{1/3}}\frac{d\theta_{1r}}{d\xi} + k\theta_{1i} = 0$$
$$\frac{d^{2}\theta_{1i}}{d\xi^{2}} + 3\xi^{2}\frac{d\theta_{1i}}{d\xi} - B\xi^{3}\frac{d\theta_{0i}}{d\xi} - \frac{B\xi^{3}}{Sc^{1/3}}\frac{d\theta_{1i}}{d\xi} - k\theta_{1i} = 0.$$

Logo, temos:

$$\begin{cases} \frac{\mathrm{d}^2\theta_{0\mathrm{r}}}{\mathrm{d}\xi^2} + 3\xi^2 \frac{\mathrm{d}\theta_{0\mathrm{r}}}{\mathrm{d}\xi} + \mathrm{k}\theta_{0\mathrm{i}} = 0\\ \frac{\mathrm{d}^2\theta_{0\mathrm{i}}}{\mathrm{d}\xi^2} + 3\xi^2 \frac{\mathrm{d}\theta_{0\mathrm{i}}}{\mathrm{d}\xi} - \mathrm{k}\theta_{0\mathrm{r}} = 0\\ \frac{\mathrm{d}^2\theta_{1\mathrm{r}}}{\mathrm{d}\xi^2} + 3\xi^2 \frac{\mathrm{d}\theta_{1\mathrm{r}}}{\mathrm{d}\xi} - \mathrm{B}\xi^3 \frac{\mathrm{d}\theta_{0\mathrm{r}}}{\mathrm{d}\xi} - \frac{\mathrm{B}\xi^3}{\mathrm{Sc}^{1/3}} \frac{\mathrm{d}\theta_{1\mathrm{r}}}{\mathrm{d}\xi} + \mathrm{k}\theta_{1\mathrm{i}} = 0\\ \frac{\mathrm{d}^2\theta_{1\mathrm{i}}}{\mathrm{d}\xi^2} + 3\xi^2 \frac{\mathrm{d}\theta_{1\mathrm{i}}}{\mathrm{d}\xi} - \mathrm{B}\xi^3 \frac{\mathrm{d}\theta_{0\mathrm{i}}}{\mathrm{d}\xi} - \frac{\mathrm{B}\xi^3}{\mathrm{Sc}^{1/3}} \frac{\mathrm{d}\theta_{1\mathrm{i}}}{\mathrm{d}\xi} - \mathrm{k}\theta_{1\mathrm{i}} = 0. \end{cases}$$

As condições de contorno do sistema acima são:

$$\theta = 0 \longrightarrow \xi = \infty \tag{5.27}$$

$$\theta = 1 \longrightarrow \xi = 0 \tag{5.28}$$

que corresponde:

a)Para $\xi = 0$:

$$\theta_{0\mathrm{r}} = 1 \tag{5.29}$$

$$\theta_{0i} = 0 \tag{5.30}$$

$$\theta_{1\Gamma} = 0 \tag{5.31}$$

$$\theta_{1\dot{1}} = 0. \tag{5.32}$$

b)Para $\xi = \infty$:

$$\theta_{0\mathrm{r}} = 0 \tag{5.33}$$

$$\theta_{0i} = 0 \tag{5.34}$$

$$\theta_{1\Gamma} = 0 \tag{5.35}$$

$$\theta_{1\dot{1}} = 0. \tag{5.36}$$

O último sistema dado foi resolvido utilizando os novos códigos desenvolvidos.

Variação da Difusão ou Impedância Convectiva de Warburg

Para observar a variação da impedância de Warburg em função de $K (= 3.258 pSc^{1/3})$, inicialmente temos que calcular os termos da expansão:

$$\frac{-1}{\theta'(0)} = Z_0 + \frac{Z_1}{Sc^{1/3}} + \dots$$
 (5.37)

Temos que θ é dado por 5.17. Logo:

$$\theta'(0) = \theta'_0(0) + \frac{\theta'_1(0)}{\mathrm{Sc}^{1/3}}.$$
(5.38)

Considerando:

$$\theta'_0(0) = \theta'_0 \quad e \quad \theta'_1(0) = \theta'_1,$$
(5.39)

considerando apenas os dois primeiros termos da expansão dada pela Eq. 5.37, substituindo a relação 5.38 em 5.37, teremos:

$$Z_0 + \frac{Z_1}{Sc^{1/3}} = -\frac{1}{\theta'_0 + \frac{\theta'_1}{Sc^{1/3}}}$$
(5.40)

$$\frac{\mathrm{Sc}^{1/3}\mathrm{Z}_0 + \mathrm{Z}_1}{\mathrm{Sc}^{1/3}} = -\frac{\mathrm{Sc}^{1/3}}{\mathrm{Sc}^{1/3}\theta_0' + \theta_1'}$$
(5.41)

$$(\mathrm{Sc}^{1/3}\mathrm{Z}_0 + \mathrm{Z}_1)(\mathrm{Sc}^{1/3}\theta_0' + \frac{\theta_1'}{\mathrm{Sc}^{1/3}}) = -\mathrm{Sc}^{2/3}$$
(5.42)

$$Sc^{2/3}Z_0\theta'_0 + Sc^{1/3}Z_0\theta'_1 + Sc^{1/3}Z_1\theta'_0 + Z_1\theta'_1 = -Sc^{2/3}$$
(5.43)

$$Sc^{2/3}(Z_0\theta'_0 + 1) + Sc^{1/3}(Z_0\theta'_1 + Z_1\theta'_0) + Z_1\theta'_1 = 0.$$
(5.44)

Logo:

$$\begin{cases} Z_0 \theta'_0 + 1 = 0 \\ Z_0 \theta'_1 + Z_1 \theta'_0 = 0 \\ Z_1 \theta'_1 = 0 \end{cases}$$

e portanto:

$$Z_0 = -\frac{1}{\theta_0'}.$$
 (5.45)

Substituindo a relação acima na segunda equação do último sistema dado, teremos:

$$-\frac{1}{\theta_0'}\theta_1' + Z_1\theta_0' = 0 \tag{5.46}$$

$$Z_1 = \frac{\theta_1'}{(\theta_0')^2}.$$
 (5.47)

Temos ainda:

$$Z_0 = Z_{0r} + jZ_{0i} \tag{5.48}$$

$$Z_1 = Z_{1r} + jZ_{1i}$$
 (5.49)

$$\theta_0' = \theta_{0r}' + j\theta_{0i}' \tag{5.50}$$

$$\theta_1' = \theta_{1\Gamma}' + j\theta_{1I}'. \tag{5.51}$$

Substituindo essas relações em 5.45 e 5.47, teremos:

a) Para 5.45:

$$Z_{0r} + jZ_{0i} = -\frac{1}{\theta'_{0r} + j\theta'_{0i}}$$
(5.52)

$$(Z_{0r} + jZ_{0i})(\theta'_{0r} + j\theta'_{0i}) = -1$$
(5.53)

$$Z_{0r}\theta'_{0r} + jZ_{0r}\theta'_{0i} + jZ_{0i}\theta'_{0r} - Z_{0i}\theta'_{0i} = -1$$
(5.54)

que corresponde a:

$$\begin{cases} & Z_{0r}\theta'_{0r} - Z_{0i}\theta'_{0i} = -1 \\ & Z_{0r}\theta'_{0i} + Z_{0i}\theta'_{0r} = 0. \end{cases}$$

Trabalhando na primeira equação do sistema, teremos:

$$Z_{0r} = \frac{-1 + Z_{0i}\theta'_{0i}}{\theta'_{0r}} = \frac{-1}{\theta'_{0r}} + \frac{Z_{0i}\theta'_{0i}}{\theta'_{0r}}.$$
 (5.55)

Substituindo 5.55 na segunda equação do último sistema dado, teremos:

$$\left(\frac{-1}{\theta'_{\rm or}} + \frac{\mathbf{Z}_{0i}\theta'_{0i}}{\theta'_{\rm or}}\right)\theta'_{0i} + \mathbf{Z}_{0i}\theta'_{0r} = 0$$
(5.56)

$$-\frac{\theta'_{0i}}{\theta'_{0r}} + Z_{0i}\frac{(\theta'_{0i})^2}{\theta'_{0r}} + Z_{0i}\theta'_{0r} = 0$$
(5.57)

$$Z_{0i}\left(\frac{(\theta'_{0i})^2}{\theta'_{0r}} + \theta'_{0r}\right) = \frac{\theta'_{0i}}{\theta'_{0r}}$$
(5.58)

$$Z_{0i}\left(\frac{(\theta'_{0i})^2 + (\theta'_{0r})^2}{\theta'_{0r}}\right) = \frac{\theta'_{0i}}{\theta'_{0r}}$$
(5.59)

$$Z_{0i} = \frac{\theta'_{0i}}{(\theta'_{0i})^2 + (\theta'_{0r})^2}.$$
(5.60)

Substituindo 5.60 em 5.55 obtemos:

$$Z_{0r} = \frac{-1}{\theta'_{0r}} + \frac{(\theta'_{0i})^2}{(\theta'_{0r})[(\theta'_{0i})^2 + (\theta'_{0r})^2]}.$$
(5.61)

b) Para 5.47:

$$Z_{1r} + jZ_{1i} = \frac{\theta'_{1r} + j\theta'_{1i}}{(\theta'_{0r} + j\theta'_{0i})^2}$$
(5.62)

$$(Z_{1r} + jZ_{1i})((\theta'_{0r})^2 + j2\theta'_{0r}\theta'_{0i} - (\theta'_{0i})^2) = \theta'_{1r} + j\theta'_{1i}$$
(5.63)

$$Z_{1r}(\theta'_{0r})^{2} + j2Z_{1r}\theta'_{0r}\theta'_{0i} - Z_{1r}(\theta'_{0i})^{2} + jZ_{1i}(\theta'_{0r})^{2} - 2Z_{1i}\theta'_{0r}\theta'_{0i} - jZ_{1i}(\theta'_{0i})^{2} = \theta'_{1r} + j\theta'_{1i}.$$
(5.64)

Logo, teremos:

$$\begin{cases} Z_{1r}[(\theta'_{0r})^2 - (\theta'_{0i})^2] - 2Z_{1i}\theta'_{0r}\theta'_{0i} = \theta'_{1r} \\ 2Z_{1r}\theta'_{0r}\theta'_{0i} + Z_{1i}[(\theta'_{0r})^2 - (\theta'_{0i})^2] = \theta'_{1i}. \end{cases}$$

Desenvolvendo a primeira equação do sistema acima, teremos:

$$Z_{1r} = \frac{\theta_{1r}'}{[(\theta_{0r}')^2 - (\theta_{0i}')^2]} + \frac{2Z_{1i}\theta_{0r}'\theta_{0i}'}{[(\theta_{0r}')^2 - (\theta_{0i}')^2]}.$$
(5.65)

Substituindo esta relação na segunda equação do sistema, teremos:

$$2\left(\frac{\theta_{1r}'}{[(\theta_{0r}')^2 - (\theta_{0i}')^2]} + \frac{2Z_{1i}\theta_{0r}'\theta_{0i}'}{[(\theta_{0r}')^2 - (\theta_{0i}')^2]}\right)\theta_{0r}'\theta_{0i}' + Z_{1i}[(\theta_{0r}')^2 - (\theta_{0i}')^2] - (\theta_{0i}')^2] = \theta_{1i}'$$
(5.66)

$$2\theta'_{1r}\theta'_{0r}\theta'_{0i} + 4Z_{1i}(\theta'_{0r})^2(\theta'_{0i})^2 + Z_{1i}[(\theta'_{0r})^2 - (\theta'_{0i})^2] = [(\theta'_{0r})^2 - (\theta'_{0i})^2]\theta'_{1i}$$
(5.67)

$$Z_{1i}[4(\theta'_{0r})^{2}(\theta'_{0i})^{2} + ((\theta'_{0r})^{2} - (\theta'_{0i})^{2})] = \theta'_{1i}[(\theta'_{0r})^{2} - (\theta'_{0i})^{2}] - 2\theta'_{1r}\theta'_{0r}\theta'_{0i}$$
(5.68)

$$Z_{1i} = \frac{\theta_{1i}'[(\theta_{0r}')^2 - (\theta_{0i}')^2] - 2\theta_{1r}' \theta_{0r}' \theta_{0i}'}{[4(\theta_{0r}')^2(\theta_{0i}')^2 + [(\theta_{0r}')^2 - (\theta_{0i}')^2]]}.$$
(5.69)

Substituindo a Eq.5.69 em 5.65, teremos:

$$Z_{1r} = \frac{\theta_{1r}'}{((\theta_{0r}')^2 - (\theta_{0i}')^2)} + \frac{2\theta_{0r}'\theta_{0i}'[\theta_{1i}'((\theta_{0r}')^2 - (\theta_{0i}')^2) - 2\theta_{1r}'\theta_{0r}'\theta_{0i}']}{[(\theta_{0r}')^2 - (\theta_{0i}')^2][4(\theta_{0r}')^2(\theta_{0i}')^2 + ((\theta_{0r}')^2 - (\theta_{0i}')^2)^2]}.$$
(5.70)

Utilizando os perfis de θ_{0r} , θ_{0i} , $\theta_{1r} \in \theta_{1i}$ obtidos com a resolução do sistema obtido a partir da Eq. 5.16, teremos:

$pSc^{1/3}$	$Re\{Z_0/\Gamma(4/3)\}$	$Im\{Z_0/\Gamma(4/3)\}$	$Re\{Z_1/\Gamma(4/3)\}$	$Im\{Z_1/\Gamma(4/3)\}$
0.00	0.999692	0.000000	0.294530	0.000000
0.10	0.987992	-0.095576	0.275759	-0.088392
0.20	0.954977	-0.182871	0.225494	-0.158483
0.30	0.906032	-0.255907	0.158310	-0.199835
0.50	0.786558	-0.351782	0.030859	-0.202317
0.70	0.670827	-0.391550	-0.043872	-0.150048
1.00	0.536637	-0.393627	-0.072965	-0.070248
1.50	0.404512	-0.352053	-0.049390	-0.007241
2.00	0.334126	-0.310302	-0.024849	0.007294
3.00	0.262496	-0.253706	-0.005572	0.005693
4.00	0.224329	-0.219444	-0.001699	0.002412
5.00	0.199364	-0.196208	-0.000877	0.001120
7.00	0.167432	-0.165812	-0.000415	0.000425
10.00	0.139522	-0.138728	-0.000173	0.000174
15.00	0.113625	-0.113271	-0.000063	0.000063
20.00	0.098296	-0.098095	-0.000031	0.000031
30.00	0.080185	-0.080094	-0.000011	0.000011
40.00	0.069416	-0.069363	-0.000005	0.000005
50.00	0.062075	-0.062039	-0.000003	0.000003
70.00	0.052453	-0.052432	-0.000001	0.000001
100.00	0.043881	-0.043867	-0.000001	0.000001

sendo $Re \in Im$ correspondentes respectivamente a "parte real"e "parte imaginária"do que se encontra entre chaves.

Os resultados apresentados na tabela acima estão de perfeito acordo com a literatura (referência [1]) pois foram observadas diferenças apenas a partir da terceira casa decimal.

• Variação da Impedância Eletro-hidrodinâmica:

Temos de [1] que a impedância eletro-hidrodinâmica é dada por:

$$W = \int_0^\infty \left(3\frac{f'(0,p)}{a} \xi^2 - \frac{2B\xi^3}{Sc^{1/3}} + \dots \right) \theta \, d\xi \tag{5.71}$$

podendo ser reescrita como:

$$W = f'_{1}t_{1} + jf'_{1}t_{2} + jf'_{2}t_{1} - f'_{2}t_{2} + \frac{1}{\operatorname{Sc}^{1/3}}[f'_{1}t_{3} + jf'_{1}t_{4} + jf'_{2}t_{3} - f'_{2}t_{4} + t_{5} + jt_{6}].$$
(5.72)

onde:

$$t_{1} = \frac{3}{a} \int_{0}^{\infty} \xi^{2} \operatorname{Re}\{\theta_{0}\} d\xi; \qquad t_{2} = \frac{3}{a} \int_{0}^{\infty} \xi^{2} \operatorname{Im}\{\theta_{0}\} d\xi;$$
$$t_{3} = \frac{3}{a} \int_{0}^{\infty} \xi^{2} \operatorname{Re}\{\theta_{1}\} d\xi; \qquad t_{4} = \frac{3}{a} \int_{0}^{\infty} \xi^{2} \operatorname{Im}\{\theta_{1}\} d\xi;$$
$$t_{5} = -2B \int_{0}^{\infty} \xi^{3} \operatorname{Re}\{\theta_{0}\} d\xi; \qquad t_{6} = -2B \int_{0}^{\infty} \xi^{3} \operatorname{Im}\{\theta_{0}\} d\xi;$$

sendo que $Re\{\theta_0\}$, $Re\{\theta_1\}$, $Im\{\theta_0\}$ e $Im\{\theta_1\}$ correspondem respectivamente a parte real de θ_0 (θ_{0r}), parte real de θ_1 (θ_{1r}), parte imaginária de θ_0 (θ_{0i}) e parte imaginária de θ_1 (θ_{1i}).

Temos que $W = W_r + jW_i$. Logo:

$$Wr = f_1't_1 - f_2't_2 + \frac{1}{\mathrm{Sc}^{1/3}}[f_1't_3 - f_2't_4 + t_5]$$
(5.73)

$$Wi = f_1' t_2 - f_2' t_1 + \frac{1}{\mathrm{Sc}^{1/3}} [f_1' t_4 - f_2' t_3 + t_6].$$
(5.74)

A amplitude de W é da da por:

Amp.(W) =
$$\sqrt{\frac{(Wr(p))^2 + (Wi(p))^2}{(Wr(0))^2 + (Wi(0))^2}}$$
 (5.75)

e a fase de W é dada por:

Fase(W) =
$$\left[\arctan\left(\frac{Wi}{Wr}\right) \right] \left(\frac{180}{\pi}\right).$$
 (5.76)

Considerando três valores para o número de Schimidt (125, 1000, 8000), obtemos:

Para Sc=125				
$pSc^{1/3}$	V	V	f'(0,p)($t_1 + jt_2)$
0.0	0.50	6703	0.50	9253
	Amplitude	Fase	Amplitude	Fase
0.1	0.998491	4.312392	0.998838	3.758780
0.2	0.993996	8.609723	0.995371	7.506922
0.3	0.986606	12.877405	0.989656	11.234109
0.5	0.963793	21.269062	0.971903	18.586355
0.7	0.931758	29.389630	0.946684	25.744799
1.0	0.871159	40.906322	0.898023	36.001622
1.5	0.754364	58.036905	0.800520	51.566597
2.0	0.638634	72.579371	0.698706	65.146704
3.0	0.448919	95.238220	0.519224	87.128566
4.0	0.318112	111.663471	0.384793	103.850825
5.0	0.230373	123.774731	0.288397	116.795303
7.0	0.130648	139.512002	0.170295	134.891864
10.0	0.067089	151.678679	0.088271	150.250798
15.0	0.030602	161.079489	0.039244	161.855521
20.0	0.017349	165.910301	0.021839	167.051584
30.0	0.007731	170.566083	0.009582	171.637096
40.0	0.004356	172.760435	0.005365	173.689497
50.0	0.002792	174.054482	0.003428	174.866532
70.0	0.001430	175.545555	0.001750	176.192763
100.0	0.000704	176.716484	0.000859	177.218326

Para Sc=1000				
$pSc^{1/3}$	V	V	f'(0,p)($t_1 + jt_2)$
0.0	0.50	7978	0.50	9253
	Amplitude	Fase	Amplitude	Fase
0.1	0.998649	3.867840	0.998834	3.609138
0.2	0.994626	7.722207	0.995360	7.207342
0.3	0.988005	11.550044	0.989633	10.784004
0.5	0.967532	19.076909	0.971854	17.832310
0.7	0.938695	26.360940	0.946632	24.681697
1.0	0.883839	36.690981	0.898058	34.462720
1.5	0.776911	52.050484	0.801120	49.200279
2.0	0.669278	65.068650	0.700478	61.915492
3.0	0.488846	85.265905	0.524695	82.119877
4.0	0.360959	99.859655	0.394464	97.136380
5.0	0.272728	110.720877	0.301580	108.587950
7.0	0.167514	125.510505	0.187035	124.612109
10.0	0.093883	138.578777	0.104311	138.977662
15.0	0.046125	150.698635	0.050386	151.740807
20.0	0.027017	157.772020	0.029228	158.764669
30.0	0.012305	165.267183	0.013217	166.014735
40.0	0.006963	168.944856	0.007460	169.535254
50.0	0.004467	171.073395	0.004780	171.563830
70.0	0.002287	173.417358	0.002444	173.790045
100.0	0.001125	175.134137	0.001201	175.417880

	Para Sc=8000				
$pSc^{1/3}$	V	V	f'(0,p)($t_1 + jt_2)$	
0.0	0.50	8615	0.50	0.509253	
	Amplitude	Fase	Amplitude	Fase	
0.1	0.998739	3.659236	0.998834	3.534389	
0.2	0.994981	7.306044	0.995357	7.057699	
0.3	0.988793	10.928678	0.989627	10.559466	
0.5	0.969627	18.055939	0.971838	17.457542	
0.7	0.942549	24.960475	0.946603	24.155961	
1.0	0.890766	34.768676	0.898013	33.708675	
1.5	0.788798	49.393890	0.801079	48.058904	
2.0	0.684756	61.825779	0.700506	60.376590	
3.0	0.507167	81.133297	0.525088	79.753560	
4.0	0.378863	95.025046	0.395464	93.905168	
5.0	0.289125	105.262012	0.303309	104.469303	
7.0	0.180743	118.879491	0.190218	118.731642	
10.0	0.104084	130.271948	0.109078	130.770309	
15.0	0.054041	140.345854	0.056056	141.138455	
20.0	0.033498	146.756710	0.034540	147.491533	
30.0	0.016535	155.352726	0.016969	155.900021	
40.0	0.009746	160.827069	0.009985	161.248338	
50.0	0.006376	164.461944	0.006527	164.801605	
70.0	0.003312	168.763090	0.003389	169.008050	
100.0	0.001637	171.938140	0.001675	172.115179	



Figura 5.6: Amplitude e fase de W.

Os resultados apresentados na tabela acima estão de perfeito acordo com a literatura (referência [1]).

• Variação de $-W/\theta'(0)$:

Temos que W é dado por 5.71 e $-1/\theta(0)$ é dado por 5.37. Considerando as relações 5.48 e 5.49, teremos:

$$\frac{-1}{\theta'(0)} = \left(Z_0 + \frac{Z_1}{Sc^{1/3}} \right) W$$
(5.77)

$$= (\mathbf{Z}_{0r} + \mathbf{j}\mathbf{Z}_{0i})(W_{r} + \mathbf{j}W_{i}) + \frac{1}{\mathbf{Sc}^{1/3}}[(\mathbf{Z}_{1r} + \mathbf{j}\mathbf{Z}_{1i})(W_{r} + \mathbf{j}W_{i})]$$
(5.78)

$$Z_{0r}W_{r} + jZ_{0r}W_{i} + jZ_{0i}W_{r} - Z_{0i}W_{i} + \frac{1}{Sc^{1/3}}[Z_{1r}W_{r} + jZ_{1r}W_{i} + jZ_{1i}W_{r} - Z_{1i}W_{i}].$$
(5.79)

Logo:

$$\left(\frac{W}{\theta'(0)}_{\text{real}}\right) = Z_{0\text{r}}W_{\text{r}} - Z_{0\text{i}}W_{\text{i}} + \frac{1}{Sc^{1/3}}[Z_{1\text{r}}W_{\text{r}} - Z_{1\text{i}}W_{\text{i}}]$$
(5.80)

$$\left(\frac{W}{\theta'(0)}_{\rm im}\right) = Z_{0\rm r}W_{\rm i} + jZ_{0\rm i}W_{\rm r} + \frac{1}{Sc^{1/3}}[Z_{1\rm r}W_{\rm i} + Z_{1\rm i}W_{\rm r}].$$
 (5.81)

Para $Z_0 f'(0, p)(t_1 + jt_2)$ temos:

$$(\mathbf{Z}_{0\mathbf{r}} + \mathbf{j}\mathbf{Z}_{0\mathbf{i}})(f_1' + \mathbf{j}f_2')(t_1 + \mathbf{j}t_2)$$
(5.82)

$$= (\mathbf{Z}_{0\mathbf{\Gamma}} + \mathbf{j}\mathbf{Z}_{0\mathbf{i}})(f_1't_1 + \mathbf{j}f_1't_2 + \mathbf{j}f_2't_1 - f_2't_2)$$
(5.83)

$$= Z_{0r}f'_{1}t_{1} + jZ_{0r}f'_{1}t_{2} + jZ_{0r}f'_{2}t_{1} - Z_{0r}f'_{2}t_{2} + jZ_{0i}f'_{1}t_{1} - Z_{0i}f'_{1}t_{2} - Z_{0i}f'_{2}t_{1} - jZ_{0i}f'_{2}t_{2}.$$
(5.84)

Logo, temos:

parte real =
$$Z_{0r}f'_1t_1 - Z_{0r}f'_2t_2 - Z_{0i}f'_1t_2 - Z_{0i}f'_2t_1$$
 (5.85)

parte imaginária =
$$Z_{0r}f'_1t_2 + Z_{0r}f'_2t_1 + Z_{0i}f'_1t_1 - Z_{0i}f'_2t_2.$$
 (5.86)

Temos que a amplitude de $Z_0f^\prime(0,p)(t_1+{\rm j}t_2)$ é dada por:

$$Amp = \sqrt{\frac{(\text{parte real}(p))^2 + (\text{parte imag.}(p))^2}{(\text{parte real}(0))^2 + (\text{parte imag.}(0))^2}}$$
(5.87)

e a fase é dada por:

Fase =
$$\left[\arctan\left(\frac{\text{parte imag.}}{\text{parte real}}\right) \right] \left(\frac{180}{\pi}\right).$$
 (5.88)

Para os valores de Sc dados por 125,1000 e 8000, temos como resultados:

	Para Sc=125				
$pSc^{1/3}$	$-W_{l}$	$\theta'(0)$	$Z_0 f'(0,p)(t_1+jt_2)$		
	Amplitude	Fase	Amplitude	Fase	
0.1	0.989696	10.508740	0.991756	9.284245	
0.2	0.960416	20.719030	0.968126	18.347404	
0.3	0.916397	30.389643	0.932028	27.006340	
0.5	0.805254	47.595424	0.837689	42.682567	
0.7	0.690831	61.876428	0.735551	56.016162	
1.0	0.545086	78.893448	0.597839	72.261930	
1.5	0.377546	99.889926	0.429416	92.600148	
2.0	0.272299	115.755770	0.318702	108.029488	
3.0	0.154136	139.255697	0.189608	131.153016	
4.0	0.094128	156.013178	0.120791	148.220145	
5.0	0.060812	168.310109	0.080695	161.338188	
7.0	0.029067	184.232987	0.040141	179.613334	
10.0	0.012466	196.515102	0.017373	195.087302	
15.0	0.004637	205.990087	0.006298	206.766129	
20.0	0.002276	210.851657	0.003034	211.992944	
30.0	0.000828	215.533552	0.001086	216.604566	
40.0	0.000404	217.738553	0.000527	218.667615	
50.0	0.000231	219.037863	0.000301	219.849913	
70.0	0.000100	220.534083	0.000130	221.181292	
100.0	0.000041	221.707343	0.000053	222.209184	

Para Sc=1000					
$pSc^{1/3}$	$-W_{l}$	$\theta'(0)$	$Z_0 f'(0,p)(t_1+jt_2)$		
	Amplitude	Fase	Amplitude	Fase	
0.1	0.990669	9.738056	0.991752	9.134602	
0.2	0.964063	19.213162	0.968116	18.047824	
0.3	0.923795	28.211169	0.932006	26.556235	
0.5	0.820628	44.302774	0.837647	41.928523	
0.7	0.712049	57.745793	0.735510	54.953060	
1.0	0.570137	73.812645	0.597863	70.723028	
1.5	0.402382	93.491293	0.429738	90.233830	
2.0	0.295036	108.097493	0.319510	104.798276	
3.0	0.173027	129.286876	0.191606	126.144327	
4.0	0.109964	144.219178	0.123826	141.505701	
5.0	0.074090	155.260011	0.084384	153.130836	
7.0	0.038346	170.231732	0.044087	169.333579	
10.0	0.017947	183.415240	0.020530	183.814166	
15.0	0.007190	195.609238	0.008086	196.651415	
20.0	0.003646	202.713378	0.004060	203.706028	
30.0	0.001355	210.234652	0.001498	210.982205	
40.0	0.000664	213.922974	0.000732	214.513372	
50.0	0.000381	216.056776	0.000420	216.547211	
70.0	0.000165	218.405886	0.000181	218.778573	
100.0	0.000068	220.124995	0.000075	220.408739	

Para Sc=8000					
$pSc^{1/3}$	-W/	$\theta'(0)$	$Z_0 f'(0,p)(t_1+jt_2)$		
	Amplitude	Fase	Amplitude	Fase	
0.1	0.991197	9.359500	0.991752	9.059854	
0.2	0.966036	18.475922	0.968112	17.898181	
0.3	0.927797	27.150208	0.932000	26.331697	
0.5	0.828930	42.720640	0.837633	41.553754	
0.7	0.723495	55.789985	0.735488	54.427324	
1.0	0.583657	71.459127	0.597833	69.968983	
1.5	0.415725	90.630454	0.429716	269.092455	
2.0	0.307023	104.781407	0.319523	103.259374	
3.0	0.182317	125.156009	0.191749	123.778009	
4.0	0.117148	139.389469	0.124140	138.274489	
5.0	0.079705	149.803022	0.084868	149.012188	
7.0	0.041980	163.600840	0.044837	163.453112	
10.0	0.020187	175.108432	0.021468	175.606814	
15.0	0.008547	185.256459	0.008996	186.049063	
20.0	0.004586	191.698069	0.004798	192.432892	
30.0	0.001847	200.320195	0.001924	200.867491	
40.0	0.000943	205.805187	0.000980	206.226457	
50.0	0.000552	209.445325	0.000573	209.784986	
70.0	0.000242	213.751618	0.000251	213.996578	
100.0	0.000100	216.928999	0.000104	217.106037	

Os resultados apresentados na tabela acima estão de perfeito acordo com a literatura (referência [1]).

5.1.4 Outros Resultados

Observa-se a seguir, gráficos contendo curvas obtidas com os novos códigos desenvolvidos para $\nu = cte$ junto as curvas referentes aos dados da amplitude e fase da impedância eletro-hidrodinâmica (W) obtidos experimentalmente para o sistema Fe^{2+}/Fe^{3+} utilizando-se um eletrodo de disco rotatório de platina (referência [1]).

• Variando o valor de Sc, obtemos:



Figura 5.7: Fase de $W \operatorname{com} \nu = cte$, $\nu(0) = 1$ e variados valores de Sc. As curvas pontilhadas são referentes aos resultados experimentais apresentados em [1].



Figura 5.8: Amplitudes de $W \operatorname{com} \nu = cte$, $\nu(0) = 1$ e variados valores de Sc. As curvas pontilhadas são referentes aos resultados experimentais apresentados em [1].

Observando os gráficos referentes a fase de W, temos que para valores de p abaixo de 0, 3, a curva referente a Sc = 2000 coincide com a curva experimental observada em [1] (curva pontilhada). Para valores mais altos de p, a curva referente a Sc = 8000 se aproxima consideravelmente da curva experimental.

Quanto aos gráficos referentes a amplitude de W, a curva que mais se aproxima da curva experimental observada em [1] é a curva referente a Sc = 2000.

5.1.5 Observações

A reprodução dos resultados apresentados na referência [1] foi muito bem sucedida. Com relação as tabelas, foram encontradas diferenças das segundas ou terceiras casas decimais em diante. Portanto, os gráficos obtidos com o novo código ficaram praticamente idênticos aos apresentados no artigo. Isso mostra que os novos códigos funcionam muito bem para o caso em que se considera $\nu =$ cte.

5.2 Presença de um Gradiente de Viscosidade

Admitindo a existência de um gradiente de viscosidade, iremos trabalhar com dois tipos de perfis de viscosidade:

• Primeiro perfil:

$$\frac{\nu(z)}{\nu(\infty)} = \frac{\nu(0)}{\nu(\infty)} - \left(1 - \frac{\nu(0)}{\nu(\infty)}\right) \left(\frac{15}{\Gamma(4/3)}\right) \int_0^z e^{(-15z)^3} dz.$$
 (5.89)

• Segundo perfil:

$$\frac{\nu(z)}{\nu(\infty)} = \exp\left(mC\right). \tag{5.90}$$

Temos que o parâmetro $m = ln(\nu(0)/\nu(\infty)).$

Observe que o primeiro tipo de perfil de viscosidade varia espacialmente em função de z enquanto no segundo tipo, existe uma dependência entre a viscosidade e a concentração. Logo, iremos chamar o primeiro perfil de $\nu(z)$ e o segundo, de $\nu(C)$. O primeiro tipo de perfil de viscosidade foi proposto em [2] e o segundo, em [40].

5.3 Perfil de viscosidade $\nu(z)$

Observa-se a seguir, gráficos contendo curvas obtidas com os novos códigos desenvolvidos para $\nu = \nu(z)$ junto as curvas referentes aos dados da amplitude e fase da impedância eletro-hidrodinâmica (W) obtidos experimentalmente para a dissolução anódica do ferro em meio ácido de sulfato (referência [2]).

5.3.1 Hidrodinâmica Estacionária

Havendo gradiente de viscosidade, o sistema hidrodinâmico estacionário é dado por:

$$\begin{cases} 2F + H' = 0 \\ F^2 - G^2 + HF' - \nu'F' - \nu F'' = 0 \\ 2FG + HG' - \nu'G' - \nu G'' = 0. \end{cases}$$

Considerando as condições de contorno dadas pelas Eqs. 5.1, 5.2 e 5.3 e o perfil de viscosidade dado pela Eq. 5.89, resolvendo o sistema acima, obtemos:



Figura 5.9: Perfis estacionários das velocidades e suas derivadas.

Comparando estes gráficos com os obtidos para $\nu = cte$ na seção 5.1.1 temos que as diferenças aparecem nas derivadas dos perfis, fato este, que já havia sido observado por Mangiavacchi *et al.* (2007) [37].

5.3.2 Hidrodinâmica não Estacionária

Havendo gradiente de viscosidade, iremos trabalhar com o seguinte sistema:

$$\begin{split} 2f_1 + h'_1 &= 0\\ 2f_2 + h'_2 &= 0\\ -pf_2 + 2Ff_1 - 2Gg_1 + Hf'_1 + h_1F' - \nu'f'_1 - \nu f''_1 &= 0\\ pf_1 + 2Ff_2 - 2Gg_2 + Hf'_2 + h_2F' - \nu'f'_2 - \nu f''_2 &= 0\\ -pg_2 + 2Fg_1 + 2f_1G + Hg'_1 + h_1G' - \nu'g'_1 - \nu g''_1 &= 0\\ pg_1 + 2Fg_2 + 2f_2G + Hg'_2 + h_2G' - \nu'g'_2 - \nu g''_2 &= 0. \end{split}$$

Considerando as condições de contorno dadas pelas Eqs. 5.4, 5.5 e 5.6 e o perfil de viscosidade dado pela Eq. 5.89, resolvendo o sistema acima para Sc = 2000, obtemos:

p	f'_1	f_2'	Amplitude de f	Fase de f
0.5	0.359071	-0.047653	1.010689	7.559682
1.0	0.333643	-0.090352	0.964484	15.152552
1.5	0.298684	-0.114925	0.892972	21.045323
2.0	0.266582	-0.124717	0.821212	25.071908
2.5	0.240714	-0.126682	0.758992	27.756764
3.0	0.220435	-0.125120	0.707245	29.579438
3.5	0.204404	-0.122115	0.664370	30.854885
4.0	0.191493	-0.118618	0.628523	31.775687
4.5	0.180883	-0.115056	0.598163	32.459546
5.0	0.171998	-0.111612	0.572110	32.980071
6.0	0.157898	-0.105324	0.529601	33.704871
7.0	0.147133	-0.099884	0.496204	34.171551
8.0	0.138573	-0.095193	0.469099	34.487209
10	0.125665	-0.087562	0.427366	34.868423



Figura 5.10: Amplitude e fase de f.



Figura 5.11: Derivadas de $f_1 \in f_2 \text{ em } (0, p)$.

p	g_1'	g_2'	Amplitude de g	Fase de g
0.5	-0.409072	-0.088688	1.024552	12.232583
1.0	-0.414807	-0.185663	1.112392	24.112825
1.5	-0.437331	-0.283015	1.275058	32.908562
2.0	-0.472054	-0.370504	1.468848	38.127572
2.5	-0.511764	-0.446734	1.662775	41.118681
3.0	-0.552424	-0.513713	1.846479	42.920549
3.5	-0.592310	-0.573648	2.018292	44.083033
4.0	-0.630803	-0.628238	2.179145	44.883257
4.5	-0.667748	-0.678690	2.330483	45.465633
5.0	-0.703174	-0.725861	2.473677	45.909526
6.0	-0.769890	-0.812659	2.740065	46.548057
7.0	-0.831861	-0.891895	2.985275	46.994651
8.0	-0.889905	-0.965492	3.213973	47.332876
10	-0.996659	-1.100285	3.633807	47.829101



Figura 5.12: Amplitude e fase de g.



Figura 5.13: Derivadas de $g_1 \in g_2 \text{ em } (0, p)$.

Observa-se que há consideráveis diferenças entre as derivadas dos perfis hidrodinâmicos não estacionários obtidos com $\nu = \nu(z)$ e os obtidos com $\nu = cte$ (apresentados na seção 5.1.2).

5.3.3 Transporte de Massa

Partindo da Eq. 4.4, e considerando as relações dadas por 4.15 e 4.16, sendo D variável, teremos para o caso não estacionário:

$$D\frac{d^2\tilde{C}}{dz^2} + \frac{dD}{dz}\frac{d\tilde{C}}{dz} - \bar{v_z}\frac{d\tilde{C}}{dz} - \frac{d\tilde{C}}{dt} = \tilde{v_z}\frac{d\bar{C}}{dz}$$
(5.91)

onde

$$\tilde{v_z} = \frac{\Delta\Omega}{\bar{\Omega}} e^{j\omega t} \tilde{v_z^*}$$
(5.92)

$$\tilde{c} = e^{j\omega t} \tilde{c^*} \tag{5.93}$$

e sendo $\bar{v_z}$ e $\tilde{v_z}$ dados pelo primeiro termo das expansões em série dadas por 4.23 e 4.24 respectivamente, considerando a mudança de variável:

$$z = x \left(\frac{3D(\infty)}{F'(0)\nu(\infty)}\right)^{1/3} \left(\frac{\nu(\infty)}{\bar{\Omega}}\right)^{1/2}$$
(5.94)

substituindo esta relação na Eq. 5.91, teremos:

$$De^{j\omega t} \left(\frac{F'(0)\nu_{\infty}}{3D(\infty)}\right)^{2/3} \frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}} \frac{d^{2}\tilde{\theta}}{dx^{2}} + e^{j\omega t} \left(\frac{F'(0)\nu_{\infty}}{3D_{\infty}}\right)^{2/3} \frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}} \frac{dD}{dx} \frac{d\tilde{\theta}}{dx} + F'(0)\bar{\Omega}^{3/2}\nu_{\infty}^{-1/2} \left(\frac{3D_{\infty}}{F'(0)\nu_{\infty}}\right)^{2/3} \frac{\nu_{\infty}}{\bar{\Omega}}x^{2} \left(\frac{F'(0)\nu_{\infty}}{3D_{\infty}}\right)^{1/3} \left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2} e^{j\omega t} \frac{d\tilde{\theta}}{dx} - j\omega e^{j\omega t}\tilde{\theta} = -\frac{\Delta\Omega}{\bar{\Omega}}e^{j\omega t}f'(0,p)\bar{\Omega}^{3/2}\nu_{\infty}^{-1/2} \left(\frac{3D_{\infty}}{F'(0)\nu_{\infty}}\right)^{2/3} \frac{\nu_{\infty}}{\bar{\Omega}} \left(\frac{F'(0)\nu_{\infty}}{3D_{\infty}}\right)^{1/3} \left(\frac{\bar{\Omega}}{\nu_{\infty}}\right)^{1/2} \frac{d\bar{\theta}}{dx}$$
(5.95)

simplificando:

$$\frac{d^{2}\tilde{\theta}}{dx^{2}} + 3\frac{D_{\infty}}{D}x^{2}\frac{d\tilde{\theta}}{dx} + \frac{1}{D}\frac{dD}{dx}\frac{d\tilde{\theta}}{dx} - j\frac{\omega}{\bar{\Omega}}\left(\frac{3}{F'(0)}\right)^{2/3}\frac{\nu_{\infty}^{1/3}D_{\infty}^{2/3}}{D}\tilde{\theta} = -\frac{\Delta\Omega}{\bar{\Omega}}3\frac{f'(0,p)}{F'(0)}\frac{D_{\infty}}{D}x^{2}\frac{d\bar{\theta}}{dx}.$$
(5.96)

Considerando-se a Lei de Stokes-Einstein dada por:

$$D\nu = D_{\infty}\nu_{\infty} = cte \tag{5.97}$$

temos que:

$$\frac{D}{D_{\infty}} = \frac{\nu_{\infty}}{\nu} = \frac{1}{\nu^*}.$$
(5.98)

Logo, teremos:

$$D\nu = cte \longrightarrow D = \frac{cte}{\nu} \longrightarrow \frac{dD}{dz} = -\frac{\nu'}{(\nu)^2}.$$
 (5.99)

$$\frac{\nu_{\infty}^{1/3} D_{\infty}^{2/3}}{D} \frac{D_{\infty}}{D_{\infty}} = \frac{\nu_{\infty}^{1/3} D_{\infty}^{2/3-1}}{D/D_{\infty}} = \left(\frac{\nu_{\infty}}{D_{\infty}}\right)^{1/3} \frac{D_{\infty}}{D} = Sc^{1/3} \frac{cte}{\nu} \frac{\nu_{\infty}}{cte} = Sc^{1/3} \nu^*.$$
(5.100)

$$\frac{1}{D}\frac{dD}{dz} = \nu^* \left(-\frac{(\nu^*)'}{(\nu^*)^2}\right) = -\frac{(\nu^*)'}{\nu^*}.$$
(5.101)

$$\frac{\omega}{\bar{\Omega}} = p = \text{frequência adimensional.}$$
(5.102)

Sendo assim, negligenciando os asteriscos, podemos reescrever a Eq. 5.96 da seguinte forma:

$$\frac{d^2\tilde{\theta}}{dx^2} + 3\nu x^2 \frac{d\tilde{\theta}}{dx} - \frac{\nu'}{\nu} \frac{d\tilde{\theta}}{dx} - jp \left(\frac{3}{F'(0)}\right)^{2/3} Sc^{1/3}\nu\tilde{\theta} = -\frac{\Delta\Omega}{\bar{\Omega}} 3\frac{f'(0,p)}{F'(0)}\nu x^2 \frac{d\bar{\theta}}{dx}.$$
 (5.103)

Logo, temos que:

$$\frac{d\tilde{\theta}}{dx}\Big|_{0} = \tilde{\theta}(0)\theta'(0) + \frac{\Delta\Omega}{\bar{\Omega}} \left. \frac{d\bar{\theta}}{dx} \right|_{0} W.$$
(5.104)

Temos que W corresponde a:

$$W = \int_0^\infty 3 \frac{f'(0,p)}{F'(0)} \nu \xi^2 \theta d\xi$$
 (5.105)

onde θ é a solução da equação de impedância de difusão.

A equação de impedância de difusão, dada a partir da Eq. 5.103, corresponde a:

$$\frac{d^2\theta}{dx^2} + 3\nu x^2 \frac{d\theta}{dx} - \frac{\nu'}{\nu} \frac{d\theta}{dx} - jp \left(\frac{3}{F'(0)}\right)^{2/3} Sc^{1/3} \nu \theta = 0.$$
(5.106)

Temos que:

$$\theta = \theta_r + j\theta_i. \tag{5.107}$$

Substituindo esta relação na Eq. 5.106, teremos:

$$\frac{d^2\theta_r}{dx^2} + 3\nu x^2 \frac{d\theta_r}{dx} - \frac{\nu'}{\nu} \frac{d\theta_r}{dx} + p\left(\frac{3}{F'(0)}\right)^{2/3} Sc^{1/3}\nu\theta_i = 0$$
$$\frac{d^2\theta_i}{dx^2} + 3\nu x^2 \frac{d\theta_i}{dx} - \frac{\nu'}{\nu} \frac{d\theta_i}{dx} - p\left(\frac{3}{F'(0)}\right)^{2/3} Sc^{1/3}\nu\theta_r = 0.$$

Considerando as condições de contorno dadas pelas Eqs. 5.29 - 5.36, o sistema acima foi resolvido utilizando os novos códigos desenvolvidos.

5.3.4 Cálculo da Impedância Eletro-hidrodinâmica

Temos que a impedância eletro-hidrodinâmia em modo potenciostático em uma superfície uniformemente acessível é dada por:

$$\frac{\tilde{I}}{\tilde{\Omega}} = \frac{\bar{I}}{\bar{\Omega}} \frac{1}{\left[1 + i\omega c(R_t + Z_d)\right]} \frac{Z_d}{Z} W$$
(5.108)

sendo c a capacitância da dupla camada elétrica, R_t a resistência da transferência de carga, Z_d a impedância de difusão, Z a impedância eletroquímica e W, a impedância eletro-hidrodinâmica dada por 5.105.

Sendo a resistência do eletrodo pequena, teremos:

$$Z = \frac{R_t + Z_d}{1 + i\omega c(R_t + Z_d)}.$$
(5.109)

Substituindo esta relação na Eq. 5.108, obtemos:

$$\frac{\tilde{I}}{\tilde{\Omega}} = \frac{\bar{I}}{\bar{\Omega}} \frac{Z_d}{R_t + Z_d} W.$$
(5.110)

Sendo o patamar de corrente $\overline{I} = \overline{I_L}$, a transferência de carga na interface é muito mais rápida do que o transporte de massa. Logo, $Z_d \ll R_t$ e teremos:

$$\frac{\tilde{I}}{\tilde{\Omega}} = \frac{\bar{I}}{\bar{\Omega}}W \tag{5.111}$$

que corresponde a:

$$\frac{\tilde{I}}{\tilde{\Omega}} = \frac{\bar{I}}{\bar{\Omega}} \frac{3f'(0,p)}{F'(0)} \int_0^\infty \nu \xi^2 \theta d\xi$$
(5.112)

onde $\xi = z * = z (\bar{\Omega} / \nu_{\infty})^{1/2}$.

Temos, portanto, que a impedância eletro-hidrodinâmica varia em função da frequência adimensional p através da dependência em p de f'(0, p) e da dependência em p de $(3/F'(0)) \int_0^\infty \nu \xi^2 \theta d\xi$.

Dividindo f'(0, p) pelo seu valor em p = 0, teremos a função de transferência hidrodinâmica (Z_{HD}) . Portanto:

$$Z_{HD} = \frac{f'(0,p)}{f'(0,0)}.$$
(5.113)

Temos que $f' = f_1 + jf_2$. Logo:

$$Z_{HD} = (Z_{HD})_r + j(Z_{HD})_i$$
(5.114)

e, portanto, temos:

$$(Z_{HD})_r = \frac{f_1'(0,p)}{f'(0,0)}$$
(5.115)

$$(Z_{HD})_i = \frac{f_2'(0,p)}{f'(0,0)}.$$
(5.116)

Dividindo $\left(\frac{3}{F'(0)}\int_0^\infty \nu\xi^2\theta d\xi\right)$ pelo seu valor em p = 0 $\left(\frac{3}{F'(0)}\int_0^\infty \nu\xi^2\theta(0)d\xi = A\right)$, teremos a impedância convectiva (Z_C) . Portanto:

$$Z_C = \frac{(3/F'(0)) \int_0^\infty \nu \xi^2 \theta d\xi}{A}.$$
 (5.117)

Temos que $\theta = \theta_r + j\theta_i$. Logo:

$$Z_C = (Z_C)_r + j(Z_C)_i (5.118)$$

onde:

$$(Z_C)_r = \frac{(3/F'(0))\int_0^\infty \nu\xi^2 \theta_r d\xi}{A}$$
(5.119)

$$(Z_C)_i = \frac{(3/F'(0))\int_0^\infty \nu\xi^2 \theta_i d\xi}{A}.$$
 (5.120)

Temos que \bar{I} e $\bar{\Omega}$ não variam em função de p pois são grandezas estacionárias.

Logo, temos:

$$\frac{(\tilde{I}/\tilde{\Omega})_p}{(\tilde{I}/\tilde{\Omega})_0} = \frac{f'(0,p)}{f'(0,0)} \frac{(3/F'(0)) \cdot \int_0^\infty \nu \xi^2 \theta(p) d\xi}{(3/F'(0)) \cdot \int_0^\infty \nu \xi^2 \theta(0) d\xi}$$
(5.121)

que corresponde a:

$$\frac{(\tilde{I}/\tilde{\Omega})_p}{(\tilde{I}/\tilde{\Omega})_0} = (Z_{HD})(Z_C) = W.$$
(5.122)

Esta, é a equação correspondente a impedância eletro-hidrodinâmica.

Temos ainda:

$$Z_{HD} = (Z_{HD})_r + j(Z_{HD})_{im}$$
(5.123)

$$Z_C = (Z_C)_r + j(Z_C)_{im} (5.124)$$

onde r =real e im =imaginário.

Substituindo as relações 5.123 e 5.124 na Eq. 5.122 obtemos:

$$W_r = (Z_{HD})_r (Z_C)_r - (Z_{HD})_{im} (Z_C)_{im}$$
(5.125)

$$W_{im} = (Z_{HD})_r (Z_C)_{im} + (Z_{HD})_{im} (Z_C)_r.$$
(5.126)

A amplitude e a fase da impedância eletro-hidrodinâmica para valores aleatórios de p são dadas por:

Amplitude
$$(W) = \sqrt{\frac{(W_r(p))^2 + (W_{im}(p))^2}{(W_r(0))^2 + (W_{im}(0))^2}}$$
 (5.127)

Fase
$$(W) = \left[\operatorname{arctg}\left(\frac{W_{im}}{W_r}\right)\right] \left(\frac{180}{\pi}\right).$$
 (5.128)

5.3.5 Investigando o Perfil de Viscosidade $\nu(z)$

Temos que o perfil de viscosidade $\nu(z)$ pode ser escrito de forma geral como:

$$\nu = \nu(0) + (1 - \nu(0)) \left(\frac{k}{\Gamma(4/3)}\right) \int_0^{\xi} exp(-k\xi^3) d\xi.$$
 (5.129)

• Variando o valor de k, obtemos:



Figura 5.14: Fases de W para k variável com $\nu = \nu(z)$, Sc = 1000 e Sc = 2000. As curvas tracejadas são referentes ao resultado experimental apresentado em [2].

Observe que, para k = 15 e k = 20, praticamente não foram encontradas diferenças ao longo das curvas. Já para k = 10, observa-se visível distinção entre a curva referente a ele e a curva referente a k = 15 para valores mais altos de frequência p.

Existe uma notável aproximação entre a curva experimental observada em [2] (curva tracejada) e as curvas obtidas com Sc = 2000 para valores de frequência abaixo de 0, 3. Em [2], Barcia *et al.* utilizou $\nu(0) = 4 e \nu(0) = 6$. Nas curvas obtidas com os novos códigos, foi utilizado $\nu(0) = 2,255$ e talvez, seja esse o motivo de a curva ter ficado abaixo da experimental observada em [2] para altos valores de p. Em [37] Mangiavacchi *et al.* chegou ao valor de $\nu(0) = 2,255$ como sendo o mais correto a ser utilizado através de comparações entre uma relação que descreve a densidade de corrente que ocorre em uma célula eletroquímica e resultados experimentais e por isso, este foi o valor de $\nu(0)$ utilizado neste trabalho.

Acredita-se que não haja diferenças entre a curva obtida para k = 15 e a obtida para k = 20 devido a um problema relacionado ao método de integração utilizado no código. Infelizmente, este fato foi observado muito recentemente e, não houve tempo de mudar o método utilizado.

• Mantendo k = 15 e sendo $\nu(0) = 2,255$, variando o número de Schmidt, obtemos:


Figura 5.15: Fases de $W \operatorname{com} \nu = \nu(z), \nu(0) = 2,255$ e variados valores de Sc. As curvas tracejadas são referentes ao resultado experimental apresentado em [2].

Neste gráfico é possível observar a aproximação entre a curva experimental observada em [2] (curva tracejada), para valores de p menores do que 0, 3, e a curva obtida com os novos códigos referente a Sc = 2000. Para valores mais altos de p, a curva experimental se afasta das obtidas com os novos códigos e, acredita-se, que isto se deva ao fato de se ter utilizado o valor de 2,255 para $\nu(0)$.

• Variando o valor de k e o valor de Sc, obtemos:



Figura 5.16: Amplitudes de $W \operatorname{com} \nu(0) = 2,255, k = 10, k = 15$ e variados valores de Sc. As curvas tracejadas são referentes ao resultado experimental apresentados em [2].

A curva que mais se aproxima do resultado experimental apresentado em [2] (curva tracejada) para ambos valores de k, é a curva referente a Sc = 8000.

• Mantendo k = 15 e variando o valor de $\nu(0)$, obtemos:



Figura 5.17: Fases de W para $\nu(0)$ variável e $\nu = \nu(z)$. As curvas tracejadas são referentes ao resultado experimental apresentado em [2].

Observe que conforme se aumenta o número de Schmidt, menor valor de $\nu(0)$ é necessário para que se tenha uma aproximação com a curva experimental. Para valores de frequência abaixo de 0,3, a curva que mais se aproxima do resultado experimental, para Sc = 1000, é a curva referente a $\nu(0) = 3$ e para Sc = 2000, é a curva referente a $\nu(0) = 2,255$.



Figura 5.18: Amplitudes de W para Sc = 125, Sc = 1000, Sc = 2000 e Sc = 8000, $\nu = \nu(z)$ e $\nu(0)$ variável. As curvas tracejadas são referentes ao resultado experimental apresentado em [2].

Assim como nos gráficos referentes a fase de W, na amplitude, conforme se aumenta o número de Schmidt, menor valor de $\nu(0)$ é necessário para se obter uma aproximação entre a curva experimental observada em [2] e uma das curvas obtidas com os novos códigos.

5.4 Perfil de Viscosidade $\nu(C)$

5.4.1 Hidrodinâmica e Transporte de Massa Estacionários

Temos que, havendo gradiente de viscosidade, o sistema hidrodinâmico estacionário é dado por:

$$\begin{cases} 2F + H' = 0 \\ F^2 - G^2 + HF' - \nu'F' - \nu F'' = 0 \\ 2FG + HG' - \nu'G' - \nu G'' = 0. \end{cases}$$

A equação do Transporte de Massa é dada por:

$$ScHC'' = D'C' + DC''.$$
 (5.130)

Utilizando o perfil de viscosidade adimensional dado por 5.90, sendo ele função da concentração estacionária, teremos o acoplamento entre a hidrodinâmica e o transporte de massa estacionários. Logo:

$$\nu = \nu(\bar{\theta}) = \exp(m\bar{\theta}) \tag{5.131}$$

$$\nu' = \frac{d\nu}{d\bar{\theta}}\bar{\theta}' = m\exp(m\bar{\theta})\bar{\theta}' \tag{5.132}$$

onde m é um parâmetro obtido a partir de dados experimentais.

Considerando a relação de Stokes-Einstein dada por:

$$D\nu = D_{\infty}\nu_{\infty} = cte \tag{5.133}$$

dividindo os dois primeiros termos desta relação por $D_{\infty}\nu_{\infty}$, obtemos:

$$\left(\frac{D}{D_{\infty}}\right)\left(\frac{\nu}{\nu_{\infty}}\right) = 1 \tag{5.134}$$

$$D^*\nu^* = 1 \tag{5.135}$$

$$D^* = \frac{1}{\nu^*}.$$
 (5.136)

Temos ainda que D' é dado pela Eq. 5.99.

Negligenciando os asteriscos, podemos reescrever a Eq. 5.130:

$$ScH\bar{\theta}'' - \frac{\bar{\theta}''}{\nu} + \frac{\nu'}{(\nu)^2}\bar{\theta}''.$$
 (5.137)

Logo, podemos escrever o sistema resultante como:

$$\begin{cases} 2F + H' = 0 \\ F^2 - G^2 + HF' - \nu'F' - \nu F'' = 0 \\ 2FG + HG' - \nu'G' - \nu G'' = 0 \\ ScH\bar{\theta}'' - \frac{\bar{\theta}''}{\nu} + \frac{\nu'}{(\nu)^2}\bar{\theta}''. \end{cases}$$

As condições de contorno deste sistema são dadas pelas Eqs. 5.1, 5.2, 5.3 e:

$$\bar{\theta}(0) = 1; \tag{5.138}$$

$$\bar{\theta}(\infty) = 0. \tag{5.139}$$

Resolvendo o sistema acima, obtemos:



Figura 5.19: Perfis das velocidades nas direções $r,\,\theta$ eze suas derivadas.

Comparando estes gráficos com os obtidos para $\nu = cte$ e $\nu = \nu(z)$ nas seções 5.1.1 e 5.3.1 respectivamente, temos que as diferenças aparecem apenas nas derivadas dos perfis.

5.4.2 Hidrodinâmica não Estacionária

Temos que o sistema referente a hidrodinâmica não estacionária é dado por:

$$\begin{split} 2f_1 + h'_1 &= 0\\ 2f_2 + h'_2 &= 0\\ -pf_2 + 2Ff_1 - 2Gg_1 + Hf'_1 + h_1F' - \nu'f'_1 - \nu f''_1 &= 0\\ pf_1 + 2Ff_2 - 2Gg_2 + Hf'_2 + h_2F' - \nu'f'_2 - \nu f''_2 &= 0\\ -pg_2 + 2Fg_1 + 2f_1G + Hg'_1 + h_1G' - \nu'g'_1 - \nu g''_1 &= 0\\ pg_1 + 2Fg_2 + 2f_2G + Hg'_2 + h_2G' - \nu'g'_2 - \nu g''_2 &= 0. \end{split}$$

Considerando as condições de contorno dadas pelas Eqs. 5.4, 5.5 e 5.6 e o perfil de viscosidade dado pela Eq. 5.90, resolvendo o sistema acima para Sc = 2000, obtemos:

p	f'_1	f_2'	Amplitude de f	Fase de f
0.5	0.370254	-0.048261	1.016018	7.426332
1.0	0.344697	-0.091597	0.970502	14.881412
1.5	0.309474	-0.116753	0.900041	20.669667
2.0	0.277029	-0.127019	0.829280	24.631584
2.5	0.250799	-0.129352	0.767869	27.282914
3.0	0.230167	-0.128077	0.716742	29.093918
3.5	0.213806	-0.125303	0.674337	30.372846
4.0	0.200588	-0.121997	0.638842	31.307744
4.5	0.189692	-0.118594	0.608744	32.013284
5.0	0.180540	-0.115287	0.582885	32.561011
6.0	0.165955	-0.109226	0.540611	33.351412
7.0	0.154757	-0.103965	0.507309	33.893022
8.0	0.145806	-0.099420	0.480206	34.288854
10	0.132207	-0.092014	0.438302	34.837379



Figura 5.20: Amplitude e fase de f.



Figura 5.21: Derivadas de $f_1 \in f_2 \text{ em } (0, p)$.

p	g_1'	g_2'	Amplitude de g	Fase de g
0.5	-0.413159	-0.091417	1.028212	12.476433
1.0	-0.419025	-0.191125	1.119097	24.518569
1.5	-0.441805	-0.291244	1.285811	33.393449
2.0	-0.476948	-0.381487	1.484049	38.654575
2.5	-0.517227	-0.460403	1.682590	41.673457
3.0	-0.558569	-0.529978	1.870977	43.495420
3.5	-0.599225	-0.592416	2.047501	44.672624
4.0	-0.638553	-0.649420	2.213063	45.483397
4.5	-0.676384	-0.702203	2.369093	46.072954
5.0	-0.712739	-0.751628	2.516952	46.521249
6.0	-0.781413	-0.842727	2.792571	47.161989
7.0	-0.845448	-0.926016	3.046862	47.604071
8.0	-0.905640	-1.003446	3.284478	47.932814
10	-1.016882	-1.145328	3.721642	48.399650



Figura 5.22: Amplitude e fase de g.



Figura 5.23: Derivadas de $g_1 \in g_2 \text{ em } (0, p)$.

Observa-se que há consideráveis diferenças entre as derivadas dos perfis hidrodinâmicos não estacionários obtidos com $\nu = \nu(\bar{\theta})$ e os obtidos com os perfis de viscosidade $\nu = cte$ (seção 5.1.2) e $\nu = \nu(z)$ (seção 5.3.2).

5.4.3 Transporte de Massa não Estacionário

Os resultados desta seção foram obtidos seguindo os mesmos procedimentos dos tópicos "Transporte de Massa não Estacionário" e "Impedância Eletrohidrodinâmica" referentes a seção 5.3.

Seguem abaixo os resultados obtidos com os novos códigos desenvolvidos comparados aos resultados experimentais observados em [2].



• Sendo $\nu(0) = 2.255$ e $\nu = \nu(\bar{\theta})$, variando o valor de Sc, obtemos:

Figura 5.24: Fases de $W \operatorname{com} \nu = \nu(\bar{\theta}), \nu(0) = 2.255$ e variados valores de Sc. A curva tracejada é referente ao resultado experimental apresentado em [2].

Observa-se que para valores de frequência abaixo de 0, 3, a curva que mais se aproxima da curva experimental observada em [2] é a curva referente a Sc = 2000. Acredita-se que esta curva não atinge a curva experimental para altos valores de pdevido a $\nu(0) = 2,255$.



Figura 5.25: Amplitudes de $W \operatorname{com} \nu = \nu(\bar{\theta}), \nu(0) = 2.255$ e variados valores de Sc. As curvas tracejadas são referentes ao resultado experimental apresentado em [2].

Acima, a curva que mais se aproxima do resultado experimental apresentado em [2] e a curva referente a Sc = 8000.



• Sendo $\nu = \nu(\bar{\theta}), \nu(0) = 2,255$, variando o valor de $\nu(0)$, obtemos:

Figura 5.26: Fases de $W \operatorname{com} \nu = \nu(\bar{\theta}), Sc = 125, Sc = 1000, Sc = 2000, Sc = 8000$ e variados valores de $\nu(0)$. As curvas tracejadas são referentes ao resultado experimental apresentado em [2].

Observa-se que conforme aumenta-se o valor de $\nu(0)$, para altos valores de frequência, menor é o ângulo atingido. Para baixos valores de frequência, sendo Sc = 2000, a curva que mais se aproxima do resultado experimental é a referente a



 $\nu(0) = 2.255$. Para Sc = 8000, a curva que mais se aproxima do resultado experimental é a referente a $\nu(0) = 1.5$.

Figura 5.27: Amplitudes de $W \operatorname{com} \nu = \nu(\bar{\theta}), Sc = 125, Sc = 1000, Sc = 2000, Sc = 8000$ e variados valores de $\nu(0)$. A curva tracejada é referente ao resultado experimental apresentado em [2].

Quanto as curvas referentes a amplitude, o resultado que mais se aproxima da curva experimental referente a [2] quando Sc = 1000 é a curva referente a $\nu(0) = 4$, quando Sc = 2000, é a curva referente a $\nu(0)$ localizado entre 3 e 4 e uando Sc = 8000, é a curva referente a $\nu(0) = 2,255$.

5.5 Variação do tipo de viscosidade

Abaixo, temos gráficos referentes ao caso em que $\nu(0) = 2,255$ e k = 15 em $\nu(z)$.



Figura 5.28: Amplitude e fase de W para Sc = 2000. As curvas tracejadas são referentes a curva experimental apresentada em [2].



Figura 5.29: Amplitude e fase de W para Sc = 8000. As curvas tracejadas são referentes a curva experimental observada em [2].

Observe que praticamente não há diferenças entre as curvas referente a $\nu(z)$ e $\nu(\bar{\theta})$. A curva que mais se aproxima da curva experimental observada em [2], considerando-se a existência de gradiente de viscosidade é a curva referente a Sc =8000 na amplitude e, na fase, para valores de p menores do que 0,3, é a curva referente a Sc = 2000.

5.6 Perfis de Viscosidade

Abaixo, temos gráficos referentes aos perfis de viscosidade $\nu(z) \in \nu(\bar{\theta})$, dados pelas Eqs. 5.89 e 5.90, respectivamente.

Para $\nu(0) = 2,255, \nu(z)$ dado pela Eq. 5.89 e $\nu(\theta)$ dado pela Eq. 5.90, temos:

• Perfil de viscosidade $\nu(z)$:

Variando o valor de $\nu(0)$, obtemos:



Figura 5.30: Perfil de viscosidade $\nu(z) \mod \nu(0) = 1, 5; 2, 255; 3; 4 \in 5.$

Portanto, ao variarmos o valor de $\nu(0)$, varia-se consideravelmente o perfil da viscosidade.

Variando o valor de k especificado na Eq. 5.129, obtemos:



Figura 5.31: Perfil de viscosidade $\nu(z)$ com variados valores de k.

Logo, são observadas mudanças consideráveis ao variarmos o valor de k.

• Perfil de viscosidade $\nu(\bar{\theta})$:

Variando o número de Schmidt, obtemos:



Figura 5.32: Perfis de viscosidade para variados valores de Sc.

Logo, temos que qualquer variação no valor de Sc afeta consideravelmente o perfil de viscosidade.



Variando o valor de $\nu(0)$, obtemos:

Figura 5.33: Perfis de viscosidade para $\nu(0) = 1, 5; 2, 255; 3; 4; e 5.$

Observa-se portanto que o valo de $\nu(0)$ utilizado influi consideravelmente no perfil de viscosidade.

• Perfis $\nu(z) \in \nu(\bar{\theta})$:

Variando o valor de Sc, teremos:



Figura 5.34: Perfis de viscosidade com $\nu(z)$, $\nu(\bar{\theta})$ variados valores de Sc.

Observa-se nos gráficos acima uma grande diferença entre os perfis de viscosidade $\nu(z) \in \nu(\bar{\theta})$. Em $\nu(\bar{\theta})$, quando maior o Sc mais a curva se apróxima de $\nu(z)$.

Capítulo 6

Conclusão

Os resultados apresentados neste trabalho mostram que os códigos desenvolvidos são capazes de simular perfeitamente os resultados apresentados em [1] por Tribollet e Newman (1983), referentes a viscosidade constante. Para resultados referentes a viscosidade variável, os códigos simulam perfeitamente o resultado obtido experimentalmente em [2] por Barcia *et al.* (1992) para baixas frequências mas para altas frequências, o resultado obtido não é satisfatório.

Conclui-se portanto que para que haja simulação completa em ambos os casos, viscosidade constante e viscosidade variável, é necessário maiores investigações que apontem o porquê de os resultados não serem satisfatórios para altas frequências.

Para trabalhos futuros, tem-se como proposta efetuar investigações relacionadas aos seguintes tópicos:

- Verificar a eficácia do método de integração utilizado nos códigos;
- Investigar se a malha utilizada encontra-se suficientemente refinada para se trabalhar com valores altos de *Sc*;
- Investigar a necessidade de se considerar a existência de uma viscosidade flutuante;

além de uma consequente otimização dos códigos utilizados.

Referências Bibliográficas

- TRIBOLLET, B., NEWMAN, J. "The modulated flow at a rotating disk electrode", J. Electrochem. Soc., v. 130, n. 10, pp. 2016–2026, out. 1983.
- [2] BARCIA, O. E., MATTOS, O. R., TRIBOLLET, B. "Anodic Dissolution of Iron in Acid Sulfate Under Mass Transport Control", J. Eletrochem. Soc., v. 139, n. 2, pp. 446–453, fev. 1992.
- [3] SMITH, N. "Exploratory investigation of laminar boundary layer oscillations on a rotating disk", *Technical Report*, maio 1947.
- [4] GREGORY, N., STUART, J. T., WALKER, W. S. "On the stability of threedimensional Boundary Layers with application to the flow due to a rotating disk", *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, v. 248, pp. 155–199, jul. 1955.
- [5] EMSLIE, A. G., BONNER, F. T., PECK, L. G. "Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk", J. Applied Physics, v. 29, n. 5, pp. 858–862, maio 1958.
- [6] ACRIVOS, A., SHAN, M., PETERSEN, E. E. "On the Flow of a Non-Newtonian Liquid on a Rotating Disk", J. Applied Physics, v. 31, n. 6, pp. 963–968, jun. 1960.
- [7] SPARROW, E. M., CESS, R. D. "Magnetohydrodynamic flow and heat transfer about a rotating disk", J. Appl. Mech, v. 29, n. 1, pp. 181–187, mar. 1962.
- [8] PAO, H. P. Magnetohydrodynamic flows over a rotating disk. 6 ed. NASA-USS, National Aeronautics and Space Administration, 1968.
- [9] DESLOUIS, C., TRIBOLLET, B. "Non stationary mass transfer in the flow due to a disk rotating in a Ostwald fluid application to the measurement of the molecular diffusion coefficient in a polymer solution", *Electrochimica Acta*, v. 23, n. 9, pp. 935–944, set. 1978.
- [10] REED, H. L., SARIC, W. S. "Stability of three-dimensional boundary layer", J. Fluid Mech, v. 21, pp. 235–84, 1989.

- MALIK, M. R. "Instability and transition in rotating disk flow", AIAA, v. 19, n. 9, pp. 1131–1138, set. 1981.
- [12] MALIK, M. R. "The neutral curve for stationary disturbances in rotating-disk flow", J. Fluid Mech, v. 164, pp. 275–287, 1986.
- [13] TESCHKE, O., KLEINKE, M. U., GALEMBECK, F., et al. "Pattern formation on iron electrodes in sulfuric acid solutions", *American Chemical Society*, v. 6, n. 4, pp. 829–833, abr. 1990.
- [14] TENAN, M. A., TESCHKE, O., KLEINKE, M. U., et al. "Surface tension effects on cell pattern formation during anodic metal dissolution", *American Chemical Society*, v. 6, n. 11, pp. 1640–1646, nov. 1990.
- [15] HUERRE, P., MONKWITZ, P. A. "Local and Global Instabilities in Spatially Developing Flows", J. Fluid Mech, v. 22, pp. 473–537, 1990.
- [16] KLEINKE, M. U., TESCHKE, O., A.TENAN, M. "Pattern Formation on Aluminum Electrodes", J. Electrochem. Soc., v. 138, n. 9, pp. 2763–2770, set. 1991.
- [17] BECK, T. R. "Formation of Salt Films during Passivation of Iron", J. Electrochem. Soc., v. 129, n. 11, pp. 2412–2418, nov. 1982.
- [18] PIGEAUD, A., KIRKPATRICK, H. B. "A correlated potentiostatic microscopic study of iron passivation in sulfuric acid", *Corrosion*, v. 25, n. 5, pp. 209, 1969.
- [19] PODESTA, J. J., PIATTI, R. C. V., ARVIA, A. J. "Potentiostatic current oscillations at iron/sulfuric acid solution interfaces", J. Electrochem. Soc., v. 126, n. 8, pp. 1363–1969, ago. 1979.
- [20] EPELBOIN, I., GABRIELLI, C., KEDDAM, M., et al. "Passivation of iron in sulfuric acid mediun", J. Electrochem. Soc., v. 119, n. 12, pp. 1632–1637, dez. 1972.
- [21] PONTES, J., MANGIAVACCHI, N., CONCEIÇÃO, A. R., et al. "Rotating disk flow stability in electrochemical cells: effect of viscosity stratification", *Physics of Fluids*, v. 16, n. 3, pp. 707–716, mar. 2004.
- [22] KOPER, M. T. M., GASPARD, P. "The modeling of mixed-mode and chaotic oscillations in electrochemical systems", J. Chemical Phys, v. 96, n. 10, pp. 7797–7813, maio 1992.

- [23] FERREIRA, J. R. R. M., BARCIA, O. E., TRIBOLLET, B. "Iron dissolution under mass transport control: the effect of viscosity on the current oscillation", *Electrochimica Acta*, v. 39, n. 7, pp. 933–938, jul. 1994.
- [24] GERALDO, A. B., BARCIA, O. E., MATTOS, O. R., et al. "New results concerning the oscillations observed for the system iron-sulphuric acid", *Electrochimica Acta*, v. 44, n. 2-3, pp. 455–465, set. 1998.
- [25] BARCIA, O. E., MATTOS, O. R., PEBERE, N., et al. "Mass Transport Study for the Electrodissolution of Copper in 1M Hydrochloric Acid Solution by Impedance", J. Electrochem. Soc., v. 140, n. 10, pp. 2825–2832, out. 1993.
- [26] DESLOUIS, C., MATTOS, O. R., MUSIANI, M. M., et al. "Comments on Mechanisms of copper electrodissolution in chloride media", *Electrochimica Acta*, v. 38, n. 18, pp. 2781–2783, dez. 1993.
- [27] LINGWOOD, R. J. "Absolute instability of the boundary layer on a rotating disk", J. Fluid Mech., v. 299, pp. 17–33, abr. 1995.
- [28] KLEINKE, M. U. "Chaotic Behavior of Current Oscillations during Iron Electrodissolution in Sulfuric Acid", J. Physical Chemistry, v. 99, n. 48, pp. 17403–1709, nov. 1995.
- [29] LI, Z., CAI, J., ZHOU, S. "Coupling of the electrochemical oscillations from the cathode and anode in the Fe(CN)³⁻₆/Fe(CN)⁴⁻₆ system", J. Electroanalytical Chemistry, v. 445, n. 1-2, pp. 105–108, mar. 1998.
- [30] MOISY, F., DOARÉ, O., PASUTTO, T., et al. "Experimental and numerical study of the shear layer instability between two counter-rotating disks", *J. Fluid Mech.*, v. 507, pp. 175–202, maio 2004.
- [31] PONTES, J., MANGIAVACCHI, N. "Fenômenos de Transferência", V.1 and V.2, 2010.
- [32] NETO, F. M., PLATT, G., BASTOS, I., et al. Modelagem Computational em Materiais. 1 ed. Rio de Janeiro, editora Ciência Moderna, 2009.
- [33] GAUTHIER, G., GONDRET, P., MOISY, F., et al. "Instabilities in the flow between co- and counter- rotating disk", J. Fluid Mech, v. 473, pp. 1–21, 2002.
- [34] DESLOUIS, C. "Microscopic aspects of surfactants action on flow induced corrosion", *Electrochimica Acta*, v. 48, n. 20-22, pp. 3279–3288, set. 2003.

- [35] JASMINE, H. A., GAJJAR, J. S. B. "Convective and absolute instability in the incompressible boundary layer on a rotating disk in the presence of a uniform magnetic field", J. Engineering Mathematics, v. 52, pp. 337–353, 2005.
- [36] NORE, C., WITKOWSKI, L. M., FOUCAULT, E., et al. "Competition between axisymmetric and three-dimensional patterns between exactly counter-rotating disks", *Physics of Fluids*, v. 18, n. 5, pp. 1–11, maio 2006.
- [37] MANGIAVACCHI, N., PONTES, J., BARCIA, O. E., et al. "Rotating disk flow stability in electrochemical cells: effect of the transport of a chemical species", *Physics of Fluids*, v. 19, n. 11, pp. 1–15, nov. 2007.
- [38] BARCIA, O. E., MANGIAVACCHI, N., MATTOS, O. R., et al. "Rotating Disk Flow in Eletrochemical Cells: A Coupled Solution for Hydrodynamic and Mass Equations", J. Electrochem. Soc., v. 155, n. 5, pp. D424–D427, mar. 2008.
- [39] GONZALEZ, J., REAL, C., HOYOS, L., et al. "Charecterization of the hydrodynamics inside a practical cell with a rotating disk electrode", J. Electroanalytical Chemistry, v. 651, n. 2, pp. 150–159, fev. 2011.
- [40] ESTEVES, M. J. C., CARDOSO, M. J. E. M., BARCIA, O. E. "Debye-Huckel model for calculating the viscosity of binary strong electrolyte solutions at different temperatures", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 41, n. 20, pp. 5109–5113, 2002.
- [41] G.K.BATCHELOR. An Introduction to Fluid Mechanics. ed. New York, Cambridge University Press, -.
- [42] BIRD, R., STEWART, W. E., LINGTFOOT, E. N. Transport Phenomena. 2 ed. New York, John Wiley e Sons, Inc, 1960.
- [43] L.D.LANDAU, E.M.LIFSHITZ. Fluid Mechanics. 2 ed. England, Pergamon Books Ltd, 1987.
- [44] SCHLICHTING, D. Boundary-Layer Theory. 17 ed. United States of American, McGraw-Hill Book Company, 1979.
- [45] DOS ANJOS, G. R. Solução do Campo Hidrodinâmico em Células Eletroquímicas pelo Método de Elementos Finitos. Tese de Msc, Universidade Federal do Rio de Janeiro - COPPE, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.

Apêndice A

Equações de Governo

A.1 Conservação da Massa

De acordo com o Princípio da Conservação da Massa, o módulo da quantidade de massa acumulada dentro de um volume de controle V por unidade de tempo será igual ao módulo do fluxo líquido de massa para fora do volume, ou seja:

$$\left|\int_{V} \frac{\partial}{\partial t} \, dm\right| = \left|-\oint_{S} \rho \mathbf{v}.\mathbf{n} \, dA\right| \tag{A.1}$$

onde:

 $dm = \rho \, dV;$

 $\mathbf{v} = \text{campo de velocidades do escoamento;}$

 $\mathbf{n} =$ vetor unitário perpendicular à superfície orientado para fora.

Observe que A.1 é uma equação integral. Tomando por base o teorema de Gauss e substituindo dm por ρdV em A.1 sem o módulo, teremos:

$$\int_{V} \frac{\partial}{\partial t} dm = -\oint_{S} \rho \mathbf{v}.\mathbf{n} \, dA \tag{A.2}$$

$$\int_{V} \frac{\partial}{\partial t} (\rho \, dV) = -\int_{V} \operatorname{div} \rho \mathbf{v} \, \mathrm{dV}$$
(A.3)

$$\int_{V} \frac{\partial \rho}{\partial t} \, dV + \int_{V} \rho \frac{\partial dV}{\partial t} = -\int_{V} \operatorname{div} \rho \mathbf{v} \, \mathrm{dV} \tag{A.4}$$

$$\int_{V} \frac{\partial \rho}{\partial t} dV = -\int_{V} \operatorname{div} \rho \mathbf{v} \, \mathrm{dV} \tag{A.5}$$

$$\int_{V} \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \rho \right) \, dV = 0. \tag{A.6}$$

A última equação acima é válida para qualquer volume de controle. Logo, podemos escrever para um volume infinitesimal:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \rho \mathbf{v} = 0 \tag{A.7}$$

que corresponde a equação da continuidade (referências: [41], [42], [43], [44], [31]) . Em coordenadas cilíndricas:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial (\rho r v_r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial (\rho v_\theta)}{\partial \theta} + \frac{\partial (\rho v_z)}{\partial z} = 0.$$
(A.8)

A.2 Conservação da Quantidade de Movimento

Assim como as equações que resultaram da aplicação do Princípio de Conservação da Massa, as resultantes da aplicação do Princípio de Conservaçõ da Quantidade de Movimento são obtidas considerando um volume de controle fixo V no campo de velocidades \mathbf{v} de um fluido e estabelecendo uma equação integral aplicável a esse volume. Em seguida, com a utilização do teorema de Gauss obtemos a equação da Conservação da Quantidade de Movimento na forma diferencial.

Aplicando o Princípio da Conservação da Quantidade de Movimento ao escoamento de um fluido de densidade ρ , temos que a taxa de acumulação da quantidade de movimento dentro do volume de controle é igual ao fluxo líquido da quantidade de movimento para fora do volume somado a resultante das forças aplicadas à superfície de controle e a resultante das forças de volume.

Para obtermos o fluxo líquido da quantidade de movimento, devemos multiplicar o termo contido na integral que representa a quantidade de movimento por um vetor velocidade na direção x. Logo, teremos inicialmente:

$$\int_{V} \frac{\partial(\rho \mathbf{v})}{\partial t} \tag{A.9}$$

multiplicando o termo da integral pelo vetor velocidade:

$$\oint_{S} \rho \mathbf{v}(\mathbf{v}.\mathbf{n}) \, dA. \tag{A.10}$$

Temos também que a resultante das forças de superfície é dada por:

$$\oint_{S} \sigma.n \, dA \tag{A.11}$$

sendo σ o tensor de tensões atuante em cada elemento da superfície de controle e, a resultante das forças de volume é dada por:

$$\int_{V} \rho g \, dV. \tag{A.12}$$

Portanto, a forma integral da equação de conservação da quantidade de movimento

é dada por:

$$\int_{V} \frac{\partial(\rho \mathbf{v})}{\partial t} \, dV = -\oint_{S} \rho \mathbf{v}(\mathbf{v}.\mathbf{n}) \, dA + \oint_{S} \rho g \, dV + \int_{V} \rho \mathbf{g} \, dV. \tag{A.13}$$

Utilizando o teorema de Gauss, transformamos as integrais de superfície em integrais de volume e reescrevemos a equação de conservação da quantidade de movimento da seguinte forma:

$$\int_{V} \frac{\partial(\rho \mathbf{v})}{\partial t} \, dV = -\int_{V} \operatorname{div} \rho \mathbf{v} \mathbf{v} \, \mathrm{dV} + \int_{V} \operatorname{div} \theta \, \mathrm{dV} + \int_{V} \rho \mathrm{g} \, \mathrm{dV}. \tag{A.14}$$

Temos que A.14 é válida para qualquer volume de controle e, portanto, podemos escrever para um volume infinitesimal:

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{v})}{\partial t} + \operatorname{div}\left(\rho \mathbf{v} \mathbf{v}\right) = \operatorname{div}\sigma + \rho g.$$
(A.15)

Desenvolvendo o membro esquerdo da equação acima:

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{v})}{\partial t} + \operatorname{div}\left(\rho \mathbf{v}\mathbf{v}\right) = \rho \left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v}.\operatorname{\mathbf{grad}}\right] + \mathbf{v}.\left[\frac{\partial\rho}{\partial t} + \operatorname{div}\left(\rho\mathbf{v}\right)\right].$$
 (A.16)

Logo:

$$\rho \left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \mathbf{grad} \right] + \mathbf{v} \cdot \left[\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \left(\rho \mathbf{v} \right) \right] = \operatorname{div} \sigma + \rho g.$$
(A.17)

Considerando a equação da continuidade A.7, temos que:

$$\rho \left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v}. \, \mathbf{grad} \right] = \operatorname{div} \sigma + \rho \mathbf{g} \tag{A.18}$$

e, considerando também o conceito de derivada substancial:

$$\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v}.\,\mathbf{grad}\,,\tag{A.19}$$

podemos reescrever A.18 da seguinte forma:

$$\frac{D\mathbf{v}}{Dt} = \frac{1}{\rho} \mathrm{div}\sigma + \mathrm{g}.$$
 (A.20)

Temos que σ pode ser decomposto:

$$\sigma = -p\delta + \tau \tag{A.21}$$

onde τ é um tensor devido à viscos
idade e δ é um tensor devido a pressão
 p.

$$\delta = \delta_{(ij)} = 1, \text{ se } i = j;$$

0, se $i \neq j.$ (A.22)

Logo, temos:

$$\sigma = -p.1 + \tau \tag{A.23}$$

sendo $\mathbf{1}$ a matriz identidade.

Podemos então, reescrever a Eq. A.20:

$$\frac{D\mathbf{v}}{Dt} = -\frac{1}{\rho} \operatorname{div}\left(\mathbf{p1}\right) + \frac{1}{\rho} \operatorname{div}\tau + \mathbf{g}$$
(A.24)

Observe que div(p1) = grad p. Logo:

$$\frac{D\mathbf{v}}{Dt} = -\frac{1}{\rho} \operatorname{\mathbf{grad}} p + \frac{1}{\rho} \operatorname{div} \tau + \mathbf{g}, \qquad (A.25)$$

que equivale a Equação da Quantidade de Movimento (referências: [31] , [45]). Em coordenadas cilíndricas:

$$\frac{\partial v_r}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} - \frac{v_\theta^2}{r} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} + \left[\frac{1}{r} \frac{\partial r \tau_{rr}}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \tau_{r\theta}}{\partial \theta} - \frac{\tau_{\theta\theta}}{r} + \frac{\partial \tau_{rz}}{\partial z}\right] + g_r$$
(A.26)

$$\frac{\partial v_{\theta}}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_{\theta}}{\partial r} + \frac{v_{\theta}}{r} \frac{\partial v_{\theta}}{\partial \theta} + \frac{v_r v_{\theta}}{r} + v_z \frac{\partial v_{\theta}}{\partial z} = -\frac{1}{\rho r} \frac{\partial p}{\partial \theta} + \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial (r^2 \tau_{r\theta})}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \tau_{\theta\theta}}{\partial \theta} + \frac{\partial \tau_{\thetaz}}{\partial z}\right] + g_{\theta}$$
(A.27)

$$\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_z}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \left[\frac{1}{r} \frac{\partial (r\tau_{rz})}{\partial \theta} + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z}\right] + g_z.$$
(A.28)

A.2.1 Fluidos Newtonianos

Fluidos que possuem a tensão de cisalhamento descrita por:

$$\tau_{ij} = \mu \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) \tag{A.29}$$

são ditos fluidos Newtonianos. Esses fluidos se deformam de forma contínua pela ação desta tensão que é uma tensão simétrica.

Deve-se observar que a Eq. A.29 é a forma da tensão de cisalhamento de um fluido incompressível além de ser uma relação constitutiva. Líquidos com estruturas moleculares relativamente simples, como a água, o ar e substâncias químicas com cadeias moleculares pequenas obedecem a essa relação.

A.2.2 Equações de Navier Stokes

Considere inicialmente a equação da quantidade de movimento dada pela Eq. A.25. Substituindo o tensor de tensões τ pela equação constitutiva dos fluidos newtonianos, teremos:

(a) Para o divergente do tensor de tensões de um fluido incompressível, considerando que, pela equação da continuidade $\partial v_j / \partial x_j = 0$, temos:

$$\frac{1}{\rho}\frac{\partial\tau_{ij}}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j}\frac{\mu}{\rho}\left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i}\right) = \frac{\mu}{\rho}\left(\frac{\partial^2 v_i}{\partial x_j \partial x_j} + \frac{\partial^2 v_j}{\partial x_j \partial x_i}\right) = \frac{\mu}{\rho}\nabla^2 v_i + \frac{\partial}{\partial x_i}\frac{\partial v_j}{\partial x_j} = \frac{\mu}{\rho}\nabla^2 v_i = \frac{\mu}{\rho}\nabla^2 \mathbf{v}$$
(A.30)

onde μ / $\rho=\nu=$ viscosidade cinemática do fluido.

(b) Substituindo o resultado da letra (a) em A.25, teremos:

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v}.\,\mathbf{grad}\,\mathbf{v} = -\frac{1}{\rho}\,\mathbf{grad}\,p + \nu\nabla^2\mathbf{v} + \mathbf{g}$$
(A.31)

que é a equação de Navier Stokes.

Em coordenadas cilíndricas para ν variável:

$$\frac{\partial v_r}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_r}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} - \frac{v_\theta^2}{r} + v_z \frac{\partial v_r}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \nu \frac{\partial v_r}{\partial r} \right) - \frac{2\nu v_r}{r^2} + \frac{\partial}{\partial z} \left[\nu \left(\frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{\partial v_r}{\partial z} \right) \right]$$
(A.32)

$$\frac{\partial v_{\theta}}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_{\theta}}{\partial r} + \frac{v_{\theta}}{r} \frac{\partial v_{\theta}}{\partial \theta} + \frac{v_r v_{\theta}}{r} + v_z \frac{\partial v_{\theta}}{\partial z} = -\frac{1}{\rho r} \frac{\partial p}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^3 \nu \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_{\theta}}{r} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left(\nu \frac{\partial v_{\theta}}{\partial z} \right)$$
(A.33)

$$\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r} \frac{\partial v_z}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \nu \left(\frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{\partial v_r}{\partial z} \right) \right] + 2 \frac{\partial}{\partial z} \left(\nu \frac{\partial v_z}{\partial z} \right).$$
(A.34)

A.2.3 Equação de Transporte de Massa

De acordo com o princípio do transporte de espécie química, o módulo da taxa de acumulação da quantidade de massa da espécie química que entra num volume de controle V por unidade de tempo é igual ao módulo do fluxo líquido de massa para fora do volume, considerando-se a ausência de termos de produção e sendo ρ a massa específica do fluido que escoa.

Temos que:

(a) Taxa de acumulação de massa de massa:

$$\int_{V} \frac{\partial c}{\partial t} \, dV. \tag{A.35}$$

(b) Fluxo líquido de concentração devido ao transporte de massa para dentro e para fora de V:

$$\oint_{S} c \mathbf{v}. \mathbf{n} \, dA. \tag{A.36}$$

(c) Fluxo líquido de massa para fora do volume de controle:

$$\oint_{S} \mathbf{J}.\mathbf{n} \, dA. \tag{A.37}$$

Logo, temos que a forma integral do Transporte de Massa é dada por:

$$\int_{V} \frac{\partial c}{\partial t} dV = -\oint_{S} c \mathbf{v}.\mathbf{n} dA - \oint_{S} \mathbf{J}.\mathbf{n} dA$$
(A.38)

onde:

- c =concentração comum de Massa;
- $\mathbf{v} =$ velocidade do fluido;

 $\mathbf{n} =$ componente normal paralela ao escoamento.

Aplicando o teorema de Gauss, teremos:

$$\int_{V} \frac{\partial c}{\partial t} \, dV = -\int_{V} \operatorname{div} \mathbf{c} \mathbf{v} \, \mathrm{dV} - \int_{V} \mathbf{J} \sigma \, \mathrm{dV} \tag{A.39}$$

que equivale a:

$$\int_{V} \left[\frac{\partial c}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{c} \mathbf{v} \right] \, dV = -\int_{V} \operatorname{div} \mathbf{J} \, \mathrm{dV} \tag{A.40}$$

sendo esta equação, válida para qualquer volume de controle.

Considerando um volume infinitesimal, pode-se escrever:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{c} \mathbf{v} = -\operatorname{div} \mathbf{J} \tag{A.41}$$

que equivale a:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{c} \mathbf{v} = -\operatorname{div} \mathbf{J} \tag{A.42}$$

ou:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + c\nabla \mathbf{.v} + \mathbf{v}\nabla c = \operatorname{div} \mathbf{J}.$$
(A.43)

Com base na equação da continuidade A.7, temos que $c\,{\rm div}\,{\bf v}=c\nabla.{\bf v}=0$ e sendo o fluxo difusivo dado pela primeira lei de Fick, temos ainda:

 $\mathbf{J} = -D\nabla c$, onde D é o coeficiente de difusão.

Reescrevendo A.42, temos:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla c = \operatorname{div} \left(\mathbf{D} \nabla \mathbf{c} \right) \tag{A.44}$$

sendo um termo transiente, um convectivo e um difusivo.

Considerando o conceito de derivada substancial A.19, teremos:

$$\frac{Dc}{Dt} = \nabla.(D\nabla c) \tag{A.45}$$

que é a equação que descreve o Transporte de Massa em um fluido.